



УДК 577.16

Равновесие в системе аскорбиновая кислота – вода – клиноптилолитовый туф

Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Воробьева Е.А., До Тхи Лонг

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 7.12.2009 г.

Аннотация

Выявлены закономерности сорбции аскорбиновой кислоты на клиноптилолитовом туфе при температуре 293 К и pH=5,60, обусловленные различными типами взаимодействия в системе сорбент – вода – витамин С, которые включают ионный обмен, образование аквакомплексов и ассоциацию молекул аскорбиновой кислоты. Рассчитан коэффициент распределения аскорбиновой кислоты между фазами раствора и клиноптилолитового туфа. Отмечено, что распределение витамина С в структурной матрице сорбента приводит к его дегидратации.

Ключевые слова: сорбция, аскорбиновая кислота, клиноптилолитовый туф

The laws sorption ascorbic acid on klinoptilolite tuf are revealed at temperature 293 T at pH=5,60, interactions, caused by various types of interactions in system sorbent – water - vitamin C, which include ion exchange, formation aqua-complex and association of ascorbic acid molecules. Distribution coefficient of an acid between phases of a solution and klinoptilolits is calculated. Is marked, that the distribution of vitamin C in a structural sorbent matrix results to the dehydration.

Key words: sorption, ascorbic acid, klinoptilolite tuf

Введение

В настоящее время витамины можно охарактеризовать как низкомолекулярные органические соединения, которые, являясь необходимой составной частью пищи, присутствуют в ней в очень малых количествах. Некоторые витамины, например, такие как витамин С (аскорбиновая кислота) не синтезируются в организме человека, а поступают извне [1]. Интенсивность эффекта применяемого витамина находится в прямой зависимости от его концентрации в организме человека. Существует много различных способов оптимизации фармакотерапии, одним из которых является сорбция на природных сорбентах, таких как клиноптилолитовый туф. Использование природного сорбента в качестве носителя лекарственного вещества позволяет получить двойную выгоду: увеличение длительности действия препарата и предотвращение его преждевременного выведения [2], что обуславливает актуальность данного исследования.

Специфический характер сорбции органических ионов на цеолитовых туфах часто обусловлен размерами и строением органических веществ, а также их поведением в водных растворах [3]. В связи с этим целью данной работы явилось

исследование равновесных характеристик сорбции аскорбиновой кислоты на клиноптилолитовом туфе.

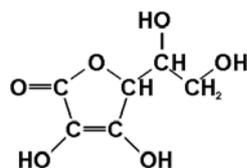
Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны клиноптилолитовый туф Люльинского месторождения Березовского района Ханты-Мансийского автономного округа и аскорбиновая кислота - витамин С (γ - лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты). Клиноптилолитовый туф имеет трехмерный алюмокремнекислородный каркас, образующий системы полостей и каналов, в которых расположены щелочные, щелочноземельные катионы и молекулы воды [4,5]. По данным рентгенофазового анализа исследуемый сорбент представлял собой многофазовую смесь, основной фазой которой является фаза клиноптилолита химической формулы $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (68%). В качестве примесных фаз обнаружены фазы кварца ($\alpha\text{-SiO}_2$) и филлипсита $\text{KCa}(\text{Si}_5\text{Al}_3)\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Некоторые физико-химические характеристики клиноптилолитового туфа представлены в таблице.

Таблица. Некоторые физико-химические характеристики клиноптилолитового туфа

Наименование показателя	Значение
Описание	Порошок серого цвета
Размер частиц, мм	0,02-0,06
Массовая доля влаги, %	2,50
pH водной вытяжки	6,55
Обменная емкость по NH_4^+ , ммоль/г	1,90
Объем внутрикристаллического пространства, $\text{см}^3 \text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$ цеолита	0,33
Удельная поверхность по парам воды $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	107,90
Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	2,50
Размер пор, нм	0,35-0,43
Размер полостей и каналов, нм	1,50-200,00

Некоторые физико-химические характеристики аскорбиновой кислоты [6,7]: $t_{пл} = 190^\circ\text{C}$; молекулярная масса 176,14 г/моль; растворимость образцов в воде при температуре 298 К – 33 г на 100 мл растворителя; $pK_1 = 4,25$ (ОН - группа у C3), $pK_2 = 11,79$ (ОН - группа у C2). Структурная формула аскорбиновой кислоты приведена ниже:



Сорбцию аскорбиновой кислоты на клиноптилолитовом туфе изучали из раствора с $\text{pH} = 5,60 \pm 0,30$ при температуре 293 К. Концентрация аскорбиновой кислоты во внешнем растворе изменялась от 0,10 до 2,00 ммоль/л. Растворы витамина С готовили из препаратов фирмы “Вифитех” (Москва). Концентрацию аскорбиновой кислоты в растворе определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ–56 [8]. Содержание Н–ионов в равновесном растворе фиксировали методом потенциометрического титрования. Для изучения равновесия

использовали метод уравнивания природного сорбента и раствора аскорбиновой кислоты с последующим анализом равновесных фаз. После достижения равновесия в системе раствор аскорбиновой кислоты отделяли от частиц клиноптилолитового туфа фильтрованием. В фильтрате определяли содержание ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и витамина С в равновесном растворе.

Исследование поглощения молекул воды исходным образцом клиноптилолитового туфа и содержащего аскорбиновую кислоту проводили методом изопиестирования в интервале активности растворителя (a_w) от 0,110 до 0,990 при $293,0 \pm 1,0$ К [9]. Контроль над достижением равновесия и определение количества поглощенного растворителя осуществляли методом гравиметрии по изменению массы сорбента. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца.

Для получения надежного результата проводили серию из пяти параллельных опытов в идентичных условиях. Воспроизводимость результатов составила $S_r=5,15 \cdot 10^{-3}$; доверительный интервал $W = \pm 3,25 \cdot 10^{-2}$. В качестве контрольных методов использовали метод ИК-спектроскопии. ИК – спектры снимали на приборах “Spekord 75 IR” и ИК – спектрометре ФТ–02 с Фурье преобразователем в интервале частот $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ по методике [10]. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [11].

Изучение поверхности исходного образца цеолитового туфа и образца после сорбции аскорбиновой кислоты на микроуровне проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380LV в режиме вторичных электронов при напряжении 20 кВ при 10000-кратном увеличении. Визуализацию морфологии исследуемых образцов и изучение физико-химических свойств поверхности с атомным пространственным разрешением осуществляли с помощью сканирующего силового микроскопа NT-MDT «Solver» г. Зеленоград [12].

Обсуждение результатов

Полученная изотерма сорбции аскорбиновой кислоты на клиноптилолитовом туфе приведена на рис.1. Изотерма имеет S-образный вид с обращением селективности с ростом количества сорбированного витамина С, характерный для сорбции больших органических ионов на сшитых полиэлектролитах [13,14]. Сложный характер данной зависимости может быть обусловлен различным типом взаимодействия сорбата и сорбента. Максимальная сорбционная емкость сорбента по витамину С составляет 3,35 ммоль/г.

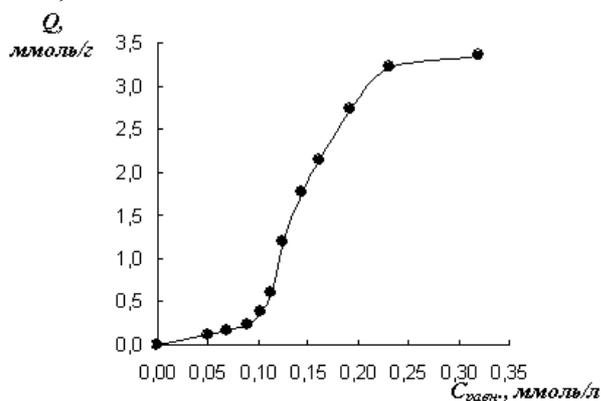


Рис. 1. Изотерма сорбции аскорбиновой кислоты на клиноптилолитовом туфе при температуре 293 К (рН=5,60)

Установлено, что в области малых концентраций аскорбиновой кислоты (менее 0,11 ммоль/л) количество сорбированного витамина С равно суммарному количеству декатионированных ионов натрия, калия и кальция, входящих в состав клиноптилолитового туфа в виде противоионов (рис. 2). Суммарная концентрация вытесненных ионов служит мерой ионообменной составляющей сорбции. Согласно полученным данным суммарное максимальное количество декатионированных ионов равно 0,67 ммоль/г, что составляет 35% от сорбционной емкости природного минерала, определенной по ионам аммония [15]. Отмечено, что с ростом сорбционного параметра величина ионообменной составляющей не изменяется.

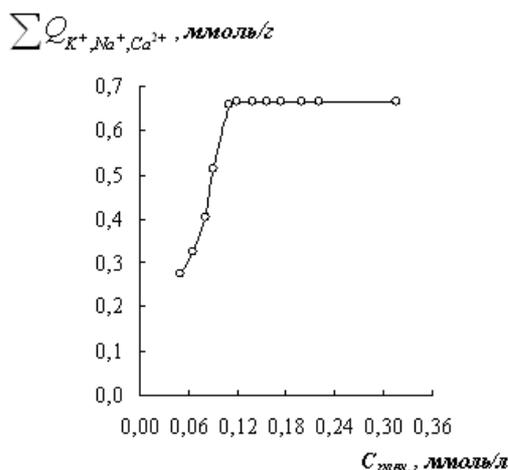


Рис. 2. Зависимость количества десорбированных ионов натрия, калия и кальция от равновесной концентрации аскорбиновой кислоты при $T=293 \text{ K}$

Известно [6], что в области исследуемого pH раствора (pH=5,0 - 6,0) неустойчивость аскорбиновой кислоты проявляется в разложении лактона с образованием кислоты ациклической структуры. Вероятно, в исследуемой системе образуется аквакомплекс аскорбиновой кислоты с кремний-алюмоокислородным полианионом клиноптилолитового туфа.

О раскрытии лактонного кольца свидетельствует отсутствие на ИК - спектре клиноптилолитового туфа, содержащего аскорбиновую кислоту, полосы поглощения при 1025 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям лактонного кольца, и полосы поглощения при 1754 см^{-1} , характеризующей валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$ в этом кольце. Наличие полосы поглощения на спектре природного сорбента, содержащем витамин С, при 1660 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{C}$, увеличение интенсивности полосы поглощения при $3100\text{-}3030 \text{ см}^{-1}$, характеризующей валентные колебания ОН-групп, связанных с С-2 и С-3 (двойная связь), свидетельствует о превалировании ендиольной формы витамина С над кетонной в исследуемой системе.

Участие аскорбиновой кислоты в образовании аквакомплексов с полианионом туфа подтверждает также смещение в коротковолновую область полос поглощения, соответствующих деформационным ($575 \rightarrow 560 \text{ см}^{-1}$) и валентным внутритетраэдрическим ($796 \rightarrow 775 \text{ см}^{-1}$) колебаниям связи Si-O-Al в клиноптилолитовом туфе, содержащем витамин С.

Возрастание количества аскорбиновой кислоты, сорбированной на клиноптилолитовом туфе, с увеличением концентрации внешнего раствора витамина С, вероятно, связан с образованием ассоциатов аскорбиновой кислоты, о чем свидетельствует наличие полос поглощения при 3410 и 3525 см^{-1} , характеризующих

валентные колебания ОН-групп витамина С, участвующих в образовании водородных связей. Возможная схема образования ассоциатов витамина С представлена на рис. 3.

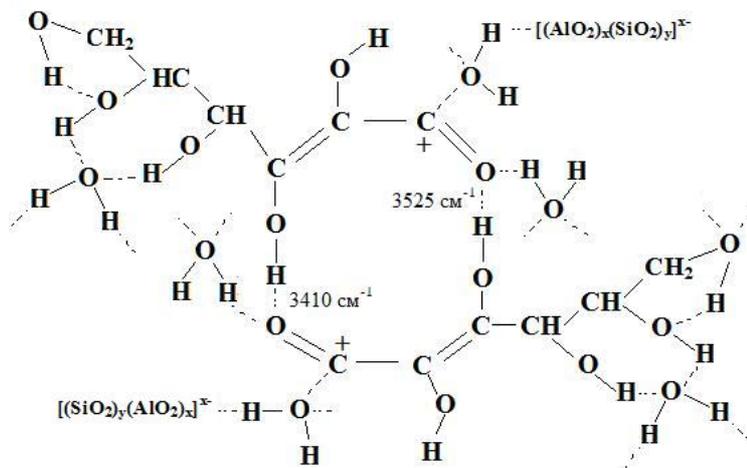


Рис. 3. Схема возможных межмолекулярных взаимодействий аскорбиновой кислоты в растворе

Об изменении характера поверхности природного сорбента, содержащего аскорбиновую кислоту, свидетельствуют данные электронной микроскопии (рис.4). Сделано предположение, что витамин С сорбируется в основном на его поверхности, образуя соединяющиеся между собой цепочки.

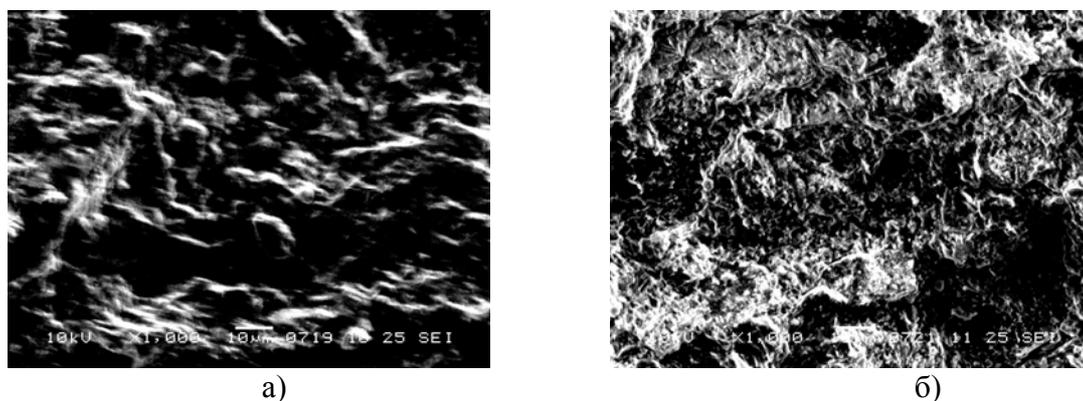


Рис. 4. Изображение поверхности клиноптилолитового туфа: а) исходного; б) после сорбции аскорбиновой кислоты

Рассчитан коэффициент распределения D , определяющий селективность клиноптилолитового туфа к аскорбиновой кислоте во всей области концентраций равновесного раствора витамина: $D = \frac{\bar{C}_{АСК}}{C_{АСК}}$, где $\bar{C}_{АСК}$ - концентрация витамина С,

сорбированного клиноптилолитовым туфом, ммоль/л; $C_{АСК}$ - концентрация аскорбиновой кислоты в равновесном растворе, ммоль/л. Отмечается увеличение коэффициента распределения в определенной области концентраций раствора витамина С (рис.5). Наблюдаемое незначительное снижение его величины с ростом концентрации аскорбиновой кислоты может быть обусловлено дополнительными

взаимодействиями в исследуемой системе, приводящими к стерическим изменениям в структурной матрице сорбента [13].

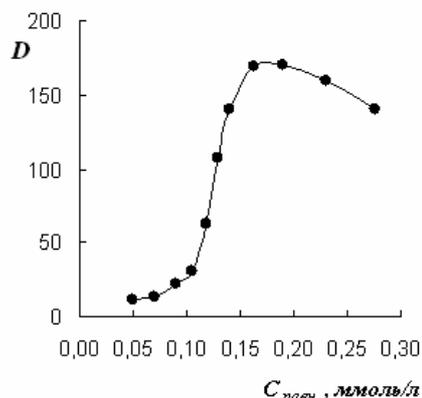


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения аскорбиновой кислоты от концентрации витамина С в растворе

Методом изопиестического анализа изучены гидратационные характеристики исходного образца природного минерала и содержащего витамин С при $T=293$ К. Полученные изотермы сорбции воды (рис.6) имеют S-образный вид и указывают на полимолекулярный характер сорбции растворителя [16]. Выявлено, что гидратационная способность образца клиноптилолитового туфа в области высокой активности паров воды (количество моль H_2O на 1,0 г природного сорбента) при сорбции аскорбиновой кислоты уменьшается в 2 раза по сравнению с исходным образцом природного минерала, что может быть связано с вытеснением воды витамином С из полостей и каналов клиноптилолитового туфа в ходе процесса сорбции.

Установлено, что при поглощении 1 моль H_2O на грамм природного сорбента активность растворителя в паре составляет приблизительно величину 0,110, тогда как при поглощении того же количества воды одним граммом клиноптилолитового туфа, содержащего аскорбиновую кислоту, активность растворителя в паре приближается к величине 0,985, что указывает на перераспределение растворителя при сорбции витамина С.

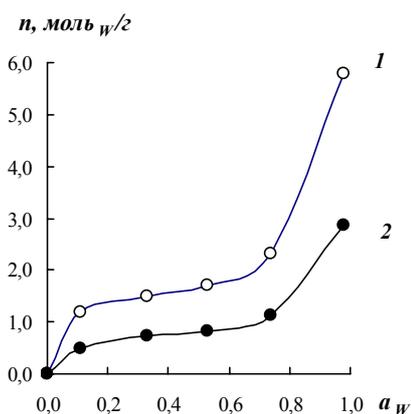


Рис.6. Изотерма поглощения молекул воды клиноптилолитовым туфом ($T=293$ К): 1 - природный минерал; 2 - образец туфа после сорбции аскорбиновой кислоты

Таким образом, установлен различный характер сорбции аскорбиновой кислоты на клиноптилолитовом туфе: на начальных стадиях процесса превалирует ионообменный механизм сорбции с образованием аквакомплекса с кремний-алюмоокислородным полианионом клиноптилолитового туфа, затем наблюдается ассоциативный характер сорбции витамина С.

Список литературы

- 1.Филлипович Ю.Б. Основы биохимии. – М.: Агар, 1999. – 512 с.
- 2.Соколов А.В. Терапевтический лекарственный мониторинг // Качественная клиническая практика. – 2002. – Вып.1. – С.52.
3. Власова Н.Н., Маркитан О.В., Стукалина Н.Г. // Коллоидный журнал. – 2006. – Т.68, № 3. – С. 421-423.
- 4.Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит (обзор) – М., 1974. – Сер.4. – 39 с.
- 5.Природные цеолиты / под ред. Г.В. Цицишвили. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
6. Девис М.О., Джон Патридж Д. Витамин С: химия и биохимия / пер. с англ. М.Б. Костиной. – М.: Мир, 1999. – 176 с.
- 7.Коротченкова Н.В., Самаренко В.Я. Витамины алифатического ряда. – Л.: ЛХФИ, 1991. – 157 с.
- 8.Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. – Л.: Химия, 1975. – 232 с.
- 9.Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. – Новосибирск, 1976. – С.20-54.
10. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
11. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс - спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 240 с.
12. Яминский И.В. Молекулярно-биологические, микробиологические и медицинские приложения сканирующей зондовой микроскопии // Материалы Всеросс. сов. «Зондовая микроскопия-98». – Н.Новгород, 1998. – С. 65.
13. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. – Л.: Наука, 1986. – 225 с.
14. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
- 15.Богданова В.И., Белицкий И.А., Предеина Л.М. и др. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов // Инструкция № 25 Комитета РФ по геологии и использованию недр. – НСОММИ. – Новосибирск, 1993. – 16 с.
16. Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Давыдова Е.Г. // Журнал физ. химии. – 2004. – Т.78, № 7. – С.1322.

Крысанова Татьяна Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732)208-932

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

Krysanova Tatyana A. – the senior lecturer of Department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh, e-mail: kris_SL_TN@mail.ru

Kotova Diana L. – professor of Department of analytical chemistry, the Voronezh State University, Voronezh

Воробьева Елена Алексеевна - аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет, г. Воронеж

До Тхи Лонг - аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

Vorob'eva Elena A. – The postgraduate student of chemical faculty, the Voronezh State University, Voronezh

Do Thi Long – the postgraduate student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh