



УДК 543.867: 577.164

## Кинетика сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе

Фам Тхи Гам<sup>1</sup>, Котова Д.Л.<sup>1</sup>, Крысанова Т.А.<sup>1</sup>,  
Тимченко Ю.А.<sup>1</sup>, До Тхи Лонг<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

<sup>2</sup>Хошиминский промышленный университет, Хошимин

Поступила в редакцию 28.12.2012 г.

### Аннотация

Исследована кинетика сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе из растворов с концентрациями, соответствующими линейному участку на изотерме сорбции. Показано, что на начальном этапе процесс лимитируется стадией транспорта витамина В<sub>6</sub> к активным центрам сорбента. Рассчитаны значения эффективных коэффициентов диффузии витамина В<sub>6</sub> ( $D_{эфф}$ ) как для начальной стадии сорбции, так и с учетом всего хода кинетической кривой.

**Ключевые слова:** кинетика, сорбция, гидрохлорид пиридоксина, клиноптилолитовый туф

The kinetics sorption of pyridoxine hydrochloride on clinoptilolite tuff from solutions with concentrations corresponding to the linear section on the sorption isotherm was researched. It is shown, that on the initial stage of the process is limited by transport of vitamin B<sub>6</sub> to the active centers of the sorbent. The values of the effective diffusion coefficients of vitamin B<sub>6</sub> ( $D_{eff}$ ) were calculated as for the initial stage of sorption, so and considering to the whole course of the kinetic curve.

**Keywords:** kinetics, sorption, pyridoxine hydrochloride, clinoptilolite tuff

### Введение

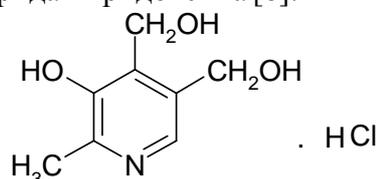
Протекание сорбции биологически активных веществ на наноразмерных материалах делает ее размернозависимой по сорбируемому компоненту. Согласно наиболее распространенной точке зрения, скорость ионного обмена определяется транспортными процессами, то есть контролирующей стадией может быть либо перенос вещества в пограничном слое раствора (внешнедиффузионная кинетика), либо диффузия сорбата по порам к активным центрам сорбента (внутридиффузионная кинетика) [1,2]. Представленные в литературе данные [3] указывают, что процесс ионного обмена с участием биологически активных веществ чаще всего контролируется внутридиффузионной стадией. Закрепление гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе из разбавленных водных растворов протекает по механизму ионного обмена подвижных внекаркасных катионов на сорбируемый ион с образованием монослоя [4]. Целью работы явилось исследование кинетических характеристик сорбции гидрохлорида пиридоксина (PN)

на клиноптилолитовом туфе в результате эквивалентного обмена с внекаркасными ионами металлов.

## Эксперимент

Исследуемый цеолитовый туф Люльинского месторождения (Приполярный Урал Югры) по данным рентгенофазового анализа [5] представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которой является клиноптилолит (68 %). Отношение Si/Al = 3,9, что позволяет отнести сорбент к высококремнистым цеолитовым туфам, обладающим гидрофильными свойствами [6,7]. Удельная поверхность и средний размер пор, определенные по метиленовому голубому [7], составляют соответственно 127 м<sup>2</sup>/г и 4,31 нм.

В качестве сорбата использовали гидрохлорид пиридоксина (водорастворимый витамин В<sub>6</sub>) производства AppliChem (чистота 99,8 %). Структурная формула гидрохлорида пиридоксина [8]:



Изучение кинетики сорбции гидрохлорида пиридоксина в виде катиона (рН= 2,6) на клиноптилолитовом туфе фракцией 0,02 – 0,06 мм проводили из водных растворов с концентрациями 0,150 ммоль/дм<sup>3</sup>, 0,30 ммоль/дм<sup>3</sup>, 0,60 ммоль/дм<sup>3</sup> при температуре 295±2 К методом ограниченного объема [9]. При этом количество витамина В<sub>6</sub> в исходном растворе было достаточно велико по сравнению с количеством ионов металлов, вытесняемых из сорбента в результате эквивалентного обмена в течение всего временного процесса. Выбранные исходные концентрации препарата соответствовали линейному участку на изотерме, когда сорбция протекает по механизму ионного обмена витамина с внекаркасными катионами клиноптилолитового туфа [4]. Клиноптилолитовый туф массой 0,10 ± 0,0002 г приводили в контакт с 200,0 см<sup>3</sup> постоянно перемешиваемого раствора витамина заданной концентрации и следили за изменением состава раствора во времени. Фиксируя время начала сорбции, через определенные промежутки времени отделяли раствор от сорбента и анализировали его на содержания витамина спектрофотометрическим методом на СФ –16 при аналитической длине волны λ<sub>рН</sub> = 292 нм (S<sub>r</sub> = 0,003). Контроль количества сорбированного препарата проводили по разности концентраций исходного и после контакта с сорбентом растворов. Содержание гидрохлорида пиридоксина в сорбенте пересчитывали на 1,0 г сорбента с учетом его влажности.

Сделать вывод о временном течении процесса и сопоставить относительные скорости обмена при различных концентрациях позволило представление экспериментальных данных в виде зависимости степени завершенности процесса (степени достижения равновесия) (α) от времени проведения сорбции (τ) (рис.1):

$$\alpha = \frac{Q_{\tau}}{Q_{\infty}}, \quad (1)$$

где  $Q_{\tau}$  - количество сорбированного гидрохлорида пиридоксина за время τ, ммоль/г;  $Q_{\infty}$  - количество сорбированного гидрохлорида пиридоксина за время установления

равновесия в системе клиноптилолитовый туф - раствор гидрохлорида пиридоксина, ммоль/г.

### Обсуждение результатов

На рис.1 приведены кинетические кривые сорбции витамина В<sub>6</sub> из водных растворов с различным содержанием препарата.

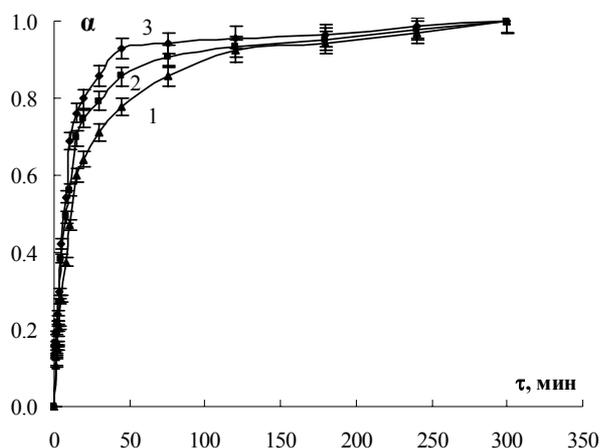


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе из водных растворов: 1 -  $C=0,150$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 2 -  $C=0,30$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 3 -  $C=0,60$  ммоль/дм<sup>3</sup>

Вид кинетических кривых свидетельствует о том, что равновесие в системе достигается в течение 180 минут, а увеличение концентрации препарата не влияет на время установления равновесия. На начальном этапе сорбция характеризуется максимальной относительной скоростью процесса, а затем монотонным ее снижением. Сорбция препарата за первые 10 минут из растворов с концентрациями 0,150, 0,30 и 0,60 ммоль/дм<sup>3</sup> составляет соответственно 47,2%, 56,2% и 68,9%. Авторы работ [10,11] также отмечают высокую скорость сорбции витамина В<sub>6</sub> на цеолитовых туфах за первые 10 - 15 минут.

Экспериментальные кинетические данные представляли в координатах  $\alpha - \tau^{1/2}$  и  $-\ln(1-\alpha) - \tau$ . Наличие линейного участка на кинетических кривых в координатах  $\alpha - \tau^{1/2}$  до  $\alpha \approx 0,3$  (рис.2) свидетельствует в пользу внутридиффузионного механизма сорбции на начальном этапе процесса [1]. Контролирующую стадию гелевой кинетики на начальной стадии подтверждают результаты экспериментального исследования кинетики сорбции витамина В<sub>6</sub> методом прерывания. Относительная скорость сорбции после прерывания контакта сорбента с раствором препарата в начальный момент времени больше, чем перед прерыванием [1].

Наблюдается зависимость степени полноты протекания реакции обмена от содержания витамина в исходном растворе. Увеличение концентрации раствора проявляется в повышении значения относительной скорости обмена, соответствующей лимитирующей стадии. Закрепление витамина в матрице сорбента в результате обмена с внекаркасными катионами на начальном этапе процесса приводит к нарушению пропорциональности степени сорбции от времени.

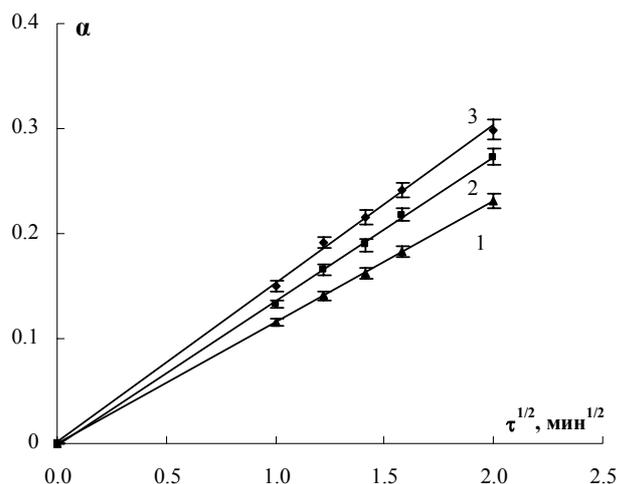


Рис. 2 Кинетические кривые сорбции витамина В<sub>6</sub> на клиноптилолитовом туфе, представленные в координатах  $\alpha - \tau^{1/2}$ : 1 -  $C=0,150$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 2 -  $C=0,30$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 3 -  $C=0,60$  ммоль/дм<sup>3</sup>

Расчет эффективных коэффициентов диффузии витамина В<sub>6</sub> ( $D_{эфф}$ ) в матрицу сорбента проводили как для начальной стадии ( $\alpha=0,3$ ), так и с учетом всего хода кинетической кривой, принимая во внимание, что при исследовании кинетики сорбцию препарата осуществляли из растворов с концентрацией, соответствующей линейному участку изотермы сорбции [12]. Для начального этапа процесса использовали асимптотическое выражение функции  $\alpha(\tau)$ :

$$\alpha = 6 \left( 1 + \frac{\bar{V} * \bar{C}_0}{VC} \right) \sqrt{\frac{D_{эфф} \tau}{\pi r^2}} \quad (1)$$

где  $\bar{V}$  – объем сорбента, дм<sup>3</sup>,  $V$  - объем раствора, дм<sup>3</sup>,  $\bar{C}_0$  - концентрация витамина В<sub>6</sub> в сорбенте ммоль/дм<sup>3</sup>,  $C_0$  – исходная концентрация раствора, ммоль/дм<sup>3</sup>,  $r$  – радиус частиц, м,  $\tau$  – время (с), в течение которого достигается данная величина  $\alpha$ . Во втором случае применяли выражение для среднего времени ( $\bar{\tau}$ ) сорбционного процесса:

$$\bar{\tau} = \frac{r^2}{15D_{эфф} \left( 1 + \frac{\bar{V} * \bar{C}_0}{VC} \right)} \quad (2)$$

Численное значение  $\bar{\tau}$  определяли по площади под кривой  $\tau = f(\alpha)$

$$\bar{\tau} = \int_0^1 \tau d\alpha \quad (3)$$

Отмечается повышение значения эффективного коэффициента диффузии на начальном участке кинетической кривой с ростом концентрации витамина в исходном растворе (таблица). В пределах одной концентрации раствора наблюдается различие в величине коэффициента диффузии, вычисленного двумя способами (более быстрое протекание реакции обмена на начальной стадии и замедленном на последующих стадиях). Уменьшение величины усредненного коэффициента диффузии, характеризующего протекание всего процесса сорбции, обусловлено изменением диффузионной проницаемости пор клиноптилолитового туфа в процессе сорбции витамина.

Таблица. Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии при сорбции витамина В<sub>6</sub> на клиноптилолитовом туфе

Формулы	D <sub>эфф</sub> , м <sup>2</sup> /с		
	C=0.150 ммоль/дм <sup>3</sup>	C=0.30 ммоль/дм <sup>3</sup>	C=0.60 ммоль/дм <sup>3</sup>
$\alpha = 6 \left( 1 + \frac{\bar{V} * \bar{C}_0}{VC} \right) \sqrt{\frac{D_{эфф} \tau}{\pi r^2}}$	6.2*10 <sup>-15</sup>	10.3*10 <sup>-15</sup>	13.1*10 <sup>-15</sup>
$\bar{\tau} = \frac{r^2}{15 D_{эфф} \left( 1 + \frac{\bar{V} * \bar{C}_0}{VC} \right)}$	6.23*10 <sup>-15</sup>	6.26*10 <sup>-15</sup>	6.27*10 <sup>-15</sup>

Таким образом, процесс обмена подвижных катионов металлов в структуре клиноптилолитового туфа на катионы гидрохлорида пиридоксина из водного раствора на начальном этапе может быть описан в рамках кинетической модели внутренней диффузии с постоянным коэффициентом диффузии до степени обмена не превышающей 0,3.

### Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 490 с.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
3. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 225 с.
4. Фам Тхи Гам, До Тхи Лонг, Котова Д.Л., Крысанова Т.А. Сорбция гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе // Сорбционные. и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 12. С. 240-247.
5. Черенкова Ю.А. Котова Д.Л., Крысанова Т.А. и др. Сорбционные и физико-химические свойства цеолита приполярного Урала Югры // Сорбционные. и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. № 4. С. 1455-1459.
6. Cristine E.A.C., Henrique S., Clara C. et al. Adsorption of Amino Acids (Ala, Cys, His, Met) on Zeolites: Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy Investigations // Astrobiology. 2011. V. 11, №.5. P. 409 – 418.
7. До Тхи Лонг, Котова Д.Л., Крысанова Т.А. и др. Кислотная активация клиноптилолитового туфа месторождения Приполярного Урала Югры // Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 100-104.
8. Mei Ling Wang, You Yu Zhang, Qing Ji Xie et al. In situ FT-IR spectroelectrochemical study of electrooxidation of pyridoxol on a gold electrode // Electrochimica Acta. 2005. V. 51. P. 1059-1068.
9. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208с.
10. Ghanshyam V. Joshi, Hasmukh A. Patel, Hari C. Bajaj et al. Intercalation and controlled release of vitamin B<sub>6</sub> from montmorillonite – vitamin B<sub>6</sub> hybrid // Colloid Polym. Sci. 2009. P. 1071-1076.
11. Zorica Basic, Vesna Kilibarda, Silva Dobric et al. In vitro study of vitamins B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> and B<sub>6</sub> adsorption on zeolite // Vojnosanitetski pregled. 2011. V. 68. №. 1. P. 15-20

---

12. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286с.

---

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

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

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

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

**До Тхи Лонг** – преподаватель кафедры аналитической химии, Хошиминский промышленный университет, Хошимин

**Fam Thi Gam** – the student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh

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

**Krysanova Tatyana A.** – Cand. Sci., (Chemistry), associate professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [kris\\_SL\\_TN@mail.ru](mailto:kris_SL_TN@mail.ru)

**Timchenko Julia A.** – the student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh

**Do Thi Long** – The teacher, of Department of analytical chemistry, Ho Chi Mihn City University of Industry, Ho Chi Mihn, Vietnam