



УДК 66.081; 541.124; 577.161; 577.115

Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами

Крижановская О.О.¹, Синяева Л.А.¹, Карпов С.И.¹, Селеменев В.Ф.¹,
Бородин Е.В.¹, Рёсснер Ф.²

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет», Воронеж
²Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Поступила в редакцию 23.07.2014 г.

Аннотация

Рассмотрена кинетика сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ (ФАВ), таких как α -токоферол, β -ситостерол, фосфатидилхолин из гексановых растворов мезопористыми материалами типа МСМ-41. При описании кинетики сорбции жирорастворимых ФАВ мезопористыми материалами типа МСМ-41 из гексановых растворов необходимо учитывать как возможность диффузионного, так и адсорбционного лимитирования скорости процесса. Показана адекватность использования диффузионной модели Бойда, моделей Лагергрена, Хо и Маккей и модели Еловича для описания кинетики сорбции в рассматриваемых системах. Установлено, что процесс сорбции исследуемых жирорастворимых ФАВ идет в смешаннодиффузионном режиме.

Ключевые слова: α -токоферол, β -ситостерол, фосфатидилхолин, МСМ-41, кинетика сорбции

The kinetic of adsorption of fat-soluble physiologically active substances (PAS) such as α -tocopherol, β -sitosterol and phosphatidylcholine from hexane solution onto MCM-41 type mesoporous material has been studied. It was demonstrated that the possibility for both diffusion and adsorption limitation of the kinetic rate of sorption should be taken into account for the considered systems. Adequacy of Boyd's diffusion model, Lagergren's model, Ho and McKay and also Elovich models using to describe the kinetic of adsorption of fat-soluble PAS onto mesoporous material MCM-41 type from hexane solution was shown. The process of adsorption of proceeds in mixed diffusion mode.

Keywords: α -tocopherol, β -sitosterol, phosphatidylcholine, MCM-41, kinetic of adsorption

Введение

Физиологически активные вещества (ФАВ) являются основным источником новых лекарств, функциональных пищевых продуктов и пищевых добавок. Разделение и очистка ФАВ осуществляется из природных объектов со сложной комплексной матрицей (растительного сырья, биологического материала), что часто является препятствием для их использования. Ввиду низкого содержания целевых соединений (0,01%-10%) в растительном сырье и биологическом материале,

разделение ФАВ зачастую является наиболее сложным процессом, который может длиться от нескольких дней до нескольких месяцев.

Выделение и разделение жирорастворимых ФАВ, таких как токоферолы, фитостеролы, фосфолипиды (ФЛ), обладающих антиоксидантной и антимуtagenной активностью, сопряжено со сложностью структуры, малым содержанием в исследуемых объектах, их неустойчивостью в процессе выделения. Все вышеперечисленные вещества зачастую присутствуют в одних растительных материалах, в связи с чем стоит проблема их разделения.

При выделении и очистке ценных компонентов наиболее оправдано использование новых сорбционных технологий разделения, хроматографических методов. Эффективность выделения, разделения ФАВ при реализации аналитического процесса в наибольшей степени зависит от природы сорбентов, кинетических и равновесных параметров, умения оптимизировать процессы, протекающие в динамических условиях. В связи с этим особый интерес для целей выделения и очистки жирорастворимых ФАВ представляют мезопористые упорядоченные сорбенты [1-6], обладающие высокой удельной площадью поверхности, большим объемом пор, строгим распределением пор по размеру, а также возможностью контролировать структурные характеристики, варьируя условия синтеза материала [7-10]. Указанные свойства наноструктурированных материалов облегчают доступ объемным молекулам ФАВ к сорбционным центрам, что может оказывать влияние на кинетические параметры сорбционного процесса.

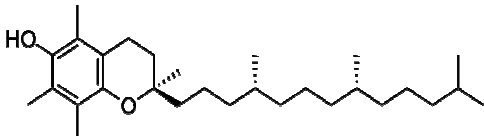
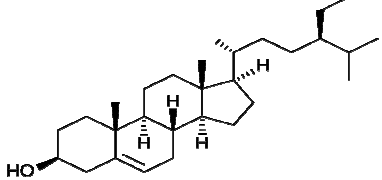
Описание кинетических кривых при помощи моделей химической и диффузионной кинетики позволяет не только охарактеризовать механизм сорбции и определить лимитирующую стадию, но и помогает решить проблему оптимизации сорбционного процесса [11]. Данное направление в настоящее время весьма мало изучено [12-14] и требует рассмотрения физико-химических основ механизма кинетики сорбции с учетом природы взаимодействий в системе сорбатор-растворитель-сорбент с определением констант, характеризующих сродство сорбентов к целевым компонентам.

Целью данной работы являлось определение кинетических параметров сорбции α -токоферола, β -ситостерола, фосфатидилхолина на высокоупорядоченном кремнийсодержащим неорганическом материале типа МСМ-41 из гексановых растворов. Для описания кинетики сорбционного процесса указанных ФАВ были применены модели внутренней диффузии Бойда, модели псевдопервого порядка Лагергрена, а также моделей псевдвторого порядка Хо и Маккей и модели Еловича.

Эксперимент

Объекты исследования. (+) α -токоферол (98%, выделенный из растительных масел, Sigma-Aldrich, Германия) и β -ситостерол (95%, синтетический, Sigma-Aldrich, Германия), L- α -Phosphatidylcholine (95%, выделенный из соевых бобов, Sigma-Aldrich, Германия).

В работе использовался МСМ-41 (Sued Chemie, Германия), с удельной площадью поверхности 1250 м²/г и диаметром пор 4,2 нм. Сорбент кальцинировался в течение 60 минут при температуре 540°C. Результаты просвечивающей электронной микроскопии [7] показывают, что система пор и каналов сорбента МСМ-41 состоит из параллельных трубок, имеющих гексагональное строение (рис. 1).

Сорбируемые вещества	Структурные формулы
α -токоферол	
β -ситостерол	
фосфатидилхолин (ФХ)	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{HC}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$

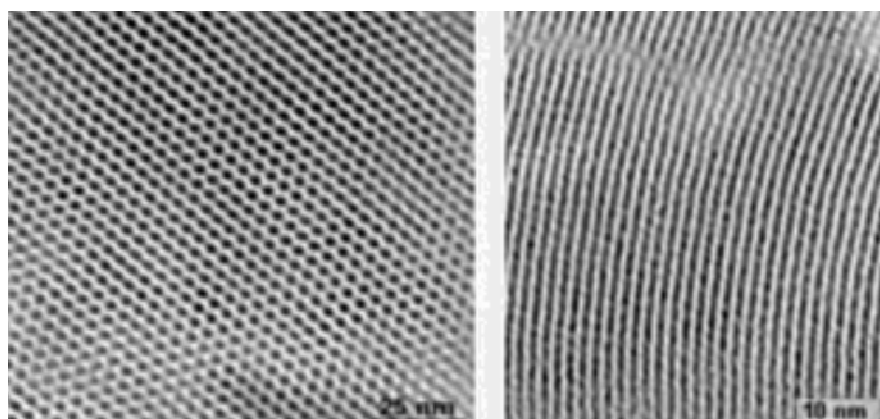


Рис. 1. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения материала МСМ-41 в поперечном и продольном сечении [7].

Методика эксперимента. Для проведения исследований предварительно материал был просеян и разделен на фракции 0,1-0,25 мм. Для удаления гигроскопической влаги исходный сорбент выдерживался в сушильном шкафу при температуре 130°C в течении 2 часов.

Для исследования кинетики сорбции использовали метод ограниченного объема [15]. Стандартный раствор ФАВ с концентрацией $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовился растворением точной навески в 50,00 мл гексана. Сорбент массой 0,2000 г, вносился в систему. Отбор проб производился в различные временные интервалы с момента начала контакта фаз. Эксперимент проводился при постоянной температуре 22 ± 2 °C и перемешивании сорбционной системы.

Определение содержания ФАВ в растворе проводилось спектрофотометрическим методом (Shimadzu, UV-1800). Количество адсорбированного вещества определялось по убыли концентрации ФАВ в растворе.

Количество сорбированного вещества Q (ммоль/г) рассчитывалось по формуле:

$$Q = \frac{(c_t - c_0) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация ФАВ в растворе, ммоль/л; c_t – концентрация ФАВ в растворе в момент времени t , ммоль/л; V – объём раствора в л; m – масса навески воздушно-сухого сорбента, г.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены кинетические кривые сорбции исследуемых ФАВ на мезопористом неорганическом кремнийсодержащем материале МСМ-41 из гексановых растворов в виде зависимости количества поглощённого сорбентом ФАВ (Q , ммоль/г) от времени (t , мин). Анализ интегральных кинетических кривых показывает, что сорбционный процесс характеризуется достаточно высокой скоростью: для α -токоферола и β -ситостерола равновесие в системе сорбент-раствор устанавливается в течение первого часа, а для фосфатидилхолина – в течении 4 часов. При этом степень извлечения ФАВ из раствора составляет от 45% (ФХ) до 80% (α -токоферол).

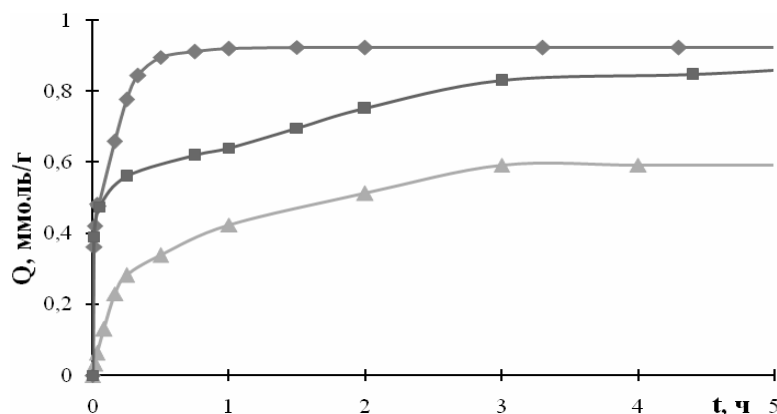


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции α -токоферола (♦), β -ситостерола (■), фосфатидилхолина (▲) на материале МСМ-41 из гексановых растворов.

Уравнения моделей кинетики сорбции

Сорбционный процесс является сложным и многостадийным, что затрудняет совокупное рассмотрение всех его стадий, в связи с чем прибегают к понятию лимитирующей стадии процесса сорбции [16].

Для выявления лимитирующей стадии кинетики сорбционного процесса прибегают к рассмотрению следующих математических моделей:

1. Диффузионная модель Бойда

На ионообменных материалах, по литературным данным [17], сорбция органических веществ, как правило, лимитируется стадией диффузии.

В случае преобладания внутридиффузионного лимитирования процесса сорбции для расчета эффективных коэффициентов диффузии возможно применение уравнения, предложенного Бойдом [18]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2 \pi^2 t / r_0^2), \quad (2)$$

где степень завершенности процесса F рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e}, \quad (3)$$

при этом Q_e и Q_t – количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (ммоль/г).

Степень завершенности процесса F является функцией параметра Dt/r_0^2 ; D – эффективный коэффициент диффузии, см²/с; t – время, в течение которого достигается данная величина F ; n – число слагаемых – целые числа 1, 2, 3...; r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; отношение $B=D\pi^2/r_0^2$ – кинетический коэффициент.

После подстановки кинетического коэффициента в уравнение (2) зависимость принимает следующий вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2), \quad (4)$$

Bt – безразмерный параметр, предложенный Бойдом. Представляет собой решение задачи диффузии в твердом теле определенной формы. Величины Bt рассчитаны для любых значений степени завершенности процесса (F) и сведены в таблицы как $Bt=f(F)$. По экспериментально найденным значениям F по таблице находят соответствующие им величины Bt и строят зависимость $Bt=f(t)$. Линейная зависимость Bt от t свидетельствует в пользу внутридиффузионного лимитирования. Линейность зависимости $-\ln(1-F)$ от t может указывать на внешнедиффузионный механизм, либо кинетику адсорбции [17].

Отнесение кинетических кривых к одному из типов кинетики позволяет рассчитывать по экспериментальным кривым эффективные коэффициенты диффузии, представляющие собой кинетические коэффициенты, учитывающие как диффузионные особенности транспорта молекул в сорбционной системе, так и параллельно протекающие процессы набухания ионообменника, протолиза, сольватации сорбата. Таким образом, коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны по следующей формуле:

$$D = \frac{Bt \cdot r_0^2}{\pi_2 \cdot t}, \quad (5)$$

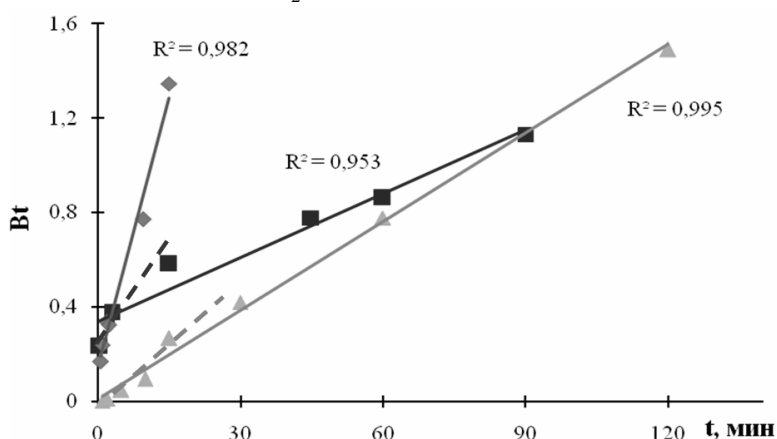


Рис. 3. Вид кривой зависимости $Bt-t$ при сорбции α -токоферола (♦), β -ситостерола (■), фосфатидилхолина (▲) на материале МСМ-41 из гексановых растворов

Скорость сорбционного процесса может быть ограничена как стадией адсорбции, так и диффузией сорбтива. При этом транспортные процессы (продвижение молекул сорбтива из раствора к активным центрам сорбента) играют большую роль в сорбционной системе. Оценить вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции возможно с применением диффузионной модели Бойда [18]. Для подтверждения диффузионного лимитирования процесса сорбции используются построения в координатах Bt от t и $-\ln(1-F)$ от t (рис. 3).

Анализ вида зависимостей Bt от t при сорбции исследуемых жирорастворимых ФАВ мезопористыми материалами показывает, что на начальных этапах заполнения пор молекулами адсорбата соблюдается линейная зависимость, затем наклон кривой в случае фосфатидилхолина и β -ситостерола уменьшается. В то время как для α -токоферола зависимость сохраняется линейной с высоким коэффициентом детерминации. Такая разница может быть объяснена различием в строении молекул адсорбата и связанными с этим стерическими факторами. Таким образом, массоперенос фосфатидилхолина и β -ситостерола в порах сорбента затрудняется, что приводит к более низким значениям коэффициентов диффузии (таблица 1).

2. Модель псевдопервого порядка

Одной из наиболее ранних моделей кинетики сорбции, основанной на сорбционной емкости, является модель скорости псевдопервого порядка, предложенная Лагергреном [19]. Уравнение описывает сорбцию из жидкой среды твердыми сорбентами, и может быть представлено в виде:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t), \quad (6)$$

где k_1 - константа скорости псевдопервого порядка для кинетической модели (мин^{-1}).

Уравнение (6) при интегрировании с граничными условиями от $t=0$ до $t=t$ и $Q_t=0$ до $Q_t=Q_t$ принимает следующий вид [19]:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

Уравнение применимо к экспериментальным результатам, которые могут отличаться от уравнения первого порядка в двух случаях [19]:

1. Параметр $k_1(Q_e - Q_t)$ не соответствует числу доступных сорбционных центров [12];

2. Параметр $\log(Q_e)$ не равен участку, отсекаемому на оси y при построении в координатах $\log(Q_e - Q_t)$ от t , в то время как для процесса, описываемого уравнением первого порядка $\log(Q_e)$ должен быть равен свободному члену линейного уравнения [19].

Для применения уравнения (7) к экспериментальным данным необходимо знание величины равновесной сорбционной емкости (Q_e). Однако сорбционный процесс может быть достаточно длительным и величина сорбционной емкости $Q_t \ll Q_e$. В связи с чем, необходимо либо дополнительное изучение равновесия сорбции, либо же использование параметра Q_e как подбираемого методом проб и ошибок.

Для описания кинетики сорбции веществ часто используются диффузионные модели [18, 20], позволяющие оценить вклад внутри- и внешнедиффузионного лимитирования. При этом определение наиболее медленной стадии проводится на основе представления кинетических данных в координатах $-\ln(1-F)$ от t или F от $t^{1/2}$.

Как видно из рис. 4, кинетические кривые сорбции в координатах $-\ln(1-F)$ от t представляют собой зависимости, которые для β -ситостерола и фосфатидилхолина в первые минуты сорбционного процесса являются нелинейными. Отмеченный вид зависимости указывает на то, что сорбция не может однозначно описываться внутри- или внешнедиффузионным лимитированием. Диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость при малых степенях завершенности процесса. Для α -токоферола наблюдается линейная зависимость с высоким коэффициентом детерминации (таблица 1) в широком интервале степени завершенности процесса сорбции. Построение экспериментальных данных в координатах $F \cdot t^{1/2}$ может быть адекватно описано линейными зависимостями при малых временах контакта фаз, однако наблюдается отклонение от линейности при степени завершенности процесса $F > 0,8$ для всех трех веществ. Таким образом, полученный вид зависимостей в указанных координатах свидетельствует в пользу смешаннодиффузионной кинетики процесса сорбции и не позволяет однозначно выявить лимитирующую стадию.

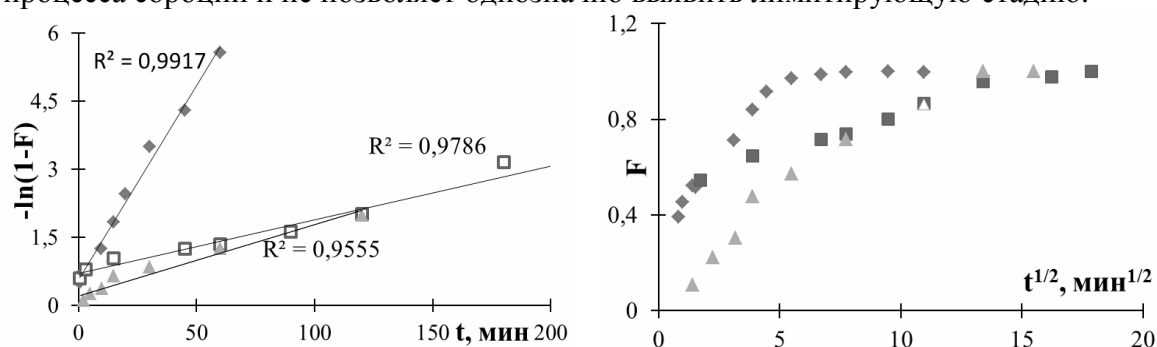


Рис. 4. Вид зависимостей $-\ln(1-F)$ - t и $F \cdot t^{1/2}$ при сорбции α -токоферола (\blacklozenge), β -ситостерола (\blacksquare), фосфатидилхолина (\blacktriangle) из гексановых растворов на мезопористом материале МСМ-41

3. Модель псевдвторого порядка

Интегральная форма классического уравнения скорости псевдвторого порядка имеет вид [21, 22]:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}}, \quad (8)$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка ($\text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$); t – время (мин).

Данное уравнение позволяет избежать проблемы, связанной с достижением эффективного параметра Q_e . Если модель кинетики скорости псевдвторого порядка применима для сорбционного процесса, то построение в координатах t/Q_t – t должно давать линейное отношение, из которого по тангенсу угла наклона и свободному члену линейной зависимости можно вычислить Q_e и k_2 [21, 22].

Построение кривых в координатах $-\ln(1-F)$ - t (рис. 4) позволяет провести анализ экспериментальных данных с точки зрения модели скорости кинетики псевдопервого порядка. Высокие коэффициенты детерминации указанных зависимостей позволяют сделать вывод о большей термодинамической выгоде взаимодействий типа сорбат-сорбент. Однако некоторое отклонение от линейности указывает на необходимость учета также взаимодействий типа сорбат-сорбат.

Для выявления вклада сорбат-сорбатных взаимодействий при полимолекулярной адсорбции ФАВ в общую скорость процесса использовалось уравнение скорости реакции псевдвторого порядка (модель Хо и Маккей [21, 22]).

Уравнение (8) может быть представлено в виде графической зависимости, построенной в координатах $1/(Q_e - Q_t)$ от t (рис. 5).

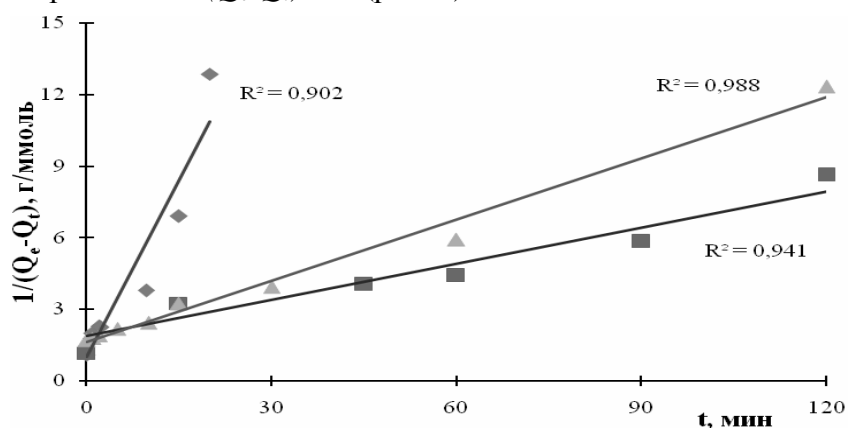


Рис. 5. Зависимости $1/(Q_e - Q_t)$ от t при сорбции α -токоферола (◆), β -ситостерола (■), фосфатидилхолина (▲) из гексановых растворов на мезопористом материале МСМ-41

Как видно из полученных данных, высокие значения коэффициентов детерминации ($R^2 > 0,9$) (таблица 1) позволяют судить в пользу применимости как модели псевдопервого, так и псевдвторого порядка для описания химической стадии процесса сорбции, а также для возможности учета межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах. В рамках модели кинетики сорбции псевдвторого порядка на основании графической интерпретации уравнения (8) были рассчитаны константы скорости процесса (табл. 1). Для α -токоферола значения константы скорости псевдвторого порядка наиболее высоки. Это может быть подтверждено малым временем установления равновесия в системе (5 мин), а также более высокими значениями эффективного коэффициента диффузии ($2,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$).

Таблица 1. Параметры кинетических моделей сорбции жирорастворимых ФАВ на мезопористом материале МСМ-41

Сорбируемые вещества	Модель псевдо первого порядка[12]	Модель псевдвторого порядка[13]		Диффузионная модель (Бойд) [11]	
	R^2	R^2	$k_2, \text{ г}^*(\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	R^2	$D \cdot 10^{-9}, \text{ см}^2/\text{с}$
α -токоферол	0.991	0.902	0.49	0.982	22.0
β -ситостерол	0.978	0.941	0.05	0.953	2.5
фосфатидилхолин	0.956	0.988	0.09	0.995	16.0

4. Модель Еловича

Уравнение Еловича часто используется при описании кинетики адсорбции веществ в гетерогенных системах с учетом сорбционной емкости. В работе Зельдовича [23] показано экспоненциальное уменьшение скорости сорбции монооксида углерода на оксиде марганца (II) с увеличением количества адсорбированного газа. Также эта зависимость известна как уравнение Еловича:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t}, \quad (9)$$

где Q_t – количество сорбированного вещества в момент времени t (ммоль/г), α – начальная скорость сорбционного процесса ($\text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$), β – константа десорбции ($\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$). Для упрощения уравнения Еловича Чен и Клейтон [24] приняли, что $\alpha\beta t \gg 1$. Путем применения граничных условий $Q_t=0$ при $t=0$ и $Q_t=Q_t$ при $t=t$, интегральная форма уравнения (9) может быть записана как:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t). \quad (10)$$

Таким образом, кинетические параметры могут быть рассчитаны из линейной зависимости Q_t от $\ln(t)$.

Для учета вклада в кинетику процессов адсорбции и десорбции была применена модель Еловича [24]. Константы уравнения могут быть определены при построении зависимости Q_t от $\lg(t + t_0)$ по наклону и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. При сорбции жирорастворимых ФАВ на мезопористом материале МСМ-41 интервал линейной зависимости в случае α -токоферола и β -ситостерола составил при $t_0=1-5$ ($R^2=0,918$ и $R^2=0,720$ соответственно), а для фосфатидилхолина $t_0=10-100$ при $R^2=0,924$. Таким образом, линейной зависимости удастся добиться только на начальных участках кривых (при малых степенях завершенности процесса). Это может быть объяснено высокой скоростью кинетики сорбционного процесса.

МСМ-41 характеризуется высокосимметричной пористой системой, т.о. его поверхность можно рассматривать как однородную. С другой стороны, если в ходе процесса адсорбции возникают нарушения в пористой системе материала, его поверхность может быть рассмотрена как гетерогенная система [25]. Сравнивая коэффициенты детерминации при описании кинетики сорбции исследуемых веществ видно, что уравнение Еловича имеет более низкие значения R^2 по отношению к двум другим моделям. Это связано с высокоупорядоченной структурой сорбента, позволяющей рассматривать поверхность материала как гомогенную систему.

Согласно формальным кинетическим уравнениям можно разделить вклад адсорбции и диффузии при рассмотрении кинетики сорбционного процесса жирорастворимых ФАВ.

Заключение

В результате обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер, при этом влияние может оказывать как структура, свойства сорбента и исследуемых веществ, так и взаимодействия между ними. Структурированные мезопористые материалы обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к ФАВ. Благодаря высокоупорядоченному строению и наличию мезопор обеспечивается высокая скорость массопереноса при сорбции на исследуемом материале, причем равновесие в системе раствор ФАВ – сорбент устанавливается за несколько часов, в то время как при использовании классических сорбентов равновесие может устанавливаться от нескольких десятков часов до нескольких дней. Значения эффективных коэффициентов диффузии достаточно высоки ($2 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$). В скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внутри- и внешнедиффузионное), так и скорость химической стадии адсорбции. При сорбции ФАВ на мезопористых материалах необходимо учитывать полимолекулярные взаимодействия в системе

сорбат-раствор-сорбент, что показано применением моделей псевдопервого и псевдвторого порядка. В связи с быстрой кинетикой процесса и высокоупорядоченной структурой, позволяющей рассматривать сорбент как гомогенную систему, применение модели Еловича затруднено.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 951.

Список литературы

1. Liu F., Wang J., Li L., Shao Y. et al. Adsorption of Direct Yellow 12 onto Ordered Mesoporous Carbon and Activated Carbon // J. Chem. Eng. Data. 2009. Vol. 54. P. 3043-3050.
2. Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G., Sivamurugan V. et al. Adsorption of amino acid on mesoporous molecular sieves // Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. Vol. 156. P. 631-638.
3. Miyahara M., Vinu A., Ariga K. Adsorption myoglobin over mesoporous silica molecular sieves: Pore size effect and pore-filling model // Materials Science and Engineering C. 2007. Vol. 27. № 2. P. 232-236.
4. Chandrasekar G., Vinu A., Murugesan V., Hartmann M. Adsorption of vitamin E on mesoporous silica molecular sieves // Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. Vol. 158. P. 1169-1176.
5. Vinu A., Miyahara M., Hossain K.Z., Nakanishi T., Ariga K. Adsorption of lysozyme over mesoporous carbons with various pore diameters // Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. Vol. 156. P. 637-642.
6. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. № 4. P. 829-834.
7. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 10834-10843.
8. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 1992. Vol. 359. P. 710-712.
9. Borodina E.V., Karpov S.I., Selemenev V.F., Roessner F. Synthesis and characterization of inorganic-organic composite materials with anion-exchange groups based on mesoporous silicates // Nanotechnologies in Russia. 2010. Т. 5. № 11-12. С. 808-816.
10. Карпов С.И., Roessner F., Гульбин С.С., Беланова Н.А. и др. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125-140.
11. Belakhov V.V., Momot N.N. The Application of Microfine Ionites for the Improvement of the Efficiency of Sorption Processes in Drug Production // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. Vol. 83. № 9, P. 1683-1689.
12. Udalova N.A., Karpov S.I., Selemenev V.F., Sharmar I.A. The sorption of quercetin by high-basicity anion exchangers // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2009. Т. 83. № 6. С. 1006-1011.
13. Кузьминых В.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. Особенности кинетики селективного многоионного обмена // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 4. С. 650-657.
14. Крижановская О.О. Бородин Е.В., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. и др. Сорбция α -токоферола и β -ситостерола на МСМ-41 и органо- неорганических композитах на его основе в равновесных условиях // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. № 12. С. 583-591.
15. Селеменев В.Ф. Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. 160 с.

16. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., 1976. 208 с.
17. Самсонов Г.В. Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Ленинград: Наука, 1969. 336 с.
18. Бойд Г.Е. Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматографический метод разделения ионов. М.: Химия, 1949. 333 с.
19. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. // Kung Sven Vetén Hand. 1898. Vol.24:1. P. 39-45.
20. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.:Изд-во иностр. лит-ры, 1962.492 с.
21. Ho Y.S., McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood // Process Saf. Environ. Protect. 1998. Vol. 76B. P. 183-191.
22. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // Trans IchemE. 1998. Vol. 76. P. 332-340.
23. Zeldowitsch J. Uber den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO_2 // Acta Physicochim. 1934. URSS 1. P. 364-449.
24. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils // Soil Science Society of America Journal. 1980. Vol. 44. P. 265-268.
25. Lee C.-K. Liu S.-S., Juang L.-C., Wang C.-C. et al. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 147. P. 997-1005.

Крижановская Оксана Олеговна – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов, химический факультет Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Синяева Лилия Александровна – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Бородина Елена Валентиновна – старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Рёсснер Франк, д.х.н., профессор, зав. кафедрой технической химии, Университет им. К. ф. Оссиетцки, Германия, тел. (+49-441)7983355

Krizhanovskaya Oksana O. – the postgraduate student, (Sub)department of chemistry of high molecular compounds and colloids, Chemical Faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: o.krizhanovskaya@gmail.com

Siniaeva Liliia A. – the postgraduate student, (Sub)department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Karpov Sergey I. – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: karsiv@mail.ru

Selemenev Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru

Borodina Elena V. – Senior Researcher, (Sub)department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: evborodina@gmail.com

Frank Roessner – Professor, Dr. Dr. h.c., Chemical Technology II, Institute of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oldenburg, e-mail: frank.roessner@uni-oldenburg.de