ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 3, с. 420–423

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543:544.72

СОРБЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНИОННОГО КРАСИТЕЛЯ “АМАРАНТ” ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА ГИДРОФОБИЗИРОВАННОМ КРЕМНЕЗЕМЕ И ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. А. С. Писарева[a], Т. И. Тихомирова[a,*]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

** e-mail: tikhomirova-tatyana@yandex.ru*

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

Изучена сорбция синтетического анионного красителя “Амарант” на кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами – Диасорб-130-С16, и γ-Al_2O_3. Установлено, что сорбция “Амаранта” на Диасорб-130-С16 максимальна в кислой области (0.5 М HCl) и составляет 72%. В случае γ-Al_2O_3 степень сорбции максимальна при pH 1–5 и составляет 92%. Предложены возможные схемы взаимодействия красителя с поверхностью сорбентов. В оптимальных условиях извлечения построены изотермы сорбции и рассчитаны значения изменения стандартной энергии Гиббса. Показана возможность определения красителя на поверхности сорбентов методом спектроскопии диффузного отражения.

Ключевые слова: краситель, оксид алюминия, гидрофобизированный кремнезем, сорбция

DOI: 10.1134/S0044453719030142

В связи со значительным расширением ассортимента пищевых продуктов стала актуальной разработка методов контроля содержания синтетических красителей в пище, поскольку известно их негативное влияние на организм человека. Особенно опасны азокрасители, содержащие нафталиновое кольцо, связанное азо-связью со вторым нафталиновым (бензольным) кольцом. Установлено, что азо-связь восстанавливается кишечной микрофлорой, образуя продукты расщепления, которые аккумулируются в организме человека и преобразуются в метаболиты, поражающие печень, почки, селезенку [1].

Основная стадия, предшествующая определению красителей, – пробоподготовка. При выбранном способе пробоподготовки аналит должен быть сконцентрирован без деградации, а матричные компоненты удалены. Так, используют сорбцию, экстракцию различными растворителями, а в некоторых случаях – и сочетание этих способов. Сорбционное извлечение – один из основных методов выделения красителей из сложных матриц. Разработка сорбционных методов извлечения из сложных матриц актуальна не только для разрешенных красителей, но и запрещенных в России, к которым относится “Амарант”, поскольку существуют различия при использовании красителей в различных странах. Таким образом, существует вероятность поступления импортных продуктов, не соответствующих Российской системе нормативов использования пищевых добавок.

Для сорбции красителей в основном используют пенополиуретаны [2, 3], активированный уголь [4–6], хитозан [7, 8], кремнезем [9, 10] и т.д. Однако большинство работ носит прикладной характер, не всегда приведены количественные характеристики сорбции, поэтому литературные сведения по сорбционному поведению красителей на одних и тех же сорбентах часто противоречивы.

В данной работе в качестве сорбента выбрали кремнезем, химически модифицированный гексадецильными группами, Диасорб-130-С16 (ХМК-С16), поверхность которого гидрофобна. Также использовали оксид алюминия, поверхность которого в кислой среде заряжена положительно. Ранее была показана эффективная сорбция на оксиде алюминия органических соединений (тайрон, нитрозо-Р-соль), имеющих структуру, подобную структуре анионных азокрасителей, к которым относится “Амарант” [11].

Цель настоящей работы – исследование сорбции синтетического анионного красителя – 3-гидрокси-4-(4-сульфонато-1-нафтилазо)-2,7-нафталиндисульфонат (Амарант) (рис. 1) на Диасорб-130-С16 и оксиде алюминия.

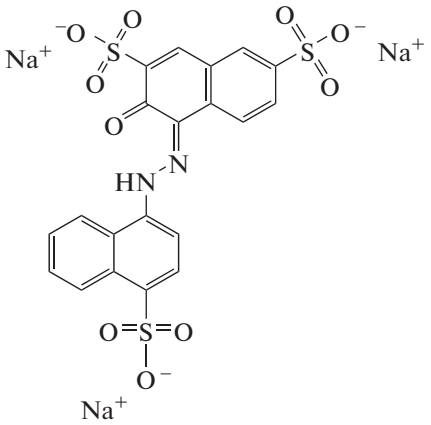

Рис. 1. Структурная формула красителя “Амарант”.

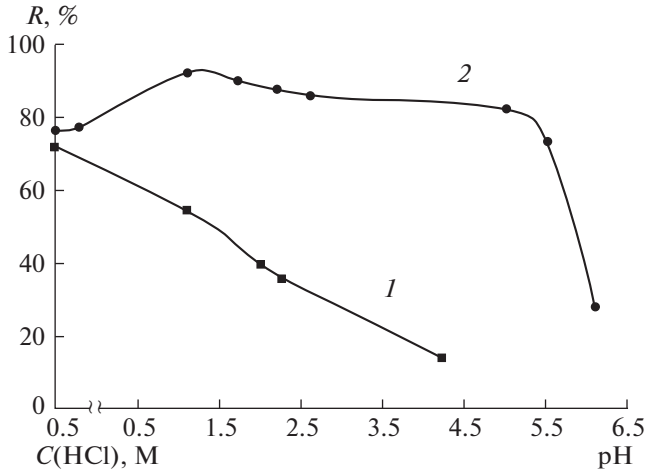

Рис. 2. Зависимости степени сорбции красителя “Амарант” от pH на ХМК-С16 (*1*) и γ-Al_2O_3 (*2*); m_c = = 0.10 г, c = 0.01 г/л, $V_в$ = 10 мл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Использовали пищевой краситель “Амарант” чистоты 85% (AcrosOrganics). Исходный раствор красителя (c = 1 г/л) готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Рабочие растворы (c = 0.1 г/л) готовили разбавлением исходного раствора в воде. Для создания необходимого значения pH раствора использовали 0.1, 1 и 2 M HCl и 0.01 M NaOH. Ионную силу создавали 2 M NaCl.

Молекулярные спектры поглощения красителя снимали на спектрофотометре СФ-103 (Аквилон). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург). Пробирки встряхивали на механическом вибросмесителе ЭКРОС-6500. Для измерения pH растворов использовали pH-метр “ЭКСПЕРТ-pH”, спектры диффузного отражения снимали на мини-спектрофотометре Eye-OnePro (X-Rite).

Подготовка сорбентов. В качестве сорбента использовали Диасорб-130-С16 (удельная поверхность 250 $м^2$/г, размер частиц 40–160 мкм), γ-Al_2O_3 (удельная поверхность 138 $м^2$/г, размер частиц 63–200 мкм). Для отделения пыли и примеси алюминатов оксид алюминия седиментировали из 0.01 M раствора HNO_3. Время осаждения 1 ч. Операцию повторяли несколько раз, промывая сорбент дистиллированной водой, до прозрачности и нейтральной среды надосадочной жидкости. Сорбент Диасорб-130-С16 предварительно перед использованием смачивали этанолом.

Методика эксперимента. Изучение проводили в статическом режиме. Навески сорбента ХМК-С16 помещали в отдельные пробирки и предварительно смачивали спиртом, для γ-Al_2O_3 этого не требовалось. В градуированные пробирки вносили 1 мл рабочего раствора красителя (c = 0.1 г/л), раствор соляной кислоты или гидроксида натрия для создания необходимого значения pH, затем помещали навеску сорбента (0.10 г) и разбавляли до 10 мл водой. Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия, затем сорбент отделяли от раствора. Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически по градуировочным зависимостям при 523 нм с использованием стандартных растворов красителя. Содержание на сорбенте рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе. После проведения сорбции сорбент отделяли от растворов, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость сорбции красителя от pH. В статическом режиме изучали эффективность извлечения красителя на сорбентах в зависимости от pH (рис. 2). Предварительно установили, что время достижения сорбционного равновесия составляет 15 мин для Диасорб-130-С16 и 120 мин для γ-Al_2O_3.

Степень извлечения красителя на ХМК-С16 (рис. 2) максимальна в сильно кислой среде (0.5 M HCl) и составляет 72%. Дальнейшее увеличение pH приводит к уменьшению степени сорбции, что может быть связано с переходом красителя в более заряженную и, следовательно, менее гидрофобную форму. Поверхность кремнеземного сорбента ХМК-С16 гидрофобна, поэтому можно предположить, что сорбция осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий алкильных групп сорбента с красителем. При получении гидрофобизированных кремнеземов не все силанольные группы кремнезема вступают в реакцию с кремнийорганическим модификатором, поэто-

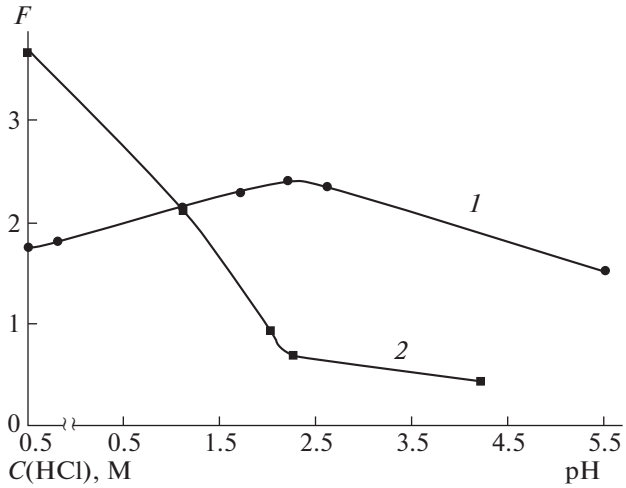

Рис. 3. Зависимости функции F от pH на ХМК-С16 (*1*) и γ-Al_2O_3 (*2*); m_c = 0.10 г, λ = 523 нм.

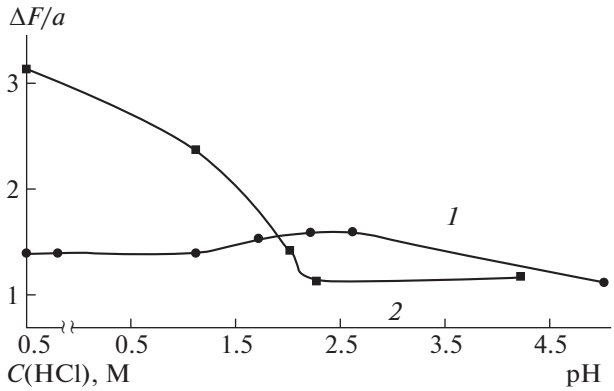

Рис. 4. Зависимости $\Delta F/a$ от pH на ХМК-С16 (*1*) и γ-Al_2O_3 (*2*); m_c = 0.10 г, c = 0.01 г/л, $V_в$ = 10 мл, λ = = 523 нм.

му часть групп остается свободной и способной влиять на сорбцию. Для оценки влияния остаточных силанольных групп на извлечение красителя изучали сорбцию красителя на немодифицированном кремнеземе. Установлено, что кремнезем КСК-Г практически не извлекает “Амарант” (1–3%) во всем изученном интервале pH.

В отличие от ХМК-С16 на γ-Al_2O_3 степень сорбции наблюдается в более широком интервале кислотности (pH 1–5) и составляет 80–92% (рис. 2). Поверхность оксида алюминия в кислых и слабокислых средах положительно заряжена, а “Амарант” в водном растворе в этих условиях существует в анионной форме. Таким образом, сорбция осуществляется за счет электростатических взаимодействий анионных форм соединения с поверхностью сорбента. Уменьшение извлечения на γ-Al_2O_3 в кислых средах может быть связано как с частичным разрушением сорбента, так и с переходом ионизованной формы красителя в молекулярную. При pH > 7 (точка нулевого заряда поверхности оксида алюминия pH 7–8 [12]) поверхность сорбента имеет отрицательный заряд, в этих условиях сорбция отрицательно заряженных форм красителя невозможна, с чем и связано уменьшение степени извлечения красителя при pH 5.5–7.

Спектральные характеристики красителя “Амарант” в водных растворах практически постоянны в широком диапазоне pH (0.5 M HCl – pH 10). Значение длины волны максимального поглощения составляет 523 нм. Спектры диффузного отражения образцов сорбентов, обработанных раствором красителя в интервале 0.5 M HCl – pH 4.8, также имеют только одну полосу поглощения при 523 нм.

На основании спектров диффузного отражения была построена зависимость функции Гуревича–Кубелки–Мунка (F) от pH (рис. 3). Функцию F рассчитывали по формуле: $F = (1 - R)2/2R$, где R – измеренный коэффициент диффузного отражения при длине волны минимального отражения (максимального поглощения). На основании полученных данных можно сделать вывод, что зависимости степени извлечения красителя и функции F (λ = 523 нм) от pH практически идентичны. Отличительная особенность – увеличение значения F при pH < 2 на ХМК-С16 в 4 раза. Более наглядно установленный факт можно видеть при построении зависимости отношения $\Delta F/a$ (рис. 4) от pH, где ΔF – разность значений F сорбента с красителем и самого чистого сорбента, a – величина адсорбции красителя (мкмоль/г). Согласно теории, $\Delta F/a = 2.3\varepsilon/S$ (ε – коэффициент молярного поглощения вещества в фазе сорбента, г моль$^{-1}$ см$^{-1}$; S – коэффициент рассеяния, см$^{-1}$, – величина постоянная для одного сорбента) [13].

Таким образом, можно сделать вывод об увеличении коэффициента молярного поглощения красителя “Амарант” на сорбенте ХМК-С16 при увеличении кислотности водной фазы. Тот же факт ранее был установлен при изучении сорбции анионного красителя Понсо-R на пенополиуретане [14]. Возможно, наблюдаемое явление связано с жестким закреплением молекулы красителя на поверхности сорбентов за счет специфических взаимодействий. Например, известен факт увеличения интенсивности люминесценции при переходе аналита из водного раствора на поверхность сорбента [15].

Функция F линейно связана с концентрацией красителя в водном растворе, что может быть использовано для определения красителя на поверхности сорбента. Уравнения градуировочных функций: для ХМК-С16: $y = 0.4112x$, $r = 0.9847$; для γ-Al_2O_3: $y = 0.2374x$, $r = 0.9922$, диапазон ли-

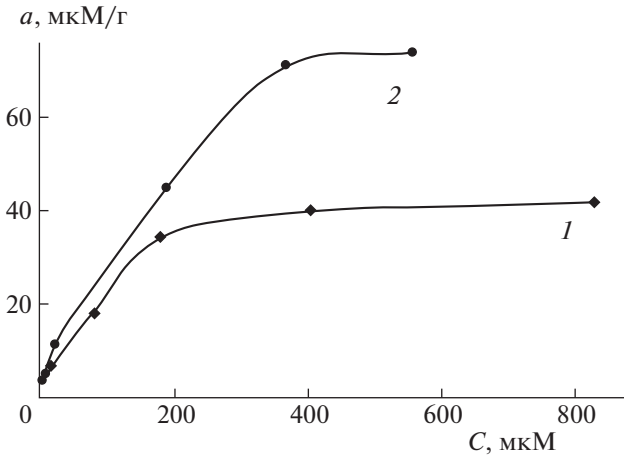

Рис. 5. Изотермы сорбции “Амаранта” на ХМК-С16 (*1*, C_{HCl} = 0.5 М) и на γ-Al_2O_3 (*2*, pH 2.8); $V_в$ = 10 мл, $m_с$ = 0.10 г.

нейности составляет 2–50 мг/л. Следует отметить, что коэффициент чувствительности градуировочных зависимостей на ХМК-С16 в 2 раза выше, чем на оксиде алюминия. Это, вероятно, может быть связано с меньшим значением коэффициента рассеяния кремнеземного сорбента.

Зависимость сорбции красителя от ионной силы. Степень извлечения красителя на Диасорб-130-С16 практически не зависит от ионной силы раствора (уменьшается в интервале 0.1–1 М NaCl только на 2–3%). В то время как на γ-Al_2O_3 степень извлечения существенно зависит от ионной силы раствора и уменьшается на 40% в интервале 0.1–1 М NaCl. Полученные данные подтверждают ранее предложенные механизмы сорбции на изученных сорбентах: электростатического механизма на оксиде алюминия и извлечение за счет гидрофобных взаимодействий алкильных групп сорбента ХМК-С16 и красителя.

Изотермы сорбции. Изотермы сорбции красителя, построенные в оптимальных условиях сорбции, удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра (рис. 5). Коэффициенты распределения в области линейности изотерм равны 6.7×10^2 и 5.0×10^2 см^3/г на γ-Al_2O_3 и ХМК-С16 соответственно. Для расчета термодинамических характеристик сорбции применяли модель, предложенную в м [16]. Сорбированное вещество рассматривали как особую равновесную фазу с ограниченным объемом; сорбция компонентов не локализована. При этом объем сорбционной фазы практически ограничен мономолекулярным слоем. В этом случае безразмерная константа сорбционного равновесия рассчитывается по формуле:

$$K_i = \frac{D}{V_{\text{сорб.слоя}}}$$

где D – коэффициент распределения в области Генри, см^3/г; $V_{\text{сорб.слоя}}$ – объем сорбционного слоя, см^3/г, равный $S_{\text{уд}}h$ ($S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность сорбента, h – высота сорбционного слоя, равная 0.3 нм при плоскопараллельной ориентации молекулы сорбата [16]).

Рассчитаны значения $K_i = 1.6 \times 10^4$ и 0.66×10^4 для оксида алюминия и ХМК-С16 соответственно, а также изменения стандартной энергии Гиббса, которые составили –23.98 и –21.79 кДж/моль.

Таким образом, сорбция анионного азокрасителя “Амарант” из водного раствора более эффективна на оксиде алюминия по сравнению с кремнеземным сорбентом ХМК-С16. Однако при извлечении из растворов с высоким солевым фоном лучше использовать гидрофобизированный кремнезем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов Е.В.* Пищевые красители. Справочник Текст / Е.В. Смирнов. СПб.: Профессия, 2009. 352 с.
2. *Vidotti E.C., Cancino J.C., Oliveira C.C., Rollemberg M.C.E.* // Anal. Sciences. 2005. V. 21. P. 149.
3. *Coelho T.M., Vidotti E.C., Rollemberg M.C. et al.* // Talanta. 2010. V. 81. P. 202.
4. *Vargas A.M.M., Martins A.C., Almeida V.C.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 195–196. P. 173.
5. *Vargas A.M.M., Cazetta A.L., Kunita M.H. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. P. 722.
6. *Özacar M., Şengil A.İ.* // Adsorption. 2002. V. 8. P. 301.
7. *Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H., McKay G.* // Process Biochem. 2004. V. 39. P. 693.
8. *Dotto G.L., Pinto L.A.A.* // Carbohyd. Polymers. 2011. V. 84. P. 231.
9. *Mohamed M.M.* // Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1996. V. 108. P.
10. *Mckay G., Otterburn M.S., Sweeney A.G.* // Water Res. 1981. V. 15. P. 327.
11. *Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1360.
12. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
13. *Кортюм Г., Браун В., Герцог Г.* // Успехи физ. наук. 1965 . Т. 85. № 2. С. 365.
14. *Тихомирова Т.И., Рамазанова Г.Р., Апяри В.В.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1987.
15. *Садвакасова С.К.* Люминесценция комплексов рутения(II) и осмия(II) с 1,10-фенантролином и ее аналитическое использование: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. Ломоносова, 1985. 178 с.
16. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.