

СОРБЦИЯ КРАСНЫХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРАМИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ

А.Н. Зяблов, С.А. Хальзова, В.Ф. Селеменев

Александр Николаевич Зяблов *, Светлана Александровна Хальзова, Владимир Федорович Селеменев
Кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,
Воронеж, Российская Федерация, 394018
E-mail: alex-n-z@yandex.ru *

Полимеры с молекулярными отпечатками применяют в качестве модификаторов поверхности пьезоэлектрических сенсоров, поэтому необходимо изучить их сорбционные свойства. Получены изотермы сорбции синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения. Вид изотермы сорбции характерен для полимерных материалов с микро- и мезопорами. Определена максимальная сорбционная емкость полимеров по отношению к красителям, оценены площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента. При сорбции многозарядных анионных частиц красителей поверхность сорбента приобретает частичный отрицательный заряд, что затрудняет сорбцию при увеличении поверхностной концентрации сорбата. Эффективность сорбции азокрасителей полимерами с молекулярными отпечатками из водных растворов зависит от количества ионизированных сульфогрупп в молекуле азокрасителя, их местоположения в бензольном кольце, симметрии молекулы красителя. Сорбция азокрасителя полимерами с молекулярными отпечатками осуществляется преимущественно за счет образования водородных связей между сульфогруппой красителя и гидроксогруппой сорбента. Площади проекций молекул на поверхность модифицированного полимера для всех красителей не превышают расчетные значения площадей молекул, что свидетельствует о неплотном заполнении поверхности сорбента и вероятно, ориентация молекул красителя в адсорбционном слое близка к перпендикулярной относительно поверхности сорбента. Определены значения степеней извлечения и коэффициентов распределения, рассчитан импринтинг-фактор. Самый высокий импринтинг-фактор был получен для азокрасителя Понсо 4R. Установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида обладают лучшей сорбционной способностью по отношению к целевым молекулам, чем их полимеры сравнения.

Ключевые слова: синтетические красители, сорбция, полимеры с молекулярными отпечатками, импринтинг-фактор

UDC: 543.054:547.466

SORPTION OF RED FOOD COLORING POLYMERS WITH MOLECULAR IMPRINTS

A.N. Zyablov, S.A. Khalzova, V.F. Selemenev

Alexander N. Zyablov *, Svetlana A. Khalzova, Vladimir F. Selemenev
Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 3944018,
Russia
E-mail: alex-n-z@yandex.ru *

Polymers with molecular imprints are used as modifiers of the surface of piezoelectric sensors, so it is necessary to study their sorption properties. Isotherms of sorption of synthetic dyes with polymers with molecular imprint and their comparison polymers are obtained. The type of sorption isotherm is characteristic for polymeric materials with micro- and mesopores. The maximum sorption capacity of polymers in relation to dyes is determined, the areas of the projection of the dye molecules on the surface of the sorbent are estimated. With the sorption of multiply charged anionic dye particles, the surface of the sorbent acquires a partial negative charge, which makes it difficult to sorbate as the surface concentration of the sorbate increases. The efficiency of sorption of azo dyes by polymers with molecular imprint from aqueous solutions depends on the amount of ionized sulfo groups in the azo dye molecule, their location in the benzene ring, the symmetry of the dye molecule. Sorption of azo dye by polymers with molecular prints is mainly due to the formation of hydrogen bonds between the sulphonic group of the dye and the hydroxyl group of the sorbent. The area of the projections of molecules on the surface of the modified polymer for all the dyes does not exceed the calculated values of the areas of the molecules, which indicates a loose filling of the sorbent surface and it is probable that the orientation of the dye molecules in the adsorption layer is close to perpendicular to the surface of the sorbent. The values of extraction rates and distribution coefficients are determined, the imprinting factor is calculated. The highest imprinting factor was obtained for the azo dye Ponso 4R. It has been established that polymers with molecular imprinting based on polyimide have better sorption ability with respect to target molecules than their comparison polymers.

Key words: synthetic dyes, sorption, polymers with molecular imprints, imprinting factor

Для цитирования:

Зяблов А.Н., Хальзова С.А., Селеменев В.Ф. Сорбция красных пищевых красителей полимерами с молекулярными отпечатками. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 42–47.

For citation:

Zyablov A.N., Khalzova S.A., Selemenev V.F. Sorption of red food coloring polymers with molecular imprints. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 42–47.

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические пищевые красители в настоящее время используются чаще, чем натуральные красители, а область их применения чрезвычайно широка [1]. Контроль над содержанием синтетических красителей в пище крайне важен, а разработка методов идентификации и определения синтетических красителей в продуктах питания стала в последнее время одной из актуальных тем. Для определения красителей целесообразно использовать пьезоэлектрические сенсоры, которые модифицируют различными селективными материалами. Одними из перспективных для модификации сенсоров являются полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Среди большого разнообразия полимерных материалов выделяется особая группа – полиимиды и их производные, получаемые в процессе поликонденсации диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами [2]. Для успешного применения ПМО в качестве селективных материалов сенсоров необходимо подобрать условия синтеза, исследовать свойства полученных материалов.

Целью работы было изучение сорбции синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками на основе полиимидов и их полимеров сравнения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения полимеров с молекулярными отпечатками использовали продукт АД-9103 ТУ-6-19-283-85 – ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в N,N-диметилформамиде (ДМФА), синтезированный на ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва [3].

Полимеры с молекулярными отпечатками красителей получали следующим образом: готовили полимеризационную смесь (1:1), содержащую продукт АД-9103 (ТУ-6-19-283-85) и водно-спиртовой раствор красителей с концентрацией 1,0 г/дм³, проводили термоимидизацию в два этапа. На первом этапе при 80 °С образуется частично имидизированная полиамидокислота (ПАК), на втором этапе при 180 °С – полиимид. Далее пленки полимеров охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 ч в дистиллированную воду для

удаления шаблона. Получение пленок полимеров проводили по методике [4].

В качестве молекулы-шаблона использовали синтетические красители: азорубин (E122), амарант (E123), понсо 4R (E124), эритрозин (E127). Одновременно с ПМО в идентичных условиях, но в отсутствии молекулы-шаблона получали полимер сравнения (ПС).

Изучение процесса сорбции проводили в статическом режиме. Навеску ПМО и ПС массой 0,015 г помещали в 5 см³ водного раствора красителя, выдерживали при перемешивании 15-30 мин. Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически при характеристической длине волны [5] на приборе ПЭ-5300В («Промэко-лаб»). Стандартные растворы красителей готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.» фирмы «Lutех» г. С-Петербург (в диапазоне концентраций 0,001-0,100 мг/см³) методом последовательного разбавления из 1 мг/см³. Эксперименты проводили при температуре (20±1) °С. Количество сорбированного вещества рассчитывали как отношение разности концентраций красителя в растворе до и после сорбции, отнесенной к единице массы сорбента:

$$A = \frac{(C_0 - C_{равн}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – количество сорбированного на поверхности полимера красителя, мг/г; C_0 – исходная концентрация красителя в растворе, мг/см³; $C_{равн}$ – равновесная концентрация красителя в растворе после сорбции, мг/см³; m – масса сорбента-полимера, г; V – объем раствора, см³.

По полученным данным рассчитывали величины степеней извлечения (R , %) и коэффициентов распределения (D).

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация определяемого соединения в растворе до сорбции, мг/см³; C – концентрация в растворе после сорбции, мг/см³.

$$D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где V – объем анализируемого раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Способность сорбента с молекулярными отпечатками красителей распознавать молекулу-шаблон оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{D_{ПМО}}{D_{ПС}}, \quad (4)$$

где $D_{ПМО}$ – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{ПС}$ – коэффициент распределения вещества на полимере сравнения [6, 7].

По методике, описанной в [8], рассчитывали удельную поверхность полимера с молекулярными отпечатками красителя, определяли максимальную сорбционную емкость сорбента, на основании которой оценивали площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента (S_i) [9]:

$$S_i = \frac{S_{y\partial} \cdot 10^{21}}{A_m \cdot N_A}, \quad (5)$$

где $S_{y\partial}$ – удельная поверхность сорбента м²/г, A_m – максимальная сорбционная емкость ммоль/г, N_A – число Авогадро.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) получают в результате молекулярного импринтинга – сополимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии молекул-шаблонов (template – образец, трафарет), или импринт-молекул (imprint – отпечаток, оттиск) [10]. Интерес к ним неуклонно растет, что связано со строением отпечатков – специфических центров связывания, комплементарных по размеру, форме молекул того вещества, которое использовалось в качестве шаблона [11].

В ходе эксперимента получены кинетические кривые сорбции и изотермы сорбции красителей. Состояние равновесия для красителей E124, E127 достигается через 10-15 мин, а для красителей E122, E123 – через 30 мин.

Изотермы сорбции для полимера с молекулярным отпечатком красителя и его полимера сравнения имеют сходный вид. В первичной структуре частично имидизированных ПАК [12] присутствуют активные атомы водорода, функциональные группы -ОН, -NH, -C=O, поэтому сорбция красителей может осуществляться за счет электростатических взаимодействий анионных форм красителя с поверхностью полимера или образования водородных связей с сорбентом.

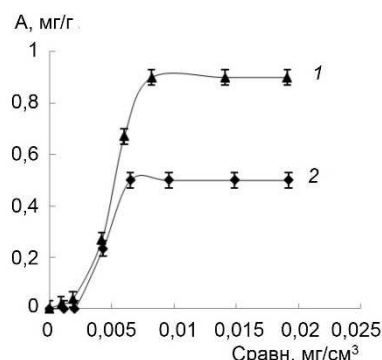


Рис. 1. Изотерма сорбции красителя амаранта (E123): 1 – ПМО; 2 – ПС

Fig. 1. Isotherm of adsorption of amaranth dye (E123): 1 – PMP; 2 – PC

Вид изотермы сорбции красителя E123 (рис. 1) соответствует I типу изотермы мономолекулярной адсорбции микропористыми сорбентами.

Для красителей E122 (рис. 2), E127 (рис. 3) вид изотермы сорбции отвечает полимерным материалам, имеющим мезопоры. На начальном участке изотерм происходит образование мономолекулярного слоя, далее – формирование полислоев до тех пор, пока поры не заполнятся молекулами красителей [13].

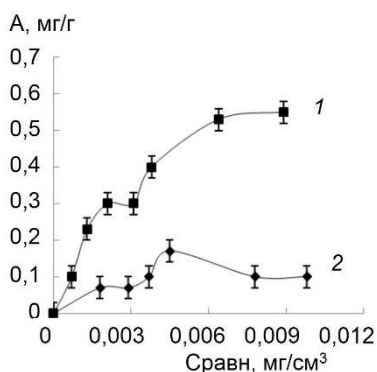


Рис. 2. Изотерма сорбции красителя азорубина (E122): 1 – ПМО; 2 – ПС

Fig. 2. Isotherm of sorption of azorubine dye (E122): 1 – MIP; 2 – PC

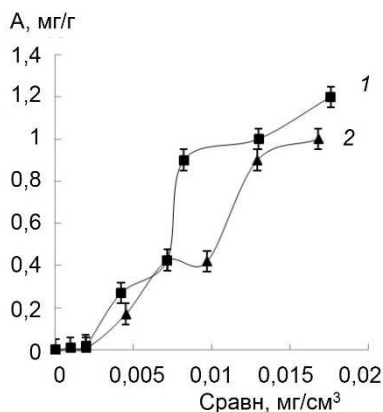


Рис. 3. Изотерма сорбции красителя эритрозина (E127): 1 – ПМО; 2 – ПС

Fig. 3. Isotherm of sorption of erythrosine dye (E127): 1 – MIP; 2 – PC

Параллельная ориентация молекул красителя приводит к занятию активных центров полимера при малых концентрациях и отвечает изотермам типа L [14]. На изотерме сорбции присутствуют два горизонтальных плато, соответствующих сорбции различных ионных форм красителя.

Для красителя E124 (рис. 4) характерно наличие слабой сорбции в области низких концентраций. Вероятно, взаимодействия адсорбат-адсорбент ослабляются взаимодействиями адсорбат-растворитель и образованием гидратных оболочек у

ионных форм красителей. При увеличении концентрации красителя сорбционный процесс резко активизируется и описывается S-образной изотермой. В этом случае молекулы красителя стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров.

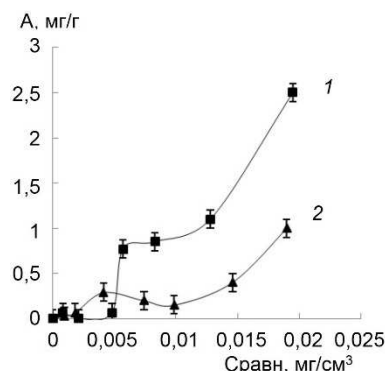


Рис. 4. Изотерма сорбции красителя понсо 4R (E124): 1 – ПМО; 2 – ПС

Fig. 4. Isotherm of sorption of Ponceau dye 4R (E124): 1 – MIP; 2 – PC

При оценке свойств полученных полимеров сравнивали не только степени извлечения, но и коэффициент распределения, импринтинг-фактор. Рассчитанные степени извлечения, коэффициенты распределения и импринтинг-фактор представлены в табл. 1.

Таблица 1

Степени извлечения (R, %), коэффициенты распределения (D) красителей и значение импринтинг-фактора (IF)

Table 1. The degree of extraction (R%), distribution coefficients (D) and values of imprinting factor (IF)

Сорбент	Краситель	R, %	D, дм ³ /г	IF
ПС	E122	10,0	0,037	4,9
ПМО		65,0	0,180	
ПС	E123	25,0	0,017	6,5
ПМО		78,8	0,111	
ПС	E124	28,8	0,013	13,4
ПМО		76,0	0,172	
ПС	E127	18,1	0,015	7,3
ПМО		78,9	0,110	

Из табл. 1 видно, что импринтинг-фактор для полимеров с молекулярными отпечатками красителей усиливается в ряду: E122<E123<E127<E124. При сравнении экспериментальных данных видно, что значения коэффициентов распределения для полимеров с молекулярными отпечатками красителей на порядок выше, чем для полимеров сравнения. Высокие значения степеней извлечения для полимеров с молекулярными отпечатками красителей

указывают на избирательность к молекуле-шаблону. Таким образом, полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида обладают лучшей сорбционной способностью по отношению к целевым молекулам, чем их полимеры сравнения.

Определены значения максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к красителям A_m , на основании которой оценены площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента (S_i), удельная поверхность полимера ($S_{уд}$), результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Максимальная емкость (A_m) и площадь поверхности S_i сорбента, приходящаяся на молекулу красителя, удельная поверхность ПМО ($S_{уд}$), площадь молекулы красителя (S_0)

Table 2. Maximal capacity (A_m) and the surface square S_i of the sorbent per one dye molecule, the specific surface area of MIP ($S_{уд}$), the size of dye molecule (S_0)

Краситель	E122	E123	E124	E127
S_0 , нм ²	4,29	4,85	4,85	6,24
$S_{уд}$, м ² /г	0,68	1,09	0,96	1,07
A_m , мкмоль/г	1,09	1,49	4,14	1,36
S_i , нм ²	1,0	1,2	0,38	1,3

Площади проекций молекул на поверхность модифицированного полимера (табл. 2) для всех красителей не превышают расчетные значения площадей молекул, что свидетельствует о неплотном заполнении поверхности сорбента [15]. При сорбции многозарядных анионных частиц красителей поверхность сорбента приобретает частичный отрицательный заряд, что затрудняет сорбцию при увеличении поверхностной концентрации сорбата. Вероятно, ориентация молекул красителя в

адсорбционном слое близка к перпендикулярной относительно поверхности сорбента. Максимальная сорбционная емкость (4,14 мкмоль/г) наблюдается для полимера с молекулярным отпечатком E124. При анализе экспериментальных данных выявлено, что наиболее развитой поверхностью обладают полимеры с молекулой – шаблоном E123 и E127, у этих красителей наибольшие площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента, что характерно для полимеров с мелкими порами. Наличие в синтезированных полимерах микропор существенно влияет на адсорбцию красителей, так как крупные молекулы красителей не могут попасть в узкие поры адсорбента.

Эффективность сорбции азокрасителей полимерами с молекулярными отпечатками из водных растворов зависит от количества ионизированных сульфогрупп в молекуле азокрасителя, их местоположения в бензольном кольце, симметрии молекулы красителя. Сорбция азокрасителя полимерами с молекулярными отпечатками осуществляется преимущественно за счет образования водородных связей между сульфогруппой красителя и гидроксогруппой сорбента.

ВЫВОДЫ

В ходе исследования процесса сорбции синтетических красных красителей полимерами с молекулярными отпечатками выявлено, что повышенной сорбционной способностью обладает полимер с отпечатком понсо 4R (E124). При этом наибольшее значение импринтинг-фактора характерно для ПМО-E124.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов В.В. Система контроля и использования красителей в производстве пищевой продукции в Российской Федерации. Порядок выбора объектов исследования. *Вопросы питания*. 2010. Т. 79. № 1. С. 59-66.
2. Бессонов М.И. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. 328 с.
3. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия. 1984. 1056 с.
4. Калач А.В., Шулгин В.А., Селеменев В.Ф., Ситников А.И., Зяблов А.Н. Патент РФ № 2282185. 2006.
5. ГОСТ Р 52470-2005. Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в алкогольной продукции. М.: Стандартинформ. 2006. 23 с.
6. Кудринская В. А., Дмитриенко С.Г. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина. *Сорб. и хром. процессы*. 2009. Т. 9. № 6. С. 824 -829.

REFERENCES

1. Bessonov V.V. The control system and the use of dyes in food production in the Russian Federation. The order of selection of objects for study. *Voprosy pitaniya*. 2010. V. 79. N 1. P. 59-66 (in Russian).
2. Bessonov M.I. Polyimides – a new class of heat-resistant polymers. L.: Nauka. 1983. 328 p. (in Russian).
3. Buller K.W. Heat - resistant polymers. M.: Khimiya. 1984. 1056 p. (in Russian).
4. Kalach A.V., Shulgin V.A., Selemenov V.F., Sitnikov A.I., Zyablov A.N. RF Patent № 2282185. 2006. (in Russian).
5. RF State Standard GOST R 52470-2005. Food. Methods of identification and determination of mass fractions of synthetic dyes in alcoholic beverages. M: STANDARTINFORM. 2006. 23 p. (in Russian).
6. Kudrinskaya V.A., Dmitrienko S.G. Influence of the solvent on the sorption properties of polymers with molecular imprints of quercetin. *Sorb. and chrome. processy*. 2009. V. 9. N 6. P. 824 -829 (in Russian).

7. Дуванова О.В., Кривоносова И.А., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В., Селеменев В.Ф., Соколова С.А. Применение пьезоэлектрических сенсоров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах. *Завод. лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 2. С. 18-22.
8. Яшкин С.Н., Кольцов Л.В., Лосева М.А. Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твердый адсорбент». Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2012. 14 с.
9. Когановский А. М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наук. думка. 1977. 224 с.
10. Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком. *Журнал аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 1. С. 93-95.
11. Гендриксон О. Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе. *Успехи биол. химии*. 2006. Т. 46. С. 149 – 192.
12. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука. 1969. 414 с.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984. 306 с.
14. Липатов Ю.З., Сергеева Л.С. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка. 1972. 196 с.
15. Гершензон Е.М. Молекулярная физика. М.: Изд. центр «Академия». 2000. 274 с.
7. Duvanova O.V., Krivonosova I.A., Zyablov A.N., Falaleev A.V., Selemenov V.F., Sokolova S.A. Application of piezoelectric sensors to detection of oleic and palmitic acids in vegetable oils. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2017. V. 83. N 2. P. 18-22 (in Russian).
8. Yashkin S.N., Koltsov L.V., Loseva M.A. Molecular adsorption at the interface "liquid – solid adsorbent. Samara: Samar. Gos. Tekhn. Univ. 2012. 14 p. (in Russian).
9. Koganovskiy A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A. Adsorption of dissolved substances. Kiev: Naukova Dumka. 1977. 224 p. (in Russian).
10. Zyablov A.N., Kalach A.V., Zhibrova Yu.A., Selemenov V.F., Dyakonova O.V. Determination of glycine in aqueous solutions by piezosensors, a modified polymer with a molecular imprint. *Zhurn. Analyt. Khim.* 2010. V. 65. N 1. P. 93-95 (in Russian). DOI: 10.1134/S106193481001017X.
11. Gendrickson O.D., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Molecularly-imprinted polymers and their use in biochemical analysis. *Uspekhi Biol. Khimii*. 2006. V. 46. P. 149 – 192 (in Russian).
12. Korshak V.V. Heat-Resistant polymers. M.: Nauka. 1969. 414 p. (in Russian).
13. Greg S., Sing K. Adsorption, specific surface, porosity. M.: Mir. 1984. 306 p. (in Russian).
14. Lipatov Yu.Z., Sergeeva L.S. Adsorption of polymers. Kiev: Naukova Dumka. 1972. 196 p. (in Russian).
15. Gershenzon E.M. Molecular physics. M.: Izd. center "Academy". 2000. 274 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.03.2017

Принята к опубликованию 08.06.2017

Received 15.03.2017

Accepted 08.06.2017