



УДК 543.867: 577.164

Описание изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе

Котова Д.Л.¹, Фам Тхи Гам¹, Крысанова Т.А.¹, Васильева С.Ю.¹,
Тимченко Ю.А.¹, Бекетов Б.Н.²

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²Тюменская медицинская академия, Тюмень

Поступила в редакцию 27.02.2014 г.

Аннотация

Установлены и объяснены закономерности сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе. Изотерма сорбции гидрохлорида пиридоксина описана с применением теорий Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха - Петерсона и БЭТ. Установлено, что сорбция гидрохлорида пиридоксина из разбавленных растворов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

Ключевые слова: сорбция, гидрохлорид пиридоксина, клиноптилолитовый туф, модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и БЭТ.

Regularities of hydrochloride pyridoxine sorption on clinoptilolite tuff are determined and explained. The isotherm of hydrochloride pyridoxine sorption is described with application of theories of Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and BET. It is established that hydrochloride pyridoxine sorption from diluted solutions in the best way is described by Langmuir's model.

Keywords: sorption, pyridoxine hydrochloride, clinoptilolite tuff, model Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and BET

Введение

Гидрохлорид пиридоксина (витамин В₆) является одним из важнейших биологически активных веществ (БАВ), играющий особую роль в обмене веществ и нормальном функционировании центральной нервной системы [1]. Интенсивность эффекта применяемого витамина находится в прямой зависимости от его концентрации в организме человека. К настоящему времени известно значительное число публикаций, посвященных исследованию сорбции биологически активных веществ (БАВ) на синтетических и природных неорганических сорбентах [2-7]. Клиноптилолит, обладающий жесткой пористой микроструктурой, высокими сорбционными свойствами, а также возможностью изменения размера пор и гидрофильно-гидрофобных свойств в процессе химической модификации при сохранении кристаллической структуры, может быть использован для разделения и концентрирования БАВ, а также в качестве носителя лекарственных препаратов и витаминов [8,9]. Данная работа посвящена исследованию равновесия сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе и анализу изотерм с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и БЭТ.

Эксперимент

Исследуемый цеолитовый туф Люльинского месторождения (Приполярный Урал Югры) по данным рентгенофазового анализа представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которой является клиноптилолит (68%) [10]. Рекомендованный в качестве энтеросорбента, он может быть использован как носитель лекарственных препаратов и витаминов. Мольное отношение $Si/Al = 3,9$ позволяет отнести исследуемый клиноптилолитовый туф к гидрофильным и обладающим низкой сорбционной способностью сорбентам по отношению к гидрофобным органическим соединениям.

В работе использовали водорастворимый витамин B_6 – гидрохлорид пиридоксина (PN) (2-метил-3-окси-4,5-ди-(оксиметил)-пиридина гидрохлорид) производства AppliChem, чистота 99,8%. Структурная формула и относительное содержание ионных форм пиридоксина в водном растворе в зависимости от pH приведены на рис.1 [2].

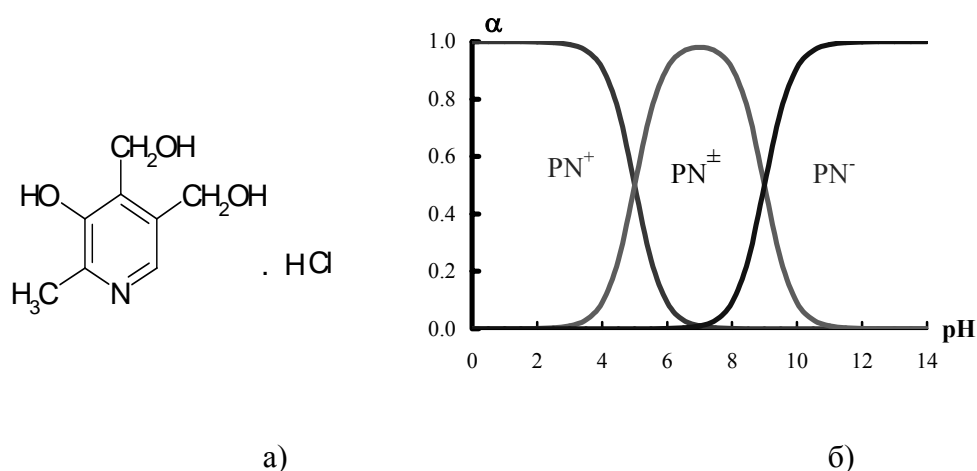


Рис. 1. Химическая формула (а) и содержание различных ионных форм пиридоксина в водном растворе при разных значениях pH (б)

Сорбционное равновесие в системе клиноптилолитовый туф (фракция 0,02 – 0,06 мм) – водный раствор витамина B_6 изучали при температуре 295 ± 2 К в статических условиях методом переменных концентраций [11]. Навеску сорбента массой $0,10 \text{ г} \pm 0,0002 \text{ г}$ в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с $200,0 \text{ см}^3$ раствора препарата известной концентрации и выдерживали при заданной температуре и постоянном перемешивании в течение 3 часов. Согласно кинетическим экспериментальным данным, для всех исследуемых концентраций витамина время установления равновесия в системе достигается в течение 3 часов. Сорбцию осуществляли из водных растворов в интервале концентраций $0,02\text{--}4,64 \text{ ммоль/дм}^3$ со значением pH от 2,62 до 4,01 в зависимости от концентрации раствора. В диапазоне концентраций, равном $0,02\text{--}1,04 \text{ ммоль/дм}^3$ (pH = 3,53–4,01), витамин B_6 в растворе присутствует в виде катиона (96%) и биполярного иона (4%). В области концентраций $1,04\text{--}4,64 \text{ ммоль/дм}^3$ равновесие сдвинуто в сторону протонированной формы витамина.

Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат анализировали на содержание витамина B_6 спектрофотометрически на СФ-16 при аналитической длине волны $\lambda_{pN} = 292 \text{ нм}$ ($\epsilon = 6504 \text{ дм}^3/(\text{моль}\cdot\text{см})$, $S_r = 0,003$). Согласно литературным данным [2], спектрофотометрическим методом возможно проводить определение

содержания катионной и депротонированной форм витамина как в индивидуальных растворах, так и в присутствии друг друга. Количество сорбированного витамина рассчитывали по разности концентраций препарата в исходном и равновесном растворах.

Обсуждение результатов

По экспериментальным данным построена изотерма сорбции пиридоксина, которая приведена на рис.2. По номенклатуре ИЮПАК изотерма относится к IV типу, а по классификации Джайлса соответствует S-форме [12], что указывает на полислойный характер закрепления витамина на клиноптилолитовом туфе. Анализ равновесия в системе проводили путем разделения областей ионного обмена и необменной сорбции. В области разбавленных растворов изотерма имеет линейный участок, а затем выходит на плато, что позволяет предположить монослойное закрепление пиридоксина на поверхности сорбента.

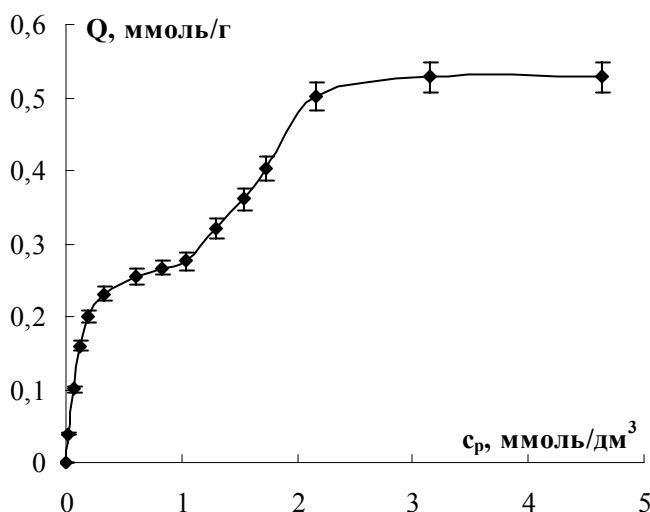


Рис.2. Изотерма сорбции витамина В₆ на клиноптилолитовом туфе при 295 К

На основании результатов ИК-спектроскопии и литературных данных в работе [13] показано, что мономолекулярная сорбция витамина на клиноптилолитовом туфе протекает по механизму эквивалентного обмена внекаркасных катионов на катион пиридоксина за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженными группами N⁺-H витамина В₆ и электроотрицательными центрами каркаса сорбента. Отмечено, что формирование полимолекулярных слоев происходит в результате ассоциации витамина.

Для количественного описания равновесия сорбции в интервале концентраций, отвечающих образованию монослоя витамина, были использованы модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха - Петерсона, которые приведены в табл.1 [14-16]. Модель Ленгмюра основана на том, что локализация вещества на поверхности сорбента протекает по одному механизму [14]. Модель Фрейндлиха применяют для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Так как сорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с максимальной энергией [15]. Модель Редлиха - Петерсона объединяет модели Ленгмюра и Фрейндлиха и предполагает наличие определенного числа активных

центров с одним и тем же сорбционным потенциалом [16]. Для количественного описания полимолекулярной сорбции использовали модель БЭТ (табл.1) [17].

Таблица 1. Модели, применяемые для описания изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина

Модель	Уравнение	Линейная форма
Ленгмюра	$Q = \frac{Q_{\infty} K_L c_p}{(1 + K_L c_p)}$	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\infty} K_L c_p} + \frac{1}{Q_{\infty}}$
Фрейндлиха	$Q = K_F c_p^{1/n}$	$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_p$
Редлиха-Петерсона	$Q = \frac{K_R c_p}{(1 + a_R c_p^{\beta})}$	$\ln \left(K_R \frac{c_p}{Q} - 1 \right) = \ln a_R + \beta \ln c_p$
БЭТ	$Q = \frac{Q_{\infty} K_L c_p}{(1 - K_S c_p)(1 - K_S c_p + K_L c_p)}$	$\frac{c_p}{Q(1 - K_S c_p)} = \left(\frac{K_L - K_S}{Q_{\infty} K_L} \right) c_p + \frac{1}{Q_{\infty} K_L}$

где Q - количество сорбируемого гидрохлорида пиридоксина, ммоль/г; Q_{∞} - предельное количество сорбированного гидрохлорида пиридоксина (емкость монослоя), ммоль/г; c_p - равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³; K_L - константа сорбционного равновесия, характеризующий интенсивность процесса сорбции, дм³/ммоль; n - константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции; K_F - константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая сорбционной емкости (дм³)^{1/n}(ммоль)^{1-1/n}/г; a_R и K_R - константы изотермы Редлиха – Петерсона, (дм³)^β/ммоль^β и дм³/г соответственно; β - константа, значение которой должно лежать в интервале $0 < \beta < 1$; K_S - константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя, дм³/ммоль.

Для определения значений констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ, использовали линейризованные уравнения данных моделей (табл.1). Линейное уравнение Редлиха - Петерсона не может быть применено для определения констант, так как оно содержит три неизвестных параметра, поэтому использовали процедуру минимизации (OriginPro 7.5) [18]. Полученные значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в табл.2.

Таблица 2. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и БЭТ

Модель Ленгмюра				
Гидрохлорид пиридоксина	K_L , дм ³ /ммоль	Q_{∞} , ммоль/г	R^2	
	8.93	0.30	0.99	
Модель Фрейндлиха				
Гидрохлорид пиридоксина	K_F , (дм ³) ^{1/n} (ммоль) ^{1-1/n} /г	N	R^2	
	0.30	3.05	0.88	
Модель Редлиха-Петерсона				
Гидрохлорид пиридоксина	K_R , дм ³ /г	a_R , (дм ³) ^β /ммоль ^β	β	R^2
	2.5	7.87	0.99	0.97
Модель БЭТ				
Гидрохлорид пиридоксина	K_L , дм ³ /ммоль	Q_{∞} , ммоль/г	K_S , дм ³ /ммоль	R^2
	9.79	0.32	0.1	0.96

Значения коэффициентов корреляции (R^2) при линейаризации изотермы мономолекулярной сорбции гидрохлорида пиридоксина показывают, что сорбция препарата с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра. Близость константы (β) к единице в уравнении Редлиха - Петерсона указывает на то, что сорбцию витамина можно описать на основе уравнения Ленгмюра [16].

Величины предельной емкости монослоя (Q_∞) гидрохлорида пиридоксина, рассчитанные с помощью моделей Ленгмюра и БЭТ сопоставимы. Некоторое различие в значениях K_L может быть объяснено тем, что в модели Ленгмюра учитываются только взаимодействия типа сорбат – сорбент, а сорбат – сорбатные взаимодействия, характерные для полимолекулярной сорбции – нет. Высокие значения коэффициентов корреляции (R^2) позволяют участку применять уравнение Ленгмюра для количественного описания изотермы на начальном, а для анализа всей изотермы использовать теорию БЭТ, учитывающую полимолекулярный характер сорбции.

Заключение

Изотерма сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе была обработана моделями изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и БЭТ. Установлено, что сорбция витамина из разбавленных растворов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя, также возможно применение модели БЭТ для описания всей изотермы.

Список литературы

1. Горяченкова Е. Новые данные о роли витамина B_6 в обмене веществ. В сб. «Материалы VI сессии ВНИИ Витаминологии», 1967. С. 14-15.
2. Свеженцова А.А., Давиденко Н.К., Власова Н.Н. и др. Адсорбция витамина B_6 на высокодисперсном кренеземе // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1242-1245.
3. Zorica Basic, Vesna Kilibarda, Silva Dobric et al. In vitro study of vitamins B_1 , B_2 and B_6 adsorption on zeolite // Vojnosanitetski pregled. 2011. Vol. 68, №1. P. 15-20.
4. Magdalena T.C., Aleksandra D., Vesna M. et al. Adsorption effects of mineral adsorbents; Part III: Adsorption behaviour in the presence of vitamin B_6 and microelements // Acta veterinaria. 2000. Vol. 50. №1. P. 23-29.
5. Basic Zorica, Kilibarda Vesna, Resanovic Radmila et al. Ispitivanje uticaja zeolita na sadržaj vitamina B_6 u mesu brojlera – validacija metode // tehnologija mesa. 2009. Vol. 50. №3-4. P. 201-204.
6. Ghanshyam V. Joshi, Hasmukh A. Patel, Hari C. Bajaj et al. Jasra Intercalation and controlled release of vitamin B_6 from montmorillonite–vitamin B_6 hybrid // Colloid Polym Sci. 2009. №287. P. 1071-1076.
7. Krohn J.E., Tsapatsis M. Phenylalanine and arginine adsorption in zeolites X, Y and β // Langmuir. 2006. Vol. 22. P.9350-9356.
8. Farias T., Ruiz-Salvador A.R., Rivera A. Interaction studies between drugs and a purified natural clinoptilolite // Micropor. Mesopor. Materials. 2003. Vol. 61. P.117-125.
9. Rivera A., Farias T. Clinoptilolite – surfactant composites as drugs support: A new potential application // Micropor. Mesopor. Materials. 2005. Vol. 80. P.337-346.

10. Черенкова Ю.А. Котова Д.Л., Крысанова Т.А. и др. Сорбционные и физико-химические свойства цеолита приполярного Урала Югры // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. № 4. С. 1455-1459.
11. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
12. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting Physisorption Data for gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // Pure and Applied Chemistry. 1985. Vol. 57. № 4. P. 603-619.
13. Фам Тхи Гам, До Тхи Лонг, Котова Д.Л. и др. Сорбция гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2012. Т. 12. Вып. 12. С. 240-247.
14. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids // J. Am. Chem. Soc. 1916. Vol.38. P. 2221.
15. Freundlich H.M.F. Over the Adsorption in Solution // J. Phys. Chem. 1906. Vol. A57. P. 385.
16. Redlich O., Peterson D.L. A Useful Adsorption Isotherm // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1024.
17. Amanollah E., Jafar S., Soltan M. et al. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption // Adsorption. 2009. Vol. 15. №.1. P. 65-73.
18. Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu // Bioresource Technology. 2003. Vol. 88. №.2. P. 143-152.

Котова Диана Липатьевна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Фам Тхи Гам – студентка химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

Крысанова Татьяна Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Васильева Светлана Юрьевна - аспирантка кафедры аналитической химии ВГУ

Тимченко Юлия Александровна - студентка химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

Бекетов Борис Никандрович - д.ф.н., профессор, Тюменская государственная медицинская академия

Kotova Diana L. – Dr. Sci. (Chemistry), professor, of Department of analytical chemistry, The Voronezh State University, Voronezh

Pham Thi Gam – the student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh, e-mail: gampham@mail.ru

Krysanova Tatyana A. – Cand. Sci., (Chemistry), associate professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, e-mail: kris_SL_TN@mail.ru

Vasileva Svetlana U. – the post-graduate student of Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: sv_vasileva@mail.ru

Timchenko Julia A. – the student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh, e-mail: yulya-zolushka@mail.ru

Beketov Boris N. – Dr. Sci. (Pharmacy), professor, Tyumen State Medical Academy