

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Васильева Светлана Юрьевна

**РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ α -ТОКОФЕРОЛА НА
МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Котова Д. Л.

Воронеж – 2014

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Строение, структура и физико-химические свойства клиноптилолита..	11
1.2 Химическая модификация неорганических сорбентов	17
1.3 Сорбция биологически активных веществ	27
Глава 2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Объекты исследования.....	43
2.2 Методики и методы исследования.....	47
2.2.1 Спектрофотометрическое определение концентрации альфа – токоферола в растворе	47
2.2.2 Методика активирования клиноптилолита соляной кислотой.....	51
2.2.3 Химическая модификация метилсиланами	51
2.2.4 Методика получения ИК спектров	52
2.2.5 Определение гидрофобности сорбента по конкурентной адсорбции воды и толуола, согласно процедуре Вейткампа.....	53
2.2.6 Методика рентгенодифракционных исследований	55
2.2.7 Исследование клиноптилолита методом динамической термогравиметрии	55
2.2.8 Метод низкотемпературной адсорбции / десорбции азота	56
2.2.9 Метод исследования сорбционных характеристик клиноптилолита по отношению к α – токоферолу.....	57
2.2.10 Выделение α – токоферола из растительных масел.....	58
2.2.11 Статистическая обработка экспериментальных результатов анализа.....	59
Глава 3 ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА ..	61
3.1 Изменение физико-химических и структурных характеристик клиноптилолита при активировании 4,0 М соляной кислотой	61

3.2 Структурные и физико-химические свойства клиноптилолита модифицированного метилхлорсиланами	71
Глава 4 СОРБЦИЯ α -ТОКОФЕРОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ	82
4.1 Сорбция α – токоферола из этанольного раствора на кислотно- активированном клиноптилолите.....	82
4.2 Влияние природы растворителя и температуры на селективность кисотно-активированного клиноптилолита к α – токоферолу	92
4.3 Изменение текстурных и физико-химических свойств кислотно- активированного клиноптилолита при закреплении α – токоферола.....	100
4.4 Сорбция α – токоферола на клиноптилолите модифицированном метилхлорсиланами	105
Глава 5 ВЫДЕЛЕНИЕ α - ТОКОФЕРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ	116
ВЫВОДЫ.....	119
Список литературы.....	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Физико-химические закономерности сорбции биологически активных веществ (БАВ) на неорганических сорбентах служат основой при разработке технологии выделения и концентрирования этих веществ, и их хроматографического разделения. Для развивающейся биотехнологии актуальным является целенаправленное получение модифицированных неорганических сорбентов для селективной сорбции белков [Хохлова Т.Д., Miyahara M.], аминокислот [Vinu A., Hossain K.Z.] и витаминов [Карпов С.И., Ставинская О.Н., Hartmann M.]. Имеющийся экспериментальный и теоретический материал по сорбции БАВ относится преимущественно к синтетическим неорганическим сорбентам. Среди природных нанопористых алюмосиликатов (цеолитов) особое место занимает клиноптилолит. Интерес к использованию клиноптилолита в качестве сорбента определяется его высокими сорбционными свойствами, микромезопористой структурой и доступностью пор для проникновения больших органических молекул к функциональным группам сорбента. Возможность модификации клиноптилолита без нарушения кристаллической структуры, позволяющая изменять гидрофильно-гидрофобные свойства, химическую природу реакционных центров и текстурные характеристики сорбента, расширяет область его применения для избирательного поглощения БАВ.

Среди физиологически активных природных веществ особое место занимают жирорастворимые витамины, к которым относится α – токоферол (витамин Е), обладающий высокой антиоксидантной активностью. Перспективной на сегодняшний день задачей является получение химически модифицированного клиноптилолита и установление влияния природы растворителя и температуры на селективность сорбции жирорастворимых витаминов. Необходимо принимать во внимание, что природа функциональной группы модифицированного сорбента должна обеспечивать

обратимую сорбцию витаминов. Контролируемое изменение структурных и физико-химических характеристик клиноптилолита возможно при его химической модификации кислотой и органосиланами. Обоснование преимуществ каждого из них и выбор оптимальных условий для селективной сорбции α – токоферола, при сохранении его нативной структуры и биологической активности, является важной задачей, решение которой позволит использовать модифицированный клиноптилолит, применяемый как энтеросорбент, для выделения и концентрирования α -токоферола из растительных продуктов и в качестве его носителя.

Работа выполнена в Воронежском государственном университете согласно тематическому плану НИР Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН по темам: «Применение хроматографических процессов для очистки и получения биологически активных соединений» (2.15.11.4.X.70.); «Разработка теоретических представлений о равновесии, кинетике и динамике процессов в сорбционных системах» (2.15.6.1.X.64); «Разработка способов анализа, разделения и концентрирования физиологически активных веществ (ФАВ) новыми полимерными и композитными наноматериалами» (951) и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов (DAAD) по программе «Михаил Ломоносов 2012/2013» (рег. номер: А/11/76881).

Цель работы: установление физико-химических закономерностей сорбции α -токоферола на клиноптилолите модифицированном кислотой и органохлорсиланами и выявление факторов, определяющих селективность сорбции.

Задачи работы:

1. Получение модифицированного кислотой и органосиланами (триметилхлорсиланом и диметилдихлорсиланом) клиноптилолита, определение структурных и физико-химических характеристик.

2. Исследование равновесия сорбции α – токоферола на кислотнo-активированном и силилированном клиноптилолите.

3. Установление влияния структурных характеристик и природы сорбционных центров модифицированного сорбента, полярности растворителя и температуры на селективность сорбции α –токоферола.

4. На основании полученных экспериментальных результатов разработка способа извлечения α –токоферола из растительных масел.

Научная новизна:

Определены условия и проведена модификация кислотнo-активированного клиноптилолита триметилхлорсиланом (ТМХС) и диметилдихлорсиланом (ДМДХС). Имобилизация метилсиланов протекает на изолированных силанольных группах кислотнo-активированного сорбента с образованием связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ и отражается в изменении природы реакционных центров, уменьшении удельной поверхности, объема микро- и мезопор, увеличении гидрофобности сорбента.

Установлено, что равновесная сорбция α –токоферола на модифицированном клиноптилолите включает стадии монослойного закрепления α – токоферола на активных центрах и образования ассоциатов в мезопорах сорбента. Показано, что сорбция из разбавленных растворов с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра. Сорбционными центрами кислотнo-активированного клиноптилолита являются изолированные силанольные группы, участвующие в образовании водородных связей с фенольным гидроксильным и кислородом хроманового кольца α -токоферола. Формирование ассоциатов витамина Е обусловлено взаимодействиями между изопреноидными радикалами α –токоферола.

Монослойное закрепление α –токоферола на модифицированном метилсиланами клиноптилолите определяется дисперсионными взаимодействиями между алкильными группами модификатора и изопреноидным радикалом α –токоферола. Меньшая селективность

силилированного клиноптилолита к витамину обусловлена стерическими ограничениями.

Обнаружены значительные и противоположные по направлению изменения в зависимости селективности кислотного-активированного и силилированного клиноптилолита к α – токоферолу от природы растворителя. Определено увеличение сродства кислотного-активированного клиноптилолита к α –токоферолу при возрастании полярности растворителя (этанол > этилацетат > гексан) и изменении температуры от 333 до 283 К. Эффективность сорбции α – токоферола на силилированном клиноптилолите при переходе к более полярному растворителю уменьшается. Дана оценка термодинамическим характеристикам монослойного закрепления витамина на кислотном-активированном сорбенте. Показано, что процесс формирования мономолекулярного слоя α – токоферола в матрице сорбента экзотермичен ($\Delta H = -20,7$ кДж/моль).

Практическая значимость работы: Представленные в работе теоретические и экспериментальные результаты могут быть использованы в технологии выделения и концентрирования БАВ из продуктов растительного происхождения с применением природных неорганических сорбентов. Разработан и предложен способ извлечения α –токоферола из растительных масел, основанный на высокой селективности кислотного-активированного клиноптилолита к α – токоферолу из этанольного раствора. Новизна способа подтверждена патентом РФ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Поверхностная модификация кислотного-активированного клиноптилолита метилхлорсиланами, протекающая в результате замещения протона изолированной силанольной группы на метилсиланы, проявляется в изменении природы сорбционных центров, снижении удельной поверхности, пористости и увеличении гидрофобности сорбента.

2. Равновесная сорбция α –токоферола на модифицированном клиноптилолите включает стадии монослойного закрепления сорбата на

активных центрах и образования ассоциатов в мезопорах сорбента. Сорбционными центрами в кислотно-активированном клиноптилолите являются изолированные силанольные группы, участвующие в образовании водородной связи с фенольным гидроксильным и кислородом хроманового кольца α -токоферола.

3. Модификация поверхности кислотно-активированного клиноптилолита органохлорсиланами приводит к изменению механизма взаимодействия, определяющего образование монослоя, и уменьшению селективности сорбента к α -токоферолу, обусловленного стерическим фактором. Мономолекулярную сорбцию витамина Е на силилированном клиноптилолите определяют дисперсионные взаимодействия между алкильными группами модификатора и изопреноидным радикалом α -токоферола.

4. Предложенный способ сорбционного извлечения α -токоферола из растительных масел основан на высокой селективности кислотно-активированного клиноптилолита к α -токоферолу из этанольного раствора при температуре 295 К.

Личный вклад автора. Автором получены, обработаны и проанализированы экспериментальные данные, совместно с научным руководителем сформулированы выводы и выносимые на защиту положения.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 7 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент на изобретение РФ и 9 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Публикации и апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на Deutsche Zeolith-Tagung (Munchen, 2010; Nurnburg, 2011), 16th, 17th International Zeolite Conference (Sorrento, 2010; Moscow, 2013), International conference "Application of nature zeolites in medicine and cosmetology-ZEOMEDCOS" (Baku, Azerbaijan, 2010), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным

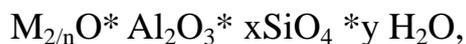
участием “Менделеев” (Санкт - Петербург, 2013), V Всероссийской конференции с международным участием “Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья” (Барнаул, 2012), XIX Международной научной конференции “Физико-химические основы ионообменных процессов – ИОНИТЫ - 2014” (Воронеж, 2014), XV International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering – 2014” (Москва, 2014).

Структура диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 164 библиографических наименований, изложена на 138 страницах, содержит 46 рисунков, 22 таблицы.

Глава 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Строение, структура и физико-химические свойства клиноптилолита

Цеолиты являются кристаллическими водными алюмосиликатами, содержащими в качестве катионов элементы I и II групп периодической системы, в частности, натрий, калий, магний, кальций, стронций и барий. Они относятся к группе каркасных алюмосиликатов, структура которых образуется при сочленении тетраэдров AlO_4 и SiO_4 через их общие вершины. Состав цеолитов можно изобразить следующей эмпирической формулой:



где величина x обычно равна или больше 2, так как тетраэдры AlO_4 соединяются только с тетраэдрами SiO_4 ; n – валентность катиона [1].

Первый анализ кристаллической структуры природного цеолита анальцима выполнен Тейлором в 1930 г. В том же году Полинг предложил модели структуры натролита и родственных ему содалита, скаполита и канкринита. В 1956 г были опубликованы работы, в которых дано описание каркаса кубического цеолита – природного минерала фожазита, приведен подробный анализ структуры синтетического цеолита А [1].

Пористые кристаллы цеолитов представляют большой интерес не только по молекулярно-ситовому эффекту, но и по природе поверхности их каналов. Особенности адсорбции на них определяет ажурность кристаллической структуры, которая создает большой адсорбционный объем, а геометрия каркаса обеспечивает молекулярно-ситовые свойства. Взаимодействие адсорбируемых молекул с матрицей адсорбента определяется наличием льюисовских и брэнстедовских кислотных центров. В зависимости от природы сорбируемых молекул сорбция может осуществляться как по механизму ионного обмена, так и в результате необменного поглощения за счет различных типов взаимодействия [1].

Среди высококремнеземных природных цеолитов особое место занимает клиноптилолит – наиболее широко распространенный в осадочных породах минерал, относящийся к группе гейландита. Его общая химическая формула [2]: $(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Химическая и термическая устойчивость, способность к ионному обмену и молекулярно - ситовые свойства обеспечивают широкие возможности практического использования клиноптилолита [1–9]. Стенки каналов клиноптилолита построены из кремне- и алюмоокислородных тетраэдров. Наличие отрицательного заряда на ионогенных центрах AlO_4 матрицы и компенсация его положительным зарядом противоионов, локализованных возле заряженных центров, определяют ионообменную способность сорбента. Такое строение аналогично поверхности, несущей гидроксильные группы с протонизированным водородом (поверхность кремнезема). Клиноптилолит характеризуется трехмерной структурой алюмосиликата с развитой системой микропор и каналов, которые заняты молекулами воды и обменными катионами (Na, K, Ca, Mg, Fe, Sr, Ba и другие). Количественный состав обменных катионов для клиноптилолитов различных месторождений существенно различается, однако содержание одновалентных обменных катионов, чаще всего, выше, чем двухвалентных.

Каркасное атомное отношение Si/Al клиноптилолита является важным параметром, который оказывает влияние на его свойства, такие как максимальная ионообменная емкость, термическая и гидротермальная стабильность, электроотрицательность каркаса сорбента, гидрофобность, каталитическая активность и селективность. С уменьшением содержания Al снижается ионообменная способность клиноптилолита, то есть изменяется электроотрицательность матрицы сорбента [2, 10–13]. Для некоторых процессов, например, для ионообменного, низкий параметр Si/Al цеолитовых туфов является предпочтительным. Алюмосиликаты с низким содержанием алюминия (высоким параметром Si/Al) являются более перспективными для применения в катализе, при разделении и концентрировании биологически

активных веществ, обладающих различными гидрофильно - гидрофобными свойствами [2–6, 10–16].

В последнее десятилетие результаты исследования пористости структуры клиноптилолита методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, оптической поляризованной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и термогравиметрии (ТГА) [2, 7, 10–13, 17–21] свидетельствуют о полимодальном распределении пор по размерам с высоким значением общего объема мезопор.

Особенностью строения структуры клиноптилолита является наличие двух видов пористости. На основании экспериментальных данных в [2, 7, 19–21] сделано предположение о наличии как первичной, так и вторичной пористости сорбента. Первичная пористость (микропористость) представляется результатом конкретного кристаллического строения минерала. К вторичной пористости относят мезо- и макропоры, которые определяются размером зерен цеолита, а также степенью их расщепления. Мезопоры являются транспортными каналами при адсорбции относительно больших молекул.

Методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота исследована структура клиноптилолита месторождения Сокирници (Украина). Изотерма относится к IV типу и представлена петлей гистерезиса H3 типа, которая начинается при относительном давлении равном 0,4 [20]. Кривая изотермы возрастает при низком относительном давлении (менее 0,1), затем до $p/p_0 < 0,9$ наблюдается незначительное увеличение адсорбции. Рост величины адсорбции азота при малом значении относительного давления объясняется наличием свободных микропор в структуре клиноптилолита. Рассчитанный объем микропор составляет $0,003 \text{ см}^3/\text{г}$. На основании экспериментальных данных авторы делают вывод о полимодальном распределении пор в мезопористых участках структуры

сорбента. Полученные результаты близки для клиноптилолитов различных месторождений [17, 19, 21, 22].

При изучении пористой структуры алюмосиликата адсорбционным методом важную роль играет выбор адсорбата. Авторами работ [23] исследованы адсорбционные свойства клиноптилолита по отношению к воде, метану и азоту, которые составили соответственно 0,13; 0,10; 0,038 см³/г. Отличие в полученных данных объясняется различием в размере молекул адсорбата. Результаты метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определяют только часть пористого объема клиноптилолита, исключая объем, занятый обменными катионами и молекулами воды. Молекулы азота с молекулярным диаметром 0,37 нм являются слишком большими для микропор сорбента, в которых расположены обменные катионы и молекулы воды, т.е. они непроницаемы для молекул азота. Низкая адсорбция азота может быть также связана с сильным взаимодействием полярных молекул воды с микропористой структурой клиноптилолита, что препятствует проникновению в микропоры молекул азота [23].

Методом ИК спектроскопии получены сведения о структуре и составе клиноптилолита. Полосы поглощения в спектрах алюмосиликата относят к двум типам колебаний [1, 7, 10, 11, 13, 19]:

1) Колебания внутри тетраэдров TO_4 (первичных структурных единиц цеолитов), не отражающие особенностей структуры алюмосиликата. Этому типу колебаний соответствуют наиболее выраженные полосы поглощения в области 950–1250 и 420–500 см⁻¹, которые характерны для спектров всех цеолитов. Максимальной интенсивностью характеризуются полосы поглощения при 1140 и 1030 см⁻¹, отвечающие асимметрическим валентным колебаниям Si–O–Al (Si). Симметрические колебания данных связей проявляются при 780 и 670 см⁻¹.

2) Колебания по внешним связям тетраэдров, определяемые структурой алюмосиликата. Этим колебаниям, чувствительным к типу связей между тетраэдрами, топологии и виду окружения вторичных структурных единиц в

алюмосиликаты отвечают полосы поглощения при 500–650 и 300–420 см^{-1} . Максимумы при 1710, 960, 775, 590 см^{-1} определяют степень кристалличности клиноптилолита (внутри - тетраэдрические колебания) [1].

Наличие воды в структуре клиноптилолита отмечается на спектре одной или несколькими полосами поглощения вблизи 1600 см^{-1} , обусловленными деформационными колебаниями молекул воды, и рядом полос в области валентных колебаний H_2O (3400–3800 см^{-1}). Для образцов с изолированными молекулами H_2O в области валентных колебаний воды регистрируется ряд хорошо выраженных, четких полос поглощения. Максимум, наблюдаемый при 3420 см^{-1} , обусловлен наличием в структуре клиноптилолита слабо связанных (адсорбированных) молекул воды. Широкие неперекрывающиеся полосы в области валентных колебаний H_2O характеризуют присутствие большого количества молекул воды с разнообразными силами взаимодействия и различной взаимной ориентацией [11, 24].

Для колебаний OH – групп в $\text{Si} - \text{OH} (\text{Al})$ характерна полоса поглощения при 3620 см^{-1} . Колебания OH – групп, взаимодействующих с каркасным атомом Al , проявляются при 3680 и 3780 см^{-1} . Отмечается, что при нагревании алюмосиликата уменьшается интенсивность максимума при 3640 см^{-1} , отвечающего $\text{O}-\text{H}$ связи, в то время как интенсивность пика при 3420 см^{-1} изменяется незначительно. Повышение температуры более 706 К приводит к исчезновению максимума при 3640 см^{-1} . Интенсивность полосы при 1650 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний воды, с ростом температуры постепенно снижается и исчезает при нагревания сорбента выше 633 К [7, 11, 25].

Термоустойчивость цеолитов – важная характеристика, позволяющая судить о возможностях их использования в различных технологических процессах, поскольку особенности строения алюмокремнекислородного каркаса определяют их уникальные свойства. Стойкость кристаллической решетки под действием температур в значительной степени увеличивает

эффективность их действия в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей.

Термическое поведение клиноптилолита зависит от его химического состава и взаимодействия молекул воды с Si, Al каркаса. Тип обменных катионов, их конкретное положение в структуре, координация с молекулами H_2O и взаимодействие с каркасным кислородом определяют термическое поведение клиноптилолита [7, 26–30].

Исследование клиноптилолитов месторождений Мексики, Украины и Турции методами термического анализа позволило установить, что процесс дегидратации сорбентов проходит в три стадии [7, 20, 22, 31]. Большое изменение массы, наблюдаемое при $T < 373$ К, авторы связывают с удалением физически адсорбированной (слабосвязанной) воды [7]. Дегидратацию алюмосиликата в области температур 413 – 573 К, протекающую с меньшей скоростью, объясняют выделением молекул воды, взаимодействующих с обменными катионами и каркасными Al и Si. Уменьшение массы сорбентов при нагревании выше 573 К соответствует удалению последних прочно связанных молекул воды. Потеря массы образцов при температуре, превышающей 773 К, связана с протеканием реакции дегидроксилирования.

Авторы работы [32] также отмечают высокую термическую стойкость клиноптилолита. На термограмме, полученной для клиноптилолита месторождения Дзегви, дегидратации сорбента соответствует широкий эндотермический эффект с максимумом при 454 К. Показано, что полное удаление воды (15,6 %) из структуры сорбента происходит без заметных изменений его кристаллической структуры. Отмечается, что алюмосиликат, нагретый до 774 К, поглощает 95 % воды. Увеличение температуры более 874 К и 1024 К приводит к уменьшению гидратационной способности сорбента соответственно до 10 и 2 %. После нагревания до 1074 К алюмосиликат не регенерируется.

Для клиноптилолита Куликовского месторождения на термограмме наблюдается небольшой эндотермический эффект в области температур 773 – 823 К. Этот эффект, по мнению авторов, связан с дегидроксилированием, происходящим при температурах выше 650 К в результате отщепления гидроксильных групп. Изменение массы в интервале температур 323 – 973 К происходит плавно и непрерывно. Появление экзотермического эффекта на кривой ДТА при температуре выше 873 К, авторы работы [33] объясняют перестройкой в каркасе алюмосиликата и образованием новых фаз. Наличие этих эффектов дает возможность судить о термической стойкости сорбента, что имеет особое значение для определения режимов его активации и регенерации [33].

Методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии установлено [34], что дегидратация исследуемого в работе клиноптилолита сопровождается на ДТА кривой двумя эндотермическими эффектами в области температур 333 – 563 К и 583 – 673 К. При этом на кривой изменения массы наблюдается две ступени. Установлено, что полное удаление воды (16,2 %) из сорбента происходит без заметных изменений его кристаллической структуры. Отмечается, что при нагревании образца до 1073 К на кривой ДТА экзотермического эффекта не обнаружено, что объясняется протеканием медленного процесса аморфизации цеолитовой породы. Результаты, представленные в работе [35], также свидетельствуют о высокой термической стойкости клиноптилолита.

1.2 Химическая модификация неорганических сорбентов

На сегодняшний день известны различные способы модификации цеолитов, в частности механохимический, термический, химического активирования (щелочное, кислотное активирование, модифицирование поверхности органосиланами или веществами, образующими с ионами алюминия комплексные соединения), гидротермический (обработка цеолитовых туфов паром воды при повышенных температурах). Сущность

модификации состоит в избирательном изменении химического состава и текстурных характеристик минералов.

Авторами работы [36] исследованы химические и адсорбционно-структурные свойства природного и обработанного 2 М раствором NaOH нанопористого минерального сорбента $M_{45}K_{20}$, состоящего из двух основных компонентов: монтмориллонита и клиноптилолита. На основании комплекса данных, полученных различными методами анализа (химического, рентгенофазового, электронно-микроскопического и ИК спектроскопии), отмечается, что щелочная обработка сорбента сопровождается поглощением ионов натрия в результате ионного обмена с ионами Mg^{2+} , разрывом связи Si–O–Al и Si–O–Si с образованием более коротких связей Si–O и частичным растворением алюмосиликата. Установлено увеличение удельной поверхности, пористости и обменной емкости по ионам аммония.

Одним из широко распространенных методов химической модификации является кислотная обработка цеолитов. В работе [1] предложена классификация силикатных минералов, основанная на особенностях их внутренней структуры. Те силикаты, которые разлагаются при обработке сильными кислотами, можно разделить на две группы: 1) силикаты, выделяющие нерастворимую SiO_2 без образования геля и 2) силикаты, способные при кислотной обработке превращаться в гель. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод, что цеолиты с отношением Si/Al равным или меньшим 1,5 способны образовывать гель. Цеолиты с отношением $Si/Al > 1,5$ разлагаются с образованием осадка водного кремнезема.

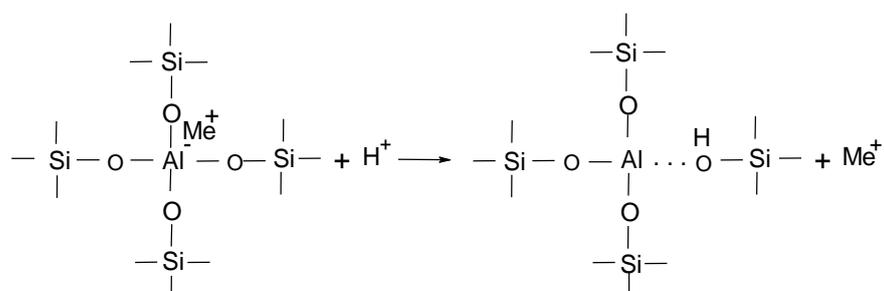
Деалюминирование цеолита в результате кислотного активирования впервые описано Баррером и Макки [37], которые постепенно удаляли Al из клиноптилолита, путем обработки его соляной кислотой. Деалюминирование позволяет в определенных пределах варьировать соотношением кремне - и алюмокислородных тетраэдров в клиноптилолите без нарушения его кристаллической решетки. Активирование кислотой включает три этапа:

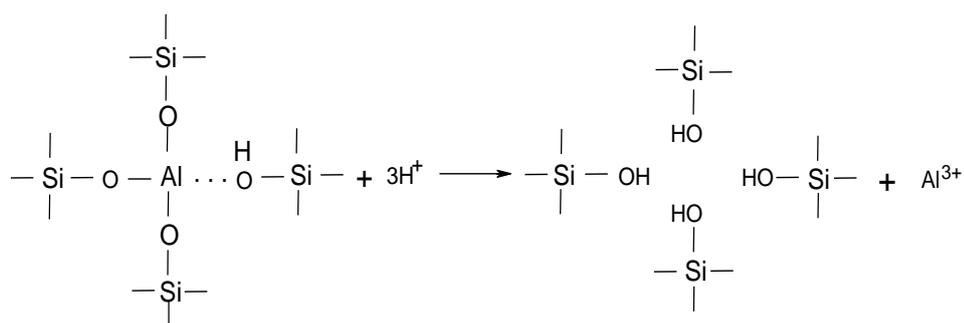
удаление обменных катионов (противоионов), деалюминирование каркаса сорбента и образование аморфной кремнекислородной фазы. Последовательность и интенсивность этапов определяются условиями обработки и конкретными особенностями алюмосиликатов.

В [38] отмечено, что при кислотной модификации алюмосиликата разбавленными растворами минеральных кислот происходит декатионирование, более концентрированные растворы вызывают деалюминирование, приводящее к существенным изменениям таких свойств сорбента, как термостабильность, сорбционная способность и каталитическая активность. В процессе деалюминирования происходит разблокирование каналов каркаса цеолита, что приводит к изменению текстурных характеристик, увеличению соотношения Si/Al и образованию силанольных групп [2, 7, 10, 11, 20–23].

Экспериментальные данные исследования сорбционных характеристик клиноптилолита активированного концентрированной соляной кислотой приведены в публикациях [39, 40]. Показано [39], что обработка алюмосиликата 12 М соляной кислотой увеличивает его сорбционную способность по отношению к уксусной кислоте в 2 раза. Авторы объясняют этот эффект результатом изменения химической природы адсорбционных центров, а также пористой структуры минерала в процессе деалюминирования.

Согласно данным работы [41] процесс кислотного активирования можно схематически изобразить следующим образом:





где Me^{n+} : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ ...

Методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота дана оценка изменению пористости клиноптилолита месторождения Сокирници при обработке его 2,0 М НСl [20]. Установлено увеличение удельной поверхности от 13,9 до 27,8 м²/г, общего объема пор от 0,043 до 0,079 см³/г, объема мезопор от 0,039 до 0,044 см³/г и объема микропор от 0,003 до 0,034 см³/г. Изменения текстурных характеристик в процессе кислотной обработки цеолитовых туфов различных месторождений приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Изменение текстурных характеристик для клиноптилолитов различных месторождений при кислотной модификации [7, 42, 43]

Образцы	V _{микр} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макр} , см ³ /г	V _{сумм} , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г
Исходный [42] ^{H₂O}	0,065	-	-	0,13	299
Акт. 1,6 М НСl ^{H₂O}	0,040	-	-	0,14	279
Исходный [7] ^{N₂}	-	0,022	0,019	0,032	-
Акт. 12,0 М НСl ^{N₂}	0,022	0,04	0,022	0,075	-
Исходный [43] ^{N₂}	-	0,046	0,120	0,168	26
Акт. 30% ННО ₃	-	0,078	0,101	0,179	24
Акт. 30% Н ₂ SO ₄	-	0,046	0,054	0,099	12
Акт. 30% Н ₃ PO ₄	-	0,037	0,027	0,064	7

*индексы Н₂О и N₂ указывают на способ определения пористости сорбента: по адсорбции паров воды и азота, соответственно

Согласно данным работы [42], при обработке клиноптилолита месторождения Бигадиса (Турция) 5 М соляной кислотой при температурах 298, 313 и 373 К, содержание катионов в алюмосиликате уменьшается с увеличением температуры и концентрации активатора, однако полного удаления обменных катионов и алюминия не происходит.

Результаты структурных изменений клиноптилолита в процессе активирования соляной кислотой, полученные методом ИК спектроскопии приведены в работах [7, 10, 11, 13, 19, 42, 44–46]. Деалюминирование сорбента с 20 до 57 % отмечается в смещении полосы поглощения, характеризующей асимметричные валентные внутритетраэдрические колебания Si–O–Al групп, от 1056 до 1080 см^{-1} [42]. Колебаниям связи Si–O, принадлежащей образующимся силанольным группам, связанным между собой водородными связями (“hydroxyl nest” – гидроксильное гнездо), отвечает полоса поглощения при 933 см^{-1} [10, 46]. На наличие водородно-связанных Si–OH групп указывает также появление широкого максимума при 3250 см^{-1} . Малое плечо при 3745 см^{-1} свидетельствует об образовании изолированных силанольных групп (Si–OH). Пик при 3625 см^{-1} обусловлен колебаниями Si–O(H)–Al связей. В процессе деалюминирования наблюдается уменьшение интенсивности пика при 3620 см^{-1} , отвечающего (Si–O(H)–Al) группам, что подтверждает удаление алюминия из каркаса сорбента. Явное увеличение интенсивности пика при 3250 см^{-1} указывает на формирование “гидроксильных гнезд”, связанных с образованием вакансий Al [10].

Согласно данным ИК спектроскопии и метода динамической термогравиметрии [10, 47] в процессе модификации клиноптилолита кислотой увеличивается количество слабосвязанной воды и уменьшается количество молекул воды, участвующих в образовании водородной связи с силанольными группами и гидратации внекаркасных катионов. Экспериментально показано, что для кислотно-активированного сорбента относительная потеря массы в температурном интервале ($295 < T < 423$ К) возрастает с увеличением степени деалюминирования. При этом

уменьшается количество воды, удаляющейся в интервале температур $423 < T < 773$ К. По мнению авторов [10, 19, 47] в деалюминированных образцах основная часть молекул воды слабо связана с цеолитовой структурой.

Особый интерес вызывает введение в состав неорганической матрицы функционально-аналитических группировок, что позволяет создавать новые материалы с рядом характеристик, которыми не обладают ни матрица, ни прививаемое соединение. Возможно получение высокоселективных сорбентов, различающихся как по природе функциональных групп, так и твердофазных носителей, на которых эти группы закреплены [48–59].

Фиксация функциональных группировок на твердой матрице может осуществляться за счет физических [60, 61] или химических взаимодействий [62, 63]. Последнее предпочтительнее, так как в результате получают материалы, обладающие существенно большей устойчивостью к различным воздействиям внешней среды. Закрепляемое на поверхности минерального носителя соединение (молекула модификатора) содержит фрагмент, свойства которого необходимо сообщить сорбенту. Это может быть группировка, предназначенная для связывания и хелатирования иона металла, углеродный радикал, обеспечивающий гидрофобность матрицы, кислотная или основная группа ионообменника и т.д. Помимо функциональной части молекула модификатора имеет якорную группу, т.е. фрагмент ответственный за связывание функциональной части реагента с поверхностью носителя. Данным требованиям удовлетворяют производные силана – силанольные якоря – SiX_3 – где X – Cl, Br, I, OCH_3 , OC_2H_5 и др. Якорная группа должна обладать способностью к образованию прочной связи с матрицей, но при этом оставаться инертной по отношению к прививаемой функциональной группе [64, 65].

Модификация с применением ароматических и алифатических органосиланов (например, триметилхлорсилана [49, 53], хлордиметилфенилсилана или бензохлордиметилсилана [54]) дает

возможность совмещать свойства мезопористых неорганических сорбентов с достоинствами синтетических полимерных ионообменных материалов, позволяющих изменять селективность разделения веществ.

Большую роль в процессе модификации играют растворитель и условия, в которых протекает силилирование. В водной среде, хлоро- и алкокси- группы органосиланов могут приводить к гидролизу и уплотнению, образуя полисиланольные структуры. В результате доля поверхностных силанольных ОН – групп, которые реагируют с органосиланами, является весьма малой, а процесс силилирования трудноуправляемым, и покрытие модифицирующими группами оказывается обычно неоднородным [56].

В безводной среде гидролиз и образование полисиланов между соседними группами происходят главным образом на поверхности [57]. Реакцию модификации алкилсиланами проводят в толуоле [58], пиридине [59], хлорпроизводных углерода, способных отнимать воду при температуре кипения растворителя. Среди полярных растворителей увеличение диэлектрической проницаемости приводит к большей стабилизации реагентов. При этом увеличивается энергия активации и снижается скорость реакции [59].

Значительный интерес в последнее время вызывают синтетические и природные органически модифицированные силикаты. Для разделения оптических изомеров органических соединений, иммобилизации ферментов, а также очистки биопрепаратов применяются модифицированные кремнеземы, содержащие привитые аминокислоты [48, 66–68]. Авторами работы [48] разработана методика синтеза на поверхности кремнезема якорных групп (бензильной группы), являющихся центрами хемосорбции аминокислот. Определено влияние донорно-акцепторных свойств заместителей в ароматическом кольце якорной группы на кинетику хемосорбции ВОС – глицина. Строение привитых органических групп подтверждено методом ИК спектроскопии. На ИК спектре кремнезема с привитыми бензильными группами присутствуют полосы поглощения,

характерные для валентных колебаний бензольного кольца (1580, 1500, 1450 см^{-1}). Также проявляется максимум при 1688 см^{-1} , отвечающий валентным колебаниям карбонильной группы в ароматическом кольце.

В работах [49, 51] исследованы адсорбционные и физико-химические свойства модифицированного метилхлорсиланами синтетического силиката МСМ–41. Показано, что максимальное покрытие поверхности сорбента может быть достигнуто при его предварительной термообработке [49]. По результатам, полученным методом конкурентной адсорбции воды и бензола, сделан вывод, что МСМ – 41 является гидрофильным, в то время как модифицированный сорбент проявляет гидрофобные свойства. Установлено [51], что на степень прививки и его объемные свойства сорбента влияют температура и концентрация модификатора. На основании данных рентгеноструктурного анализа отмечено, что при силилировании не происходит повреждения гексагональной структуры МСМ–41 и увеличивается стабильность неорганической матрицы. Методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота для силилированных образцов установлено уменьшение размера пор и площади поверхности. Наибольшее снижение удельной поверхности достигается при модификации ДМХФС, способного в большей степени экранировать поверхность силикатной основы мезопористого материала.

Для увеличения гидрофобности МСМ – 41 авторы работ [53, 54] проводили “энд – кеппинг” (закрытие реакционноспособных Si – OH – групп алкильными группами) остаточных силанольных групп гексаметилдисилазаном. Также в работе химически модифицировали МСМ – 41 смесью $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ и CH_3SiCl_3 для получения бифункциональных производных. Показано, что модификатор CH_3SiCl_3 имеющий малый размер молекулы, действует как “прореживатель” для увеличения плотности прививки хлоропропильных групп, а также в качестве энд – кеппингового агента для уменьшения количества силанольных групп. Уменьшение количества OH – групп приводит к возрастанию гидрофобности материала.

Синтезированы органо - неорганические композитные материалы путем поверхностной модификации мезопористого материала типа MCM-41 хлоридом N – триметоксисилилпропил – N,N,N – триметиламмония в [55]. Степень прививки составляла 13-51 %. Методом адсорбции / десорбции азота при 77 К с использованием изотерм сорбции определена площадь поверхности, объем и диаметр пор исходного и модифицированных образцов MCM-41. Данными ИК спектроскопии диффузионного отражения (DRIFT) подтверждена модификация исходного образца MCM-41. Показаны структурные изменения материалов при выдерживании образцов при 423 и 523 К. Термогравиметрическим анализом определено, что полученные композиты проявляют термическую стабильность до 453 К, что совпадает с термостабильностью синтетических анионообменных смол. Полученные результаты согласуются с данными ИК спектроскопии.

В публикации [50] предложен способ химического модифицирования кремнеземистых пород органическим соединением. Наиболее эффективными гидрофобизаторами являются кремнийорганические соединения. В данной работе в качестве модификатора использован монофункциональный силилированный агент триметилхлорсилан (ТМХС). Установлено, что иммобилизация функциональных групп осуществлена путем активирования силанольных групп на поверхности носителя. На ИК спектре модифицированного ТМХС сорбента наблюдается появление полос поглощения 2960 и 1450 см^{-1} , которые отвечают валентным и деформационным колебаниям С–Н – связей метильных радикалов. Отмечается отсутствие максимума при 3640 см^{-1} , характерного для слабосвязанных соседних гидроксильных групп, а также близких к ним по частоте колебаний внутриглобульных ОН – групп, менее доступных для адсорбции молекул. Данные элементного анализа показали прирост содержания углерода в модифицированном ТМХС кремнеземе по сравнению

с исходным сорбентом. Отмеченное уменьшение содержания водорода в силилированном образце связано с дегидратацией сорбента.

Из широкого круга сорбентов на основе неорганических матриц особое внимание заслуживают механически прочные, устойчивые к агрессивным средам, термостабильные, с высокой скоростью массообмена химически модифицированные цеолиты. Модификация клиноптилолита полигуанидином позволяет получить сорбент, поверхность которого обладает основными свойствами [69]. В работах [52, 70] описаны методы химической модификации клиноптилолита Чугуевского месторождения Приморского края хитозаном, обладающего высокой физиологической активностью, способностью к пленкообразованию и ионному обмену. Известно [71], что хитозан и его производные используются в аффинной хроматографии для выделения энзимов и ферментов. Показано, что на природу поверхности сорбента оказывает влияние последовательное введение модификатора, а адсорбционные свойства определяет строение образованных цианидных комплексов. Отмечается, что величина коэффициента гидрофобности, определенная методом конкурентной адсорбции воды и бензола, линейно возрастает с увеличением содержания хитозана в сорбенте. Авторы объясняют это изменением концентрации органической фазы (хитозана), что делает поверхность модифицированного цеолита гидрофобнее, по сравнению с исходным сорбентом.

Авторами работы [72] исследованы адсорбционные свойства поверхности клиноптилолита, модифицированного полиметил- и полиэтилорганосилоксанами. Модификация поверхности алюмосиликата полиорганосилоксанами проявляется в уменьшении удельной поверхности, объема мезо- и макропор в результате адсорбции модификатора в нанопорах 2-го и 3-го уровня. Объем нанопор 1-го уровня (микропор) не изменяется, вследствие стерических препятствий. На основании результатов, полученных методами ИК спектроскопии и конкурентной адсорбции воды и толуола,

сделан вывод, что матрица модифицированного сорбента обладает более выраженными гидрофобными свойствами.

В публикации [73] описывается модификация обработанного 2 М HCl клиноптилолита (месторождение Семнана в Иране) триметилхлорсиланом и показано влияние модификации на его адсорбционные свойства по отношению к стиролу. Авторами предложен следующий механизм силилирования:



Показано, что модифицированный сорбент обладает большей адсорбционной способностью к стиролу.

1.3 Сорбция биологически активных веществ

На сегодняшний день исследованиям сорбции биологически активных веществ на неорганических сорбентах посвящено значительное число публикаций.

Одним из наиболее изученных природных неорганических сорбентов, используемых для закрепления БАВ, является кремнезем [74–78]. В работе [74] приведены результаты по адсорбции пиридоксина (витамина В₆) из водных растворов на поверхности высокодисперсного кремнезема. Установлена зависимость величины адсорбции от значения pH раствора, обусловленная кислотно-основными свойствами самого пиридоксина и состоянием поверхности кремнезема. При pH = 1,0 – 3,5 в растворе присутствуют только катионные формы пиридоксина, а на поверхности кремнезема находятся в основном неионизированные силанольные группы и некоторое количество протонированных силанольных групп. Незначительная адсорбция витамина в этой области значений pH, по мнению авторов, обусловлена присоединением катиона пиридоксина к неионизированным силанольным группам за счет образования водородных связей или дисперсионных взаимодействий.

Заметное увеличение адсорбции в области $\text{pH} = 3,5 - 5,0$ объясняется появлением в растворе биполярного иона пиридоксина и образованием комплексов $[\text{SiO}^- - \text{PNH}^+]$. Предполагается, что вытесняемый при этом протон силанольной группы присоединяется к атому кислорода пиридоксина. В области $\text{pH} = 5 - 7$ снижение адсорбционной способности кремнезема обусловлено увеличением концентрации биполярного иона витамина в растворе, что способствует образованию комплексов, характеризующихся низкой устойчивостью вследствие взаимного отталкивания двух отрицательных зарядов. При более высоких значениях pH наличие в растворе аниона пиридоксина затрудняет его взаимодействие с сорбентом, на поверхности которого увеличивается количество отрицательных центров.

Данные по адсорбции витаминов тиамин (B_1) и пиридоксин (B_6) на высокодисперсном кремнеземе марки А – 300 (Калуш, Украина) с удельной поверхностью $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и кремнезем – желатиновом композите приведены в работе [75]. Молекулы тиамин в диапазоне $\text{pH} = 4,5-5,5$ присутствуют в растворе в виде одно- или многозарядных катионов, и адсорбция протекает в результате электростатических взаимодействий витамина с $\equiv\text{SiO}^-$ - группами поверхности кремнезема (константа адсорбционного равновесия $K_p \approx 5000 \text{ л/моль}$, константа распределения Генри $K_r \approx 250 \text{ мл/г}$). При добавлении тиамин в кремнезем - желатиновую суспензию получены пленки, отличающиеся более сильным набуханием по сравнению с пленкой, не содержащей витамин. Пиридоксин в используемом диапазоне pH имеет преимущественно форму нейтральной молекулы (цвиттериона) и вследствие этого на кремнеземе практически не адсорбируется ($K_p < 500 \text{ л/моль}$, $K_r < 5 \text{ мл/г}$).

Сорбционную способность клиноптилолита (90%) (месторождение в Сербии) по отношению к витаминам B_1 , B_2 и B_6 из кислых и нейтральных растворов оценивали авторы статьи [79]. Выявлено, что алюмосиликат значительно поглощает витамины из кислых и нейтральных растворов при

310 К в первые 10 минут контакта сорбента и сорбата, затем в последующие 3 часа величина сорбционного параметра не изменяется. Показано, что сорбционная способность клиноптилолита к витаминам выше из кислой среды.

Результаты исследования зависимости величины адсорбции витамина В₆ на монтмориллоните от температуры и значения рН раствора представлены в работе [80]. Определено, что равновесие в системе устанавливается в течение 15 минут. Изменение температуры от 308 до 343 К отражается в незначительном уменьшении адсорбционной способности сорбента к витамину. При увеличении рН от 3,2 до 12,5 отмечено снижение адсорбции витамина, что, по мнению авторов, связано с влиянием рН на структуру витамина В₆, а также с конкуренцией ионов Na⁺, присутствующих в растворе при высоких значениях рН. Максимальное количество закрепленного на монтмориллоните витамина В₆ составило 13,9 мг / 100 мг сорбента.

В работе [81] исследована адсорбция витамина В₁₂ на исходных и модифицированных полиметилметакрилатом (РММА) синтетических мезопористых углеродах СМК-3, ЦМК-1 при температурах 303, 313 и 323 К. Отмечается, что увеличение температуры приводит к возрастанию адсорбции. Показано, что изотерма адсорбции витамина на используемых сорбентах с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра. Определены термодинамические функции (ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0) адсорбционного процесса. Процесс является экзотермическим. Отрицательное значение свободной энергии Гиббса указывает, что адсорбция протекает самопроизвольно. Отмечено увеличение значения ΔG^0 с повышением температуры процесса.

Изучена сорбция альбумина на клиноптилолите в динамическом режиме на колонках с последующей регенерацией сорбента для многократного его использования в [82]. Принимая во внимание структурные характеристики алюмосиликата и его функциональные центры, а также

строение и химические свойства альбумина, сделано предположение, что адсорбция альбумина происходит во вторичной пористой структуре сорбента, в то время как боковые цепи молекул белка проникают во входные окна остова. Сывороточный альбумин состоит из одной полипептидной цепи и имеет одну конечную аминогруппу (аспарагиновой кислоты или аспарагина), а также боковые цепи с аминогруппами аргинина и лизина и карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой кислот, которые обеспечивают закрепление альбумина на поверхности клиноптилолита. Показано, что адсорбция протекает с образованием водородной связи между кислородом карбоксильной группы альбумина и активным центром сорбента.

Возможность использования клиноптилолита в качестве носителя лекарственных препаратов (метронидазола, аспирина и сульфаметоксазона) отражена в работах [6, 9, 83–85]. Определено, что сорбционная способность алюмосиликата определяется природой его поверхности и полярностью молекул сорбата. Отмечено большее сродство клиноптилолита ($\text{Si/Al} \sim 5,3$) к более полярному метронидазолу [6]. Модифицированный катионным ПАВ сорбент избирательно поглощает препараты, обладающие более выраженными гидрофобными свойствами [9].

Примеры, иллюстрирующие влияние структуры сорбата, параметра Si/Al сорбента и pH раствора на сорбционную емкость алюмосиликатов приведены в работах [14, 16, 86]. При сорбции аминокислот необходимо учитывать, что они имеют в своем составе различные функциональные группы. Согласно результатам работы [14] существенную роль при закреплении аминокислот на матрице сорбента играют водородные связи, ван-дер-ваальсовы и гидрофобные взаимодействия. Установленный ряд селективности аминокислот $\text{Ala} < \text{Val} < \text{Leu} < \text{Phe}$ для цеолитов β ($\text{Si/Al}=25$) и ZSM-5 совпадает с рядом увеличения их гидрофобности. Различие в полярности бокового радикала аминокислот может быть использовано для их разделения. Определено, что локализация фенилаланина на цеолитах β

(Si/Al=25) и ZSM-5 приводит к уменьшению объема пор сорбентов соответственно от 0,28 до 0,09 и от 0,17 до 0,08 см³/г.

Согласно данным работы [16], синтетический цеолит NaZSM-5 (Si/Al ~ 8) обладает значительным сродством к фенилаланину и тирозину, при этом не наблюдается сорбции аланина и триптофана. Отмечается, что из бинарных растворов, содержащих Ala/Phe, Ala/Tyr, Phe/Tyr и Tyr/Trp, на NaZSM-5 сорбируются только Phe и Tyr. Большая селективность сорбента установлена к фенилаланину, боковой радикал структуры которого более гидрофобен.

Установлено влияние концентрации, pH раствора, времени контакта и температуры на сорбцию L-цистеина на цеолите месторождения Семнана Ирана (клиноптилолит 44,5%) [87]. Максимальная сорбционная емкость определена для аминокислоты, присутствующей в растворе в виде цвиттериона (pI=5,07). Показано влияние температуры на величину сорбции. С ростом температуры наблюдается снижение сорбционного параметра. Определены термодинамические параметры сорбции аминокислоты ($\Delta G_0 = -5,53$ кДж/моль, $\Delta S_0 = -33,41$ кДж/моль, $\Delta H_0 = -15,48$ кДж/моль).

Закономерности сорбции биполярных ионов Gly, α -Ala и Val на исследуемом клиноптилолите определены авторами работ [88 – 89]. Показано, что равновесие сорбции аминокислот включает стадии ионного обмена, образование ассоциатов аминокислот и аквакомплексов. Сродство сорбента к аминокислоте определяют структура аминокислот и гидратационные характеристики сорбента.

На основе изложенных закономерностей сорбции аминокислот определено влияние ароматической аминокислоты – фенилаланина на равновесные характеристики сорбции глицина на клиноптилолитовом туфе [88]. Установлено, что фенилаланин незначительно сорбируется на природном сорбенте во всем интервале концентраций. Наличие ароматической аминокислоты в растворе приводит к изменению вида изотермы и снижению сорбционной способности алюмосиликата по отношению к ионам Gly[±] в 3 раза по сравнению с сорбцией индивидуальной

аминокислоты. Полученные результаты по сорбции глицина и фенилаланина из бинарного раствора могут быть использованы при разработке способа разделения алифатических и ароматических аминокислот.

Влияние гидрофильно-гидрофобного баланса структуры клиноптилолита на сорбционную способность аминокислот, отличающихся полярностью, отражено также в работе [90]. Рассмотрены закономерности сорбции ароматической аминокислоты фенилаланина на активированном 4 М раствором HCl клиноптилолите при температуре 295 К и pH = 5,9. Кислотная обработка сорбента проявляется в увеличении сорбционной способности цеолита по отношению к цвиттер-ионам фенилаланина в 6 раз. Предложен механизм взаимодействия в исследуемой системе кислотно-активированный клиноптилолит – водный раствор ароматической аминокислоты.

Модификация неорганических сорбентов позволяет регулировать их селективность по отношению к биологически активным соединениям, различающихся строением и полярностью. Адсорбцию цитохрома С на гидроксильном и гидрофобизированном триметилхлорсиланом силикагеле изучали авторы работы [91]. Отмечается, что максимальная адсорбция цитохрома из 2% - ого водного раствора изопропанола (pH = 7) реализуется на гидрофобизированном сорбенте.

Результаты исследования адсорбции витаминов В₁, В₆ и α – токоферола на высокодисперсном кремнеземе с различной степенью замещения силанольных групп на триметилсилильные приведены в работе [92]. Показано, что модифицированные сорбенты со степенью замещения силанольных групп до 40% обладают повышенным сродством к витаминам, при этом на адсорбционные свойства модифицированных кремнезёмов оказывают влияние природа адсорбата и количество привитых групп. Наличие триметилсилильных групп на матрице незначительно влияет на адсорбционную способность сорбента к многозарядным витаминам (витамин

B_1), но отражается в увеличении адсорбционного параметра для неполярных (витамин E) и слабо полярных молекул витаминов (витамин B_6).

Авторами работы [92] изучена возможность применения кремнезема с привитыми группами полиоксиэтилированного изооктилфенола в качестве сорбента для твердофазно – экстракционного концентрирования альбумина. Показано, что модифицированный кремнезем эффективно извлекает альбумин (до 96%) в виде ионного ассоциата с катионными (при pH 8) и анионными (при pH 1,5) поверхностно – активными веществами. Максимальная емкость модифицированного сорбента по альбумину составляет 33 мг/г в присутствии бромида октадецилпиридиния и 27 мг/г в присутствии бромида цетилтриметиламмония.

С целью оптимизации пористой структуры адсорбентов для достижения их максимальной емкости в работе [94] рассмотрено влияние размера пор и химии поверхности силикагелей на адсорбцию белка (овальбумина). Сопоставлена адсорбция овальбумина на силикагелях, модифицированных триметилхлорсиланом и γ – аминопропилтриэтоксисиланом. В работе был выбран белок, обладающий кислотными свойствами. Показано, что при сорбции овальбумина на аминосилилированном силикагеле проявляется ионообменный механизм, а при адсорбции на триметилсилилированном сорбенте альбумин закрепляется в результате гидрофобных взаимодействий. Показано, что на гидрофобном триметилсилилированном силикагеле эффект исключения молекул белка из узких пор выражен сильнее, чем на аминопропилсиликагелях. Это отражается в значительном уменьшении адсорбции при сужении пор.

Авторами работы [95] выполнено сравнительное исследование сорбции холевой кислоты – основного продукта распада холестерина – на кремнеземах, модифицированных четвертичными аммониевыми группами, и холестираmine, адсорбенте (секвестранте) применяющегося в медицинской практике. Модифицированные кремнеземы имеют более высокие параметры адсорбции по сравнению с холестирамином. Изотерма адсорбции холевой

кислоты на сорбентах имеет сигмоидальную форму, что является следствием проявления различных механизмов закрепления сорбата на поверхности сорбентов. Авторы утверждают, что при малых концентрациях холевой кислоты в растворе происходит ионный обмен между анионами холевой кислоты и противоионами, связанными с положительно заряженными центрами поверхности органокремнезема, а также за счет дисперсионного притяжения между гидрофобными участками поверхности сорбата и стероидными сегментами молекул холевой кислоты.

Представляет интерес рассмотреть работы, посвященные исследованию сорбции жирорастворимых витаминов на неорганических сорбентах. В имеющихся к настоящему времени публикациях [96–109], посвященных исследованию сорбции жирорастворимых витаминов, в частности α -токоферола, изложены результаты, описывающие закономерности адсорбции на кремнеземе и синтетических неорганических сорбентах.

В публикации [96] изучены физико – химические закономерности сорбции жирорастворимых витаминов (А, D₃ и Е) из растворов в смеси i-пропанол – вода на сорбенте Strata Traditional C18 – E. Получены динамические кривые и определена динамическая емкость сорбента по отношению к каждому витамину. Так, динамическая емкость сорбента по отношению к ретинолу ацетату составляет $15 \cdot 10^{-5}$ моль/г, холекальциферолу – $83 \cdot 10^{-5}$ моль/г, токоферолу ацетату – $25,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Установлено, что снижение объемной доли органического растворителя приводит к возрастанию значения динамической емкости сорбента. Показано, что исследование сорбции жирорастворимых витаминов из растворов с большим содержанием H₂O затруднительно из-за сильного размывания начала и конца фронта выходной динамической кривой. Аналогичная тенденция изменения динамической емкости наблюдается и в случае других жирорастворимых витаминов. Выявлено, что уменьшая элюирующую силу растворителя, из которого адсорбируются витамины, и, используя минимальный оптимальный

объем раствора для проведения десорбции, можно существенно (более чем в 100 раз) увеличить степень концентрирования анализируемого компонента.

В работах [97–100] приводятся результаты исследования механизма закрепления бета-каротина на различных природных и синтетических сорбентах. В [97] рассмотрена адсорбция бета-каротина на нативном и кислотнo – активированном 2,0 М (1/2 H₂SO₄) бентоните из ацетона. Методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота установлено, что кислотная обработка сорбента приводит к увеличению удельной поверхности, объема мезопор и микропор. Показано, что изотермы адсорбции β – каротина на сорбенте могут быть описаны моделью Ленгмюра. Установлено, что кислотная обработка сорбента увеличивает сродство сорбента к β – каротину в 5,5 раз. Рассчитана эффективность десорбции витамина с сорбента, которая изменяется от 12,4% для нативного бентонита до 92,5% для образца, обработанного H₂SO₄.

Получены изотермы адсорбции β – каротина на синтетическом мезопористом углеродном сорбенте (МССМ) из метилового эфира при температурах 303 и 323 К. С применением теорий Ленгмюра и Редлиха – Петерсона проведен анализ изотерм сорбции. Установлено, что с максимальной вероятностью изотерма адсорбции при 303 К описывается уравнением Ленгмюра, при 323 К – уравнением Редлиха – Петерсона. Максимальная сорбционная емкость составляет 22,37 мг/г. Показано, что процесс адсорбции β – каротина на углеродно сорбенте эндотермичен. При изменении температуры от 303 до 323 К количество адсорбируемого вещества увеличивается [98].

Авторами работы [99] исследована кинетика сорбции провитамина А на синтетическом мезопористом углеродном сорбенте. Адсорбция β – каротина на сорбенте протекает в две стадии. На начальном этапе лимитируется внутридиффузионным механизмом. Показано, что изменение температуры раствора от 303 до 323 К приводит к возрастанию скорости

диффузии. Рассчитанное значение энергии активации адсорбции, равное 14,73 кДж/моль, позволяет рассматривать процесс как физическую адсорбцию.

В работе [100] приведены данные по адсорбции жирорастворимых витаминов кальциферола (витамин D_3), менахинона (витамин K_2) и 25 – гидроксиколекальциферола (витамин $25(OH)D_3$) на природном неорганическом минерале гидроксиапатите из этанольного раствора. Исследовано влияние изменение температуры от 277 до 323 К на равновесные характеристики сорбции витаминов. Показано, что при увеличении температуры от 277 до 293 К величина адсорбции не изменяется. С возрастанием температуры выше 293 К сорбционный параметр уменьшается.

Авторы работы [101] исследовали адсорбцию витамина Е на углеродсодержащих сорбентах SUMS–1 и карбакцине, которые рекомендованы к применению в медицине в качестве энтеросорбентов. Адсорбцию α - токоферола осуществляли в статистических условиях при температуре 295 К. В качестве растворителей для витамина Е использовали н-гептан и н-бутанол. Выявлено, что вид изотермы адсорбции и количество адсорбированных молекул витамина Е на SUMS–1 и карбакцине определяет природа растворителя. Сделано предположение о различных механизмах взаимодействия молекул препарата с поверхностью используемых сорбентов. При адсорбции α - токоферола из гептанового раствора на карбакцине вид изотермы имеет куполообразную форму. Максимальное количество витамина Е, закреплённого на карбакцине, составляет 45 мг/г. Изотерма адсорбции витамина из бутанольного раствора (более полярный растворитель) имеет S–образную форму. Образование плато на изотерме соответствует формированию монослоя (количество витамина Е, закреплённого на карбакцине из бутанольного раствора монослойно, равно 45 мг/г). С ростом концентрации раствора адсорбата наблюдается увеличение

адсорбционного параметра (количество витамина Е, максимально закреплённого на карбакцине превышает 200 мг/г).

Полученные результаты позволили сделать вывод о гидрофобных взаимодействиях между молекулами адсорбата и поверхностью сорбента. Установлено, что молекулы витамина Е на поверхности сорбента ориентированы таким образом, что функциональные ОН – группы остаются свободными и сохраняют биологическую активность препарата. Показано, что при проведении десорбции α -токоферола водой препарат практически не вымывается. Большая часть витамина Е десорбируется раствором n – гептана, что указывает на обратимый характер адсорбции препарата. Полная десорбция витамина наблюдается раствором этанол – гептан. Адсорбция витамина Е из гептанового раствора на SUMS – 1 происходит менее интенсивней. Максимальное количество закреплённого витамина на SUMS -1 составляет 24 мг/г.

В работе [102] представлены результаты исследования возможности использования сорбционного метода для выделения витамина Е из пальмовых жирных кислот. Описаны и проанализированы закономерности сорбции α – токоферола в статических условиях на кремнеземе. Вид изотермы указывает на мономолекулярную адсорбцию и соответствует I типу (по классификации ИЮПАК). Для описания изотермы использованы уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха - Петерсона. Установлено, что с наибольшей вероятностью процесс адсорбции описывает уравнение Редлиха - Петерсона. Показано влияние температуры и скорости реакции на равновесные характеристики адсорбции. Выявлено, что понижение температуры от 423 до 408 К приводит к увеличению количества витамина, закреплённого на сорбенте. Определены термодинамические характеристики адсорбции. Значение свободной энергии Гиббса (ΔG^0) отрицательно и возрастает с понижением температуры процесса. Процесс является экзотермическим и характеризуется отрицательным значением энтропии.

Исследование кинетики адсорбции витамина Е из гексанового раствора на кремнеземе провели авторы работы [103]. Установлено, что равновесие в системе адсорбент – адсорбат устанавливается в течение 5 минут. Полученные экспериментальные данные указывают о лимитировании процесса внутридиффузионной стадией. Значение энергии активации составляет 54,1 кДж/моль.

Авторы работы [104] изучали адсорбцию α – токоферола (dl – токоферилацетата) на высококремнепористом кремнеземе, полученном методом осаждения поликремневой кислоты. Для сравнения были выбраны защищенные формы витамина Е (на кремнеземе): «Микровит Е Промикс 50» (Авентис Анимал Нютриш, Франция) и «Лутовит Е 50» («БАСФ», Германия). В качестве растворителя витамина Е использовали гексан или изопропиловый спирт.

Выявлено, что полученные образцы сорбента довольно близки по структурным характеристикам к носителям витамина Е («Авентис» и «БАСФ»), но являются более пористыми (ρ_t от 0,16 до 0,24 г/см³, что соответствует значениям удельного объема пор от 3,7 до 2,3 см³/г). Также получены кремнеземы с различающимися почти на порядок (от 70 до 580 м²/г) значениями удельной поверхности. Готовые формы витамина Е на таких носителях содержат от 1,0 до 1,5 г витамина на 1 г кремнезема. Сравнение устойчивости свободного витамина Е при хранении и нагревании и находящегося в порах кремнезема показало, что препараты полностью сохраняют свою биологическую активность в процессе длительного хранения (в течении 10 месяцев) при 278 К, а так же при нагревании в течении 8 часов при 368 К и дополнительном нагревании еще в течении 4 часов при 393 К.

Частично или полностью гидрофобизированный кремнезем, по сравнению с высокодисперсным, может обладать улучшенными свойствами в качестве носителя лекарственных препаратов. В работе [105] приведены результаты исследования адсорбции антиоксидантов (витаминов С и Е) из

водного и этанольного растворов на немодифицированном и частично гидрофобизированном триметилхлорсиланом наносиликате А-200. Установлено, что после модификации диоксид кремния менее токсичен, чем не модифицированный кремнезем. Выявлено, что частичное силилирование на высокодисперстной поверхности диоксида кремния повышает адсорбцию витамина Е из раствора этанола, а так же позволяет получить водорастворимые нанокомпозиты, содержащие витамин Е. Показано, что гидрофобизация нанокомпозитов кремния характеризуется длительной десорбцией иммобилизованных витаминов.

Процедура твердофазной экстракции требуется для повышения точности и предела хроматографического определения витаминов в молоке, биологических жидкостях и растительных экстрактах. Основным параметром для выбора сорбента является селективность. Большое внимание уделяется поиску и созданию модифицированных сорбентов для избирательной твердофазной экстракции компонентов сложных органических смесей с возможностью дальнейшей десорбции и аналитического определения целевого вещества. Авторы работы [106] изучали сорбционную способность силикагеля, модифицированного поверхностными слоями ацетилацетоната никеля, нанесенными адсорбцией или синтезированным методом молекулярного наслаивания по отношению к токоферолу ацетату. Установлено возрастание селективности химически модифицированного адсорбента к токоферолу ацетату по сравнению с исходным силикагелем. Выявлено, что адсорбционное равновесие достигается в течение 3-4 часов контакта сорбента с раствором и зависит от температуры. Показано, что адсорбционные кривые соответствуют Ленгмюровскому типу.

В работе [107] приведены результаты исследования адсорбции витамина Е на мезопористых гидрофобных сорбентах СМК-1, СМК-3 и активированном угле из растворов н-гептана и н-бутанола. Эти материалы обладают вполне упорядоченной пористой структурой, высокими значениями удельного объема пор и удельной поверхности. Установлено, что

количество закрепленного витамина на матрице сорбента определяется природой растворителя, размером мезопор и площади поверхности адсорбента. Изотерма адсорбции α – токоферола из раствора н-гептана на начальном этапе характеризуются резким ростом, что указывает на высокое сродство поверхности адсорбента к витамину Е. Начальный участок на изотерме (сорбция из разбавленных растворов) соответствует монослойному закреплению препарата.

Выявлено, что количество сорбированного витамина Е увеличивается в следующем ряду: активированный уголь < СМК–1 < СМК–3. Данные рентгеноструктурного анализа и метода адсорбции / десорбции азота указывают на распределение сорбата в мезопорах сорбентов. Высокая селективность СМК–3 к витамину Е объясняется большим удельным объемом его мезопор. Установлено, что максимальное количество витамина Е на мезопористых карбоновых молекулярных ситах сорбируется из неполярного растворителя (гептана). Меньшая величина сорбции препарата из н - бутанола объясняется сильным взаимодействием α - токоферола и растворителя в результате образования водородной связи между ОН - группой н - бутанола и активной гидроксильной группой витамина Е.

Закономерности адсорбции витамина Е на мезопористых молекулярных ситах C_{12} –МСМ–41, C_{16} –МСМ–41 и SBA–15 из растворов неполярных (н – гептан, циклогексан) и полярных растворителей (н – бутанол и этанол) в интервале концентрацией от 0,25 до 40,0% описаны в работе [108]. Определено влияние природы растворителя на величину адсорбции. С увеличением полярности растворителя снижается количество адсорбированного препарата. Изменение адсорбционной способности сорбентов в ряду аморфный кремнезем < C_{12} –МСМ–41 < SBA–15 < C_{16} –МСМ–41, по мнению авторов, обусловлено стерическим фактором. На основании экспериментальных данных метода низкотемпературной адсорбции / десорбции азота сделан вывод, что адсорбция препарата протекает в мезопорах сорбента.

Авторами [109] рассмотрена адсорбция α – токоферола и β – ситостерола из гексана в равновесных условиях на синтетическом мезопористом сорбенте МСМ–41, а также аминированным (MN) и алкилированным (МС₁) композитами, полученными на основе МСМ–41 модификацией исходного силиката четвертичным аminosиланом и хлорметилсиланом. Эти композиты характеризуются соответственно менее гидрофобной и более гидрофобной поверхностью по отношению к исходному МСМ–41. Получены изотермы адсорбции витамина Е. Показано, что адсорбционная способность по отношению к α – токоферолу в равновесных условиях увеличивается в ряду MN < МС₁ < МСМ–41. Авторы объясняют это влиянием модификации на адсорбционные свойства исходного материала МСМ–41. Модификация сорбента создает стерические ограничения, что проявляется в уменьшении площади поверхности, объема и диаметра пор исходного МСМ–41.

Выводы

На основании проведенного анализа работ, посвященных изучению сорбции БАВ на синтетических и природных неорганических сорбентах, можно сделать следующие выводы.

Общий подход к описанию сорбции БАВ на неорганических сорбентах совпадает с анализом закономерностей сорбции этих веществ на синтетических ионообменных материалах.

1. Сорбционная способность неорганических сорбентов к БАВ, различающихся полярностью и размером, определяется их текстурными характеристиками и гидрофильно-гидрофобными свойствами матрицы. Представляется важным рассмотреть изменение структурных и физико-химических характеристик клиноптилолита при его модификации кислотой и метилхлорсиланами.

2. Необходимо отметить, что в большинстве случаев полученные результаты исследований влияния различных факторов на избирательность сорбции жирорастворимых витаминов охватывают узкий интервал

концентраций и не отражают их влияния на механизм взаимодействия в рассматриваемой системе. Малоисследованной, но перспективной задачей является изучение равновесных закономерностей сорбции жирорастворимых витаминов, в частности α – токоферола, на клиноптилолите, применяемом в качестве энтеросорбента «Климонт». Результаты исследований физико-химических закономерностей сорбции α – токоферола представлены в основном для кремнезема и синтетических неорганических сорбентов и получены для узкого интервала концентраций α -токоферола.

3. Нет единой точки зрения о влиянии природы реакционных центров модифицированного сорбента, температуры и полярности растворителя на равновесные характеристики сорбции α -токоферола. В опубликованных работах не уделяется должного внимания изучению механизма взаимодействия в исследуемых системах.

Использование различных физико-химических методов исследования: низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК спектроскопии, динамической термогравиметрии, конкурентной адсорбции воды и толуола, согласно процедуре Вейткампа, рентгенофазового анализа позволят изучить механизм сорбции α -токоферола на модифицированном клиноптилолите и выявить факторы, определяющие селективность его к α -токоферолу.

Глава 2 ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1. Характеристика α - токоферола

В природе существует ряд токоферолов (витамины группы E), отличающихся степенью метилирования (α -, β -, γ -, ϵ -, δ -, ζ -) [110], которые делятся на 3 группы: триметилтоколы, диметилтоколы и монометилтоколы. Токол, лежащий в основе структуры токоферолов, является в химическом отношении 2-метил-2-(4,8,12-триметилтридецил)-6-оксихроманом. В ядре хромана водород в положении 6 замещен на гидроксильную группу. Наиболее распространенным является α – токоферол, обладающий высокой антиоксидантной активности в естественных условиях [110].

При комнатной температуре токоферолы представляют собой светло-желтые, прозрачные, вязкие масла. Некоторые из них при комнатной температуре кристаллизуются [111]. В связи с наличием в молекуле токоферолов длинной боковой изопреноидной цепочки они не растворяются в воде, но растворимы в жирах и органических растворителях. В жирах токоферолы термостабильны и сохраняют свои свойства при температуре 474– 494 К. Нагревание α - токоферола до 444 К на воздухе и до 494–499 К в вакууме не изменяет его биологической активности [112, 113].

Токоферолы медленно реагируют с едкими щелочами. Они входят в состав неомыляемой фракции жиров. На этом свойстве основано выделение их из растительных масел [114]. Химические свойства токоферолов определяются двумя особенностями их молекулы: 1) наличием свободной фенольной гидроксильной группы в ароматическом кольце хромана, которая может быть ацилирована, этерифицирована, фосфолирована; 2) гидрохинонным характером оксихроманового кольца, что предопределяет его легкую окисляемость с образованием хинонов. В молекуле α –

токоферола наличие фенольного гидроксила обуславливает проявление биологической E - витаминной активности соединения.

В работе [115] приведены результаты исследования этанольного раствора α -токоферола методом спектрофотометрии. Спектр поглощения характеризуется наличием трех максимумов при 291, 271 и 256 нм. Для природного α – токоферола характерно наличие ярко выраженной полосы поглощения при 292 нм. Авторы работы [116] отмечают смещение максимума поглощения в сторону больших длин волн при увеличении концентрации α – токоферола и объясняют это образованием неполярных (гидрофобных) ассоциатов витамина.

Известно, что природный альфа – токоферол как по физическим свойствам, так и по биологической активности несколько отличается от синтетического DL – альфа – токоферола. В отличие от природных витаминов, синтетические хуже усваиваются; зачастую менее эффективны, либо не эффективны совсем; не могут успешно выполнять функции, свойственные природным витаминам; накапливаются в организме и вызывают различные токсические реакции. Природные витамины, даже в больших количествах, не вызывают побочных реакций [110].

Наиболее богаты природным α – токоферолом растительные масла. Выделение витамина E из растительных масел и их дистиллятов – одна из важных стадий анализа. Известно несколько методов концентрирования витамина: 1) омыление с последующей экстракцией неомыляемой фракции, содержащей токоферолы; 2) экстракция органическим растворителем, исключая стадию омыления [110, 117, 118].

В работе использовали α – токоферол фирмы Sigma (Германия). Физико - химические свойства и структурная формула витамина E представлены в таблице 2.1 и на рис. 2.1.

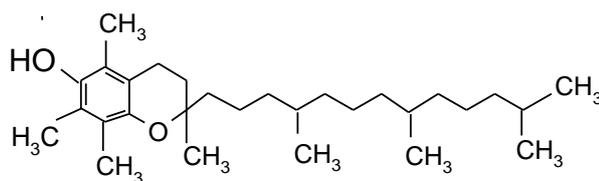
Рис. 2.1 Химическая формула α – токоферола

Таблица 2.1

Физико-химические свойства α – токоферола [110]

Название	
Тривиальное название	α – токоферол
брутто-формула	$C_{29}H_{50}O_2$
Рациональное название	5,7,8 – триметилтокол
Состояние вещества	Светло-желтые, прозрачные, вязкие масла
Молярная масса, г/моль	430,72
$T_{пл}$, К	276
$T_{разл}$, К	624

2.1.2. Исследуемый клиноптилолит и его физико-химические свойства

В качестве сорбента был выбран клиноптилолит Люльинского месторождения, расположенного на территории Березовского района Ханты-Мансийского автономного округа Югры. Исследуемый алюмосиликат представляет собой многофазовую смесь, основным порообразующим

минералом который является клиноптилолит (68%). В качестве примесей присутствуют кварц (α -SiO₂), кальцит (15%) и филлипсит (6%). Об экологической чистоте используемого алюмосиликата указывает наличие токсических веществ значительно ниже допустимых норм ПДК [88]. В настоящее время исследуемый сорбент используется в качестве энтеросорбента «Климонт» [8, 88, 119]. Полученные ранее физико-химические, структурные и сорбционные свойства клиноптилолита приведены в таблице 2.2 [88, 119].

Таблица 2.2

Физико-химические, структурные и сорбционные характеристики
клиноптилолита [88, 119]

Наименование показателя	Значение
Описание	Порошок серого цвета
Размер частиц, мм	0,02–0,06
Массовая доля влаги, %	2,5
Обменная емкость по NH ₄ ⁺ , ммоль/г	1,9
Удельная поверхность, $S_{уд}$ по МГ*, см ² /г	127
Плотность (г/см ³)	
-насыпная	1,67
-кажущаяся	1,66
-истинная	2,47
Удельная поверхность, $S_{уд}$ по воде, см ² /г	184,9
Пористость, (%)	32,96
Отношение Si/Al	3,9

*МГ – метиленовый голубой

Согласно литературным данным [2–16], клиноптилолит обладает жесткой пористой микроструктурой, высокими сорбционными

характеристиками по отношению к разным по размерам и свойствам органическим молекулам, возможностью изменения гидрофильно - гидрофобного баланса, размера пор и поверхности сорбента в процессе химической модификации при сохранении его кристаллической структуры.

2.2 Методики и методы исследования

2.2.1 Спектрофотометрическое определение концентрации альфа – токоферола в растворе

Количественное определение α – токоферола в органических растворителях (этаноле, этилацетате и гексане) осуществляли методом спектрофотометрии на приборе BioSpec-mini фирмы Shimadzu. В качестве стандартного образца был выбран α - токоферол, чистотой 97 %, фирмы Sigma (Германия). Спектр поглощения раствора витамина ($c = 0,230$ ммоль/дм³) снимали в области 200–400 нм [110].

Аналитической длине волны отвечают максимумы поглощения при 294, 307 и 312 нм соответственно для этанольного, этилацетатного и гексанового растворов (рис.2.2, рис.2.3, рис.2.4). Сдвиг максимума спектра поглощения α – токоферола в сторону больших длин волн при снижении полярности среды наблюдали также авторы работ [110, 116].

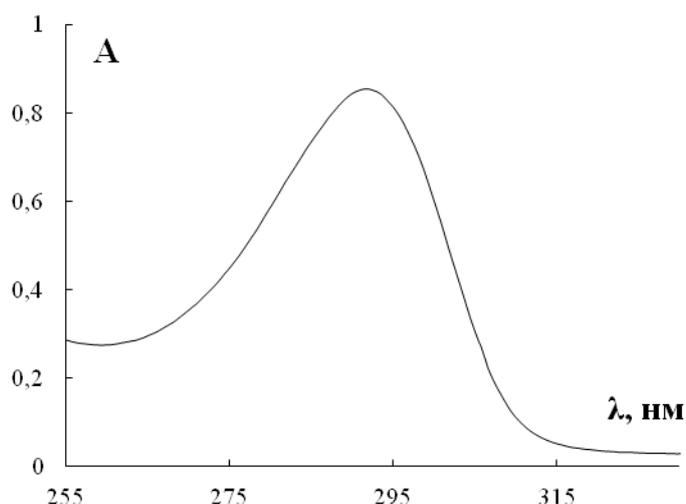


Рис.2.2 Спектр поглощения этанольного раствора α – токоферола

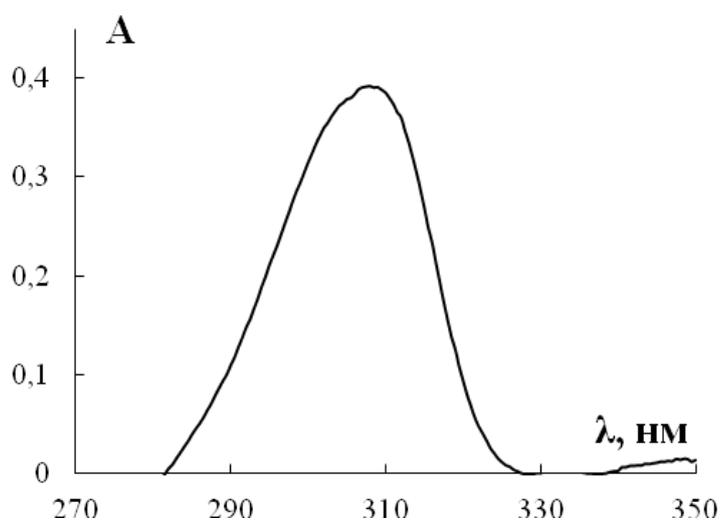


Рис.2.3 Спектр поглощения раствора α – токоферола в этилацетате

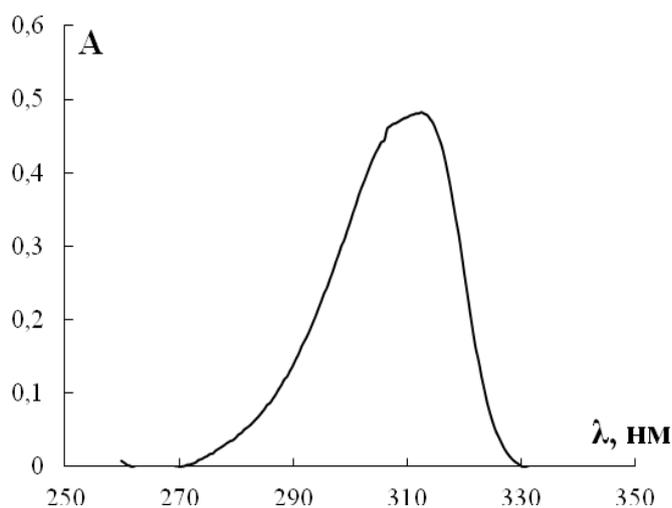


Рис. 2.4 Спектр поглощения раствора α – токоферола в гексане

Для построения градуировочного графика использовали стандартный раствор α – токоферола с концентрацией $0,278 \text{ ммоль/дм}^3$ ($0,12 \text{ мг/см}^3$). Методом последовательного разбавления готовили растворы витамина Е с концентрациями $0,070, 0,116, 0,140, 0,186, 0,232, 0,278 \text{ ммоль/дм}^3$ (или $0,03, 0,05, 0,06, 0,08, 0,10, 0,12 \text{ мг/см}^3$, соответственно). Диапазон концентраций выбирали таким образом, чтобы значение оптической плотности (A) лежало в пределах значений $0,1 - 0,9$. Полученные данные для построения

градуировочного графика для определения витамина в этанольном растворе представлены в таблице 2.3.

Молярный коэффициент светопоглощения (ϵ) для раствора α – токоферола в этаноле, этилацетате и гексане составляет соответственно $3,280 \cdot 10^3$, $3,805 \cdot 10^3$ и $4,610 \cdot 10^3$ дм³/моль*см.

Таблица 2.3

Экспериментальные данные для построения градуировочного графика для определения α – токоферола в этанольном растворе

C, ммоль/дм ³	C, мг/см ³	\bar{A}
0,070	0,030	0,22
0,116	0,050	0,39
0,139	0,060	0,48
0,186	0,080	0,61
0,232	0,10	0,75
0,278	0,120	0,91

Градуировочные графики (зависимость оптической плотности от концентрации) для исследуемых растворов витамина Е приведены на рис. 2.5, 2.6 и 2.7.

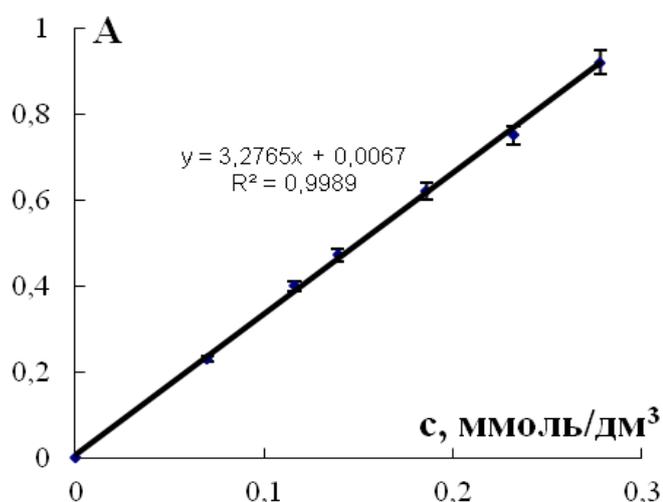


Рис. 2.5 Градуировочный график для определения содержания α – токоферола в растворе этанола

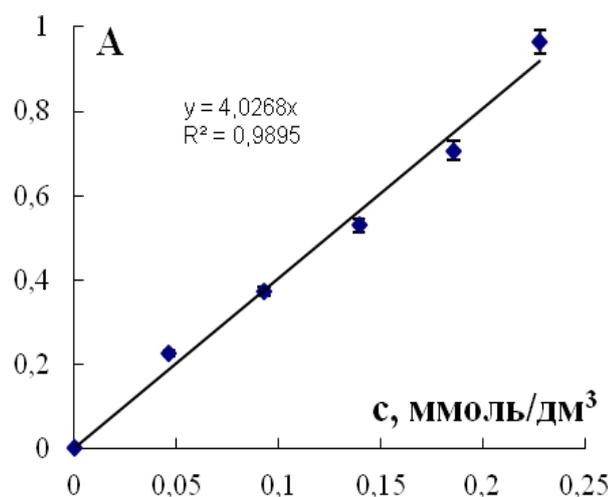


Рис.2.6 Градуировочный график для определения содержания α – токоферола в растворе этилацетата

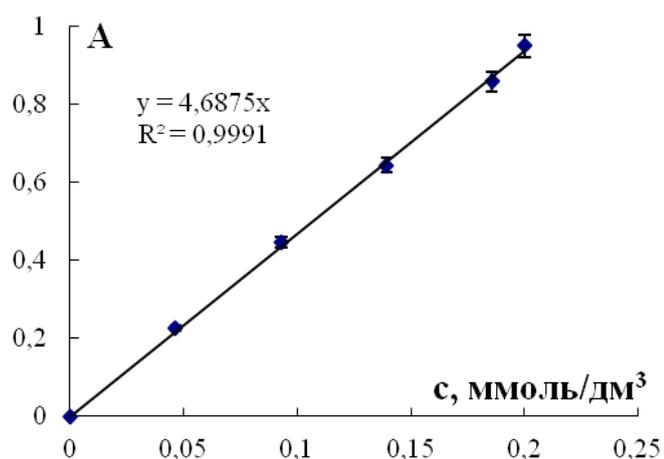


Рис.2.7 Градуировочный график для определения содержания α – токоферола в растворе гексана

Погрешность в определении α – токоферола методом спектрофотометрии не превышала 1 %.

2.2.2 Методика активирования клиноптилолита соляной кислотой

Использование в работах [120 – 122] в качестве сорбента для α – токоферола кислотного-активированного клиноптилолита 4,0 М соляной кислотой обусловлено отсутствием сорбции витамина на нативном алюмосиликате. Как показано в работе [123] обработка сорбента 4,0 М HCl приводит к увеличению параметра Si/Al от 3,9 до 10,5, что свидетельствует об увеличении гидрофобности сорбента, при этом сохраняется кристаллическая структура клиноптилолита. Предварительно определив влажность ($T = 298 \text{ K}$), $1,0 \pm 0,0002 \text{ г}$ воздушно-сухого алюмосиликата (фракция 0,02 – 0,06 мм) обрабатывали $100,0 \text{ см}^3$ раствора 4,0 М соляной кислоты [123]. Содержание колбы выдерживали при заданной температуре и постоянном перемешивании в течение времени, необходимого для установления равновесия. Время установления равновесия при активировании клиноптилолита кислотой, определенное из предварительного кинетического эксперимента, составляет 4 часа [123]. Затем клиноптилолит отделяли от раствора фильтрованием и отмывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате хлорид - ионов.

2.2.3 Химическая модификация метилсиланами¹

Неорганические сорбенты, на поверхности которых закреплены органосилановые реагенты, сохраняют химическую индивидуальность модификатора и приобретают высокие технологические качества, присущие минеральным матрицам [65, 124].

Применение в качестве модификаторов алкилхлорсиланов (триметилхлорсилана (ТМХС) и диметилдихлорсилана (ДМДХС)) (рис. 2.8) обусловлено их большей силилирующей активностью.

¹ Модифицирование кислотного-активированного клиноптилолита было проведено на кафедре Технической химии 2 в Ольденбургском университете (г. Ольденбург, Германи)



Рис.2.8 Структурные формулы алкилхлорсиланов:

а – триметилхлорсилана, б - диметилдихлорсилана

Количество модификатора в реакционной смеси выбирали таким образом [124], чтобы на 1,0 г неорганической матрицы, приходилось его от 4 до 8 ммоль, что соответствует 1 см³ хлортриметилсилана и диметилдихлорсилана. Известно [125], что высокая плотность привитого слоя хлорметилсиланов достигается при использовании растворителей толуола и метанола. В качестве растворителя применяли толуол. 2,0 г клиноптилолита приводили в контакт с 50,0 см³ толуола и 1,0 см³ модификатора. Модификацию кислотно-активированного клиноптилолитового туфа проводили в колбе с обратным холодильником при температуре кипения растворителя в течение 24 часов. Далее модифицированный сорбент отделяли от раствора фильтрованием и промывали толуолом. Образцы высушивали при температуре 393 К в течение 4 часов [124].

2.2.4 Методика получения ИК спектров

Для исследования изменения состава и структуры в процессе модифицирования клиноптилолита, а также для установления механизма взаимодействия в системе клиноптилолит – раствор α - токоферола, применяли метод инфракрасной спектроскопии. Образцы готовили в виде прессованных таблеток с KBr, которые выдерживали при температуре 393 К до постоянной массы. Сорбент измельчали до размера частиц менее 0,5 мм (до получения однородного тонкого порошка типа пудры) и тщательно перемешивали с порошком KBr в соотношении 1:4. Смесь прессовали в

таблетки, размер которых определялся шириной входной щели спектрофотометра. ИК спектры образцов регистрировали на ИК спектрометре Bruker Equinox 55 с Фурье-преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT) в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Ошибка метода составляла 1-3%. Для расшифровки полученных ИК спектров использовали литературу [10 – 13, 18 – 20, 126 – 128].

2.2.5 Определение гидрофобности сорбента по методу конкурентной адсорбции воды и толуола, согласно процедуре Вейткампа²

Для оценки степени гидрофобизации клиноптилолита после модифицирования кислотой и метилсиланами применяли метод конкурентной адсорбции воды и толуола, согласно процедуре Вейткампа [129, 130].

Сорбцию воды и толуола осуществляли на нативном, кислотно-активированном и силилированном алюмосиликате до и после сорбции витамина Е. Предварительно сорбент термостатировали при температуре 383 ± 5 К в течение 13 ч в реакторе при непрерывной продувке азота для удаления адсорбированной воды. Схема установки по исследованию гидрофобности сорбента представлена на рис. 2.9.

Смесь паров воды ($p_w = 3,13$ кПа) и толуола ($p_{tol} = 3,82$ кПа) пропускали через слой клиноптилолита массой 0,50 г при температуре 328 ± 5 К. В качестве газа-носителя применяли азот. Поток газа, прошедшего через колонку с сорбентом со скоростью потока $\sim 22,5$ $\text{см}^3/\text{мин}$, анализировали каждые 3 минуты методом газовой хроматографии.

² Гидрофобность сорбента по процедуре Вейткампа исследована на кафедре Технической химии 2 в Ольденбургском университете (г. Ольденбург, Германия)

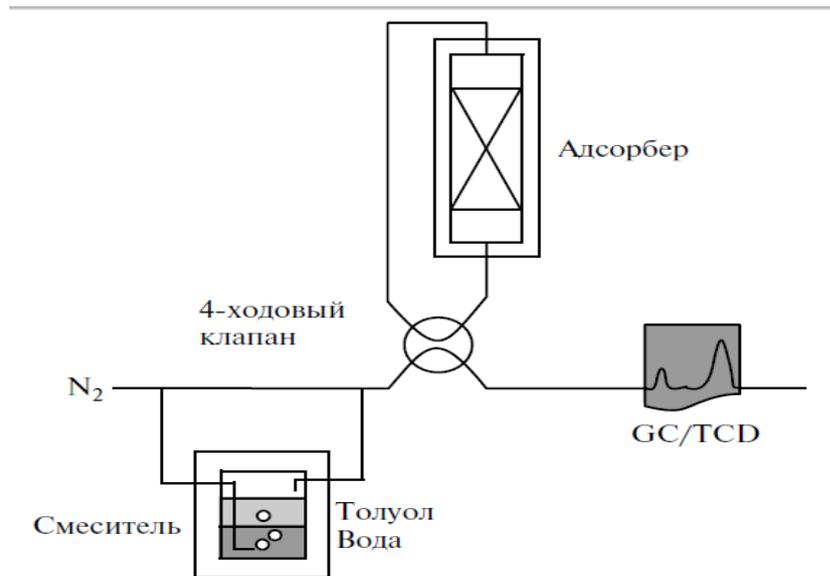


Рис. 2.9 Схема установки по изучению конкурентной адсорбции воды и толуола

Объем пробы для анализа составил $1,0 \text{ см}^3$. Массу адсорбированных веществ рассчитывали исходя из площади полученных хроматографических пиков воды и толуола, используя калибровочный коэффициент k_i , определяющий массу воды (толуола), соответствующую единице площади хроматографического пика. Расчет осуществляли по формуле [130]:

$$m_i^{\text{sorb}} = v \Delta t k_i \sum_i \Delta S_i, \quad (2.1)$$

где i – индекс вещества; $\Delta S_i = S_i^0 - \frac{S_n - S_{n-1}}{2}$ – разность в площадях хроматографических пиков вещества в пробе при отсутствии адсорбции и проведении процесса $(S_n - S_{n-1})/2$. Суммировали значения для всех анализируемых проб. При расчете предполагали, что количество адсорбированного вещества определено как среднеарифметическое между площадями двух проб. Здесь S_{n-1} и S_n – площади хроматографических пиков $(n-1)$ - и n -ной проб.

Индекс гидрофобности находили по формуле [130]:

$$HI = X_{\text{tol}}/X_w \quad (2.2)$$

где X_{tol} и X_w – доли адсорбированного толуола и воды соответственно. Ошибка метода не превышала 3 %.

2.2.6 Методика рентгенодифракционных исследований

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ на основе создаваемой ими дифракционной картины. Сорбент предварительно размельчали в агатовой ступке до прохождения через сито 10000 отв./см² (0063; 63 мкм). Оптимальный размер образца примерно 5 – 10 мкм. При съемке рентгенограмм на дифрактометре типа ДРОН 4–07 на диаграммной ленте самописца записывали реперные линии через 0,5 или 1 градус со временем экспозиции в заданной точке 1 секунда. Для определения угла 2θ , отвечающего данному рефлексу, измеряли расстояние от максимума пика (рефлекса) до ближайшей реперной линии с меньшим углом и прибавляли к значению угла для данной реперной линии, соответствующее этому расстоянию изменение угла 2θ до максимума рефлекса. По значению угла 2θ находили угол отражения дифракционного пучка. Определив межплоскостные расстояния по уравнению Вульфа – Брэгга (2.3) [131], проводили сравнение полученных результатов с известными табличными данными ASTM [132].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.3)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние; θ – угол отражения дифракционного пучка. Ошибка измерения составила 3-5%.

2.2.7 Исследование клиноптилолита методом динамической термогравиметрии

Определение термостабильности и гидратационных характеристик нативного и модифицированных образцов клиноптилолита осуществляли на термоанализаторе TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo GmbH, Germany). Метод динамической термогравиметрии заключается в измерении потери массы вещества при изменении температуры, что позволяет проследить за ходом

превращения вещества в процессе нагревания. При нагревании сорбента от 298 до 1273 К в атмосфере азота одновременно регистрировали интегральную (ТГ) кривую изменения массы и производную изменения массы в функции температуры или времени (дифференциальную кривую изменения массы ДТГ). Кривая ДТГ позволяет более точно определить начало и конец превращения, а также установить температуру, соответствующую максимальной скорости исследуемого процесса. Скорость нагревания составляла 5 градусов в минуту. Проведение эксперимента в идентичных условиях (постоянстве скорости нагревания, массы образца, чувствительности термовесов и размера частиц сорбента) позволяет получить хорошо воспроизводимые результаты измерений. Ошибка метода не превышала 5%.

2.2.8 Метод низкотемпературной адсорбции / десорбции азота³

Измерения удельной поверхности и объема пор образцов клиноптилолита проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Quadrasorb–SIMP (Quantochrom, USA) при 77 К и относительном давлении в диапазоне 10^{-5} – 0,99. Метод основан на получении изотерм адсорбции / десорбции азота при температуре жидкого азота [133]. Предварительно образцы были дегазированы при температуре 392 К в течение восьми часов под вакуумом. Полученные экспериментальные результаты, представленные в виде изотермы – зависимость количества адсорбированного (десорбированного) азота от относительного давления, использовали для определения удельной поверхности, объема и распределения пор по размерам. По экспериментальным данным, применяя метод БЭТ (Брунауэра – Эмметта – Теллера) [133, 134], рассчитывали удельную поверхность сорбента:

$$S = n_m s_m N_A, \quad (2.4)$$

³ Метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота проведен на кафедре неорганической химии и катализа в Утрехтском университете (г. Утрехт, Нидерланды)

где n_m - емкость монослоя, выраженная в молях адсорбата на грамм адсорбента, s_m – средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое, N_a – число Авагадро.

Методом Барретта – Джойнера – Халенды (БДХ) [133–136] определяли распределение пор по размерам, удельную поверхность и объем мезопор. Для определения объема микропор (V_{micro}) использовали метод t – участка [20].

2.2.9 Метод исследования сорбционных характеристик клиноптилолита по отношению к α – токоферолу

Изучение закономерности сорбции витамина Е из раствора этанола, этилацетата и гексана на модифицированном клиноптилолите осуществляли с помощью изотерм сорбции на основании полученных данных в статических условиях методом переменных концентраций при температуре 295 ± 2 К [137]. Предварительно из кинетического эксперимента было определено время установления равновесия в исследуемой системе. Согласно полученным данным, в зависимости от концентрации раствора α – токоферола, время равновесие в системе устанавливается от 8 до 15 часов. Предварительно удалив воду из сорбента, навеску алюмосиликата (фракция 0,02-0,06 мм), массой $0,050 \pm 0,0002$ г, приводили в контакт с $200,0 \text{ см}^3$ раствора α – токоферола (в этаноле, этилацетате или гексане) различной концентрации. Интервал используемых концентраций витамина составлял от 0,140 до 46,0 ммоль/дм³ (0,06–20,0 мг/см³). Содержимое колб выдерживали при перемешивании при заданной температуре до установления равновесия в системе. Равновесные фазы разделяли фильтрованием. Устанавливали концентрацию витамина в растворе до и после контакта его клиноптилолитом спектрофотометрическим методом на приборе BioSpec-mini фирмы Shimadzu. Рассчитывали количество сорбированного витамина по формуле 2.5:

$$\bar{Q} = \frac{V(C_0 - C)}{m \cdot (1 - \omega) \cdot 1000}, \quad (2.5)$$

где \bar{Q} – количество сорбируемого α – токоферола (ммоль/г); V – объем контактирующего раствора (см³); C_0 – концентрация исходного раствора α – токоферола (ммоль/дм³); C – концентрация раствора α – токоферола после контакта с клиноптилолитом (ммоль/дм³); m – навеска клиноптилолита (г), ω – влажность сорбента. Ошибка метода в определении сорбционных характеристик не более 3 %.

2.2.10 Выделение α – токоферола из растительных масел

Выделение α – токоферол из подсолнечного и оливкового масла проводили экстракцией органическим растворителем после щелочного гидролиза растительного масла. Экстрагирование неомыляемой части растительного масла выполняли по методике ГОСТ 30417-96 [138]. Для извлечения α - токоферола брали навеску $3,0 \pm 0,0002$ г растительного масла, добавляли $0,20 \pm 0,0002$ г аскорбиновой кислоты и 30 см³ свежеприготовленного раствора КОН с концентрацией 2,0 моль/дм³. Смесь нагревали с обратным холодильником в кипящей водяной бане в течение 15 мин, начиная с момента закипания раствора в колбе. Содержимое колбы охлаждали и количественно переносили в делительную воронку тремя порциями дистиллированной воды общим объемом 100 см³. Неомыляемые вещества экстрагировали тремя порциями диэтилового эфира объемом 60 см³. Объединенный эфирный экстракт, промытый дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, помещали в сухую колбу и высушивали над безводным Na₂SO₄, затем фильтровали через бумажный фильтр (синяя лента). Колбу и фильтр промывали диэтиловым эфиром объемом 10 см³. Эфир из объединенного фильтрата отгоняли на ротаторном испарителе до объема 0,5–0,6 см³. Полученный сухой остаток растворяли в этиловом спирте и

проводили количественное определение витамина спектрофотометрическим методом на приборе BioSpec-mini Shimadzu ($S_r = 0,05$).

Навеску клиноптилолита массой $1,0 \pm 0,0002$ г заливали $100,0 \text{ см}^3$ спиртового раствора α - токоферола неомыляемой части масла. Содержимое колб выдерживали при перемешивании в течение 8 часов до установления равновесия в системе. Равновесные фазы разделяли фильтрованием. Фильтрат анализировали на содержание α – токоферола спектрофотометрическим методом. Количество сорбированного препарата, пересчитанного на 1,0 г сорбента, определяли по разности концентраций исходного раствора и после контакта его с клиноптилолитом. Извлечение α – токоферола с сорбента проводили 20,0 мл этилового спирта [139].

2.2.11 Статистическая обработка экспериментальных результатов анализа

Оценку надежности полученных экспериментальных результатов проводили методом математической статистики для малых выборок [140, 141]. В качестве численной меры воспроизводимости использовали величину стандартного отклонения, рассчитанную по формуле 2.8:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (2.8)$$

где X_i – измеренная величина, результат единичного измерения; \bar{X} – среднее арифметическое измерений величины; n – число параллельных измерений.

Величиной относительного стандартного отклонения характеризовали относительную случайную погрешность (коэффициент вариации S_r), которую рассчитывали по формуле 2.9:

$$S_r = S/\bar{x}, \quad (2.9)$$

Величину доверительного интервала находили по формуле 2.10:

$$X - t \cdot S / \sqrt{n} < X_i < X + t \cdot S / \sqrt{n}, \quad (2.10)$$

где t – коэффициент Стьюдента при заданной вероятности $P = 0,95$ и числе степеней свободы $f = n-1$. Значение t определяли из соответствующих табличных данных (при $f=5$, $t=2,57$; при $f=4$, $t=2,78$).

Вычисляли вероятную относительную погрешность (ε_y , %) из соотношения:

$$\varepsilon_y = (t \cdot S / \sqrt{n}) \cdot 100 \cdot X_i, \quad (2.11)$$

Пример статистической обработки результатов анализа количественного определения α – токоферола в этиловом спирте методом спектрофотометрии представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Статистическая обработка результатов спектрофотометрического определения
 α – токоферола в этанольном растворе

$C_{\text{витЕ}}$, ммоль/дм ³	А					ΔA	S	W, %	$\pm t \cdot S / \sqrt{n}$	$\varepsilon_y, \%$
	1	2	3	4	5					
0,070	0,23	0,21	0,22	0,23	0,22	0,22	0,0087	0,039	0,0108	5,5
0,116	0,40	0,40	0,39	0,39	0,39	0,39	0,0071	0,018	0,0088	2,2
0,139	0,50	0,46	0,48	0,50	0,49	0,48	0,0180	0,037	0,0223	4,0
0,186	0,62	0,60	0,61	0,61	0,60	0,61	0,0087	0,014	0,0108	1,8
0,232	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0	0	0	0
0,278	0,92	0,91	0,91	0,91	0,92	0,91	0,0087	0,009	0,0108	1,2

Глава 3 ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

3.1 Изменение физико-химических и структурных характеристик клиноптилолита при активировании 4,0 М соляной кислотой

Одним из факторов, определяющих селективность алюмосиликатов к БАВ, является гидрофильно - гидрофобный баланс структуры сорбента [10, 19, 20]. Клиноптилолит, благодаря наличию на матрице фиксированных отрицательно заряженных ионогенных центров и противоионов металлов, локализованных возле этих групп, обладает значительной гидрофильностью и низкой избирательностью к неполярным соединениям [44, 142, 143]. Полученные экспериментальные данные показывают, что сорбция α – токоферола на нативном клиноптилолите не происходит [120]. Отсутствие закрепления витамина Е, являющегося гидрофобным соединением и обладающим сравнительно большим размером, может быть связано как с электроотрицательностью матрицы, так и размерными характеристиками пористости нативного клиноптилолита. Изменение гидрофильно - гидрофобного баланса и текстурных характеристик клиноптилолита возможно в результате химического модифицирования.

Одним из способов изменения гидрофильно - гидрофобных свойств и структурных характеристик клиноптилолита является кислотное активирование. Кислотная обработка природного алюмосиликата приводит к растворению тетраэдрического алюминия, что способствует увеличению проницаемости и гидрофобности структуры сорбента [10, 44]. В результате кислотной модификации происходит частичное деалюминирование матрицы сорбента с вытеснением в раствор внекаркасных катионов, образование силанольных групп и обмен оставшихся катионов на ион водорода [10, 11,

44–46]. В работе [47] приведены результаты влияния концентрации соляной кислоты на химический состав, структурные и сорбционные характеристики исследуемого клиноптилолита. Установлено, что большая гидрофобизация поверхности сорбента (молярное отношение Si/Al изменяется от 3,9 до 10,5) без изменения степени кристалличности структуры достигается при активировании его 4,0 М HCl.

Результаты ИК спектроскопии показали структурные изменения в матрице клиноптилолита при кислотном активировании (рис 3.1, табл. 3.1). В спектре нативного сорбента проявляются максимумы при 1101, 1041, 782 см^{-1} , характеризующие колебания Si – O – (Al) и Al – O – (Si) в тетраэдрах, объединенных в алюмокремнекислородный каркас. Разрыв связи Si–O–Al и удаление структурного алюминия при модификации клиноптилолита 4,0 М HCl сказывается на снижении интенсивности и смещении максимумов полос поглощения, чувствительных к изменению соотношения Si/Al в высокочастотную область спектра (782 \rightarrow 790, 1041 \rightarrow 1080 и 1101 \rightarrow 1138 см^{-1}).

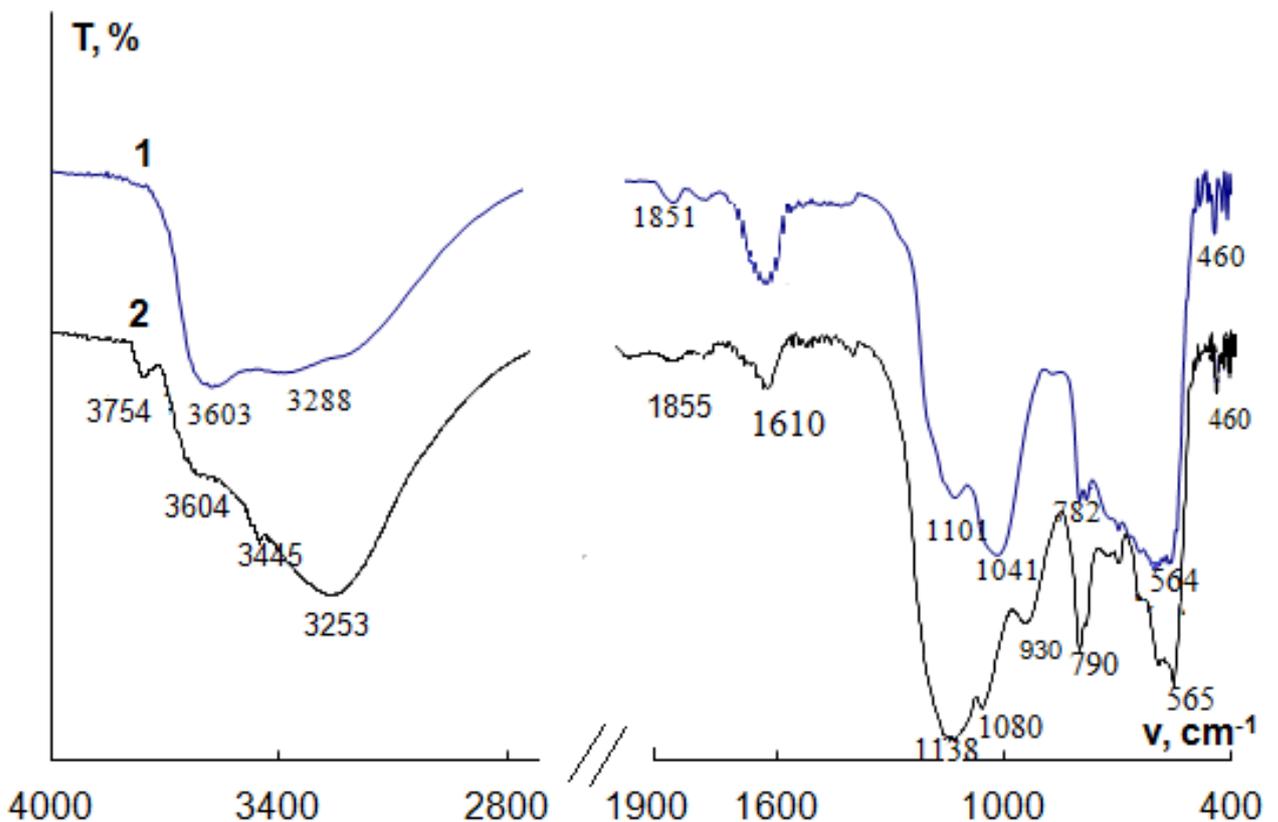


Рис. 3.1 ИК спектры нативного (1) и кислотного-активированного (2) клиноптилолита

Таблица 3.1

Отнесение полос поглощения для нативного (НК) и кислотно-активированного (КАК) клиноптилолита

Волновое число, см ⁻¹			Отнесение полос
Лит. данные	НК	КАК	
3745	-	3754	Колебания О–Н связи в изолированных силанольных группах
3610	3603	3604	Валентное колебание ОН – групп
3444	-	3445	Колебания О–Н в связанных Si–ОН – группах
3250-3290	3288	3253	Деформационные колебания ОН – групп
1650	1610	1610	Деформационные колебания молекул воды
1190 1060	1101 1041	1138 1080	Асимметричные валентные внутритетраэдрические колебания Si–O–Al, Si–O–Si
960-920	-	930	Колебания связи Si–O, принадлежащие Si–ОН
730-780 550-650 450-500	782 564 460	790 565 460	Деформационные внутритетраэдрические колебания Si–O–Al, Si–O–Si

Образование новой Si–ОН – связи, компенсирующей избыточный отрицательный заряд при переходе алюминия в раствор, отмечается на ИК спектре появлением полосы поглощения при 930 см⁻¹, характерной связи Si–O– в Si–ОН группах, образующих между собой водородные связи (гидроксильное гнездо) [10, 46]. Зафиксированы максимумы при 3754 и 3445 см⁻¹, характеризующие колебания О–Н – связи соответственно в изолированных и водородно-связанных Si–ОН группах. На сохранение кристалличности сорбента в процессе кислотного модифицирования 4,0 М HCl указывают незначительный сдвиг полосы поглощения при 558 см⁻¹ без изменения ее интенсивности, отвечающей внешнететраэдрическим

колебаниям связи Si–O–Al, и сохранение максимума при 460 см^{-1} , отражающего степень аморфизации сорбента [47].

Оценка изменения текстурных характеристик сорбента при кислотном модифицировании проведена по результатам метода низкотемпературной адсорбции / десорбции азота. Следует отметить, что полученные этим методом экспериментальные результаты характеризуют только часть пористого объема клиноптилолита, не учитывая размера пор, занятых обменными катионами и молекулами воды. Текстурные характеристики, рассчитанные из изотерм сорбции воды, лучше отражают микропористую структуру сорбента, так как диаметр молекулы воды составляет $0,26 \text{ нм}$, тогда как для молекулы азота он равен $0,37 \text{ нм}$ и является слишком большим для проникновения в микропоры клиноптилолита [20, 42].

Для нативного клиноптилолита изотерма адсорбции / десорбции азота (рис.3.2) в соответствии с ИЮПАК относится к IV типу с петлей гистерезиса типа H3 [144], которая начинается при $p/p_0 = 0,45$. Малая величина адсорбции азота на начальном участке изотермы (p/p_0 менее $0,10$) указывает на то, что микропоры в сорбенте не доступны для молекул азота [20]. В интервале p/p_0 от $0,10$ до $0,87$ происходит плавное увеличение величины адсорбции, и при $p/p_0 > 0,87$ изотерма характеризуется более крутым подъемом. Гистерезис типа H3, наблюдающийся выше относительных давлений $0,40$, авторы работы [49] объясняют капиллярной конденсацией азота в межчастичном пространстве.

Для активированного кислотой сорбента характерна изотерма с более широкой петлей гистерезиса, не закрывающейся при низких относительных давлениях (рис.3.2). По мнению авторов [145, 146], это может быть обусловлено как ограничением диффузии азота через микропористые структурные перетяжки, так и наличием клиновидных пор. Кислотная обработка сорбента $4,0 \text{ М HCl}$ приводит к увеличению общей удельной поверхности в 12 раз, удельной поверхности мезопор в 8 раз, объема микропор более, чем в 16 раз, мезопор в 2 раза (табл. 3.2).

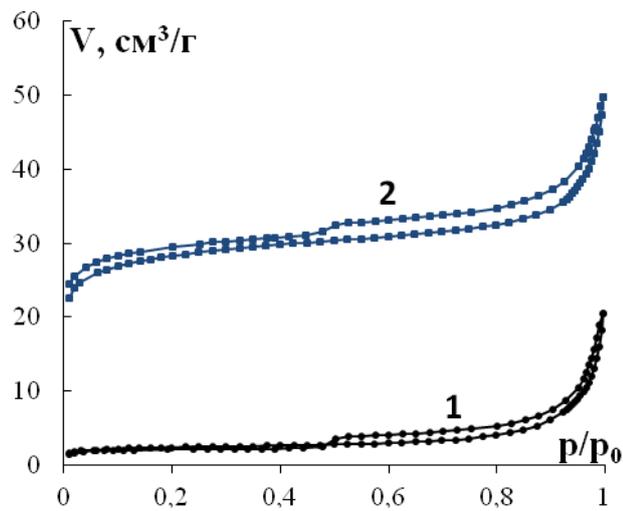


Рис. 3.2 Изотермы низкотемпературной (77К) адсорбции/десорбции азота для
1 – нативного и 2 – кислотно - активированного клиноптилолита

Изменение текстурных характеристик проявляется в большей величине адсорбции азота во всем интервале относительных давлений. Рост адсорбции азота при p/p_0 менее 0,1 очевидно связан со значительным увеличением объема микропор в результате декатионирования и деалюминирования [147]. В работе [123] по данным изотермы сорбции воды, используя уравнение Дубинина - Радускевича, определено, что в результате обработки исследуемого клиноптилолита 4,0 М HCl объем микропор увеличивается от 0,050 до 0,097 $\text{см}^3/\text{г}$.

Таблица 3.2

Параметры пористой структуры клиноптилолита до и после кислотной обработки

Клиноптилолит	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		
	$S_{\text{общ}}$ (БЭТ)	$S_{\text{мезо}}$ (БДХ)	$V_{\text{общ}}$ (БЭТ)	$V_{\text{мезо}}$ (БДХ)	$V_{\text{микро}}$ (t-участок)
Нативный	7,9	7,5	0,015	0,027	0,002
Активированный 4,0 М HCl	92,2	56,9	0,077	0,049	0,031

Аналогичные результаты представлены в работе [20] для клиноптилолита (месторождения Сокирници, Украина) при активировании 2,0 М соляной кислотой. Отмечено изменение его удельной поверхности от 13,4 до 78,3 м²/г, увеличение объема микропор примерно в 10 раз и мезопор в 2 раза.

Распределение пор по размерам в мезопористых участках структуры клиноптилолита, определенное по методу Барретта – Джойнера – Халенды (БДХ), приведено на рис. 3.3. Кислотная обработка приводит к увеличению количества и размера мезопор. В нативном образце преобладают мезопоры размером 3,5 нм. Для кислотно-активированного клиноптилолита максимум на кривой распределения смещен в сторону мезопор большего размера (3,9 нм).

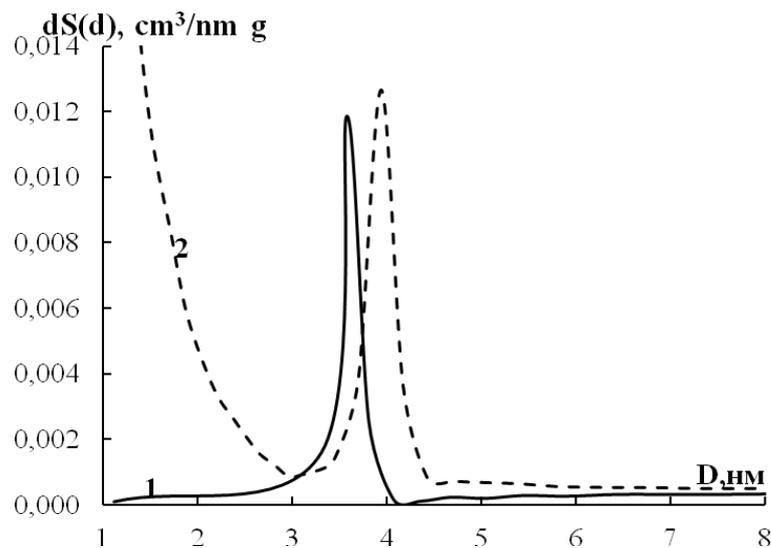


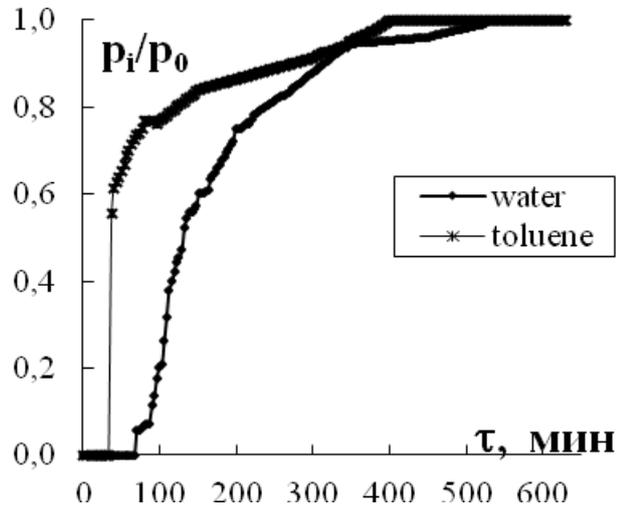
Рис. 3.3 Кривые распределения пор по размерам для клиноптилолита:

1 – нативного и 2 – кислотно-активированного

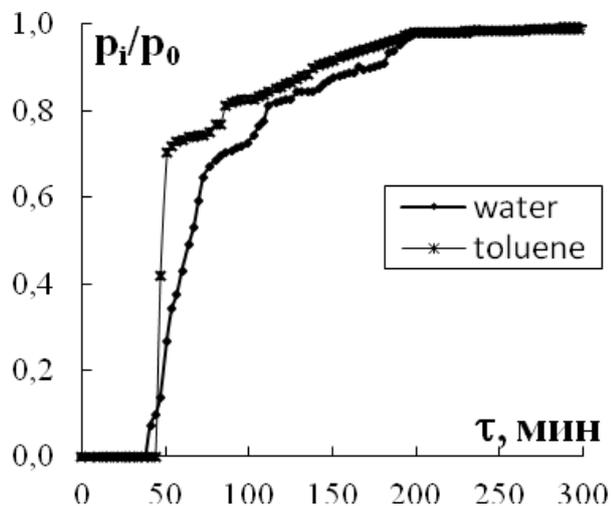
Об изменении гидрофильно - гидрофобного баланса матрицы сорбента в результате кислотного активирования свидетельствуют результаты метода конкурентной адсорбции сорбентом воды и толуола, представленные в виде зависимости p_i/p_0 от времени (τ , мин) (рис.3.4).

На нативном клиноптилолите толуол из смеси с водой сорбируется незначительно. Более ранний прорыв толуола (34 мин) через реактор

указывает на меньшее сродство нативного сорбента по отношению к толуолу. Вода вытесняет толуол, и ее появление в элюате регистрируется только после 65 минут контакта смеси с клиноптилолитом. Авторы работы [148] также отмечают большую адсорбционную способность клиноптилолита Украинского месторождения по отношению к воде.



а



б

Рис.3.4 Выходные кривые конкурентной адсорбции толуола и воды на клиноптилолите: а) нативном, б) обработанном 4,0 М соляной кислотой

Вид выходных кривых предполагает различный механизм массопереноса воды и толуола в сорбенте. Медленная диффузия воды в поры сорбента продолжается более 300 минут, прежде чем достигается насыщение

сорбента молекулами воды. Для толуола адсорбция происходит в течение 520 минут. Рассчитанный индекс гидрофобности для нативного клиноптилолита составил 2,9.

Для активированного кислотой клиноптилолита наблюдается изменение вида выходных кривых и максимального количества адсорбированных воды и толуола. Изменение структурных характеристик и гидрофильно - гидрофобного баланса матрицы сорбента при кислотной модификации проявляется в снижении адсорбционной способности по отношению к молекулам воды (рис. 3.4 б). Отмечается сокращение времени удерживания молекул воды сорбентом до 38 минут. Адсорбция толуола на кислотно-активированном клиноптилолите происходит интенсивней. На выходе из реактора толуол появляется через 45 минут после его контакта с клиноптилолитом. Время диффузии толуола и воды в поры сорбента уменьшается до 200 минут. Изменения в величинах адсорбции воды и толуола вызваны как снижением количества электроотрицательных центров и внекаркасных катионов в структуре клиноптилолита, так и увеличением объема пор, доступных для толуола. Обработка клиноптилолита 4,0 М HCl приводит к возрастанию индекса гидрофобности от 2,9 до 4,7.

Авторами работы [123] получены результаты, отражающие влияние кислотной обработки на состояние воды в исследуемом в работе клиноптилолите. Деалюминирование и декатионирование сорбента отражаются в уменьшении количества молекул воды, участвующих в гидратации катионов и образующих водородные связи с атомом кислорода в каркасе сорбента. На ИК спектре это проявляется в снижении интенсивности полос поглощения при 1610 см^{-1} и в области $3550\text{--}3625\text{ см}^{-1}$. Экспериментальные данные, представленные в работах [10, 25, 31], также находятся в согласии с результатами исследования гидратационных характеристик клиноптилолита различных месторождений.

Регистрация ИК спектров в режиме нагревания позволила охарактеризовать структурные изменения клиноптилолита при повышении

температуры. Методами термогравиметрии и ИК спектроскопии установлено, что выделение адсорбированной воды в процессе нагревания кислотного - активированного сорбента происходит в интервале температур 323 – 703 К. Повышение температуры до 703 К не приводит к изменению интенсивности полос поглощения, отвечающих колебаниям Si–O– и O–H связям в Si – OH – группах (рис. 3.5, кривая 1,2). Значительно снижается интенсивность поглощения в области 3200–3500 см⁻¹ и исчезает максимум при 1610 см⁻¹, характеризующий деформационные колебания воды. Можно полагать, что потеря массы образца в интервале 298–703 К обусловлена только выделением адсорбированных молекул воды. Уменьшение массы образца в результате дегидроксилирования при нагревании выше 703 К отмечается в снижении интенсивности полос поглощения 930, 3754 и 3445 см⁻¹, характеризующих связи в силанольных группах (рис. 3.5, кривые 3, 4). Дополнительные аргументы в пользу полученных экспериментальных данных следуют из представленных в литературе [54, 149] сведений.

Таким образом, обработка клиноптилолита 4,0 М HCl позволяет получить сорбент, обладающий большей проницаемостью и гидрофобностью, при этом не наблюдается изменение его термостабильности. Методами ИК спектроскопии и термогравиметрии подтверждена модификация клиноптилолита кислотой и определена температура начала реакции дегидроксилирования. Методом адсорбции / десорбции азота установлено увеличение удельной поверхности, первичной и вторичной пористости клиноптилолита. Методом конкурентной адсорбции толуола и воды из газовой фазы по процедуре Вейткампа показано возрастание гидрофобности сорбента в процессе обработки его кислотой.

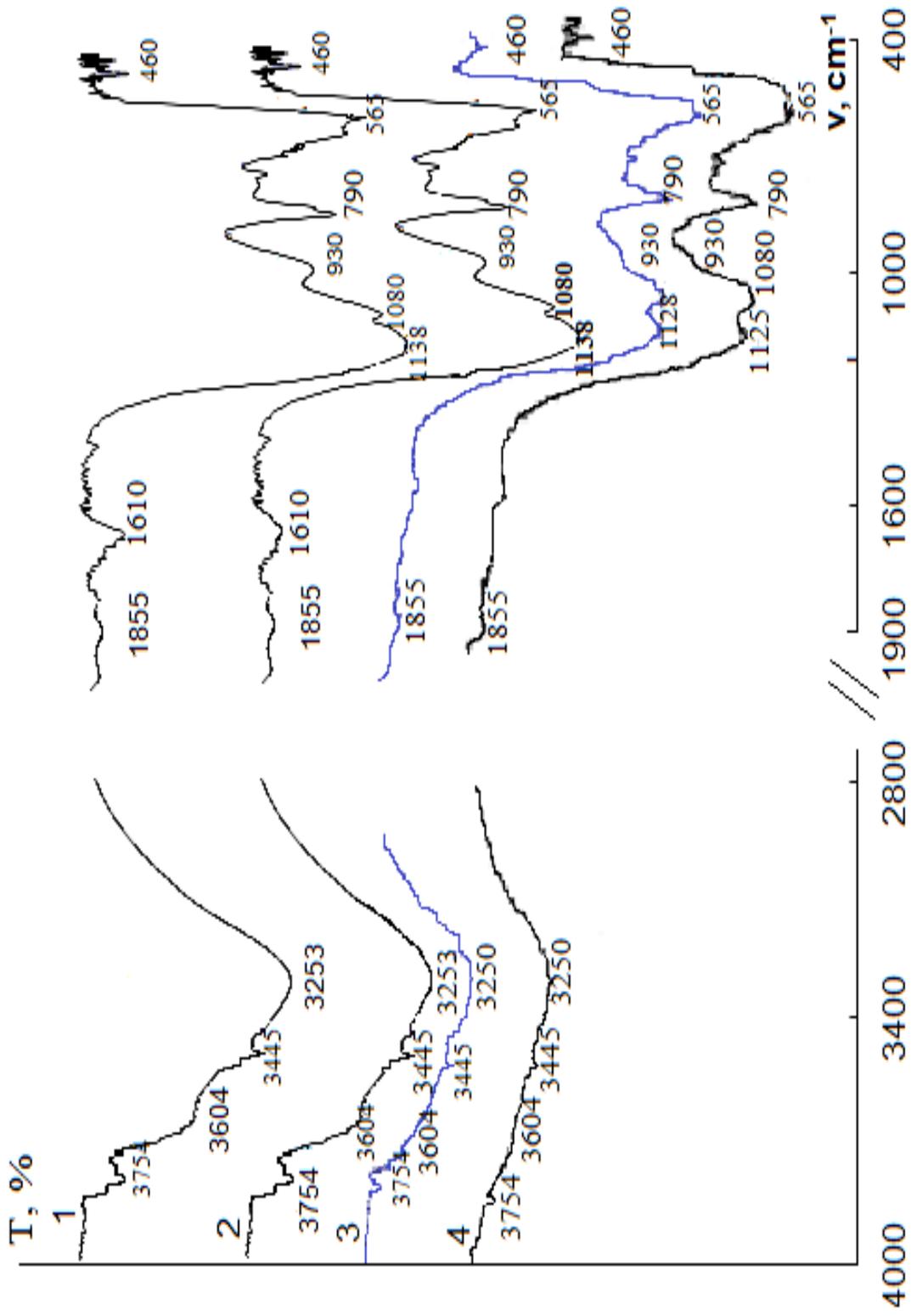


Рис. 3.5 ИК спектры кислотно-активированного клиноптилолита термостатированного при температурах:

1 – 298, 2 – 703, 3 – 723 и 4 – 773 К

3.2 Структурные и физико-химические свойства клиноптилолита модифицированного метилхлорсиланами

Сорбционные свойства неорганических сорбентов определяются как их структурными характеристиками, так и химической природой поверхности. В качестве модификаторов могут выступать соединения различной природы. Поверхностная модификация неорганических структур органосиланами позволяет получить сорбенты, обладающие большей гидрофобностью, различной сорбционной емкостью и селективностью по отношению к неполярным молекулам, сохраняя их геометрию, термическую и механическую прочность [49,50, 71–73].

Модификация поверхности кислотно – активированного клиноптилолита путем прививки органосиланов (триметил- и диметилсиланов) (глава 2.2.3) приводит к появлению полосы поглощения при 2960 см^{-1} , относящейся к C–H - связи метильных радикалов в структуре метилсиланов (рис.3.6, табл. 3.3). Полосы колебаний Si–CH₃ – группы проявляются при 1220 и 1454 см^{-1} . На ИК спектре силилированных образцов отмечается изменение состояния силанольных групп. Замещение протона изолированной силанольной группы метилсиланами отражается в уменьшении максимума поглощения при 3754 см^{-1} , отвечающего колебаниям OH – групп в изолированных Si–OH группах. Валентные колебания образующейся Si – O – Si – связи характеризует уширение максимума при 1080 см^{-1} .

Наблюдаемое снижение интенсивности полосы поглощения в области $3550 - 3000\text{ см}^{-1}$ обусловлено как закрытием реакционноспособных силанольных групп алкильными группами модификатора, так и уменьшением количества адсорбированной воды. В результате модификации поверхность экранируется привитыми алкильными группами, уменьшая количество доступных для воды оставшихся Si–OH групп, что приводит к

большей гидрофобизации сорбента. В работе [65] показано, что метилхлорсиланы, вступая в реакцию с силанольными группами, образуют устойчивые к гидролизу связи – Si – O – Si – (силоксановый мостик).

Таблица 3.3

Отнесение полос поглощения для кислотно-активированного (КАК) и метилированного клиноптилолита (МК)

Волновое число, см ⁻¹			Отнесение полос		
лит. Данные		КАК	МК ТМХС	МК ДМДХС	
КАК	Метилсиланы				
3745	-	3754	3754	3754	Колебания О-Н связи в изолированных силанольных группах
3610	-	3604	-	-	Валентное колебание ОН-групп
3444	-	3445	3445	3445	Колебания О-Н в связанных силанольных группах
3250-3290	-	3253	3253	3253	Деформационное колебание ОН – групп
-	2960	-	2960	2960	Колебания С-Н –связей
1650		1610	1610	1610	Деформационные колебания молекул воды
-	1454	-	1454	1454	Валентные и деформационные колебания Si-CH ₃ – группы
-	1220	-	1220	1220	
1190 1060	-	1138 1080	1138 1080	1138 1080	Асимметричные валентные внутритетраэдрические колебания Si-O-Si, Si-O-Al
960-920	-	930	930	930	Колебания связи Si-O, принадлежащей Si-OH
730-780 550-650 450-500	-	790 565 460	790 565 460	790 565 460	Деформационные внутритетраэдрические колебания Si-O-Al, Si-O-Si

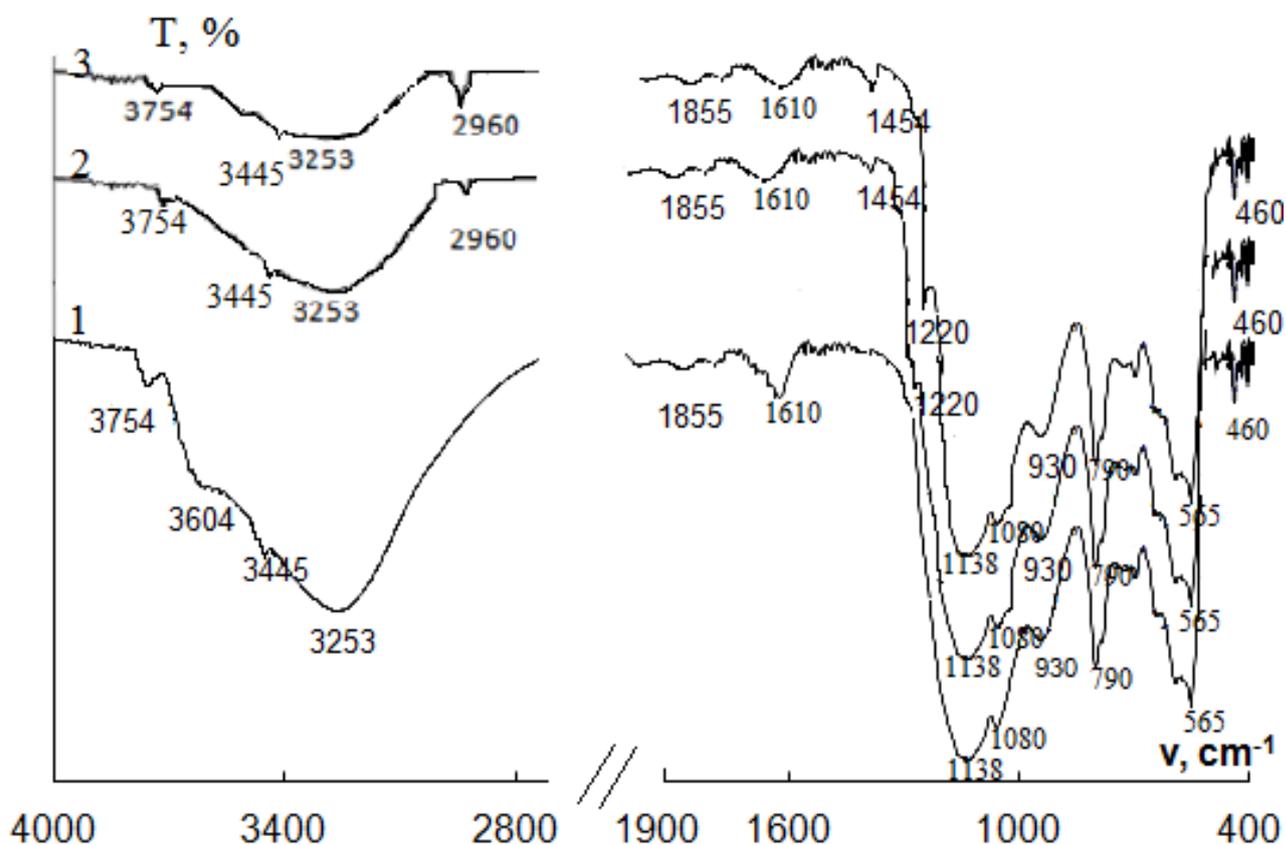


Рис. 3.6 ИК спектры клиноптилолита 1 – обработанного 4,0 М соляной кислотой, модифицированного: 2 – диметилдихлорсиланом и 3 – триметилхлорсиланом

Принимая во внимание данные спектрального анализа, силилирование поверхности кислотно-активированного клиноптилолита протекает в результате ковалентного закрепления метилсиланов на изолированных силанольных группах с образованием силаксановых групп $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Процесс химического модифицирования поверхности кислотно-активированного клиноптилолита метилсиланами может быть представлен следующей схемой (рис.3.7).

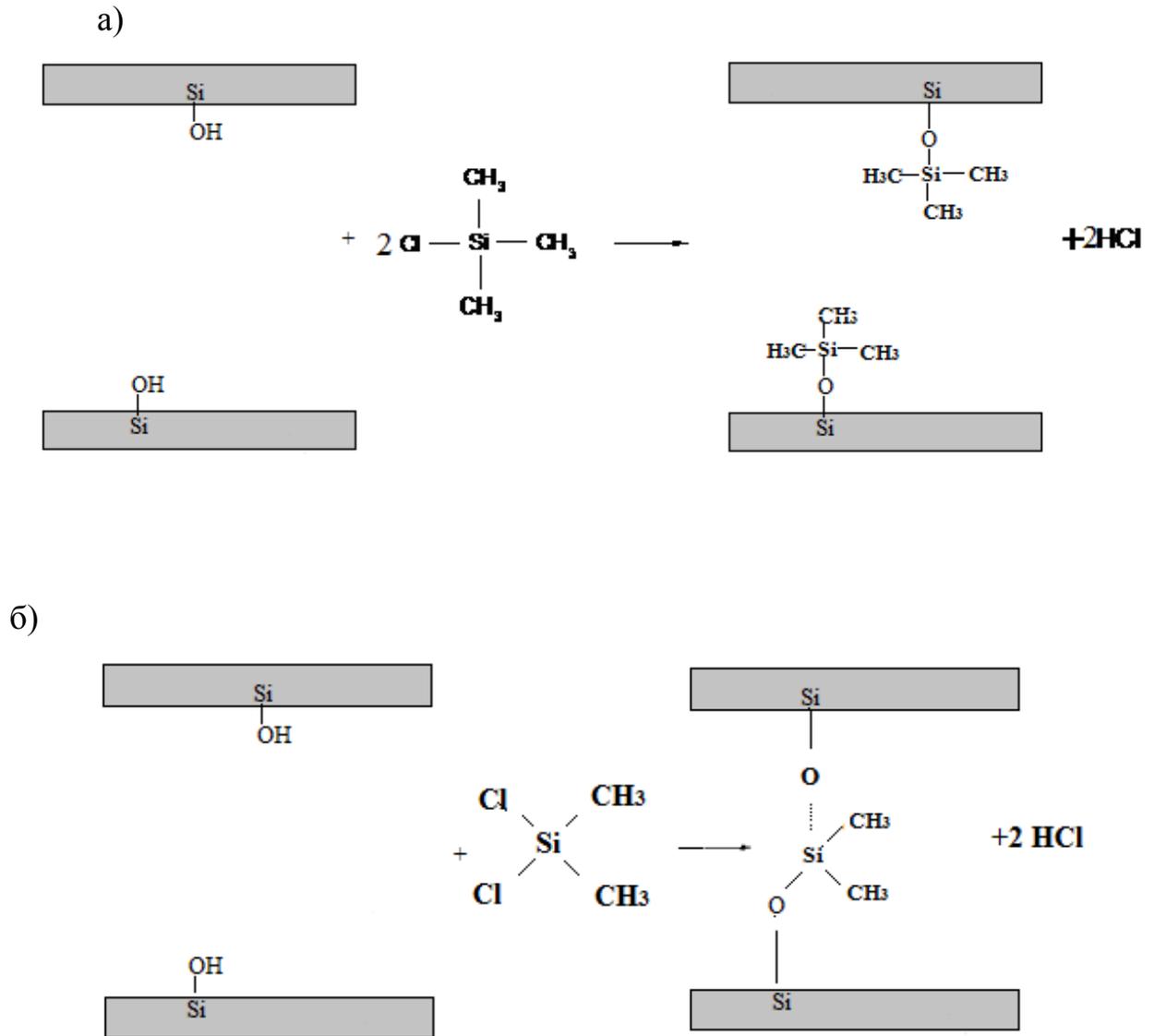


Рис. 3.7 Схема взаимодействия кислотного активированного клиноптилолита с:
а) триметилхлорсиланом, б) диметилдихлорсиланом

Методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота определено изменение структурных характеристик кислотного активированного клиноптилолита при модификации органохлорсиланами (рис.3.8). Полученные изотермы в соответствии с ИЮПАК относятся к IV типу с широкой петлей гистерезиса, не закрывающейся при низких относительных давлениях. Сходный тип полученных изотерм указывает на то, что в результате химической модификации органосиланами структура сорбента не была повреждена.

Силилирование поверхности клиноптилолита отражается в уменьшении количества адсорбированного азота во всей области относительных давлений (рис.3.8). В меньшей степени это выражено для сорбента, с привитыми триметилсилановыми группами. В табл. 3.4 приведены структурные характеристики, определенные из анализа изотерм адсорбции / десорбции азота. Наблюдается снижение объема микро- и мезопор, а также удельной поверхности метилированных образцов. Меньшими значениями удельной поверхности и пористости характеризуется алюмосиликат, химически модифицированный диметилхлорсиланом. Отмечается уменьшение общей удельной поверхности на 54 %, объема пор в 1,4 раза.

На рис. 3.9 представлено распределение пор по размерам в мезопористых участках структуры сорбента, определенное по модели БДХ. Для метилированных образцов наблюдается уменьшение количества и размера мезопор (рис. 3.8). Для силилированного алюмосиликата ТМХС и ДМДХС преобладают поры соответственно диаметром 3,7 и 3,3 нм.

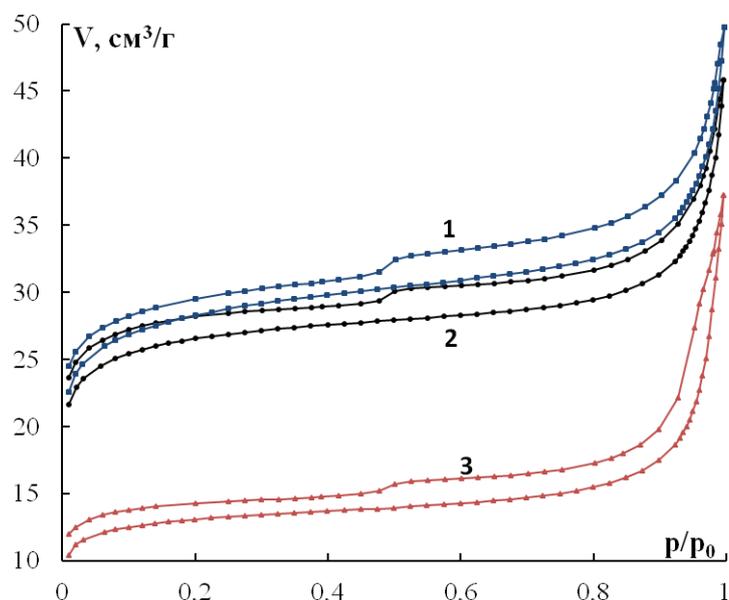


Рис. 3.8 Изотермы низкотемпературной (77К) адсорбции/десорбции азота для клиноптилолита: 1 – кислотно-активированного, силилированного; 2-ТМХС, 3 – ДМДХС

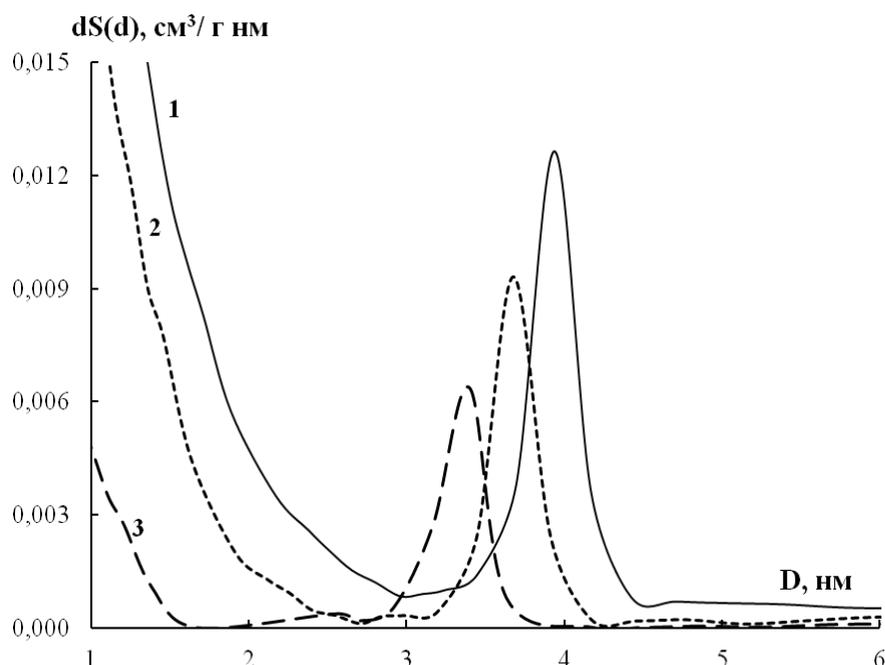


Рис. 3.9 Кривые распределения пор по размерам для кислотно-активированного клиноптилолита (1), силилированных: ТМХС (2) и ДМХС (3)

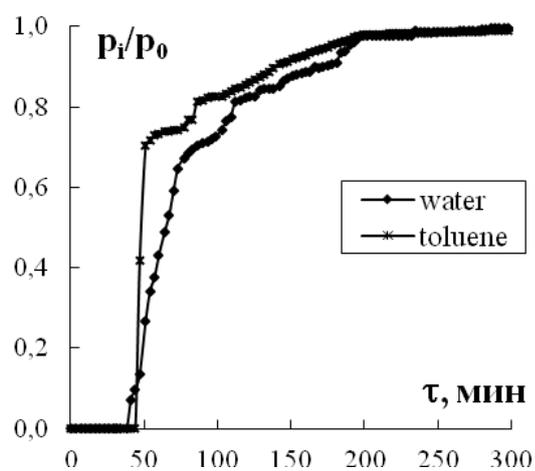
Таблица 3.4

Параметры пористой структуры модифицированного ТМХС и ДМДХС клиноптилолита

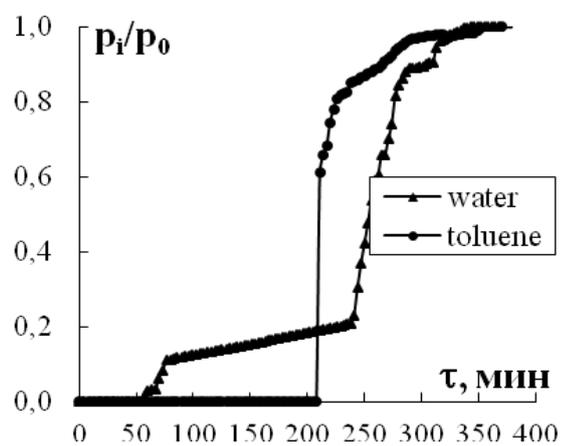
Клиноптилолит	Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г		
	S _{общ} (БЭТ)	S _{мезо} (БДХ)	V _{общ} (БЭТ)	V _{мезо} (БДХ)	V _{микро} (t-участок)
Активированный 4,0 М НСl	92,3	56,9	0,077	0,049	0,031
Модифицированный ТМХС	86,2	48,2	0,071	0,043	0,030
Модифицированный ДМДХС	42,4	25,3	0,057	0,041	0,015

Об увеличении гидрофобных свойств силилированного клиноптилолита свидетельствуют экспериментальные выходные кривые конкурентной адсорбции воды и толуола (рис.3.10). Для образцов с привитыми метилсилановыми группами отмечается изменение вида выходных кривых и количества адсорбированных воды и толуола.

а)



б)



в)

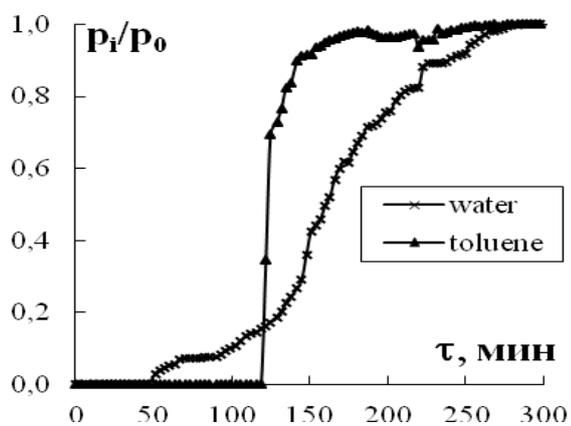
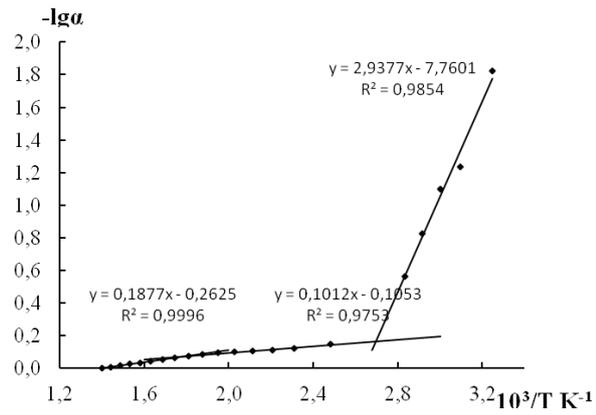


Рис. 3.10 Выходные кривые конкурентной адсорбции толуола и воды на клиноптилолите: а – кислотно-активированном; модифицированном:
б- триметилхлорсиланом; в – диметилхлорсиланом

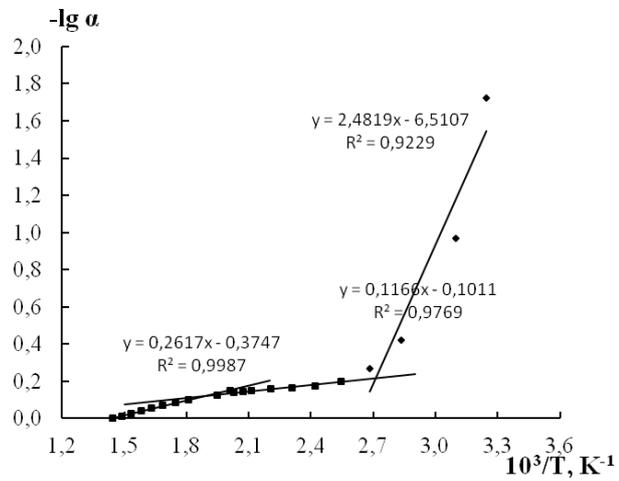
Иммобилизация триметилсилана на кислотнo-активированном клиноптилолите приводит к возрастанию времени выхода выходных кривых на плато для воды от 200 до 320 минут, для толуола от 200 до 270 минут. Модификация диметилхлорсиланом отражается в уменьшении времени десорбции толуола от 200 до 170 минут, при этом десорбция воды заканчивается через 250 минут. Для силилированных ТМХС и ДМДХС образцов клиноптилолита наблюдается возрастание времени удерживания молекул толуола соответственно до 210 и 120 минут. Индекс гидрофобности для клиноптилолита с привитыми триметилсилановыми и диметилсилановыми группами возрастает соответственно от 4,7 до 5,7 и 5,3. Большее значение индекса гидрофобности характерное для сорбента модифицированного триметилхлорсиланом, обеспечивает большее количество метильных групп на поверхности сорбента.

Данные термогравиметрического эксперимента свидетельствуют о влиянии силилирования на гидратационные характеристики кислотнo-активированного клиноптилолита. Изменение в скорости дегидратации клиноптилолита в процессе нагревания отмечается различным наклоном на интегральной термогравиметрической кривой и эффектами на дифференциальной кривой. Для более четкого установления температурного интервала и определения количества воды, выделившейся примерно с одинаковой скоростью, участок кривой изменения массы, соответствующий процессу дегидратации, представляли в виде зависимости относительной скорости дегидратации (α) от температуры [150]. Относительную скорость выделения молекул воды (α) рассчитывали как отношение количества воды (m_i), выделившейся при определенном значении температуры, к общему количеству воды, содержащейся в сорбенте (m) (рис. 3.11).

а)



б)



в)

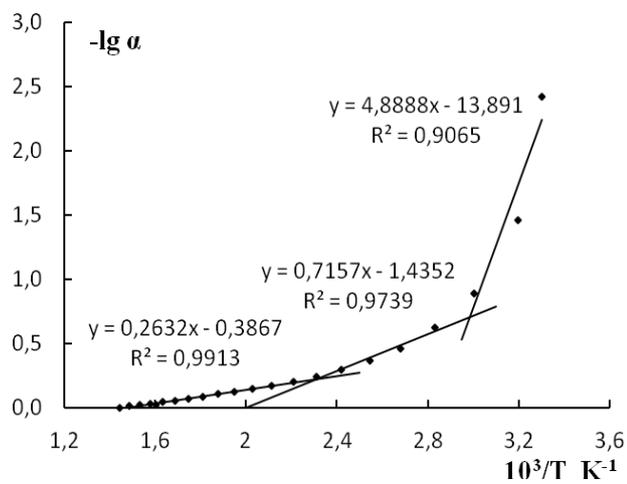


Рис. 3.11 Кинетические кривые дегидратации клиноптилолита: кислотно-активированного (а), модифицированного триметилхлорсиланом (б) и диметилхлорсиланом (в)

Результаты термогравиметрии (изменение массы образца при нагревании), представленные в виде зависимости $-\lg\alpha - 10^3/T$, позволили установить, что выделение воды для исследуемых образцов алюмосиликата протекает в три стадии. Дана количественная оценка кинетически неравноценным молекулам воды в сорбенте (табл. 3.5).

Уменьшение структурных характеристик и повышение гидрофобности силилированного клиноптилолита проявляется в большей скорости дегидратации и снижении его гидратационной способности. Большая скорость дегидратации отмечается в области температур 298–393 К и характеризует удаление молекул воды, расположенных на поверхности и заполняющих поры клиноптилолита.

Таблица 3.5

Гидратационные характеристики кислотно-активированного клиноптилолита до и после силилирования

Сорбент	Интервал температуры, (К)	$\Sigma \omega(\text{H}_2\text{O}),$ %	$\omega(\text{H}_2\text{O}),$ %
Активированный 4,0 М НСІ	298–483	7,6	5,0
	483–583		1,3
	583–703		1,3
Модифицированный ДМДХС	298–433	5,6	3,8
	393–593		1,0
	593–703		0,8
Модифицированный ТМХС	298–393	4,4	3,2
	393–533		0,7
	533–703		0,5

Для образца силилированного ТМХС отмечается изменение массы сорбента на начальном этапе на 3,2 %, что составляет 73 % от всего количества выделившейся воды. Потеря массы сорбента при изменении температуры от 393 до 533 К, равная 0,7 % (16 % от всего количества воды в сорбенте), связана с удалением молекул воды, участвующих в образовании

ассоциатов. Изменение массы клиноптилолита на 0,5 % (11 % от содержания всей воды) в температурном интервале 533–703 К обусловлено выделением молекул воды, взаимодействующих с активными центрами в сорбенте.

Для сорбента метилированного ДМДХС доля воды, выделяющейся на первом и втором этапах, составляет соответственно 68 и 17% от всего количества воды, содержащейся в сорбенте. В температурном интервале 593 – 703 К масса сорбента уменьшается на 0,8 %, это соответствует 15% от всего количества воды, присутствующей в сорбенте (табл.3.5).

Таким образом, в результате химической поверхностной модификации кислотно-активированного клиноптилолита метилхлорсиланами происходит изменение химической природы реакционных центров (закрытие изолированных силанольных групп алкильными группами), уменьшение удельной поверхности, объема пор и возрастание гидрофобности сорбента. Закрепление модификатора на матрице сорбента протекает в результате замещения протона изолированной силанольной группы на метилсиланы с образованием $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ связи.

Глава 4 СОРБЦИЯ α -ТОКОФЕРОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Отсутствие закрепления витамина, являющегося гидрофобным соединением и обладающим сравнительно большим размером, на нативном клиноптилолите может быть обусловлено как структурными характеристиками, так и гидрофильно - гидрофобными свойствами сорбента [121, 151, 152].

4.1 Сорбция α – токоферола из этанольного раствора на кислотно-активированном клиноптилолите

Исследовали закономерность сорбции α – токоферола из этанольного раствора в интервале концентраций 0,140 – 46,0 ммоль/дм³ на клиноптилолите модифицированном 4,0 М соляной кислотой. Полученная изотерма сорбции по классификации Джайлса соответствует S – форме, а по номенклатуре ИЮПАК относится к IV типу (рис.4.1). Вид изотерм указывает на изменение механизма сорбции с ростом концентрации α – токоферола в исходном растворе.

Линейная зависимость величины сорбции и образование плато на изотерме в области низких концентраций раствора позволяют предположить монослойное закрепление α -токоферола на реакционных центрах матрицы сорбента. Аналогичный вид изотермы наблюдали также авторы работ [102, 107–109], исследуя сорбцию α -токоферола на природных и синтетических неорганических сорбентах.

Получены ИК спектры кислотно-активированного клиноптилолита до и после сорбции α – токоферола (рис. 4.2, табл. 4.1). Присутствие α – токоферола в сорбенте отмечается появлением полос поглощения при 2930 и 2860 см⁻¹, характеризующих валентные колебания алифатических –С–Н связей в структуре α -токоферола. Максимум при 1420 см⁻¹ отвечает

деформационным колебаниям этих групп. Колебания связи C=C и C–O–C ароматического кольца α -токоферола проявляются соответственно при 1540 и 1220 см^{-1} . Максимум при 3620 см^{-1} обусловлен фенольной группой α -токоферола [110].

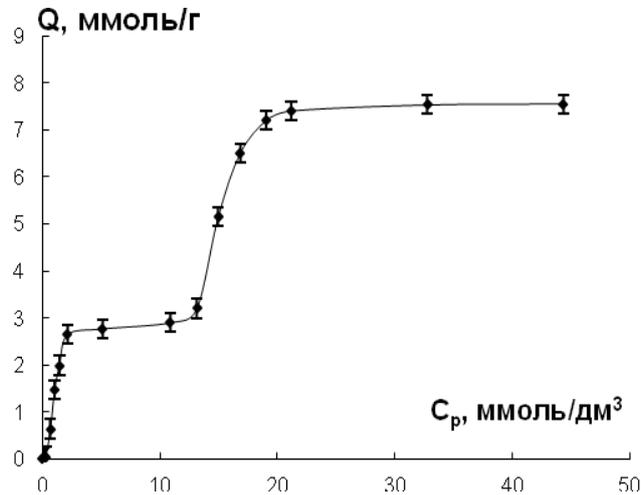


Рис.4.1 Изотерма сорбции α – токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите из этанольного раствора при $T = 295 \text{ K}$

Согласно литературным данным [92, 116, 153], фенольный гидроксил и атом кислорода хроманового кольца молекулы α -токоферола, при участии в образовании водородной связи, являются акцептором протона. В кислотнo-активированном клиноптилолите состояние реакционной среды на поверхности и в порах сорбента определяют изолированные силанольные группы [44, 47, 121], которые выступают в качестве источника протона, необходимого для образования водородных связей. На участие изолированной Si–OH группы кислотнo-активированного клиноптилолита в образовании водородной связи с фенольным гидроксильным и кислородом хроманового кольца указывает уменьшение интенсивности максимума при 3754 см^{-1} (рис.7). Для α -токоферола это отражается в смещении частот колебаний C–O–C связи в ароматическом кольце в низкочастотную область спектра (1220 \rightarrow 1120 см^{-1}), уширении максимума поглощения при 3445 см^{-1} и уменьшении интенсивности полосы поглощения при 3620 см^{-1} , отвечающих фенольной группе α -токоферола.

Таблица 4.1

Отнесение полос поглощения ИК спектров кислотно-активированного клиноптилолита (КАК) до и после сорбции α -токоферола

Волновое число, см^{-1}				Отнесение полос
Литер. данные [42,44,110]		КАК	КАК после сорбции α -токоферола	
КАК	α -токоферол			
3700-3850	-	3754	-	Колебания O-H – связи в изолированных силанольных группах
-	3610-3650	-	3620	Свободные OH - группы фенола
3610	-	3604	-	Валентное колебание OH – групп
3480	-	3445	3445	Колебания O-H – связи в связанных Si – OH группах
-	2970	-	2930	Колебания C-H связей
-	2920	-	2860	
1650	-	1610	1650	Деформационные колебания молекул воды
-	1590	-	1540	Валентные колебания связи C=C ароматического кольца
-	1450	-	1420	Колебания связи C-CH ₃ и C-CH ₂
-	1220	-	1120	Симметричные и асимметричные колебания C-O-C – связи
1190	-	1138	1120	Асимметричные валентные внутритетраэдрические колебания Si-O-Al, Si –O-Si
1050-1065	-	1080	1120	Асимметричные валентные внутритетраэдрические колебания Si-O-Al, Si-O-Si
920-960	-	930	930	Колебание связи Si-O, принадлежащей Si-OH группам, связанных между собой водородными связями
730-780	-	790	800	Деформационные внутритетраэдрические колебания Si-O-Al, Si-O-Si
550-650	-	565	565	
450-500	-	460	460	

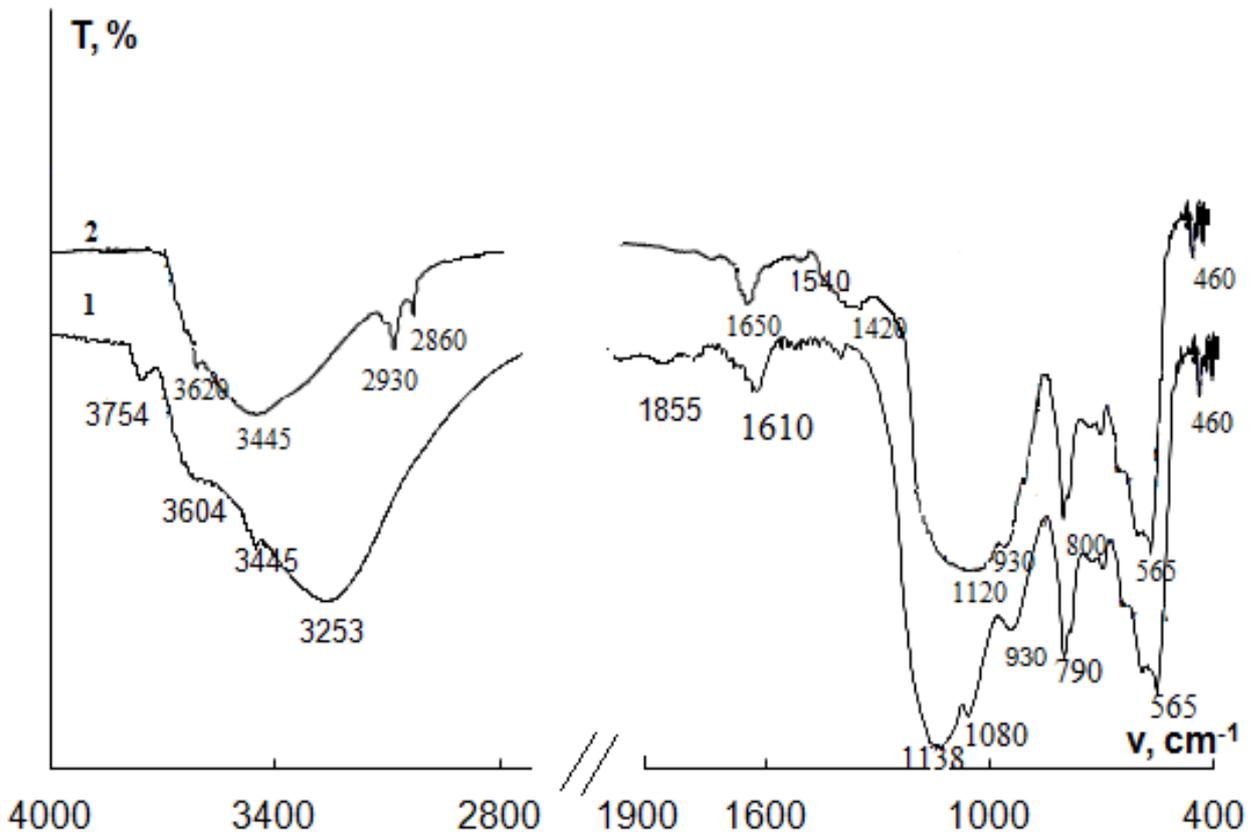


Рис. 4.2 ИК спектры кислотно-активированного клиноптилолита (1),
2- после сорбции α – токоферола

Таким образом, локализация α – токоферола на доступных функциональных центрах матрицы сорбента, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой α -токоферола, протекает за счет образования водородных связей изолированных Si–ОН – групп кислотно-активированного клиноптилолита с фенольным гидроксилем, а также с атомом кислорода хроманового кольца витамина [92, 116, 152]. Используя литературные данные и результаты ИК спектроскопии, мономолекулярное закрепление витамина на матрице сорбента можно отразить следующей схемой (рис.4.3):

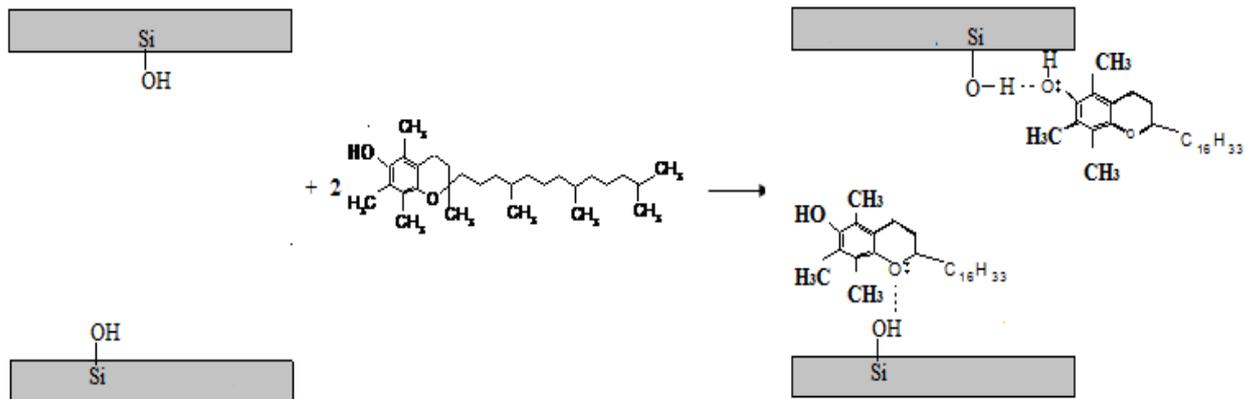


Рис.4.3 Схема механизма монослойного закрепления α – токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите

α -токоферол, образуя монослой, частично экранирует реакционные группы сорбента и приводит к появлению новых сорбционных центров. После закрепления витамина на кислотнo-активированном клиноптилолите по мере возрастания концентрации этанольного раствора витамина сорбция приобретает полимолекулярный характер, и на изотерме это отражается в резком увеличении сорбционного параметра (рис.4.1).

Авторы работы [11] отмечают склонность α – токоферола к ассоциации в этанольном растворе при концентрации $> 5 \cdot 10^{-3}$ М в результате взаимодействия их изопреноидных радикалов. Можно полагать, что образование полимолекулярных сорбционных слоев возможно в результате ассоциации молекул α – токоферола (рис.4.4).

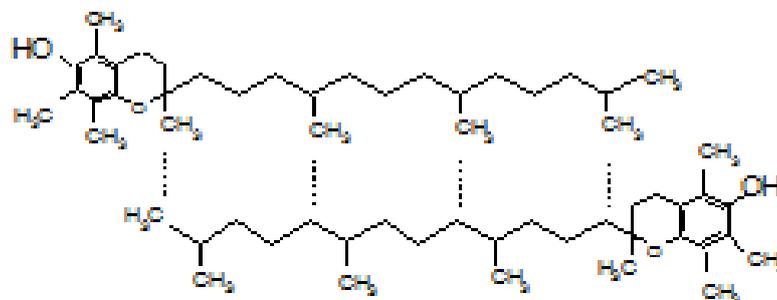


Рис.4.4 Схема образования ассоциатов α – токоферола

На ИК спектре исследуемой системы ассоциативный характер сорбции проявляется в смещении частот валентных колебаний С–Н групп α -токоферола в низкочастотную область спектра (2970→2930, 2920→2860 см^{-1}). Сохранение биологической активности витамина, закрепленного на неорганическом носителе, подтверждает максимум при 3620 см^{-1} , отвечающий валентным колебаниям ОН – группы α – токоферола.

Закрепление α -токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите в виде ассоциатов, по-видимому, возможно вследствие сольвофобного выталкивания его из спиртового раствора, то есть взаимодействие алифатических радикалов молекул витамина является более выгодным процессом, чем сольватация его в объеме спиртового раствора.

Описание изотермы сорбции α – токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите

Для количественного описания равновесия сорбции в интервале концентраций, отвечающих образованию монослоя витамина, использовали уравнения теорий сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха - Петерсона, которые приведены в табл. 4.2 [102, 154–156]. Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что сорбция вещества происходит с образованием мономолекулярного слоя, и все активные центры в сорбенте обладают равной энергией сорбции. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. В этом случае в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с наименьшей энергией, что сопровождается непрерывным изменением энергии сорбции. Особенности моделей Ленгмюра и Фрейндлиха объединены в эмпирическое уравнение изотермы Редлиха - Петерсона.

Таблица 4.2

Используемые модели для описания изотермы сорбции α -токоферола из этанольного раствора на модифицированном клиноптилолите

Модель	Уравнение	Номер
Ленгмюра	$Q = \frac{Q_{mono} K_L c_p}{(1 + K_L c_p)}$	(4.1)
	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{mono} K_L c_p} + \frac{1}{Q_{mono}}$	(4.2)
Фрейндлиха	$Q = K_F c_p^{1/n}$	(4.3)
	$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_p$	(4.4)
Редлиха-Петерсона	$Q = \frac{K_R c_p}{(1 + a_R c_p^\beta)}$	(4.5)
	$\ln(K_R \frac{c_p}{Q} - 1) = \ln a_R + \beta \ln c_p$	(4.6)

Q – количество сорбируемого α -токоферола при определенной концентрации равновесного раствора, ммоль/г; Q_{mono} – предельная емкость монослоя α -токоферола, ммоль/г; c_p – равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³; K_L – коэффициент 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 $0 < \beta < 1$.

Для определения значений констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, использовали линеаризованные уравнения данных моделей (уравнения 4.2, 4.4, табл.4.2). 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). Величина параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в табл. 4.3.

Значение коэффициента корреляции $R^2 = 0,99$ при линеаризации изотермы сорбции α - токоферола показывает, что сорбция препарата из этанольного раствора с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра (рис.4.5). Значение константы β в уравнении Редлиха - Петерсона близкое к 1 подтверждает, что сорбция препарата из разбавленных растворов протекает с образованием монослоя по механизму Ленгмюра [156]. Аналогичные данные получены авторами работы [102] при описании и анализе изотермы сорбции витамина Е на кремнеземе.

Таблица 4.3

Сорбционные параметры, рассчитанные с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона

Модель Ленгмюра				
	K_L , дм ³ / ммоль	Q_{mono} , ммоль/Г	R^2	
α -токоферол	0,83	3,32	0,99	
Модель Фрейндлиха				
	K_F , (дм ³) ^{1/n} (ммоль) ^{1-1/n} /Г	n	R^2	
α -токоферол	1,61	2,60	0,90	
Модель Редлиха-Петерсона				
	K_R , дм ³ /Г	a_R , (дм ³) ^{β} /ммоль ^{β}	β	R^2
α -токоферол	2,95	0,52	0,94	0,88

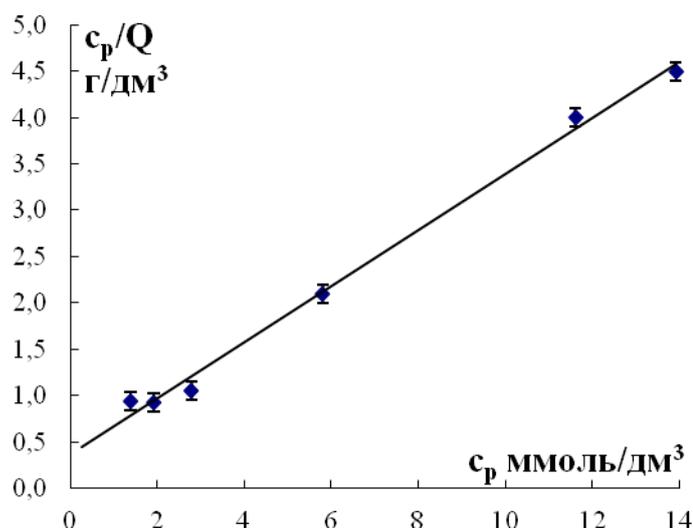


Рис. 4.5 Изотерма сорбции α -токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите из этанольного раствора в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Максимальная сорбционная емкость по α -токоферолу из этанольного раствора достигается при сорбции из раствора концентрацией 32,70 ммоль/дм³ и составляет 7,55 ммоль/г (3,25 г/г). Использование кислотно-активированного клиноптилолита в качестве носителя позволило получить препарат, удерживающий 3,25 г витамина одним граммом сорбента, тогда как предложенные в качестве носителя кремнеземы [104] содержат не более от 1,0 до 1,5 г/г сорбента.

Для описания всей изотермы сорбции применяли теорию БЭТ (табл.4.4) [157].

Таблица 4.4

Модель БЭТ для описания сорбции α – токоферола из этанольного раствора

Модель	Уравнение	Номер
БЭТ	$Q = \frac{Q_{\text{моно}} K_L C_p}{(1 - K_S C_p)(1 - K_S C_p + K_L C_p)}$	(4.7)
	$\frac{C_p}{Q(1 - K_S C_p)} = \left(\frac{K_L - K_S}{Q_{\text{моно}} K_L} \right) C_p + \frac{1}{Q_{\text{моно}} K_L}$	(4.8)

Q – количество сорбируемого α – токоферола при определенной концентрации равновесного раствора (ммоль/г); Q_{mono} – предельная емкость монослоя (ммоль/г); C_p – равновесная концентрация раствора (ммоль/дм³); K_L – коэффициент сорбционного равновесия при образовании монослоя (коэффициент Ленгмюра) (дм³/ммоль), который выбирается исходя из того, что коэффициент аппроксимации линейной зависимости (4.8) должен быть максимальным; K_S – коэффициент сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции (дм³/ммоль).

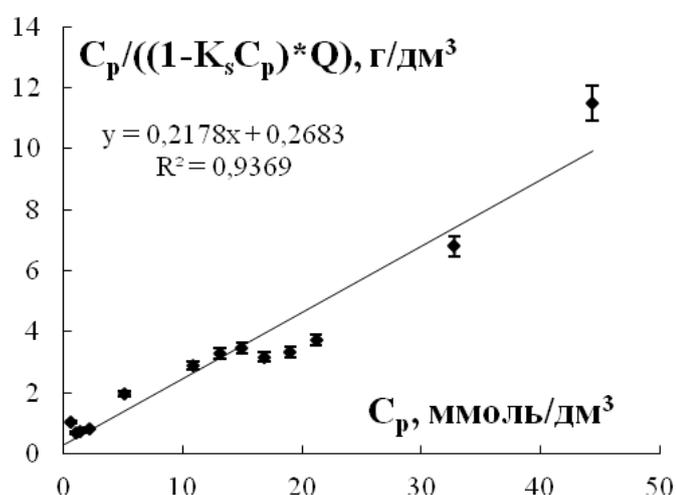


Рис.4.6 Изотерма сорбции α – токоферола на клиноптилолите из этанольного раствора в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Высокое значение коэффициента корреляции (R^2) (табл. 4.5) позволяет применять теорию БЭТ для описания всей изотермы. Определено, что значение K_S значительно меньше величины K_L , что предполагает преобладающую роль непосредственного взаимодействия между α –токоферолом и реакционными центрами кислотного-активированного клиноптилолита.

Значение сорбционных параметров, рассчитанных с использованием уравнения БЭТ

Модель БЭТ	$K_L, \text{дм}^3/\text{ммоль}$	$Q_{\text{total}}, \text{ммоль/г}$	$K_S, \text{дм}^3/\text{ммоль}$	R^2
	0,81	4,0	0,01	0,94

4.2 Влияние природы растворителя и температуры на селективность кислотно-активированного клиноптилолита к α – токоферолу

Влияние природы растворителя на равновесные характеристики сорбции α –токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите

В работах [101, 107, 108] рассмотрено влияние природы растворителя на селективность сорбции биологически активных веществ на неорганических сорбентах. Авторы работ [107, 108] отмечают, что применение таких растворителей как этанол и н-бутанол приводит к уменьшению сорбции витамина Е на мезопористых сорбентах СМК–1 и СМК–3. Проведение процесса сорбции из гексана и гептана является более эффективным.

Представляет интерес определить влияние природы растворителя на селективность сорбции α –токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите. Межфазное распределение α –токоферола в сорбционном процессе на кислотно-активированном сорбенте из растворителей, обладающих различной полярностью (этанол, этилацетат, гексан) оценивали на основе изотерм сорбции, полученных при 295 К (рис.4.7) [122].

Авторами работы [158] для характеристики полярности растворителя предложено использовать обобщенный параметр (редуктивный критерий полярности P_N), включающий параметр полярности, предложенный Снайдером (P'), параметр растворимости Гильдебранда (δ_T), диэлектрическую проницаемость (ϵ_r), сольвахромный параметр Дихромата –

Райхардта (E_T (30)). Для практического удобства максимальное значение критерия полярности для воды принято за 100, минимальное значение критерия для декана принято равным нулю. Для этанола значение параметра P_N составляет 43,97, для этилацетата – 21,84 и для гексана – 0,85. Полярность растворителей изменяется в ряду этанол > этилацетат > гексан.

На рис. 4.7 приведены изотермы сорбции α -токоферола на кислотнo-активированном сорбенте из растворов этанола, этилацетата и гексана. Изотермы сорбции α – токоферола из разных растворителей имеют одинаковый вид и по классификации Джайлса соответствуют S-форме. По номенклатуре ИЮПАК их следует отнести к IV типу.

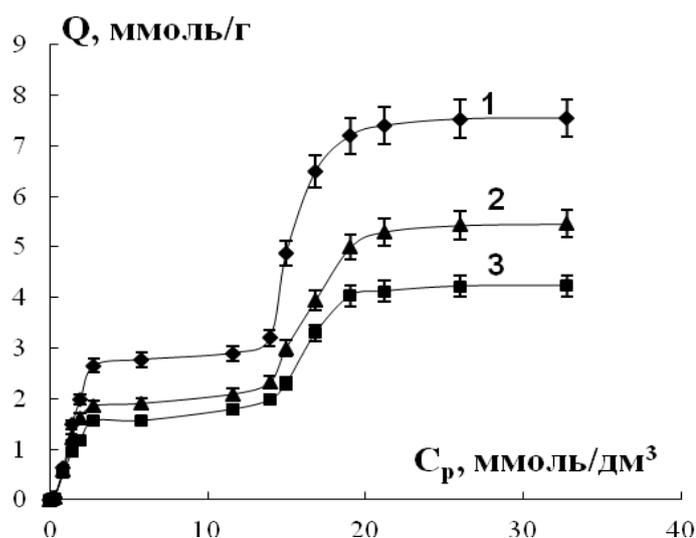


Рис. 4.7 Изотерма сорбции α – токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите из: 1- этанола, 2 - этилацетата, 3 – гексана

В табл. 4.6 представлены равновесные характеристики сорбции α – токоферола из различных растворителей, рассчитанные с использованием модели Ленгмюра. Влияние полярности растворителя проявляется в количестве монослойно закрепленного витамина и величине максимального сорбционного параметра.

Таблица 4.6

Параметры сорбции α – токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите из различных растворителей

Растворитель	$Q_{\text{моно}}$, ммоль/г (г/г)	K_L дм ³ /ммоль	Q_{max} , ммоль/г (г/г)
Этанол	3,32 (1,43)	0,83	7,55 (3,25)
Этилацетат	2,30 (0,99)	0,20	5,92 (2,56)
Гексан	1,95 (0,84)	0,11	4,76 (2,05)

Максимальное количество закрепленного α – токоферола (Q_{max}) из этанольного раствора (7,55 ммоль/г) в 1,3 раза превышает величину сорбции его из этилацетата (5,92 ммоль/г) и в 1,6 раза из гексана (4,76 ммоль/г) (табл. 4.6). Различие в параметрах сорбции α – токоферола из этилацетата и гексана существенно меньше.

Рассчитан равновесный коэффициент межфазного распределения α – токоферола (D) (рис.4.8), определяющий селективность клиноптилолита к α – токоферолу во всей области исследуемых концентраций раствора (4.9):

$$D = Q W / C_p, \quad (4.9)$$

где Q – количество α – токоферола, закрепленного на сорбенте, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация α – токоферола в растворе, ммоль/дм³, W – удельный объем сорбента, г/дм³.

В области концентраций раствора витамина, отвечающих образованию монослоя, зависимость имеет экстремальный характер (рис.4.8). Снижение величины коэффициента распределения с ростом концентрации связано со стерическими затруднениями, обусловленными образованием ассоциатов α – токоферола.

Влияние природы растворителя проявляется в значении коэффициента распределения во всем исследуемом интервале концентраций витамина.

Большей селективностью кислотнo - активированный клиноптилолит к α – токоферолу обладает при сорбции из этанольного раствора.

Реакционными центрами в кислотнo-активированном клиноптилолите являются свободные силанольные группы. Проявляется конкуренция сорбента и растворителя за молекулу α – токоферола. В этилацетате и гексане в большей степени выражены сольвофобные взаимодействия. Молекулы гексана и этилацетата, находясь в значительном избытке и ориентируясь в сольватной оболочке витамина, оказывают, по-видимому, экранирующее действие по отношению к силанольным группам сорбента.

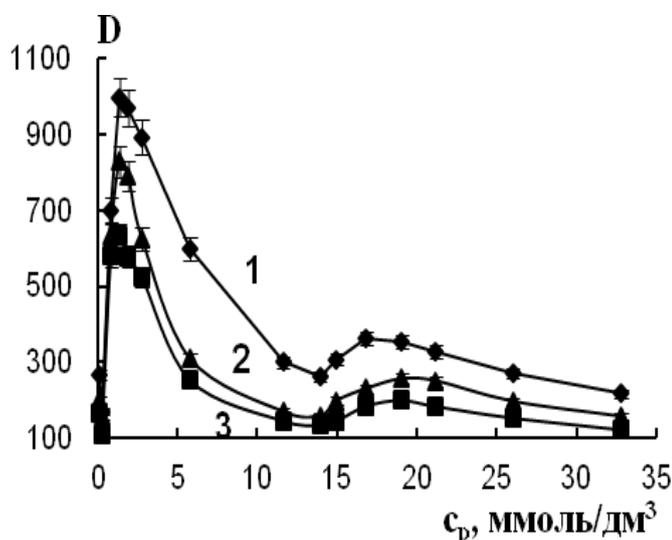


Рис.4.8 Зависимость коэффициента распределения α -токоферола от равновесной концентрации в растворе при сорбции на кислотнo-активированном сорбенте из 1 – этанольного раствора, 2 – этилацетата, 3 – н – гексана

Таким образом, полярность растворителя является одним из факторов, определяющих селективность сорбции α -токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите. Известно, что для медицинского и пищевого применения в качестве растворителя рекомендованы вода и этанол [101]. Поэтому важным результатом является большая селективность исследуемого сорбента к α -токоферолу при сорбции его из этанольного раствора.

Влияние температуры на равновесные характеристики сорбции α – токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите

Одним из факторов, влияющим на избирательность сорбции БАВ является температура, при которой протекает процесс. В работах [16, 81, 102, 103, 107] приведены результаты исследования влияния температуры на равновесные сорбционные характеристики БАВ на неорганических сорбентах. Имеются сведения об изменении сорбционных параметров для α – токоферола при сорбции его на кремнеземе из этанольного раствора в диапазоне температур 308 – 323 К [102]. Полученные результаты не отражают единого мнения о влиянии температуры на избирательность сорбции. Исследовано равновесие сорбции α – токоферола из этанольного раствора на кислотно-активированном клиноптилолите при 283, 295, 303 и 333 К (рис. 4.9). Полученные результаты убедительно свидетельствуют о влиянии температуры на равновесные характеристики сорбции.

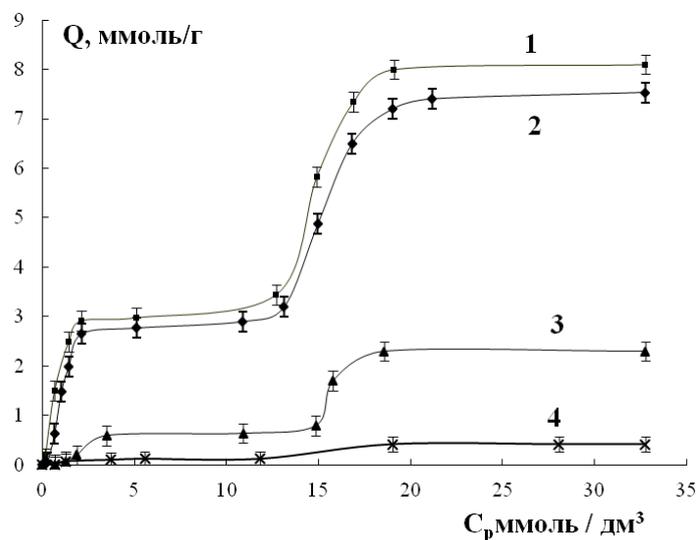


Рис. 4.9 Изотермы сорбции α – токоферола на кислотно-активированном клиноптилолите при различных температурах:

1 – 283 К, 2 – 295 К, 3 – 305 К, 4 – 333 К

Путем линеаризации изотермы в координатах уравнения Ленгмюра (уравнение 4.1) определены равновесные параметры сорбции, отвечающие

образованию монослоя (табл. 4.7). С понижением температуры наблюдается увеличение сорбции кислотно-активированного клиноптилолита к α – токоферолу. При изменении температуры от 295 до 305 К количество α – токоферола, участвующего в образовании монослоя, снижается в 4,6 раза, при этом максимальный сорбционный параметр уменьшается примерно в 3 раза.

Изменение коэффициента распределения с ростом концентрации раствора отражается на кривой в отчетливом максимуме, отвечающем образованию монослоя (рис.4.10). Полимолекулярный характер адсорбции характеризуется уменьшением значения D , что обусловлено стерическим фактором. Понижение температуры проявляется в возрастании коэффициента распределения во всем исследуемом диапазоне концентраций раствора α –токоферола.

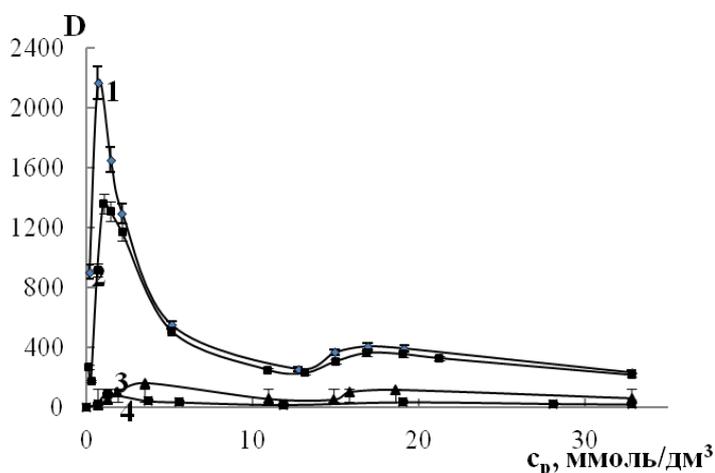


Рис. 4.10 Зависимость коэффициента распределения α – токоферола от равновесной концентрации в растворе при сорбции на кислотно – активированном сорбенте из этанольного раствора при температуре:

1 – 283, 2 – 295, 3 – 303, 4 – 333 К

По экспериментальным значениям коэффициента сорбционного равновесия оценивали термодинамические функции сорбции. Несмотря на то, что экспериментальный коэффициент сорбционного равновесия в

уравнении (4.1) имеет размерность, формальная его подстановка в термодинамическое соотношение (4.10)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K' \quad (4.10)$$

означает, что равновесные концентрации нормированы относительно стандартных концентраций равных 1. Стандартным состоянием сорбата является его раствор с концентрацией 1 моль/дм³, обладающий свойствами идеального раствора. Стандартному состоянию сорбированного вещества соответствует сорбент, в котором сорбционные центры полностью заполнены сорбатом ($N = \frac{Q}{Q_\infty} = 1$), а стандартному состоянию сорбционных центров

отвечает сорбент, в котором все сорбционные центры свободны ($N = \frac{Q}{Q_\infty} = 0$).

Так как сорбция α – токоферола протекает из разбавленных растворов, и коэффициент сорбционного равновесия не изменяется при варьировании концентрации внешнего раствора, то неидеальностью фаз можно пренебречь, и под логарифмом в соотношении (4.14) оказывается термодинамическая константа сорбционного равновесия (K') [121].

Используя значение константы сорбционного равновесия, дана оценка изменению энергии Гиббса (ΔG^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии процесса [159]:

$$\Delta H^0 = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_2'}{K_1'} \right), \quad (4.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (4.12)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; K'_i – константа сорбционного равновесия при определенной температуре.

На увеличение сродства кислотно-активированного клиноптилолита к α – токоферолу с понижением температуры свидетельствует изменение константы сорбционного равновесия. Отрицательное значение изменения

энергии Гиббса свидетельствует о термодинамической устойчивости системы.

Таблица 4.7

Равновесные характеристики монослойной сорбции α – токоферола из этанольного раствора на кислотнo-активированном клиноптилолите

T, K	K'	Q_{моно}, ммоль/г (г/г)	Q_{макс}, ммоль/г (г/г)	-ΔG⁰, кДж/моль
283	1275	3,57 (1,54)	8,10 (3,49)	16,8
295	830	3,32 (1,43)	7,55 (3,25)	16,5
305	650	0,71 (0,31)	2,40 (1,03)	16,4
333	340	0,12 (0,05)	0,43 (0,18)	16,1

Изменение энтальпии мономолекулярной сорбции препарата в интервале температур 283 – 333 К составляет величину равную -20,7 кДж/моль, что позволяет рассматривать процесс как специфическую обратимую сорбцию, для которой величина энтальпии меньше 100 кДж/моль [160, 161]. Рассчитанное значение энтальпии подтверждает закрепление α – токоферола на сорбенте в результате образования водородных связей. Энтропийная составляющая находится в области отрицательных значений: $T\Delta S_{283} = - 3,9$ кДж/(моль), $T\Delta S_{333} = - 4,6$ кДж/(моль), что согласуется с данными, полученными при исследовании сорбции витамина Е на кремнеземе [102]. Термодинамические характеристики показывают, что мономолекулярная сорбция α – токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите сопровождается образованием достаточно прочных сорбционных комплексов.

Таким образом, влияние природы растворителя и температуры на селективность сорбции α – токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолите проявляется:

- в большей избирательности сорбции α – токоферола из полярного растворителя – этанола;

- в увеличении селективности кислотного активированного сорбента к α – токоферолу с понижением температуры.

4.3 Изменение текстурных и физико-химических свойств кислотного активированного клиноптилолита при закреплении α – токоферола

Согласно данным рентгенофазового анализа, сорбция α – токоферола на кислотном активированном клиноптилите приводит к появлению на дифрактограмме сорбента дополнительных рефлексов, отвечающих расположению сорбата на его поверхности (рис. 4.11, 4.12). Наблюдается исчезновение рефлексов при 19,70 и 29,30. Более интенсивными рефлексы становятся при 24,20, 30,90, 32,00, 37,10, 39,00.

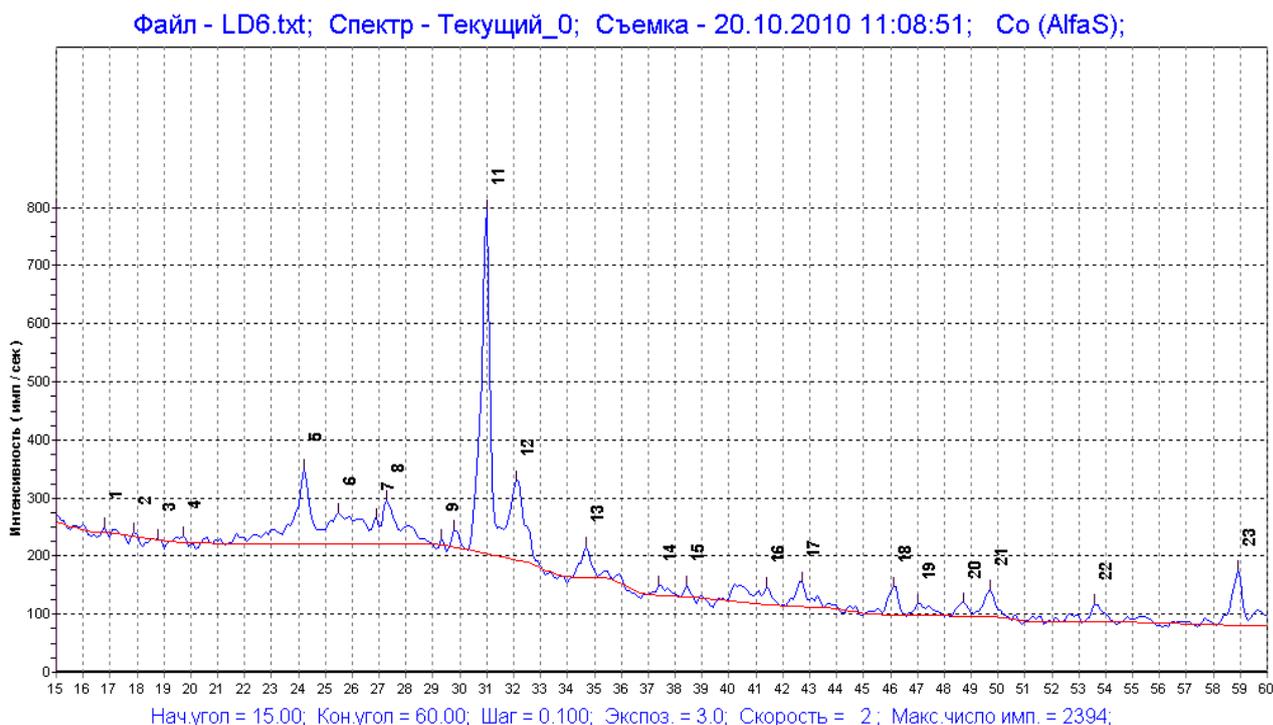


Рис 4.11 Рентгенодифрактограмма кислотного активированного клиноптилолита

Файл - LD9.txt; Спектр - Текущий_0; Съемка - 20.10.2010 12:36:04; Co (AlfaS);

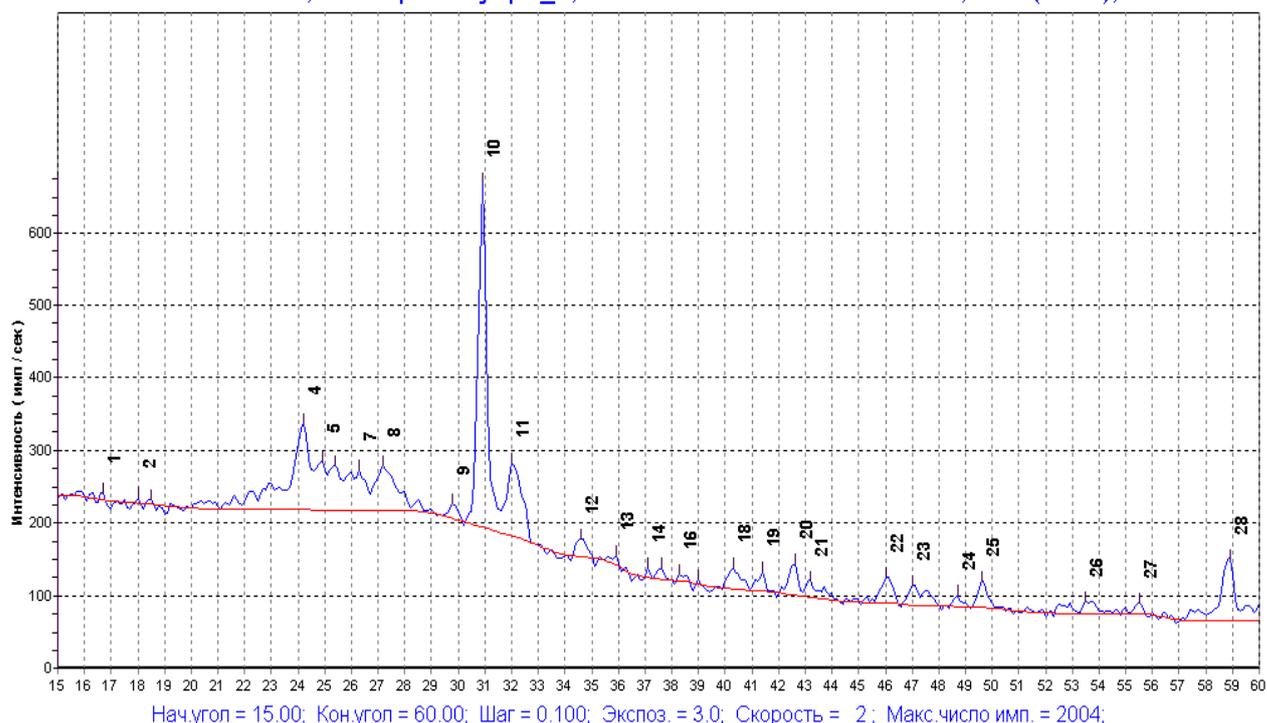


Рис. 4.12 Рентгенодифрактограмма кислотно-активированного клиноптилолита после сорбции α – токоферола

Методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота дана оценка изменению текстурных характеристик сорбента при закреплении α – токоферола. Изотермы в соответствии с ИЮПАК относятся к IV типу с петлей гистерезиса типа H3, не закрывающейся при низких относительных давлениях (рис. 4.13). Сорбция α – токоферола приводит к уменьшению удельной поверхности в 1,9 раз, объема мезопор от 0,049 до 0,035 см³/г и общего объема пор от 0,077 до 0,051 см³/г (табл. 4.8). Распределение витамина в матрице сорбента уменьшает поровое пространство, что отражается в меньшей величине адсорбции азота во всем интервале относительных давлений.

Изменение структурных параметров в результате сорбции витамина E отмечается также авторами работ [107, 108]. Определено [107], что закрепление препарата на сорбенте СМК-3 приводит к уменьшению объема

пор от 1,10 до 0,19 см³/г и снижению удельной поверхности от 1260 до 178 м²/г.

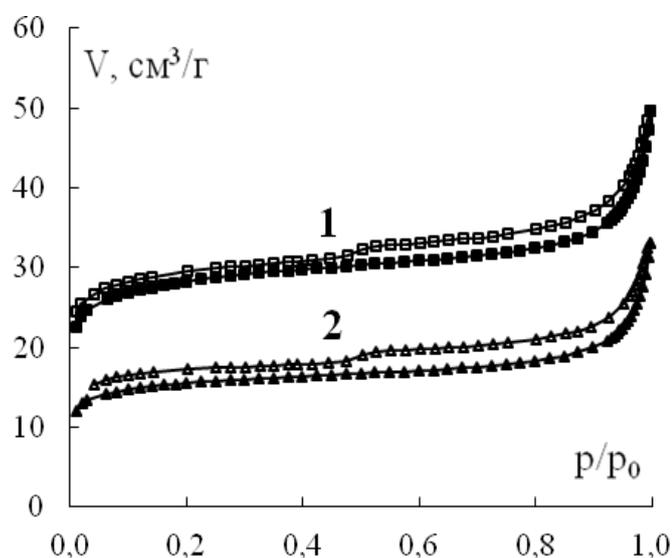


Рис.4.13 Изотермы низкотемпературной адсорбции / десорбции азота для кислотного-активированного клиноптилолита: 1 – до и 2 – после сорбции α – токоферола

Таблица 4.8

Структурные характеристики кислотного-активированного клиноптилолита до и после сорбции α – токоферола

Кислотно-активированный клиноптилолит	Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г		
	S _{общ}	S _{мезо}	V _{общ}	V _{мезо}	V _{микро}
до сорбции α – токоферола	92,2	56,9	0,077	0,049	0,031
после сорбции α – токоферола	50,7	34,0	0,051	0,035	0,017

На рис. 4.14 приведены кривые распределения пор по размерам. Сорбция витамина отражается в уменьшении интенсивности и смещении максимума на кривой распределения пор в сторону мезопор меньшего размера (рис. 4.14). Учитывая размер молекулы α – токоферола (~3 нм) и количественные равновесные характеристики сорбции (рис.4.1) можно

предположить, что формирование ассоциатов с участием двух молекул α – токоферола происходит в мезопорах клиноптилолита.

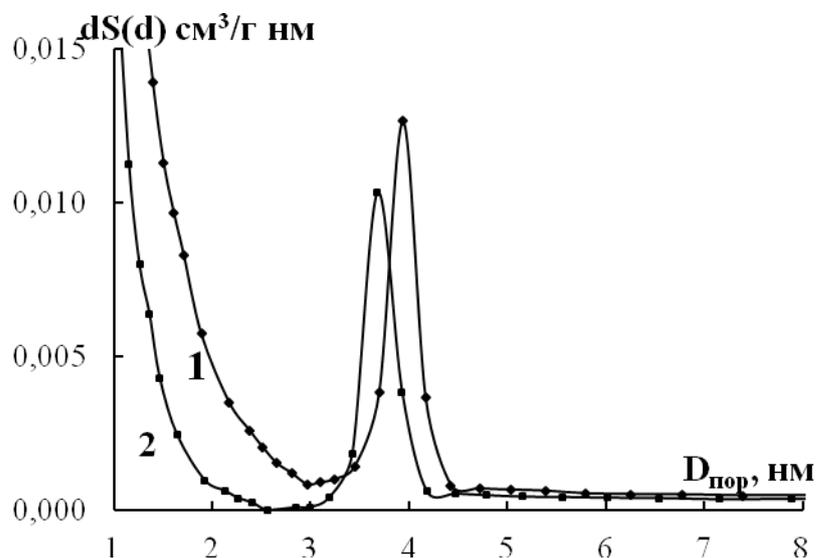


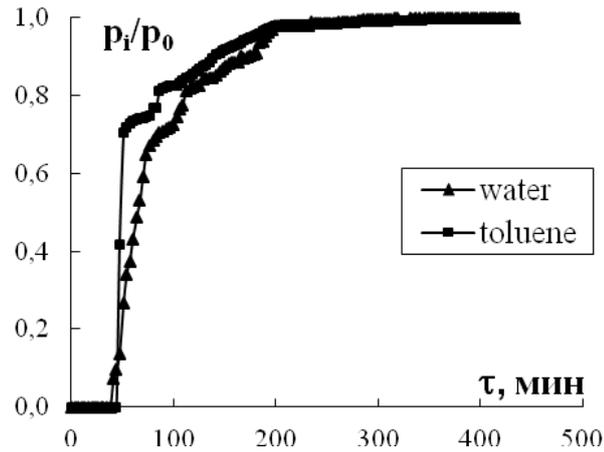
Рис 4.14 Кривые распределения пор по размерам для кислотно-активированного клиноптилолита: 1 – до и 2 – после сорбции α – токоферола

Структурная организация витамина Е в матрице сорбента не только ограничивает поровое пространство, но приводит к появлению новых сорбционных центров. Представляется интересным рассмотреть влияние α – токоферола на гидрофильно-гидрофобные свойства сорбента. Выходные кривые конкурентной адсорбции паров воды и толуола представлены на рис. 4.14.

Формирование ассоциатов α – токоферола в матрице сорбента отражается в изменении вида выходных кривых и общего количества сорбированных воды и толуола. Прослеживается уменьшение времени выхода кривых на плато для воды от 200 до 100 минут, для толуола от 200 до 150 минут. Наблюдаемое снижение сорбционной способности кислотного активированного клиноптилолита, содержащего витамин, по отношению к молекулам воды обусловлено, как стерическим фактором, так и возрастанием гидрофобности сорбента. Отмечается сокращение времени удерживания воды на поверхности от 35 до 20 минут (рис. 4.15 б). Адсорбция толуола

происходит интенсивней, и время его выхода из реактора увеличивается от 45 до 54 минут. Индекс гидрофобности кислотного-активированного клиноптилолита после сорбции α – токоферола изменяется от 4,7 до 6,6.

а)



б)

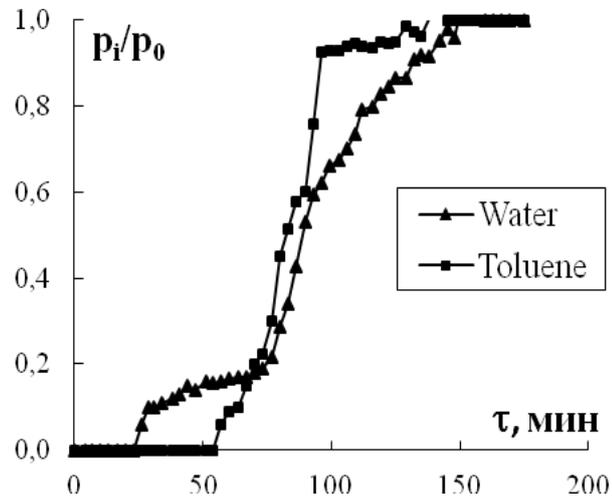


Рис. 4.15 Выходные кривые конкурентной адсорбции воды и толуола на поверхности кислотного-активированного клиноптилолита: а– до и б – после сорбции α – токоферола

4.4 Сорбция α – токоферола на клиноптилолите модифицированном метилхлорсиланами

Получены изотермы сорбции α – токоферола на силилированном клиноптилолите из этанола, этилацетата и гексана (рис. 4.16, 4.17).

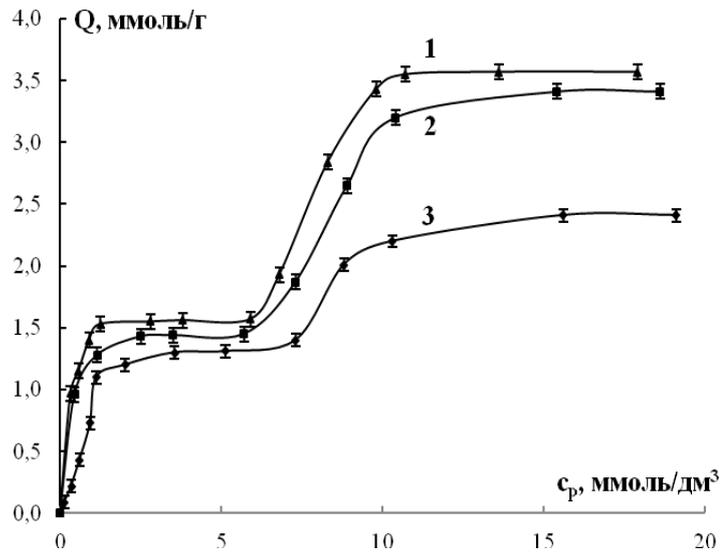


Рис. 4.16 Изотермы сорбции α – токоферола на клиноптилолите модифицированном ТМХС из 1 – гексана, 2 – этилацетата, 3 – этанола

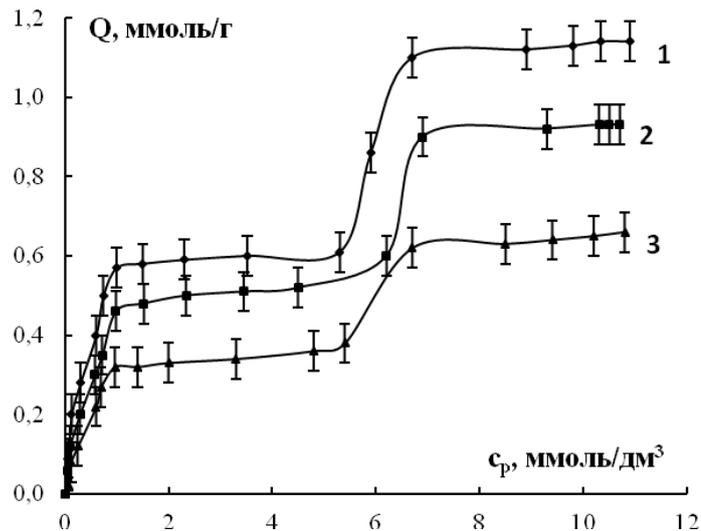


Рис. 4.17 Изотермы сорбции α – токоферола на клиноптилолите модифицированном ДМДХС из 1 – гексана, 2 – этилацетата, 3 – этанола

Модификация кислотно - активированного клиноптилолита метилхлорсиланами и изменение природы растворителя не влияют на вид изотермы. Для количественного описания монослойной сорбции α – токоферола использовали уравнение Ленгмюра (табл. 4.2, уравнение 4.2). Значения полученных равновесных параметров сорбции приведены в табл. 4.9.

Согласно полученным данным ковалентное закрепление метилсиланов на матрице кислотно-активированного клиноптилолита значительно уменьшает величину мономолекулярной сорбции и предельный сорбционный параметр при сорбции α –токоферола из всех исследуемых растворителей. Завершение формирования монослоя и достижение предельной сорбционной емкости для силилированного клиноптилолита наступает при сорбции α – токоферола из раствора меньшей концентрации. Как показано в главе 3 (рис. 3.7, 3.8, табл. 3.5) силилирование кислотно-активированного клиноптилолита приводит к уменьшению удельной поверхности, объема и диаметра пор. Привитые метилсиланы на матрице сорбента создают стерические ограничения для проникновения α – токоферола в пористое пространство.

Таблица 4.9

Параметры сорбции α – токоферола на метилированном клиноптилолите из различных растворителей

Клиноптилолит	Растворитель	$Q_{\text{моно}}$, ммоль/г, (г/г)	K_L , дм ³ /ммоль	Q_{max} , ммоль/г, (г/г)
Модифицированный ТМХС	Гексан	1,55 (0,668)	6,05	3,57 (1,538)
	Этилацетат	1,44 (0,620)	4,47	3,41 (1,469)
	Этанол	1,30 (0,560)	0,65	2,41 (1,038)
Модифицированный ДМДХС	Гексан	0,59 (0,254)	1,93	1,14 (0,491)
	Этилацетат	0,46 (0,198)	2,02	0,93 (0,401)
	Этанол	0,35 (0,138)	2,70	0,66 (0,284)

Получена зависимость коэффициента распределения витамина от равновесной концентрации раствора α – токоферола на метилированном ТМХС И ДМДХС клиноптилолите из различных растворителей (рис. 4.18, 4.19), которая имеет экстремальный характер. Следует отметить повышенную селективность силилированного клиноптилолита к витамину при сорбции из раствора концентрации менее $0,35 \text{ ммоль/дм}^3$ (рис.4.9).

В области образования монослоя α – токоферола наблюдается максимальное значение коэффициента распределения. С увеличением концентрации раствора α – токоферола коэффициент распределения уменьшается. Стерический фактор для силилированного клиноптилолита оказывает более значительное влияние на селективность сорбции. Прививка метилсиланов уменьшает поровое пространство, создавая стерические ограничения для проникновения молекул α – токоферола к активным центрам сорбента. Большая ограниченность объема мезопор (рис. 3.9 и табл. 3.4) и обусловленные этим трудности размещения α – токоферола проявляются в меньшей селективности клиноптилолита модифицированного ДМДХС.

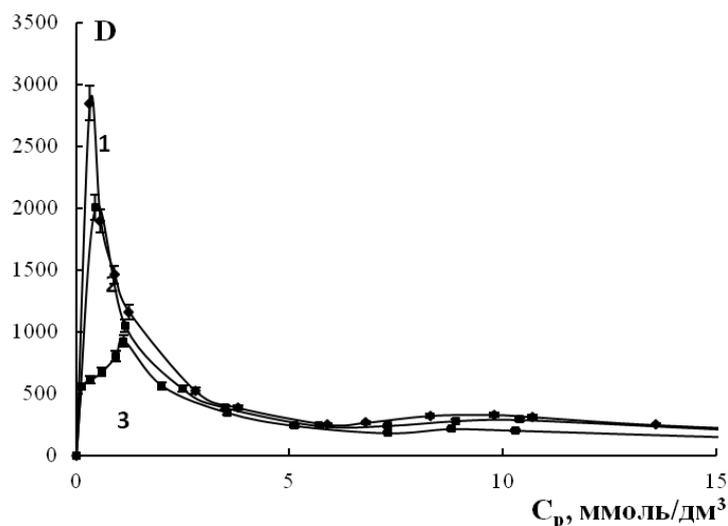


Рис. 4.18 Зависимость коэффициента распределения α – токоферола от равновесной концентрации в растворе при сорбции на клиноптилолите модифицированном ТМХС из 1 – гексана, 2 – этилацетата, 3 – этанола

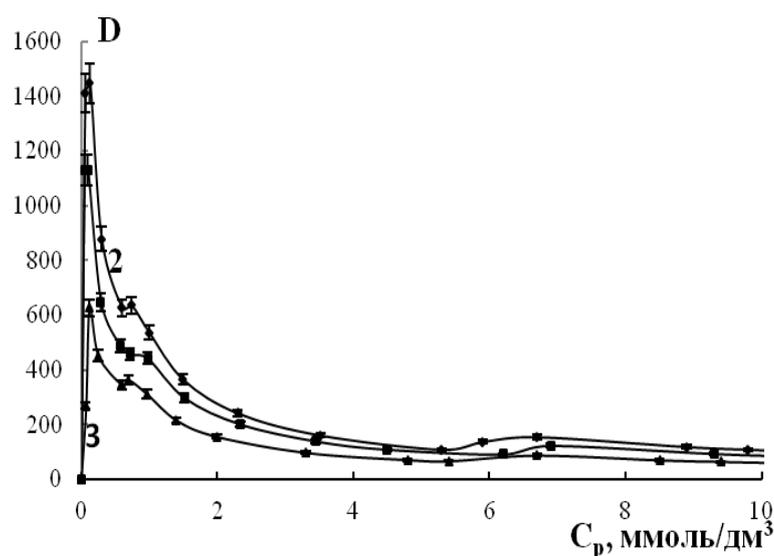


Рис. 4.19 Зависимость коэффициента распределения α – токоферола от равновесной концентрации в растворе при сорбции на клиноптилолите модифицированном ДМДХС из 1 – гексана, 2 – этилацетата, 3 – этанола

Природа растворителя влияет на равновесные характеристики сорбции. Сорбция α -токоферола увеличивается при переходе к менее полярному растворителю. Большую селективность силилированный клиноптилолит к α – токоферолу проявляет при сорбции из гексана (табл.4.9, рис.4.18 и 4.19).

Сравним равновесные характеристики сорбции α -токоферола на кислотнo-активированном и модифицированном ТМХС и ДМДХС клиноптилолите из этанольного раствора (табл. 4.6, табл. 4.9). Величина сорбции α -токоферола из этанольного раствора, соответствующая монослойному заполнению поверхности кислотнo – активированного сорбента, в 2,5 и 9,5 раза больше, чем для модифицированного соответственно ТМХС и ДМДХС.

Уменьшение количества изолированных силанольных групп в результате их участия в реакции с модификатором, а также блокировка модификатором оставшихся свободными группы $-\text{Si}-\text{OH}$ и образование на поверхности сорбента метильных групп, изменяют характер межмолекулярного взаимодействия α – токоферола с сорбентом.

Модифицированный органохлорсиланами клиноптилолит приобретает свойства неспецифического сорбента. Сорбция витамина на метилированном клиноптилолите отражается на ИК спектре (рис.4.20 и 4.21, табл. 4.10) в появлении максимума при 2850 см^{-1} , отвечающего валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ – связи в $\text{CH}-\text{CH}_2$ и $\text{CH}-\text{CH}_3$ группах α – токоферола. Полоса поглощения при 1550 см^{-1} характеризует $\text{C}=\text{C}$ – связи ароматического кольца α – токоферола. Фенольной группе витамина отвечает максимум при 3620 см^{-1} . Уширение пиков при 2960 и 1210 см^{-1} , характеризующих деформационные колебания соответственно $\text{C}-\text{H}$ – и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связи, также свидетельствует о присутствии витамина в сорбенте.

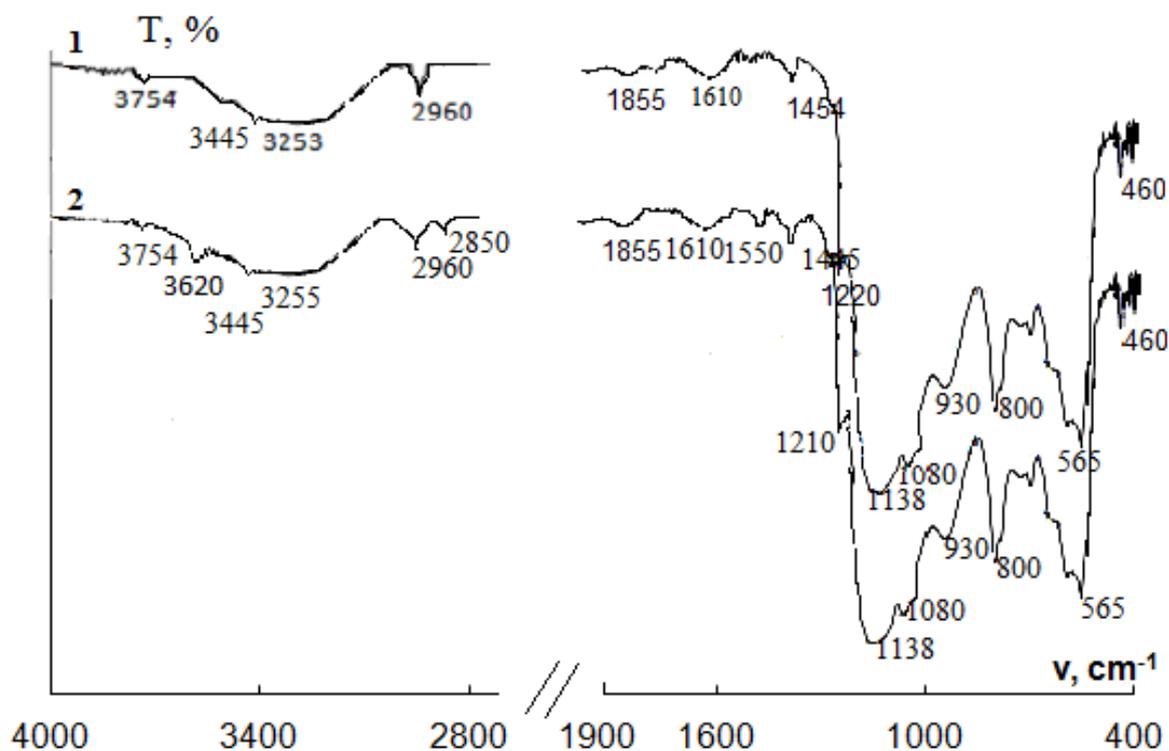


Рис. 4.20 ИК спектры клиноптилолита модифицированного ТМХС 1–до, 2 – после сорбции α – токоферола

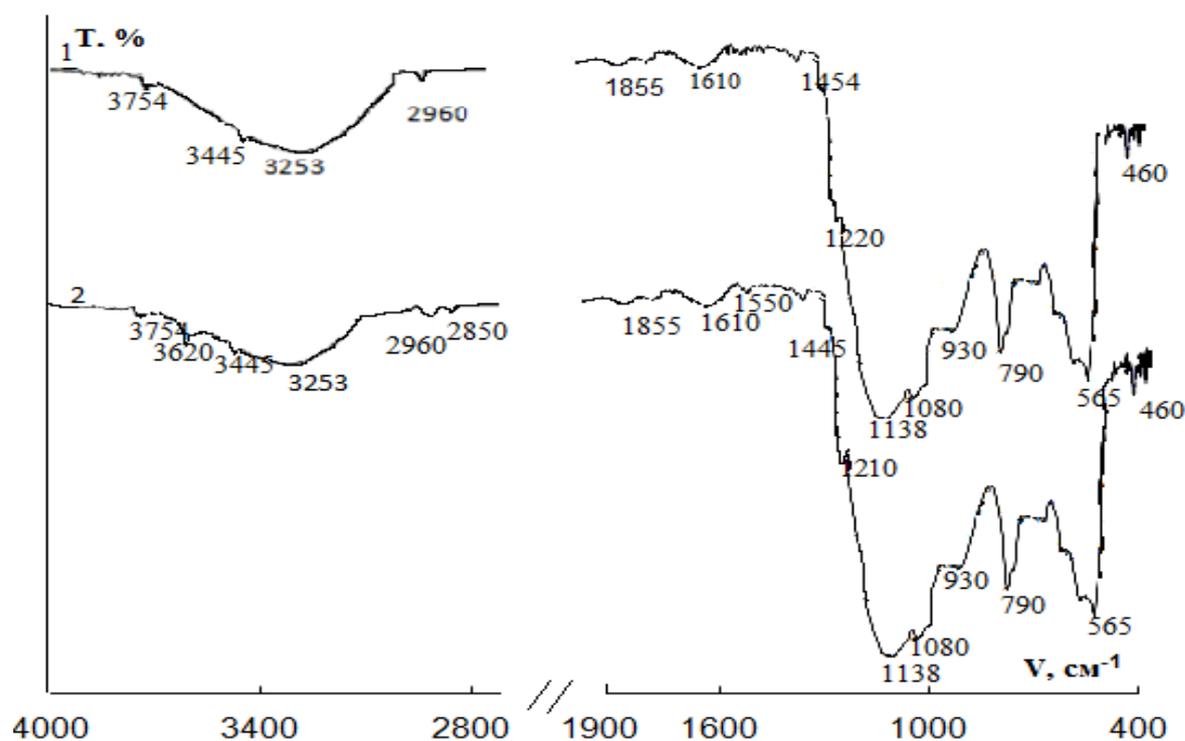


Рис. 4.21 ИК спектры клиноптилолита модифицированного ДМДХС 1–до, 2 – после сорбции α – токоферола

Алкилирование поверхности клиноптилолита предполагает изменение природы связи между сорбентом и α -токоферолом. Монослойное закрепление α – токоферола на клиноптилолите, модифицированного ТМХС и ДМДХС, определяется дисперсионными взаимодействиями между метильными группами сорбента и изопреноидным радикалом витамина (рис. 4.22). На ИК спектре сорбента это отражается в смещении полос поглощения, отвечающих соответственно валентным и деформационным колебаниям Si–C связи, в низкочастотную область спектра ($1454 \rightarrow 1445 \text{ см}^{-1}$ и $1220 \rightarrow 1210 \text{ см}^{-1}$) (рис.4.20 и 4.21).

Таблица 4.10

Отнесение полос поглощения для метилированного клиноптилолита (МК) до и после сорбции α – токоферола

Литер. данные	МК ТМХС	МК ДМДХС	МК ТМХС + α – токоферол	МК ДМДХС + α – токоферол	Отнесение полос
3745	3754	3754	3754	3754	Колебания ОН – связи в изолированных силанольных группах
3600 – 3650	-	-	3620	3620	Свободные ОН – группы фенола
3444	3445	3445	3445	3445	Колебания ОН – связи в связанных силанольных группах
3250 – 3290	3253	3253	3253	3253	Деформационные колебания ОН – связи
2970 2920	2960 -	2960 -	2960 2850	2960 2850	Валентные колебания С – Н – связи
1610	1610	1610	1610	1610	Деформационные колебания воды
1590	-	-	1550	1550	Валентные колебания связи С=С ароматического кольца
1450	1454	1454	1445	1445	Деформационные колебания С – Н – связи
1220	1220	1220	1210	1210	Валентные и деформационные колебания Si – О- CH ₃ – группы Симметричные и валентные колебания С – О – С – связи
1050- 1065	1080	1080	1080	1080	Асимметричные валентные внутритетраэдрические колебания Si-O-Al, Si – О – Si
920-960	930	930	930	930	Колебание связи Si-O, принадлежащей Si-OH группам, связанным между собой водородными связями
730-780 550-650 450-500	790 565 460	790 565 460	790 565 460	790 565 460	Деформационные внутритетраэдрические колебания Si-O-Al

a)

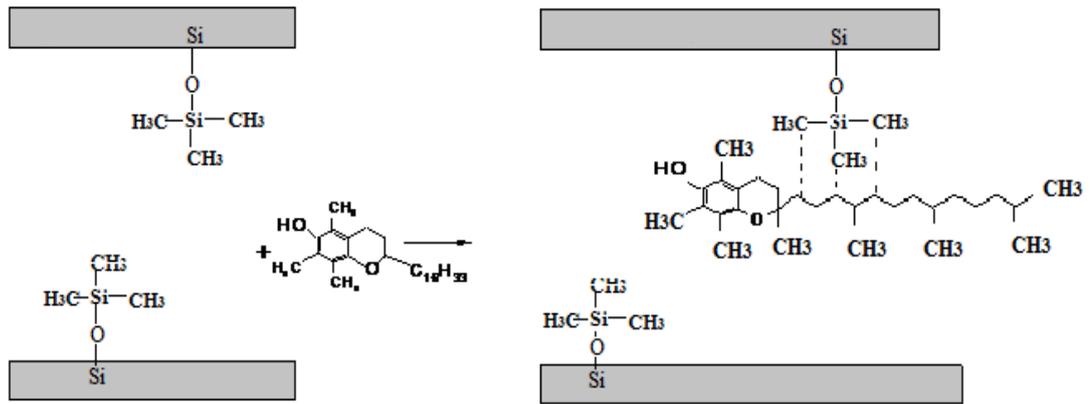


Рис. 4.21 Схема механизма взаимодействия при монослойной сорбции α – токоферола на модифицированном ТМХС клиноптилолите

По мере увеличения концентрации раствора α – токоферола наблюдается возрастание величины сорбционного параметра. Учитывая литературные данные [116] и результаты, представленные в главе 4.1 полимолекулярная сорбция на силилированном клиноптилолите протекает с участием ассоциатов α –токоферола, образующихся в результате взаимодействия изопреноидных цепочек молекул витамина (рис.4.4). На ИК спектре это отражается в смещении частот валентных колебаний С–Н связи и ароматического кольца препарата в низкочастотную область спектра (2920→2850, 1590 → 1550 см^{-1}). Фенольные ОН – группы витамина, осуществляющие антиоксидантную функцию, остаются свободными и отражаются на спектре в виде полосы поглощения при 3620 см^{-1} (рис. 4.20, 4.21, табл. 4.10).

Рассмотрим изменение структурных характеристик силилированного клиноптилолита при сорбции α – токоферола. Вид изотерм адсорбции / десорбции азота для сорбентов после сорбции α – токоферола не изменяется (рис. 4.23, 4.25). Закрепление α – токоферола в матрице модифицированного ТМХС и ДМДХС клиноптилолита проявляется в меньшей величине адсорбции азота во всем интервале относительных давлений (рис.4.24, 4.26) и

снижении удельной поверхности, общего объема пор и объема мезопор (табл.4.11). Максимум на кривой распределения пор сдвигается в сторону мезопор меньшего размера (рис.4.24 и 4.26).

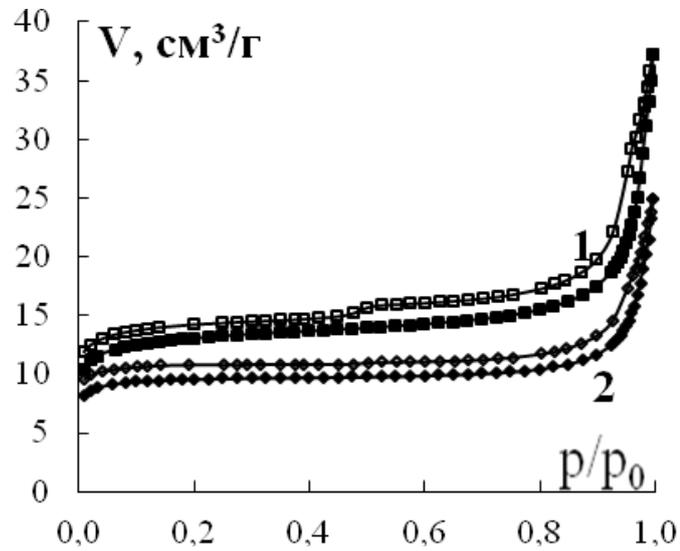


Рис.4.23 Изотермы низкотемпературной адсорбции / десорбции азота для клиноптилолита модифицированного ТМХС: 1–до, 2 – после сорбции α – токоферола

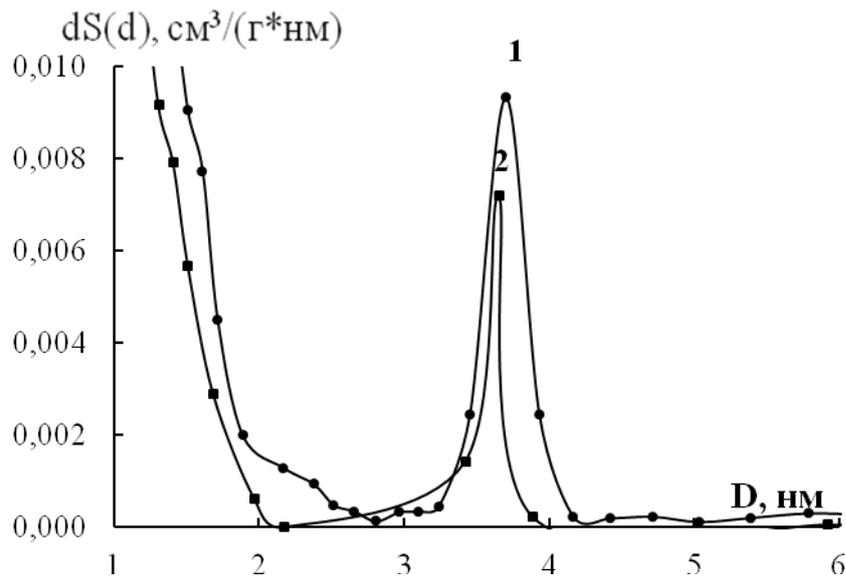


Рис 4.24 Кривые распределения пор по размерам для клиноптилолита модифицированного ТМХС: 1–до, 2 – после сорбции α – токоферола

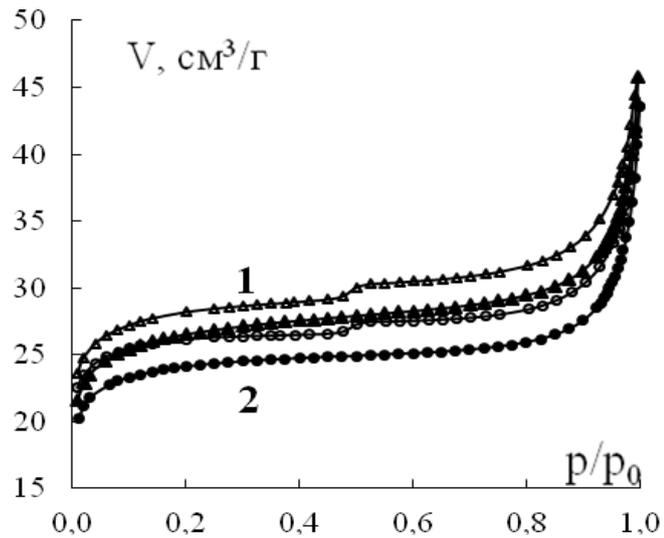


Рис.4.25 Изотермы низкотемпературной адсорбции / десорбции азота для клиноптилолита модифицированного ДМДХС: 1–до, 2 – после сорбции α – токоферола

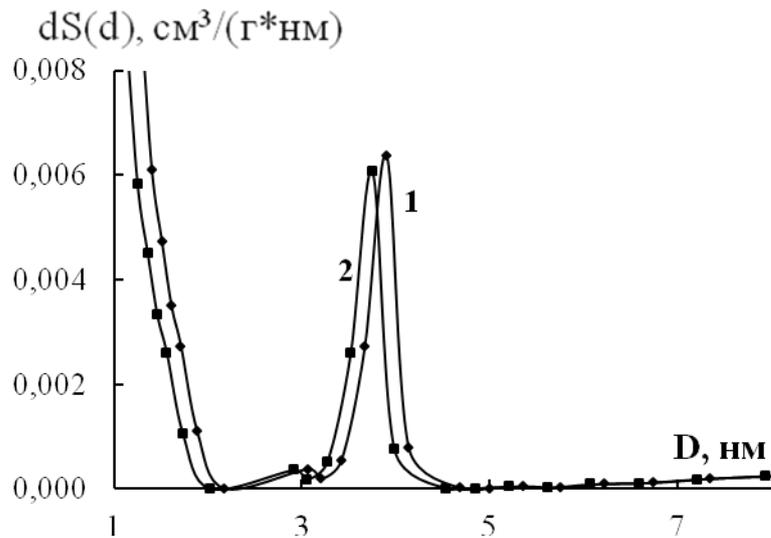


Рис 4.26 Кривые распределения пор по размерам для клиноптилолита модифицированного ДМДХС: 1–до, 2 – после сорбции α – токоферола

Принимая во внимания полученные результаты, можно полагать, что сорбция α – токоферола на силилированном клиноптилолите протекает в мезопористых участках структуры сорбента. С уменьшением пористости клиноптилолита при переходе от кислотно-активированного к

силилированному ТМХС и ДМХС влияние стерических ограничений при сорбции витамина возрастает.

Таблица 4.11

Структурные характеристики модифицированных образцов клиноптилолита до и после сорбции α – токоферола

Клиноптилолит модифицированный		Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор см ³ /г		
		S _{общ} (БЭТ)	S _{мезо} (БДХ)	V _{общ} (БЭТ)	V _{мезо} (БДХ)	V _{микро} (t- участок)
ТМХС	До сорбции α – токоферола	86,2	48,2	0,071	0,043	0,031
	После сорбции α – токоферола	77,6	40,2	0,057	0,019	0,030
ДМДХС	До сорбции α – токоферола	42,4	25,3	0,057	0,041	0,015
	После сорбции α – токоферола	35,7	19,7	0,038	0,025	0,014

Глава 5 ВЫДЕЛЕНИЕ α – ТОКОФЕРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

В настоящее время на основе сорбционных механизмов создана целая серия лекарственных препаратов, обладающих пролонгированным действием. В основе механизма пролонгированного действия лежит связывание витаминов или лекарственных форм с матрицей сорбента, в качестве которой могут выступать производные целлюлозы, хитозаны, кремнийорганические сорбенты. В литературе [162, 163] известны способы концентрирования и выделения α -токоферола из продуктов растительного происхождения. Недостатком описанных методов является многоэтапность, использование высоких температур и растворителей, которые не могут быть рекомендованы к применению в технологии пищевых и лекарственных препаратов.

На основе исследования влияния природы растворителя, температуры, гидрофильно-гидрофобного баланса и структурных характеристик модифицированного сорбента, а также принимая во внимание имеющиеся в литературе сведения [164], выбраны условия, обеспечивающие возможность селективного выделения и концентрирования α – токоферола из продуктов природного происхождения.

В качестве продукта, используемого для выделения α – токоферола, было выбрано растительное масло марок «Слобода», «Золотая семечка» и оливковое *virgin extra* «Премиум».

Выделение неомыляемой фракции растительного масла, содержащей α –токоферол проводили по методике ГОСТ 30417–96. Неомыляемую часть растительного масла растворяли в этиловом спирте, учитывая, чтобы значение концентрации полученного раствора α -токоферола соответствовало линейному участку на изотерме сорбции (табл. 5.1).

Сорбцию α – токоферола из этанольного раствора неомыляемой части растительного масла осуществляли на кислотнo-активированном клиноптилолите при температуре 295 К в течение восьми часов при постоянном перемешивании. Сорбент отделяли от равновесного раствора фильтрованием и в фильтрате определяли содержание α –токоферола. Количество закрепленного на клиноптилолите α – токоферола и значение коэффициента распределения представлены в табл.5.1.

Таблица 5.1

Результаты твердофазной экстракции α – токоферола из растительных масел

Марка масла	подсолн. масло «Слобода»	подсолн. масло «Золотая семечка»	олив. масло марки virgin extra «Премиум»
Содержание α – токоферола в исследуемом растворе, Q' , мг/дм ³ (ммоль/дм ³)	96,0 (0,22)	80,1 (0,19)	50,8 (0,12)
Количество α – токоферола, закрепленного на сорбенте, мг/г	14,4	14,1	13,9
Степень использования сорбционной емкости, β , %	68,4	82,0	86,5
Коэффициент распределения	480	533	550
Концентрация α – токоферола, в этанольном растворе при реэкстракции (T=323 К), мг/дм ³	71,2	58,8	52,0

Рассчитывали степень использования сорбционной емкости (β) кислотнo-активированного клиноптилолита:

$$\beta = \frac{Q'}{Q} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

где Q' – количество α – токоферола извлекаемого из растительных масел, ммоль/г; Q – количество сорбируемого α – токоферола из модельного этанольного раствора, ммоль/г. Полученные данные представлены в табл. 5.1.

Извлечение α – токоферола с сорбента осуществляли раствором этилового спирта. Установлено, что максимальное количество α –токоферола извлекается при соотношении сорбент : этанол равном 1:5 и температуре 323 К (табл.5.1).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения кислотно-активированного клиноптилолита в качестве матрицы для закрепления α - токоферола, а так же для его извлечения и концентрирования из продуктов растительного происхождения. Используемый в качестве сорбента клиноптилолит применяется в качестве энтеросорбента и может быть использован как носитель. Имобилизация α – токоферола на клиноптилолите не только повышает его стабильность за счет включения в матрицу сорбента, но также способствует увеличению эффективности действия витамина, как природного компонента. Химически модифицированный клиноптилолит, обладающий определенным размером пор, также может применяться для длительного хранения БАВ без нарушения их биологической активности.

ВЫВОДЫ

1. Определены условия и проведена модификация кислотно-активированного клиноптилолита органохлорсилананами (триметилхлорсиланом и диметилхлорсиланом). Модифицирование кислотно-активированного клиноптилолита протекает в результате ковалентного закрепления метилсиланов на изолированных силанольных группах сорбента с образованием связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определено, что силилирование поверхности клиноптилолита проявляется в уменьшении количества адсорбированного азота, снижении удельной поверхности, объема микро- и мезопор. Максимум на кривой распределения мезопор по размерам смещается от 3,9 нм до 3,7 и 3,3 нм соответственно для сорбента, модифицированного ТМХС и ДМДХС. Определено, что прививка ТМХС и ДМДХС на матрицу кислотно-активированного клиноптилолита приводит к увеличению индекса гидрофобности от 4,7 до 5,7 и 5,3, соответственно.

2. Равновесная сорбция α -токоферола на модифицированном клиноптилолите характеризуется образованием монослоя и формированием ассоциатов α -токоферола. Показано, что сорбция витамина Е из разбавленных растворов с максимальной вероятностью описывается моделью Ленгмюра. Сорбционными центрами для кислотно-активированного клиноптилолита являются изолированные $\text{Si}-\text{OH}$ группы, участвующие в образовании водородной связи с фенольным гидроксилом и атомом кислорода хроманового кольца α -токоферола. Полимолекулярный характер сорбции определяет образование ассоциатов α -токоферола в мезопористых участках сорбента в результате взаимодействия изопреноидных радикалов.

3. Метилирование поверхности и стерические ограничения для модифицированного ТМХС и ДМДХС клиноптилолита отражаются в изменении механизма монослойного закрепления α -токоферола и

уменьшении равновесных характеристик сорбции. Мономолекулярная сорбция α -токоферола на силилированном клиноптилолите осуществляется в результате дисперсионных взаимодействий между метильными группами иммобилизованного модификатора на матрице сорбента и изопреноидным радикалом сорбата.

4. Определено влияние природы растворителя и температуры на равновесные характеристики сорбции α -токоферола. Выявлено, что селективность кислотно-активированного клиноптилолита к α -токоферолу изменяется в ряду этанол > этилацетат > гексан. Сорбция из этанольного раствора приводит к росту предельной емкости монослоя, максимального сорбционного параметра и величины коэффициента распределения. Силилированный клиноптилолит обладает большим сродством к α -токоферолу при сорбции из гексана.

5. Установлено увеличение селективности кислотно-активированного клиноптилолита к α -токоферолу при изменении температуры от 333 до 283 К. Определены термодинамические характеристики монослойного закрепления витамина на кислотно-активированном клиноптилолите из этанольного раствора. Показано, что процесс формирования мономолекулярного слоя α – токоферола в матрице сорбента экзотермичен ($-\Delta H = 20,7$ кДж/моль).

6. На основе комплексного исследования влияния различных факторов на селективное взаимодействие химически модифицированного клиноптилолита и α -токоферола установлено большее сродство кислотно-активированного клиноптилолита к витамину Е при сорбции из этанольного раствора и изменении температуры от 305 до 295 К. Предложен способ селективного выделения и концентрирования α -токоферола из растительных масел.

Список литературы

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Изд-во “Мир”. – 1976. – 760 с.
2. Kowalczyk P. Porous structure of natural and modified clinoptilolites / P. Kowalczyk, S. Myroslav, P. T. Artur // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 297. – P. 77–85.
3. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. - Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН. 1999. – 470 с.
4. Klint D. Conditions for The Adsorption of Proteins on Ultrastable Zeolite Y and Its Use in Protein Purification / D. Klint, H. Eriksson // *Protein Expression and Purification*. – 1997. – V. 10. – P. 247–255.
5. Farias T. Interaction studies between drugs and a purified natural clinoptilolite / T. Farias, A. R. Ruiz-Salvador, A. Rivera // *Micropor. Mesopor. Materials*. – 2003. – V. 61. – P. 117–125.
6. Lam A. Theoretical study of the interaction of surfactans and drugs with natural zeolite / A. Lam., A. Rivers // *Micropor. Mesopor. Materials*. – 2006. – V. 91. – P. 181–186.
7. Korkuna O., Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna, R. Leboda, J. Skubiszewska-Ziemia // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 87. – P. 243–254.
8. Исследование сорбционных свойств нового природного энтеросорбента Климонт / А. Н. Жучков, А. С. Берлянд, А. С. Алиханян, Н. А. Плесская // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2011. – Т. 45, №2. – С. 49–52.
9. Adsolubilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants / T. Farias, L. Charles de Menorval, J. Zajac, A. Rivera // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. – V. 76. – P. 421–426.

10. Garcia–Basabe Y., Step– wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization / Y. Garcia–Basabe, I. Rodriguez-Iznaga, M. Menorval // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – V.135. – P. 187–196.
11. Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy / M. Guisnet, P. Ayrault , C. Coutanceau, et al / *J. Chem. Soc.* –1997. – V.93, №8. –P. 1661–1665.
12. Hydrophobic properties of all–silica zeolite beta / J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp // *Micro and mesoporous materials*. – 1998. – V. 22. – P. 1–8.
13. Datka J. Heterogeneity of hydroxyl groups in zeolites studied by IR spectrpscopy / J. Datka, M. Boczar, B. Gil // *Colloids and surfaces A: physicochemical and engeenering aspects* – 1995. – V.105 – P. 1–18.
14. Munsch S. Adsorption and separation of amino acids from aqueous solutions on zeolites / S. Munsch, M. Hartmann, S. Ernst // *Chem Commun (Camb)*. – 2001. – V.19. – P. 1978–1979.
15. John E. K. Amino acid adsorption on Zeolit β / E. K. John, M. Tsapatsis // *Langmuir*. – 2005. – V.21. – P. 8743–8750.
16. Titus E. Equilibrium studies of adsorption of amino acids om NaZSM-5 zeolite / E. Titus, A.K. Kalkar, V.G. Gaikar // *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2003. – V.223. – P. 55–61.
17. Abusafa A. Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of anatural zeolite: clinoptilolite / A. Abusafa, H. Yucel // *Sep. Purif. Technol.* – 2002. – V.128. – P. 103–116.
18. Suguyama S. O. Surface structures of zeolites studied by atomic force microscopy / S. O. Suguyama, O. Matsuoka, S. Yamamoto // *Microporous and mesoporous Materials* – 2001. – V.48. – P. 103 – 110.
19. Christidis G. E. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G. E. Christidis, D. Moraetis , E. Keheyany // *Appl. Clay Sci.* – 2003. – V.24. – P.79–91.

20. Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity / M. Sprynskyy, R. Golembiewski, G. Trykowski, B. Buszewski // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2010. – V. 71. – P. 1269–1277.
21. Aguilar–Armenta G. Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in cation – exchanged clinoptilolite / G. Aguilar–Armenta, G. Hernandez–Ramirez , E. Flores–Loyola // *J.Phys.Chem.B*. – 2001. – V. 105. – P. 1313–1319.
22. Moreno P. V. Characterization and preparation of porous membranes with a natural Mexican zeolite / P. V. Moreno, J. J. C. Arellano, H. B. Ramirez // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2004. – V. 16. – P. 2345–2352.
23. Groen J. C. Pitfalls and limitation in gas adsorption data analysis pore size determination in modified micro- and mesoporous materials / J. C. Groen, L. A. Peffer, J. R. Perez // *Microporous and mesoporous mater.* – 2003. – V.60. – P. 1–17.
24. Белицкий И. А. Новый взгляд на роль молекул воды в кристаллохимии цеолитов / И. А. Белицкий, С. П. Габуда // *Природные цеолиты: сб. науч. тр. симпозиума по исследованию физико-химических свойств природных цеолитов, Тбилиси, 29-31 окт. 1976 г. – Мецниереба, 1976. – С. 63–71.*
25. Joshi M. S. Structural studies of natural heulandite using infrared spectroscopy / M. S. Joshi, V. V. Joshi, A. L. Choudhari // *Mater Chem Phys*. – 1997. – V.48. – P.160–163.
26. Armbruster T. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandites: Single – crystal X –ray study of Na – poor, Ca – , K – , Mg – rich clinoptilolite at 100 K / T. Armbruster / *American Mineralogist*. – 1993. – Vol. 78. – P. 260 – 264.
27. Knowlton G. D. Thermal study of types of water associated with clinoptilolite / G. D. Knowlton, T. R. White, H. L. McKague // *Clays Clay Min.* – 1981. – V.29. – P. 403–411.

28. Thermal behaviour of a zeolitic tuff / O. C. Duvarci, Y. Akdeniz, F. Ozmihci, S. Ulku, D. Balkose, M. Ciftcioglu // *Ceram. Int.* – 2007. – V.33. – P. 795–801.
29. Perraki T. H. Characterization and pozzolanic activity of thermally treated zeolite / T. H. Perraki, G. Kakali, E. Kontori // *J Therm Anal Calorim.* – 2005. – V.82. – P. 109–113.
30. Akdeniz Y. Thermal stability of Ag-exchanged clinoptilolite rich mineral / Y. Akdeniz, S. Ulku // *J. Therm Anal Calorim.* – 2008. – V.94. – P. 703–710.
31. Alver B. E. Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study / B. E. Alver, B. M. Sakizci, E. Yorukogullari // *J Therm Anal Calorim.* – 2010. – V.100. – P. 19–26.
32. Белоусова З. В. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов: сб. науч. тр. / З. В. Белоусова – Новосибирск ун-т геологии и геофизики. – Новосибирск, 1990. – 70 с.
33. Димитров Х. Применение термического анализа при исследовании цеолитов / Х. Димитров, С. Младенов, З. Попова – Труды конф. по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. – Тбилиси: Мецниереба – 1985. – С. 103–108.
34. Черенкова Ю. А. Состояние воды в клиноптилолитовом туфе, содержащем алифатическую кислоту / Ю. А. Черенкова, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т.9, вып.4. – С. 515–520.
35. Цицишвили Г. В. Статья о цеолитах./ Г. В Цицишвили // *Журнал физической химии.* – 1972. –Т. 46, № 3. – С. 16–19.
36. Влияние щелочной обработки на химический состав и адсорбционно-структурные свойства нанопористого минерального сорбента $M_{45}K_{20}$ / Л. И. Бельчинская, В. Ю. Хохлов, Лы Тхи Иен, Г. А. Петухова, О. В. Воищева, А. В. Жабин / *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2012. – Т.48, №3. – С. 274–279.

37. Barrer R. M. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite / R. M. Barrer, M. B. Makki // *Can. J. Chem.* – 1964. – V. 42, №6. – P. 1481–1487.
38. Shu Shu Sonication-Assisted Dealumination of Zeolite A with Thionyl Chloride / Shu Shu // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007 – Vol. 46. – P. 767–772.
39. Акимова М. К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин: дис. канд. хим. наук / М. К. Акимова. – Москва, 1973г. – 340 с.
40. Бельчинская Л. И. Влияние кислотной обработки на сорбцию формальдегида природными минералами. /Л. И. Бельчинская, О. А. Ткачева, И. А. Сахокия // *Химия и химическая технология.* – 1994. – Т.39, №6. – С. 56–58.
41. Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков – М.: Наука, 1998. – 128 с.
42. Çakicioglu-Ozkan F. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite / F. Çakicioglu-Ozkan, S. Ülkü // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2005. – V. 77. – P. 47–53.
43. Removal of ammonia from waste air streams with clinoptilolite tuff in its natural and treated forms / K. Ciahotny, L. Melenova, H. Jirglova, et al.// *Adsorption.* – 2006. – V. 12. – P. 219–226.
44. Beyer H. K. Dealumination Techniques for Zeolites / Beyer H. K. // *Molecular Sieves - Science and Technology.* – 2002. – V. 3. – P. 203–255.
45. Челищев Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин – Москва: Недра, 1987. – С. 176.
46. Transformation of hydroxyl nests in microporous aluminosilicates upon annealing / A. A. Sokol, C. R. A. Catlow, J. M. Garcés, at al // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2004. – V. 16, №27. – P. 2781–2794.

47. Кислотная активация клиноптилолитового туфа месторождения Приполярного Урала Югры / Д. Л. Котова, До Тхи Лонг, Т. А. Крысанова, М. С. Болотова, С. Ю. Васильева // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55, вып 4. – С. 100–104.
48. Новиков А. Г. Исследование хемосорбции глицина на поверхности кремнезема с привитыми якорными группами / А. Г. Новиков, В. Н. Постнов // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67, Вып.4. – С. 642–645.
49. Zhao X. S. Modification of MCM – 41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study / X. S. Zhao, G. Q. Lu // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 1556–1561.
50. Изучение сорбции Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на силикагеле с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом / В. В. Опенько, Дж. Н. Коншина, З. А. Темердашев, В. В. Коншин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2014. – №10. – С. 57–62.
51. Гидротермостабильность и объемные свойства мезопористых органо – неорганических композитных материалов на основе MCM – 41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорции азота и рентгеноструктурного анализа / С. И. Карпов, F. Roessner, A. Inayat, Н. А. Беланова, О. О. Крижановская, И. В. Недосекина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т 12, вып. 5. – С. 752–763.
52. Химическая модификация природного цеолита хитозаном / Н. П. Шапкин, Б. Б. Завьялов, А. С. Скобун, В. Я. Шапкина, В. И. Разов, И. В. Тонких // Изв. ВУЗов Химия и хим технология. – 2003. – Т. 46, вып. 2. – С. 101.
53. Silylation of mesoporous silica MCM – 41 with the mixture of Cl(CH₂)₃SiCl₃ and CH₃SiCl₃: combination of adjustable grafting density and improved hydrothermal stability / Н. Yang, G. Zhang, X. Hong, et al // Microporous and mesoporous Materials. – 2004. – V. 68. – P. 119 – 125.
54. Фоменко О. Е. Модифицирование силиконовых поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями / О. Е.

Фоменко, Ф. Ресснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, вып. 5. – С. 633 – 642.

55. Синтез и характеристика органо-неорганических композитных материалов с четвертичными аммониевыми группами на основе мезопористого силиката MCM-41 / Е. В. Бородина, Ф. Ресснер, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Российские нанотехнологии – 2010. – № 11–12. – С. 98–103.

56. Multilayer Alkoxysilane Silylation of Oxide Surfaces / W. Yoshida, R. P. Castro, J. D. Jou, Y. Cohen // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – P. 5882 – 5888.

57. Kailasam K. Physico – chemical characterization of MCM – 41 silica spheres made by the pseudomorphic route and grafted with octadecyl chains / K. Kailasam, K. Muller // *J. Chromatography A*. – 2008. – V. 1191. – P. 125 – 135.

58. Harlick P. J. E. Amine grafted, pore – expanded MCM – 41 for acid gas removal: Effect of grafting temperature, water, and amine type on performance / P. J. E. Harlick, A. Sayari // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2005. – V. 158. – P. 987 – 994.

59. Chiarakorn S. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM – 41 synthesized from rice husk / S. Chiarakorn, T. Areerob, N. Gridanurk // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2007. – V. 8. – P. 110 – 115.

60. Molecular – imprinting' of AMP utilizing the polyion complex formation process as detected by a QCM system / Y. Kanekiyo, K. Inoue, Y. Ono, et al // *J. Chem. Soc. Percin. Trans*. – 1999. – V. 12. – P. 2719 – 2722.

61. Chen T. – Y. Preparation of Novel Core – Shell Nanocomposite by Controlled Polymer Bridging / T. – Y. Chen, P. Somasundaran // *J. Am. Ceram. Soc*. – 1998. – V. 81. – P. 140 – 144.

62. Tsubokawa N. Polymerization of Methyl Methacrylate from Silica Initiated by Peroxide Groups Introduced onto the Surface / N. Tsubokawa, H. Ishida, Graft // *J. Polym. Sci. Part A.: Polym. Chem*. – 1992. – V. 30. – P. 2241–2246.

63. Encapsulation of fillers with grafted polymers for model composites / I. Luzinov, A. Voronov, S. Minko, et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – V. 61. – P. 1101–1109.
64. Мельник Т. А. Концентрирование и определение токсичных металлов иммобилизованными на твердофазных носителях гетарилформазанами : диссертация . канд. хим. наук : 02.00.02 / Т. А. Мельник.—Воронеж, 2005.— 114 с.
65. Химия привитых поверхностных соединений; под ред. Лисичкина Г. В. – М.: ФИЗМАТЛИТ – 2003. – 592 с.
66. Даванков В. А. Лигандо – обменная хроматография. / В. А. Даванков, Дж. Навратия, Х. Уолтон – Москва: Мир – 1989. – С. 97–249.
67. Юсупова М.П., Ваганова Т.И., Люблинская Л.А. // *Биохимик.* – 1985. – Т. 50, вып 2. – С. 270–278.
68. Гиманова И. М., Постнов В. Н. // *Направленный синтез твердых веществ.* – 1987. – Вып.2. – С. 120–132.
69. Dyer A., Jorefowicz L. C. // *L. Radioanal. And N.Chem. Lett.* – 1992. – V. 159, №1. – P 47–62.
70. Получение и исследование адсорбционных свойств модифицированных природных сорбентов / С. А. Машкова, Р. И. Разов, И. В. Тонких, С. В. Малкова, Н. П. Шапкин, Н. Н. Жамская, А. С. Скобун // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология* – 2005. – Т.48, Вып.5. – С. 112.
71. Harsa S., Furusaki S. // *Separ. Sci and Techn.* – 1995. – V. 30, №13. – P. 2695–2706.
72. Повышение селективности нанопористого клиноптилолита при гидрофобизации органосилоксанами /Л. И. Бельчинская, О. Ю. Стрельникова, Л. А. Новикова, Ф. Ресснер, О. В. Воищева // *Физикохимия поверхности и защита материалов* – 2008. – Т.44, № 4. – С 419–422.
73. Removal of Styrene from air by natural and modified zeolite / Н. Asilian, A. Khavalin, M. Afzali, S. Dehestani, A. Soleimanion // *J. health scope.* – 2012. – V. 1. – P. 7–11.

74. Адсорбция витамина В₆ на высокодисперсном кренеземе / А. А. Свеженцова, Н. К. Давиденко, Н. Н. Власова и др // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 6. – С. 1242–1245.
75. Ставинская О. Н. Свойства кремнезем-желатиновых композитов / О. Н. Ставинская, И. В. Лагута. // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1158–1162.
76. Smitha S. Silica–gelatin bio-hybrid and transparent nano–coatings through sol–gel technique / S. Smitha, P. Mukundan // Materials Chem. And Phys. – 2007. – V. 103. – P. 318.
77. Coradin T., Bah S., Livage J. // Colloids and Surface B: Biointerfaces. – 2004. – V.35. – P.53.
78. Synthesis of biocompatible hydrophobic silica–gelatin nano–hybrid by sol–gel process / S. Smitha, P. Shajesh, P. Mukundan, K.G.K. Warriar // Colloids and Surfaces B. – 2007. – V.55, № 1. – P. 38.
79. In vitro study of vitamins B₁, B₂ and B₆ adsorption on zeolite / Z. Basic, V. Kilibarda, S. Dobric, R. Resanovic // Vojnosanitetski pregled. – 2011. – Vol. 68, №1. – P. 15–20.
80. Kevadiya B. D. Montmorillonite-alginate Nanocomposites as a Drug Delivery System: Intercalation And In Vitro Release of Vitamin B₁ And Vitamin B₆ / B. D. Kevadiya // Journal of biomaterials applications. – 2009. – Vol. 1. – P. 1–17.
81. Kinetics and thermodynamics of adsorption of vitamin B₁₂ onto mesoporous carbon coated with PMMA / Guo Zhuo, Zhang Wei-wei, Ding Xiang-ping, Li Sha, Ma Lei // Chem. Res. Chinese Universities. – 2010. – V. 26, №3. – P. 431–435.
82. Церетели Б. С. Применение клиноптилолита для адсорбции молекул белковых веществ / Б. С. Церетели, Т. Г. Гонджилашвили, В. Д. Джапаридзе // тез. докл. Всесоюзной научной конф, Тбилиси, 13-15 нояб. 1989 г. – Тбилиси, 1989. – С. 257–258.

83. Rivera A. Preliminary characterization of drug support systems based on natural clinoptilolite / A. Rivera, T. Farias // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – V. 61. – P. 249–259.
84. Rivera A. Clinoptilolite – surfactant composites as drug support: A new potential application / A. Rivera, T. Farias // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 80. – P. 337–346.
85. Farias T. Preparation of natural zeolitic supports for potential biomedical applications / T. Farias // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V.118. – P. 322–328.
86. Влияние кислотной активации на сорбцию фенилаланина на клиноптилолитовом туфе / Д. Л. Котова, До Тхи Лонг, Т. А. Крысанова, В. Ф. Селеменев // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85, № 12. – С. 2365–2369.
87. Faghihian H. Equilibrium study of the sorption of a sulphur-containing amino acid by clinoptilolite / H. Faghihian, M. Nejati-Yazdinejad // *Adsorption science and technology*. – 2009. – V.27. – P.19–29.
88. Черенкова Ю. А. Равновесие и кинетика сорбции алифатических аминокислот из водных растворов на клиноптилолитовом туфе : дис. . канд. хим. наук : 02.00.04 / Ю. А. Черенкова ; Воронеж. гос. ун-т;.— Воронеж, 2008 .— 159 с.
89. Сорбция глицина на природном цеолитсодержащем туфе / Ю. А. Черенкова, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, М. В. Гречкина, До Тхи Лонг // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т.7, вып. 5. – С. 867–872.
90. Иммобилизация фенилаланина на кислотнo -активированном клиноптилолитовом туфе / До Тхи Лонг, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, М. С. Болотова, Э. А. Долгополова, Б. Н. Бекетов / *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2010. – Т.10, вып. 5. – С. 736–740.
91. Хохлова Т. Д. Адсорбция цитохрома С на гидроксильированных и триметилсилилированных силикагелях / Т. Д. Хохлова / *Вестн. Моск. Универс. Сер.2 Химия*. – 2002. – Т.43, №3. – С.147–149.

92. Ставинская О. Н. Адсорбционные свойства высокодисперсных кремнеземов с частично гидрофобизованной поверхностью / О. Н. Ставинская, П. А. Кузема // Журн. физической химии – 2006. – Т.80, №8. – С. 1482–1485.

93. Концентрирование альбумина на кремнеземе с привитыми группами полиоксиэтилированного изооктилфенола / В. А. Халаф, О. А. Васильченко, С. П. Тищенко, Е. В. Скопенко, В. Н. Зайцев // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, №8. – С. 810–815.

94. Хохлова Т. Д. Влияние химии поверхности и размеров пор модифицированных силикагелей на адсорбцию овальбумина / Т. Д. Хохлова // Вестн. Моск. Универс. Сер. 2. Химия. – 2002. – Т. 43, № 3. – С. 144–146.

95. Роик Н. В. Адсорбция холевой кислоты на поверхности органокремнеземов с химически закрепленными четвертичными аммониевыми группами / Н. В. Роик, Л. А. Белякова // журнал физической химии – 2006. – Т. 80, № 7. – С. 1257–1261.

96. Закономерности сорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata Traditional C18-E / С. А. Рычкова, С. Н. Ланин, И. А. Шаталов, И. А. Востров // Сорбционные и хроматографические процессы – 2014. – Т. 14, вып. 3. – С. 397–405.

97. Conzalez P. E. Adsorption of β – carotene from acetone solution on natural and chemically modified bentonite / P. E. Conzalez, S. M. Villafranca, G. A. Valverde // Materials Chemistry and Physics. – 1991. – Vol. 27. – P. 307 – 319.

98. Muhhammad M. Adsorptive separation studies of β – carotene from methyl ester using mesoporous carbon coated monolith / M. Muhhammad, A. K. Moonis, T. S. Y. Choong // J of Chemistry. – 2013. – P. 1–6.

99. Kinetics Studies for the Adsorption of beta-Carotene on Mesoporous Carbon Coated Monolith: Effect of Concentration and Temperature / Khan M. A., Choong T. S. Y., Chuah L. T. G., Yunus R. // Asian Journal of chemistry – 2012. – Vol. 24, № 7. – P. 3155–3161.

100. Ozeki K. The effect of adsorbed vitamin D and K to hydroxyapatite on ALP activity of MC3T3-E1 cell / K. Ozeki, Y. Fukui // *J. Mater. Sci: Mater Med.* – 2008. – Vol 19. – P. 1753–1757.
101. Kovalenko G. A. Adsorption of antiseptics (furacilin, chlorhexidine) and vitamin E on carbon-containing enterosorbents / Kovalenko G. A., Kuznetsova E. V. // *Pharmaceutical Chemist Journal* – 2000. – Vol. 34, №. 6. – P. 45–49.
102. Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I Equilibrium of batch adsorption / B. S. Chu, B. S. Baharin, Y. B. Che Man, S. Y. Quek // *J. of food Engineering.* – 2004. – Vol. 62. – P. 97–103.
103. Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: II Kinetics of batch adsorption / B. S. Chu, B. S. Baharin, Y. B. Che Man, S. Y. Quek // *J. of food Engineering.* – 2004. – Vol. 62. – P. 105–111.
104. Высокопористые кремнеземы – носители витамина E / Н. К. Бебрис, Ю. С. Никитин, Н. М. Рудакова, В. М. Староверов, Т. Д. Хохлова // *Вестн Моск Унив. Сер 2. Химия.* – 2004. – Т. 45, № 6. – С. 382–385.
105. Hydrophobized silica nanocomposites with immobilized antioxidants (vitamins C and E) / P. Kuzema, O. Stavinskaya, O. Kazakova, I. Laguta // *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science.* – 2006. – P. 307–314.
106. Твердофазная экстракция токоферола ацетата на силикагель, модифицированный ацетилацетонатом никеля / А. Г. Кузьмина, М. А. Гавриленко, Ж. В. Малышева, И. И. Устименко // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 312, №3. – С. 61–64.
107. Hartman M. Adsorption of vitamin E on Mesoporous carbon molecular sieves / M. Hartman, A. Vinu, G. Chandrasecar // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 829–833.
108. Chandrasekar G. Adsorption of vitamin E on mesoporous silica molecular sieves / G. Chandrasecar, M. Hartman, A. Vinu // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2005. – V. 158. – P. 1169 – 1176.
109. Сорбция α – токоферола и β – ситостерола на МСМ – 41 и органо-неорганических композитах на его основе в равновесных условиях / О. О.

Крижановская, Е. В. Бородина, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Е. О. Корабельникова, Н. А. Беланова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12., вып. 4. – С. 583–591.

110. Надиров Н. К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. / Надиров Н. К. – Москва “Наука”. – 1991. – с. 336.

111. Weichet J. Studien in der Vitamin K und Vitamin E. 8. Synthese von Vitamin K1 analogen mit zweifach verweigter Seitenkett / J. Weichet, V. Kvita, L. Blaha, V. Trcka // Coll. Czechosl. Chem. Commun. – 1959. – Vol. 24. – P. 2754–2760.

112. Blaha L. Studies in the vitamin K and E series 7. Use of saturated 1,3 – diols for preparation of (\pm) – α – tocopherol and analogs / Blaha L., Hodrova J., Weichet J. // Coll. Czechosl. Chem. Commun. – 1959. – Vol. 24. – P. 2023–2026.

113. Smith L. J. Process for producing chroman compounds / Smith L. J., Ungnade H.E. // Pat 2421811 (US). Appl. 14.07.39, № 234457; Publ. 10.06.47.

114. Будникова Г. К. Определение некоторых жирорастворимых антиоксидантов методами кулонометрии и вольтамперометрии / Г. К. Будникова // Журн аналит химии. – 2004. – Т. 59, № 7. – С. 731–736.

115. Кудряшов Б. А. Витамин Е и механизм его действия / Б. А. Кудряшов // Учен. Зап. МГУ. – 1940. – Вып. 32. – С. 39–44.

116. Sow M. Spectroscopic and photophysical properties of some biological antioxidants: structural and solvent effects. / M. Sow, G. Durocher // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1990. – Vol. 54, Is. 3. – P. 349–365.

117. Девятнин В. А. Витамин Е: История изучения и получения в чистом виде / А. В. Девятнин – Витамины. М.: Пищепромиздат. – 1948. – С. 220.

118. Embree N. D. The separation of natural components of fats and oils by molecular distillation /N. D. Embree // Chem. Rev. – 1941. – Vol. 29. – P. 317–332.

119. Черенкова Ю. А. Сорбционные и физико – химические свойства цеолита месторождения Приполярного Урала Югры / Ю. А. Черенкова, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.8, вып. 2. – С. 314–319.

120. Д. Л. Котова. Изотерма адсорбции альфа-токоферола на кислотнo-активированном клиноптилолитовом туфе/ Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова // Коллоидный журнал — 2013 .— Т. 75, № 1. – С. 90–93.

121. Котова Д. Л. Влияние температуры на адсорбцию α – токоферола из этанольного раствора на кислотнoактивированном клиноптилолитовом туфе / Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова // Журнал физической химии – 2014 – Т.88, №8 – С. 1223–1227.

122. Твердофазная экстракция альфа-токоферола из растительных масел / С. Ю. Васильева, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Крысанов В. А. // Известия вузов. Химия и химическая технология.— 2013.— Т. 56, вып. 6. – С. 79–83.

123. До Тхи Лонг Обменные и необменные взаимодействия при сорбции фенилаланина, тирозина и гистидина на клиноптилолитовом туфе : диссертация. канд. хим. наук : 02.00.04 / До Тхи Лонг ; Воронеж. гос. ун-т .— Защищена 17.05.2012 .— Воронеж, 2012 .— 155 с.

124. Бородина Е. В. Сорбционно-хроматографическое разделение жирорастворимых биологически активных веществ: диссертация канд. хим. наук: 02.00.02 / Е. В. Бородина; Воронеж. гос. ун-т;.— Защищена 24.02.12.— Воронеж, 2012.— 154 с.

125. Sharma K. K. // J. Of the American Chemical Society. – 2008. – V. 120, №1. – P. 218.

126. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – Москва: Высш. Школа. – 1971. – 264 с.

127. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев // Москва: Высш. Шк., 1986. – 360 с.
128. Киселев А. В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбционных веществ // А. В. Киселев, В. И. Лыгин – Изд – во Наука – 1972. 459 с.
129. Беланова Н. А. Сорбционно-хроматографическое разделение и концентрирование флавоноидов с использованием наноструктурированных материалов: диссертация канд. хим. наук: 02.00.02 / Н. А. Беланов; Воронеж. гос. ун-т.— Защищена 13.03.2013 .— Воронеж, 2013.
130. Конкурентная адсорбция воды и толуола на ионообменнике КУ-2-8 в присутствии ароматических аминокислот / С. И. Карпов, Ф. Ресснер, В. Ф. Селеменев, М. В. Матвеева // Журнал физической химии – 2010 – Т. 84, №1. – с. 64–70.
131. Рентгенофазовый анализ / Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А. – Методические указания к выполнению лабораторных и самостоятельных работ – Томск, изд. ТПУ. – 2007. – 40 с.
132. A.S.T.M. Diffraction Data Cards, 1995.
133. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость./ С. Грег, К М Синг. – Москва: Мир. – 1984. – 306 с.
134. Вячеславов А. С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов/ А. С. Вячеславов, М. Ефремова / методическая разработка. М.: МГУ. – 2006. – С. 65.
135. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – Vol.60. – P. 309.
136. Barrett E.P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. J. Halenda // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 373.
137. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов. // Н. Г. Полянский, В. Г. Горбунов, Н. Л. Полянская – М.: Химия – 1976. – 208 с.

138. ГОСТ 30417 – 96 Методы определения массовой доли витамина Е в растительных маслах. – Введ. 1998-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1997. – 102 с.

139. Способ концентрирования альфа-токоферола из растительных масел / С.Ю. Васильева, Д.Л. Котова, А.В. Зенищева, В.Ф. Селеменев, Т.А. Крысанова / Пат. на изобретение № 24851111 Рос. Федерация : МПК С07 311/72 ; А61К 31/355 / ФГБОУ ВПО ВГУ.— № 2012112501/04, заявл. 30.03.2012; опубл.20.06.2013 Бюл. № 17.— 7 с.

140. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – Москва: Мир. – 1998. – 268 с.

141. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л. : Химия. – 1984. – 168 с.

142. “Natural Zeolites” / Tsitsishvili G, Andronikashvili T, Kirov G, Filizova L. / Ellis Horwood Limited. – 1992.

143. Zentgraf B. Fixation of thermostable β galactosidase on zeolite with controlled hydrophobicity/ B. Zentgraf, C. Gwerner // Asta Biotechnol. 1992 – V. 12, №6. – P. 527–530.

144. Sing K. S. W.Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. Sing, D. H. Everentt, L. Moscou // Pure & Appl. Chem. – 1985. – V. 57, № 4. – P. 603–612.

145. Hernandez M. A. Nitrogen – sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite – type zeolites / M. A. Hernandez, F. Rojas, V. N. Lara // J.Porous Mater. – 2000. – V. 7. – P. 443.

146. Lee H. K. Characteristics of nitrogen adsorption on surface – treated natural zeolite / H. K. Lee, M. J. Shim, S. W. Kim // J. Korean Ind. Eng. Chem. – 1995. – V. 14. – P. 49.

147. Изменение текстурных и физико-химических характеристик нанопористого клиноптилолита при кислотной модификации / Д. Л. Котова,

С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова, Ф. Ресснер, Е. В. Бородина, До Тхи Лонг // Российские нанотехнологии – 2014 – Т. 9, № 9–10. – С. 25–29.

148. Бельчинская Л. Н. Повышение адсорбционной селективности нанопористого клиноптилолита при гидрофобизации поверхности. / Л. Н. Бельчинская // Проблемы комплексообразования и защиты окружающей среды. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 419.

149. Zmijewski T. Thermogravimetric study of silica with a chemically modified surface / T. Zmijewski, M. Mioduska, B. Pacewska // J. of Thermal Analysis. – 1987. – V. 32. – P. 1755.

150. Котова Д. Л. Термический анализ ионообменных материалов. // Д. Л. Котова, Селеменев В. Ф. – Москва : Наука, 2002 – 156 с.

151. Адсорбция α – токоферола из этанольного раствора на кислотнoактивированном клиноптилолитовом туфе / Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова, А. В. Зенищева // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2012 – Т. 12, вып. 6. – С. 901–908.

152. Кинетика сорбции витамина Е на клиноптилолитовом туфе / С. Ю. Васильева, Е. В. Бородина, Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова // Сорбционные и хроматографические процессы – 2010. – Т. 10, вып. 3. – С. 348–353.

153. Адсорбция α – токоферола и его аналогов высокодисперсным кремнеземом / В. А. Бидзиля, Л. П. Головова Н. Н. Власова, Н. К. Давиденко, В. В. Маковецкая // Укр. хим. журнал. – 1994. – Т. 60, № 9. – С. 616–619.

154. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии // С. С. Воюцкий – Москва Химия. – 1976. – 512 с.

155. Wong Y. C. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan / Y. C. Wong, W. H. Cheung, Y. S. Szeto, // Langmuir. – 2003. – V. 19. – P. 7888–7894.

156. Redlich O. A useful adsorption isotherm / O. Redlich, D. L. Peterson // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63, № 6. – P. 1024.

157. Amanollah E. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption / E. Amanollah // *Adsorption*. – 2009. – V. 15, № 1. – P. 65–73.
158. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. // О. Б. Рудаков, И. А. Востров, С. В. Федоров, А. А. Филиппов, В. Ф. Селеменев, А. А. Приданцев – Воронеж. Изд-во “Водолей”. 2004. – 528 с.
159. Джоунс М. Биохимическая термодинамика. // М. Джоунс – Москва: Мир. – 1982 – 440 с.
160. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии Поверхностные явления и дисперсные системы // Ю. Г. Фролов – Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Химия. – 1988. – 464 с.
161. Zhuo G. Kinetics and thermodynamics of adsorption of vitamin B₁₂ onto mesoporous carbon coated with PMMA / G. Zhuo, Z. Wei-wei // *Chem. Res. Chinese Universities*. – 2010. – V. 26, №3. – P. 431–435.
162. Ulberth Fr. Одновременное определение изомеров витамина Е и холестерина методом газожидкостной хроматографии / Fr. Ulberth, J. High // *Resolut Chromatograf* – 1991. – Vol. 14, N5. – P. 343–344.
163. Bono A. Liquid phase adsorption of α -tocopherol by activated carbon. / A. Bono // *Journal of Applied Sciences*. – 2007. – Vol. 7, № 15. – P. 2080–2083.
164. Определение α – токоферола и эргокальцеферола в растительных маслах методом УФ спектроскопии / Е. В. Бородина, Т. А. Китаева, Е. Ф. Сафонова, В. Ф. Селеменев // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2009. – Т. 75, №3. – С. 16–17.