



УДК 549.67:665.112.1

Кинетика сорбции витамина Е на клиноптилолитовом туфе

Васильева С.Ю., Бородина Е.В., Котова Д.Л., Крысанова Т.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 9.03.2010 г.

Аннотация

Исследована кинетика сорбции витамина Е на активированном 5 М раствором HCl клиноптилолитовом туфе при температуре 295 К. Показано, что сорбция витамина Е протекает в две стадии. На начальном этапе процесс лимитируется внутридиффузионным механизмом, рассчитанная на данной стадии величина эффективного коэффициента диффузии витамина Е составляет $32 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Ключевые слова: сорбция, кинетика, клиноптилолитовый туф, витамин Е

The kinetics sorption of the vitamin E on the initial and dealuminated samples of the clinoptilolite tuff at the temperature 295 K is studied. The sorption capacity of the natural sorbent for the α -tocopherol was determined. The pore-diffusion mechanism for the sorption of vitamin E on the clinoptilolite tuff was ascertained. Method IR-spectroscopy proves the presence of α -tocopherol in the sorbent.

Key words: sorption, kinetics, clinoptilolite tuff, vitamin E

Введение

Цеолитсодержащие туфы – наиболее важные представители природных ионообменников. Общим для всех минералов из группы цеолитов является наличие трехмерного алюмокремнекислородного каркаса, образующего системы полостей и каналов, в которых расположены щелочные, щелочноземельные катионы и молекулы воды [1]. В настоящее время цеолитовые туфы находят широкое применение в качестве эффективных сорбентов и молекулярных сит, применяемых в химической и фармацевтической промышленности [2,3]. Одним из цеолитсодержащих туфов является клиноптилолитовый туф, который может быть применен в качестве носителя лекарственного вещества при энтеральном приеме в виде порошков или таблеток. Он предотвращает преждевременное выведение лекарственного препарата и увеличивает его длительность действия. Одним из лекарственных препаратов, представляющих интерес, благодаря его действию на организм, является витамин Е (α -токоферол), который улучшает циркуляцию крови, укрепляет стенки капилляров. В качестве антиоксиданта он защищает клетки от повреждения, замедляя окисление липидов (жиров) и формирование свободных радикалов.

Целью исследования явилось изучение кинетики сорбции витамина Е на клиноптилолитовом туфе.

Эксперимент

В работе использовали витамин Е фирмы “Sigma” (Германия). Структурная формула α -токоферола представлена на рисунке 1.

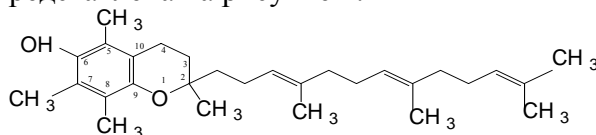


Рис. 1. Химическая формула α -токоферола

Сорбцию витамина Е исследовали на цеолитсодержащем туфе Люльинского месторождения Приполярного Урала Югры, представляющем собой многофазовую смесь, основным пороодообразующим минералом которой является клиноптилолит $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7\text{O}_{79}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (68%).

Для увеличения сорбционной способности клиноптилолитового туфа проводили его кислотную обработку. На часовом стекле взвешивали образец клиноптилолитового туфа массой 1,0 ($\pm 0,0002$) г. Навеску туфа помещали в коническую колбу объемом 250 мл и прибавляли 200,0 см³ раствора HCl с концентрацией 5,0 М. Образец находился в контакте с кислотой в течение 24 часов при постоянном перемешивании. Фильтрат отделяли от сорбента фильтрованием, используя фильтр «синяя лента».

Кинетику сорбции витамина Е на клиноптилолитовом туфе (фракцией 0,02-0,06 мм), исследовали статическим методом ограниченного объема [4] при температуре 295 ± 2 К. Навеску клиноптилолитового туфа, массой $0,050 \pm 0,0002$ г, приводили в контакт со спиртовым раствором витамина Е концентрацией 0,60 мг/мл (1 ммоль/дм³) и объемом 200,0 мл, фиксируя время начала сорбции. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента и анализировали его на содержание витамина Е спектрофотометрическим методом на приборе BioSpec-mini Shimadzu при $\lambda = 294$ нм [6]. Количество сорбированного препарата, пересчитанное на 1,0 г сорбента [1], выдержанного до постоянной массы при температуре 373 ± 2 К, определяли по разности концентраций исходного раствора и после контакта его с клиноптилолитовым туфом.

Для получения прямой информации о взаимодействии витамина Е с клиноптилолитовым туфом применяли метод инфракрасной спектроскопии. Исследуемый образец небольшими порциями помещали в агатовую ступку и измельчали до получения однородного тонкодисперсного порошка. Взвешивали 1,0 мг образца и 150,0 мг подготовленного KBr, для чего бромистый калий растирали в агатовой ступке вместе с клиноптилолитовым туфом в течение 10 мин, затем взвешивали 100,0 мг смеси и переносили в пресс-форму. Навеску прессовали в течение 30 мин, затем проводили снятие спектрограмм в интервале частот 4000-400 см⁻¹. В работе использовали прибор SPECORD 75 IR. Для расшифровки полученных ИК-спектров использовали литературу [8,9].

Обсуждение результатов

Установлено, что на исходном клиноптилолитовом туфе витамин Е из спиртового раствора не сорбируется. Известно [7], что кислотная активация сорбентов увеличивает сорбционную способность природных минералов, что является результатом изменения химической природы сорбционных центров и пористой структуры сорбента. Клиноптилолитовый туф обрабатывали 5,0 М раствором HCl, и кинетику сорбции изучали на активированном природном сорбенте. На рис. 2 представлены экспериментальные данные в виде зависимости степени завершенности процесса (α) от времени (τ) проведения эксперимента: $\alpha = Q_\tau / Q_\infty$, где Q_τ - количество сорбированного витамина Е в момент времени τ ; Q_∞ - количество витамина Е, сорбированного в момент времени достижения равновесия в исследуемой системе.

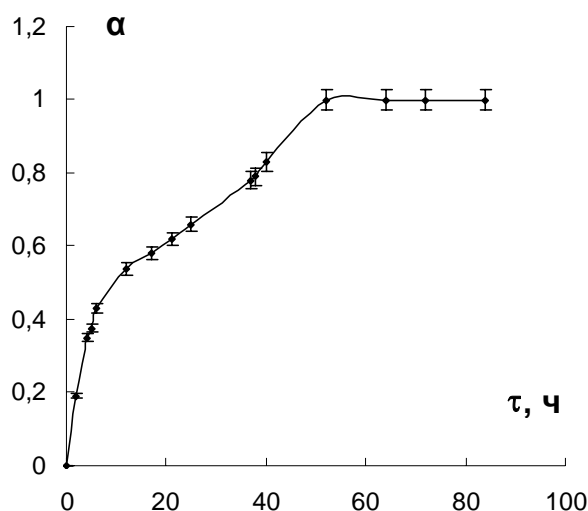


Рис. 2. Зависимость степени завершенности процесса от длительности процесса

Кинетическая кривая характеризуется максимальной относительной скоростью процесса в начальный момент времени. Насыщение природного минерала витамином Е происходит за 52 часа. Максимальная сорбционная емкость в состоянии равновесия составляет 9,3 мг/г (0,16 ммоль/г) сорбента.

Для подтверждения присутствия витамина Е в сорбенте были сняты ИК-спектры образцов модифицированного клиноптилолитового туфа до и после сорбции препарата. Анализ спектрограмм исходного природного сорбента и содержащего α -токоферол указывает на появление дополнительных полос поглощения в области 3300-3850 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями спиртовых OH-групп и фенольного гидроксила хроманового кольца α -токоферола. Валентные и асимметричные деформационные колебания связей C-CH₃ и C-CH₂ характеризуются полосами поглощения при 2928, 2857 см^{-1} и при 1410 см^{-1} соответственно. Деформационные колебания ароматических СН-групп проявляются при длинах волн 799 см^{-1} , а валентные колебания связей C=C ароматического ядра - при 1550 см^{-1} [8-10].

Основными типами взаимодействия, обеспечивающими адсорбцию витамина Е на клиноптилолитовом туфе, являются Ван-дер-Ваальсовы и водородные связи. Силы Ван-дер-Ваальса обусловлены дисперсионными, ориентационными и индукционными взаимодействиями молекул витамина Е с сорбентом и между собой.

Водородные связи образуются благодаря взаимодействию между водородом фенольного гидроксила и кислородом каркаса матрицы сорбента.

Для исходного сорбента размеры пор и каналов составляют 0,35-0,43 и 1,50-200 нм соответственно. Кислотная обработка приводит к увеличению размеров пор и каналов в результате деалюминирования. На начальном этапе сорбции происходит взаимодействие сорбента и сорбата, вследствие чего на данном участке кинетической кривой скорость процесса максимальна. По мере увеличения степени заполнения поверхности и объема пор сорбента молекулами α -токоферола скорость сорбции уменьшается.

На ИК-спектрах наблюдается появление полос поглощения в области длин волн 3600-3700 см^{-1} , обусловленные колебанием водородных связей, образующихся вследствие взаимодействия между водородом ОН-группы молекулы витамина Е и кислородом матрицы сорбента. Появление вышеуказанной полосы поглощения характеризуется колебаниями ОН-групп молекул α -токоферола, связанных водородными связями. Этот факт позволяют предположить, что на данном этапе происходит сорбат-сорбатное взаимодействие молекул витамина Е, обусловленное образованием водородных связей.

Вид кинетической кривой в координатах $-\lg \alpha - \tau$ позволил предположить двухстадийный характер сорбции токоферола на клиноптилолитовом туфе (рис.3).

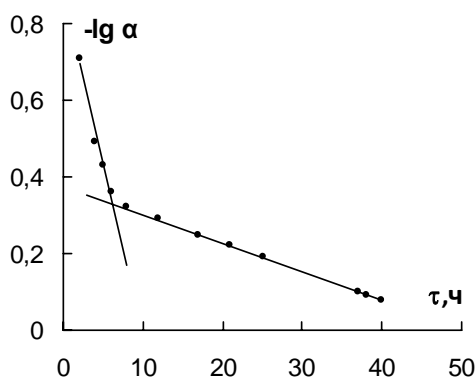


Рис. 3. Кинетическая кривая зависимости $-\lg \alpha - \tau$

Для определения лимитирующей стадии процесса сорбции использовали метод прерывания и графический способ представления экспериментальных данных в координатах $-\ln(1-\alpha) - \tau$, $\alpha - \tau^{1/2}$ (рис.4).

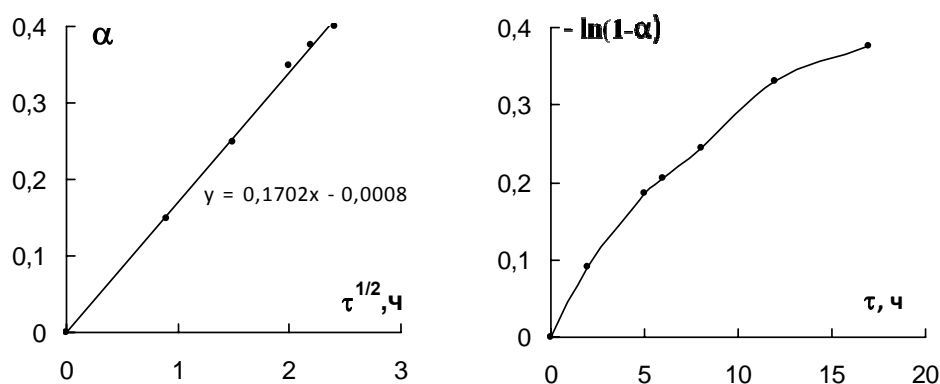


Рис.4. Кинетические кривые сорбции витамина Е на клиноптилолитовом туфе, представленные для начального участка в координатах:

1) $\alpha - \tau^{1/2}$, 2) $-\ln(1-\alpha) - \tau$

Согласно экспериментальным данным линейная зависимость, выраженная в координатах $\alpha \cdot \tau^{1/2}$ для начального (до $\alpha=0,4$) участка кинетической кривой, свидетельствует в пользу внутридиффузионного механизма сорбции витамина Е. Согласно данным метода прерывания, относительная скорость сорбции после возобновления контакта природного сорбента с раствором сорбата становится большей, чем перед прерыванием процесса, что подтверждает правомерность сделанного выше предположения.

Рассчитан эффективный коэффициент диффузии витамина Е по формуле, соответствующей внутридиффузионному механизму сорбции [1].

$$D' = \pi \cdot r^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha / 36$$

где D' - эффективный (или кажущийся) коэффициент диффузии, который определяется взаимной диффузией двух ионов, участвующих в обмене; r - радиус частицы, см. Коэффициент диффузии на начальном этапе сорбции составляет $32 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, изучена кинетика сорбции витамина Е на модифицированном 5,0 М раствором HCl клиноптилолитовом туфе. Установлено, что равновесие в системе клиноптилолитовый туф – раствор витамина Е ($c=0,6 \text{ мг/мл}$) достигается в течение 52 часов. Показано, что сорбция витамина Е протекает в две стадии. На начальном этапе процесс лимитируется внутридиффузионным механизмом, рассчитанная на данной стадии величина эффективного коэффициента диффузии витамина Е составляет $32 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Список литературы

1. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты - новый тип минерального сырья. - М.: Недра, 1987. - 176 с.
2. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D/Souza V.T. // Chem. Rew. 1998. V. 98. №5. P. 1977.
3. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов: сб. науч. тр. / Новосибирск, ун-т геологи и геофизики; отв. ред. З.В. Белоусова. - Новосибирск: Изд-во ун-та геологии и геофизики, 1990. – 70 с.
4. Черенкова Ю.А., Котова Д.Л. Сорбционные и физико-химические свойства цеолита месторождения Приполярного Урала Югры // Сорбционные и хроматограф. Процессы. 2006. – Т.8., Вып.2. – С.314-319.
5. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. - Л.: Наука, 1986.-225с.
6. Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А. Спектрофотометрический анализ в физической химии. - Л.: Химия, 1986. – 186 с.
7. Акимова М.К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин // Автореф. дис. канд. хим. наук. - 1973. – 22 с.
8. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. – М.: Мир, 1987. – 188 с.
9. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М. : Высш. школа, 1971. – 264 с.
10. Lin Vien, Colthup N.B., Fateley W.G., Grasseli J.G. // San Diego: Academic Press, Inc., 1991. - 255 с.

Васильева Светлана Юрьевна – студентка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Бородина Елена Валентиновна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Котова Диана Липатьевна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Крысанова Татьяна Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

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

Borodina Elena V. – the post-graduate student, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Kotova Diana L. – Professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Krysanova Tatyana A. – the lecturer, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh