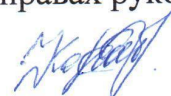


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ

«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Корабельникова Екатерина Олеговна

РАВНОВЕСИЕ, КИНЕТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИИ ФЛАВОНОИДОВ
УПОРЯДОЧЕННЫМИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ
МАТЕРИАЛАМИ

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

кандидат химических наук,

доцент Карпов С.И.

Воронеж 2015

Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	9
1.1 Классификация и физико-химические свойства полифенольных соединений.....	9
1.2 Методы выделения флавоноидов.....	12
1.2.1 Сорбенты, применяемые для извлечения флавоноидов.....	14
1.3 Высокоупорядоченные мезопористые материалы.....	16
1.4 Кинетические и равновесные параметры сорбции в статических и динамических условиях.....	20
1.4.1 Подходы к описанию сорбционного равновесия.....	21
1.4.2 Подходы к исследованию кинетики сорбции веществ различными материалами.....	25
1.4.3 Исследование динамики сорбции.....	32
Заключение к Обзору литературы.....	38
Глава 2 Объекты и методики исследования.....	40
2.1 Объекты исследования.....	40
2.1.1 Исследуемые флавоноиды.....	40
2.1.2 Полимерные сорбенты.....	42
2.1.3 Силикагель.....	45
2.1.4 Высокоупорядоченный мезопористый материал MCM-41 и органо-неорганический сорбент на его основе.....	46
2.2 Методики исследования.....	49
2.2.1 Спектрофотометрическое определение концентрации флавоноидов в индивидуальных и бинарных растворах.....	49

2.2.2	Определение влажности сорбентов	52
2.2.3	Сорбция кверцетина в статических условиях	52
2.2.4	Изучение кинетики сорбции кверцетина.....	53
2.2.5	Сорбция флавоноидов в динамических условиях	54
2.2.6	ИК-спектроскопия кремнийсодержащих материалов.....	55
2.2.7	Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота	56
2.2.8	Статистическая обработка экспериментальных данных	59
Глава 3	Равновесие и кинетика сорбции кверцетина материалами различной природы.....	62
3.1	Равновесие сорбции кверцетина на сорбентах различных типов	62
3.2	Кинетика сорбции кверцетина сорбентами различных типов	75
	Заключение по главе 3	85
Глава 4	Сорбция флавоноидов в динамических условиях.....	87
4.1	Сорбция флавоноидов кремнийсодержащими материалами в динамических условиях.....	87
4.2	Сорбция флавоноидов сверхсшитыми полимерными материалами в динамических условиях.....	105
4.3	Выбор рациональных условий сорбции флавоноидов в динамическом режиме	110
4.4	Оценка эффективности хроматографических колонок при сорбционном выделении и разделении флавоноидов	113
4.5	Динамика сорбции флавоноидов из бинарных растворов их смесей....	116
	Заключение по главе 4	121
	Выводы	124
	Список сокращений и условных обозначений.....	126
	Список литературы	129

Введение

Физико-химический процесс сорбции, осуществляемый в динамических условиях на материалах различных типов, служит основой технологий извлечения компонентов из жидких сред, а также их разделения. Наиболее сложным является описание и моделирование процессов сорбции биологически активных веществ, характеризующихся сочетанием нескольких типов межчастичных взаимодействий: диполь-дипольных, ион-дипольных, гидрофобных и др.

Для сорбции флавоноидов [1-9], относящихся к различным классам данных соединений (в том числе кверцетина, (+)-катехина и нарингина), традиционно используют полимерные смолы [10, 11] и кремнеземы [10-14]. Однако низкая эффективность применения указанных материалов связана с ограниченной доступностью сорбционных центров, конкурентной адсорбцией растворителя. На неупорядоченных материалах с широкой функцией распределения пор по размерам возможны диффузионные затруднения переноса объемных органических молекул. В последние годы развивается направление использования для сорбции биологически активных веществ высокоупорядоченных мезопористых кремнеземов типа МСМ-41 [15-19], а также сверхсшитых полистиролов серии MN [20-22]. Сверхсшитые полистиролы обладают большей структурированностью в сравнении с традиционными полимерными материалами ввиду большей степени сшивки, что обеспечивает увеличение площади удельной поверхности и пропорционально может возрастать количество доступных сорбционных центров. Наряду с сопоставимой величиной площади удельной поверхности, наноструктурированные кремнийсодержащие материалы обладают узким распределением пор по размерам. Наличие упорядоченной гексагональной структуры может приводить к быстрому массопереносу сорбата, доступности сорбционных центров. Варьирование гидрофобно-гидрофильного баланса материала путем прививки органических групп предполагает возможность регулирования селективности сорбента к полифенолам и сорбционной емкости мезопористых кремнеземов. Учет равновесных и кинетических параметров сорбции будет определять развитие процесса в динамическом режиме.

Актуальным является изучение равновесия и кинетики поглощения сорбции флавоноидов наноструктурированными материалами различной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0804; Прикладные научные исследования проводятся при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111.

Целью данной диссертационной работы является установление физико-химических закономерностей многостадийного процесса сорбции флавоноидов кремнийсодержащими и полимерными материалами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение равновесных параметров сорбции кверцетина кремнийсодержащими и полимерными материалами с учетом селективности сорбента к полифенолам и механизма их удерживания.

2. Изучение вклада диффузии и стадии адсорбции кверцетина в кинетику поглощения флавоноида полимерными материалами, силикагелем и упорядоченными кремнийсодержащими сорбентами.

3. Выбор рациональных условий сорбции флавоноидов в динамическом режиме с учетом влияния природы растворителя, степени структурированности сорбента.

Научная новизна.

Выявлено, что структурированность матрицы материала и наличие функциональных групп приводит к увеличению коэффициентов распределения кверцетина и увеличению сродства материала по отношению к флавоноиду. Показана адекватность описания равновесия сорбции кверцетина упорядоченными кремнийсодержащими материалами с использованием уравнения Ленгмюра, что свидетельствует об энергетической однородности сорбционных центров материалов типа МСМ-41. Для описания изотерм сорбции флавоноида сверхштитыми полистиролами применимо уравнение Фрейндлиха, что

демонстрирует неидеальную сорбцию на поверхности с неравноценными по энергии сорбционными центрами. Во всем концентрационном диапазоне равновесие сорбции флавоноида упорядоченными кремнеземами и неионогенным сверхсшитым полистиролом MN-202 описывается уравнением полимолекулярной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера.

На основании кинетических данных установлено сопоставимое влияние вклада диффузии и адсорбции в скорость массопереноса кверцетина структурированными материалами различной природы. Впервые показана применимость модели кинетики адсорбции псевдвторого порядка (Хо и Маккей, 1998) при описании кинетики сорбции флавоноида структурированными кремнеземами и сверхсшитыми полистиролами.

Показана возможность прогнозирования вида выходных динамических кривых флавоноидов при их сорбции различными по природе материалами с использованием асимптотической модели динамики сорбции при учете смешаннодиффузионного лимитирования со значительным вкладом адсорбционной кинетики. С использованием обобщенного параметра регулярности процесса (Λ) определены рациональные условия сорбции флавоноидов в динамическом режиме. Структурированность сорбентов, обуславливающая высокую скорость массопереноса вещества, и наличие функциональных групп, способствующих снижению конкурентной адсорбции растворителя, обеспечивают осуществление процесса сорбции флавоноидов в наиболее выгодных (квазиравновесном и регулярном) технологических режимах.

Показана высокая эффективность хроматографических колонок при использовании наноструктурированных кремнийсодержащих материалов (в том числе с привитыми группами органосилана) в качестве сорбентов для извлечения и разделения агликонов и гликозидов флавоноидов.

Практическая значимость. Представленные в данной работе экспериментальные и теоретические результаты могут быть применены при сорбционно-хроматографическом выделении и разделении флавоноидов, а также на стадиях пробоподготовки с последующим определением полифенолов

различными методами. Возможность разделения флавоноидов демонстрирует перспективность использования структурированных сорбентов в анализе многокомпонентных смесей при сокращении расхода реагентов и токсичных растворителей. Высокая эффективность колонок с применением МСМ-41 и силилированного кремнийсодержащего сорбента на его основе позволяет использовать данные материалы при выделении и разделении флавоноидов хроматографическими методами.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Изотермы сорбции кверцетина структурированными кремнийсодержащими и полимерными материалами имеют вид S-образной кривой; при малых концентрациях описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, соответственно. Равновесные характеристики сорбции флавоноидов зависят от структурированности сорбента, его удельной площади поверхности, наличия ионогенных и неионогенных групп.

2. Кинетика сорбции кверцетина сверхсшитыми полимерными материалами и упорядоченными кремнийсодержащими сорбентами является смешанной, лимитируется стадиями диффузии со значительным вкладом скорости адсорбции.

3. Квазиравновесный режим сорбции флавоноидов в динамических условиях реализуется на упорядоченных кремнийсодержащих материалах (МСМ-41, ММет) и структурированном сверхсшитом полистироле (MN-102).

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК. Основные результаты работы представлены и доложены на VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (г. Воронеж, 2012), 17th International Zeolite Conference «Zeolites and Ordered Porous Materials : Bridging the Gap Between Nanoscience and Technology» (Moscow, 2013), 2-м и 3-м Всероссийских симпозиумах с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край, с. Дивноморское, 2013 и г. Воронеж, 2014), IV Всероссийских симпозиумах «Разделение и концентрирование

в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2014), XIV Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов – ИОНИТЫ» (г. Воронеж, 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекулярной химии» (г. Белгород, 2014).

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 202 наименования. Работа изложена на 150 страницах, содержит 45 рисунков и 26 таблиц.

Глава 1 Обзор литературы

В настоящее время осуществляется активный поиск новых способов выделения флавоноидов, содержащихся в различных объектах растительного происхождения, пищевых продуктах, биологически активных добавках, лекарственных препаратах [23, 24]. Во многом это связано с большим и всевозрастающим интересом к проблеме определения антиоксидантной активности данных соединений [1-5], а также наличием противовирусного, противовоспалительного, антибактериального действия флавоноидов, предупреждающего развитие многих заболеваний [6-8]. В связи с чем необходим анализ физико-химических характеристик сорбции полифенолов на материалах различной природы, результатом которого является выбор оптимального сорбента для выделения, разделения и концентрирования данных соединений.

1.1 Классификация и физико-химические свойства полифенольных соединений

Флавоноиды – группа природных биологически активных соединений – производных бензо- γ -пирона (хромона) (рис. 1.1.), в основе которых лежит фенилпропановый скелет, состоящий из C_6 - C_3 - C_6 углеродных единиц [25]. Это гетероциклические соединения с атомом кислорода в кольце. Наиболее общепринята классификация флавоноидов, предусматривающая их деление на десять основных классов, исходя из степени окисленности (или восстановленности) трехуглеродного фрагмента: катехины (флаван-3-олы), лейкоантоцианидины (флаван-3,4-диолы), флаваноны, дигидрохалконы, антоцианидины, флаванолы (дигидрофлавонолы), флавоны, флавонолы, ауроны и незамещенные в пирановом ядре флаваны.

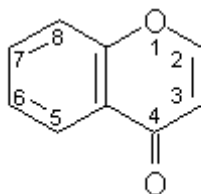
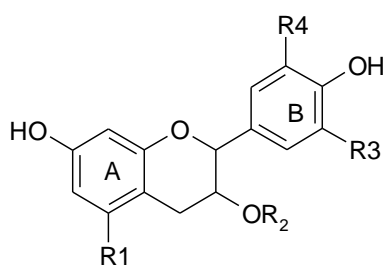


Рис. 1.1. Структурная формула бензо- γ -пирона

Многообразие флавоноидов обуславливается наличием ассиметрических атомов углерода в пирановом гетероцикле (флаваноны, флаванолы, лейкоантоцианидины и катехины), различной картиной метилирования, гидроксирования, О- и С-гликозидирования ароматических ядер А и В, ацилирования. При этом ацилированию обычно подвергаются не ароматические ядра, а углеродные фрагменты. Катехины, лейкоантоцианидины, дигидрохалконы, флаваноны и флаванолы не имеют окраски, все же другие классы флавоноидов представляют собой окрашенные соединения [26].

Молекула *катехина* (флаван-3-ола) (рис. 1.2.) содержит два ассиметрических атома углерода (С-2 и С-3), поэтому каждый из катехинов может быть представлен четырьмя оптическими изомерами. Правовращающая и левовращающая изомерные формы имеют *транс*-конфигурацию кольца В и гидроксильной группы у С-3 атома. Эпиформы катехина, отличающиеся *цис*-конфигурацией кольца В и гидроксильной группы у С-3 атома, называются (+)-эпикатехином и (-)-эпикатехином. В растениях доминируют изомерные формы, соответствующие (+)-катехину и (-)-эпикатехину. Эти два катехина наиболее распространены в природе.



R1=OH; R2=R3=R4=H – Эпиафцелехин

R1=R2=R3=H; R4=OH – Физетинидол

R1=R4=OH; R2=R3=H – Катехин

R1=R3=R4=OH; R2=H – Галлокатехин

R1=R2=H; R3=R4=OH – Робинетинидол

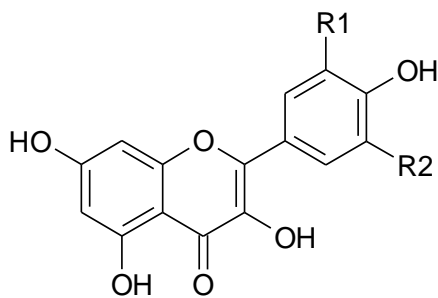
Рис. 1.2. Структурная формула катехинов

Катехины представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и многих органических растворителях. Они легко окисляются при нагревании и под действием солнечного света. Наряду с флаван-3,4-диолами катехины являются родоначальниками дубильных веществ конденсированного ряда.

Катехины широко распространены в растениях, содержатся в большинстве съедобных плодов и ягод. Они являются компонентами многих древесных растений и найдены в ели, сосне, пихте, кедре, иве и дубе, можжевельнике, вязе, акации, эвкалипте и ряде других лиственных деревьев [27].

Флаван-3-олы обладают высокой биологической активностью благодаря их свойству поддерживать в нормальном состоянии или восстанавливать нарушенную проницаемость капилляров (Р-витаминная активность). По своей эффективности в этом отношении катехины превосходят другие флавоноидные соединения, также обладающие этим свойством [28].

Флавонолы принадлежат к желтым красящим веществам. Это наиболее распространенные представители флавоноидов в природе. К наиболее распространенным агликонам флавонолов принадлежат кемпферол, кверцетин, изорамнетин и мирицетин (рис. 1.3.).



R1=R2=H – Кемпферол

R1=OH; R2=H – Кверцетин

R1=OCH₃; R2=H – Изорамнетин

R1=R2=OH – Мирицетин

Рис. 1.3. Структурная формула флавонолов

Для флавонолов характерно существование большого разнообразия метоксилированных производных [26]. Молекулы флавонолов представлены как агликонами, так и разнообразными формами гликозидов, в которых гликозидная часть прикреплена к атому кислорода, преимущественно в положениях 3, 7, 3', 4' [29].

Флаваноны бесцветны, содержат один асимметрический атом углерода (С-2) и в соответствии с этим могут существовать в виде двух изомеров (рис. 1.4.).

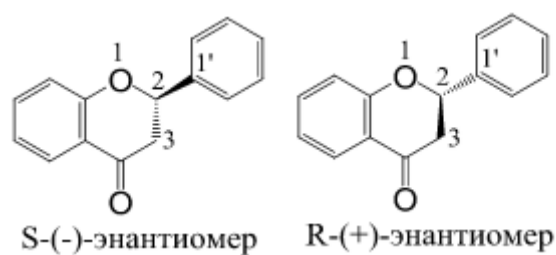


Рис. 1.4. Энантиомеры флаванонов

Для этого класса флавоноидов известно свыше 40 агликонов. Флаваноны удобнее всего сгруппировать, исходя из картины замещения в кольце В: незамещенные, монозамещенные, дважды, трижды замещенные в кольце В флаваноны [26].

Нарингенин (5,7,4'-триоксифлаванон) представляет собой один из наиболее широко распространенных в растениях флавоноидов – монозамещенных в кольце В флаванонов. Объясняется это тем, что нарингенин является предшественником всех других флавоноидов (кроме халконов, дигидрохалконов). В растительном материале присутствуют в основном гликозиды нарингенина – нарингенин-7-глюкозид и нарингенин-7-рамноглюкозид (нарингин) [29].

Флаван-3-олы, флаван-3,4-диола и антоцианидины – нестойкие вещества, легко окисляющиеся при нагревании, под действием прямого солнечного света, ферментов пероксидазы и фенол-оксидазы. Флавоны и флавонолы, напротив, достаточно стабильны. Другие флавоноиды занимают промежуточное положение [29].

1.2 Методы выделения флавоноидов

Флавоноиды содержатся во всех частях растения, и метод выделения их зависит от характера растительного материала и типа флавоноида, который необходимо выделить. Одной из стадий пробоподготовки реальных объектов является экстракция полифенолов, жидкостная и твердофазная. На стадии экстракции, помимо удаления матричного эффекта, существует и возможность концентрирования. Немаловажной при этом является роль используемого растворителя, его состава и полярности.

Для *жидкость-жидкостной экстракции* полифенольных соединений из растений в качестве экстрагента, как правило, используют органические растворители (метанол, диэтиловый эфир, этилацетат или водно-органические системы). При определении полифенолов в чае возможна их предварительная экстракция горячей водой [30]. С целью выделения гликозидов флавоноидов из растительного сырья применяется этанол в различных соотношениях с водой [31]. Для жидкостной экстракции кверцетина используют метанол, этанол или их смеси с водой и/или соляной кислотой. Кроме того, используют смеси ацетона и ацетонитрила с водой [9]. Например, в работе [32] по выделению флавоноидов из шелухи гречихи посевной результаты изучения условий экстракции показали, что наиболее полное извлечение флавоноидов из исходного сырья происходит 40% этанолом (соотношение сырье и экстрагент 1:30, время двукратного извлечения на кипящей водяной бане 90 мин).

В работе [33] проведен подбор наиболее подходящих экстрагентов для выделения флавоноидов. Авторами показано, что содержание воды в экстрагенте имеет наилучшее значение по отношению к эффективности экстракции при использовании 50 % растворов этанола и пропиленгликоля. Также выявлено, что при повышении доли воды в экстрагенте массовая доля полифенолов в экстракте уменьшается, ввиду того, что при добавлении воды увеличивается не только концентрация антоцианов в экстракте, но также растет и концентрация примесей. Авторы [33] полагают, что при получении экстракта для косметической промышленности целесообразно использовать 50 %, а для выделения индивидуальных флавоноидов или их смесей лучше использовать 50 – 70 % раствор этанола.

Авторами [34] изучена экстракция флавоноидов в концентратах апельсинового и грейпфрутового соков. Экстракция проводилась с использованием различных растворителей (метанол, 2-пропанол, ацетонитрил, тетрагидрофуран). Метанол показал себя как наиболее эффективный экстрагент для получения максимального выхода флавоноидов.

К недостаткам жидкостной экстракции следует отнести длительность процедуры пробоподготовки, что может привести к уменьшению количества экстрагированных полифенолов вследствие их окисления, большой расход токсичных растворителей, низкую степень извлечения и очистки веществ. Используемые растворители (при анализе водных растворов) не должны смешиваться с водой. При встряхивании смесей растворителей часто образуются эмульсии, а применение относительно больших объемов растворителей создает проблему их последующей утилизации. Кроме того, процедуру жидкостной экстракции сложно автоматизировать, что может оказаться принципиальным в различных отраслях пищевой промышленности [30].

С целью извлечения аналитов из природного сырья, а также их разделения, получили распространение методы, основанные на выделении интересующих компонентов путём сорбции на твёрдых носителях, который позволяет варьировать природу и силу взаимодействия образца с сорбентом и элюентом [9, 35]. Чаще всего сорбцию осуществляют в динамических условиях, пропуская анализируемый раствор через микроколону или концентрирующий патрон, заполненные сравнительно малым количеством сорбента (твердофазная экстракция, ТФЭ) [36].

1.2.1 Сорбенты, применяемые для извлечения флавоноидов

Хроматография на колонках применена ранее других хроматографических методов при исследовании флавоноидов [10]. При использовании колоночной хроматографии в качестве сорбента для выделения и разделения флавоноидов традиционно используются: ионообменные смолы, полиамид, силикагель [10, 11], целлюлоза [10-12, 37], магнезол, оксид алюминия, порошок перлона [11], сефадексы [11, 38], активированный уголь [39], силикагель с привитыми гидрофобными алкильными группами (в основном C_8 и C_{18}) [13, 14, 31]. Полиамид – адсорбент, используемый для разделения большого числа экстрактов и для предварительного группового разделения флавоноидов, дубильных веществ и прочих фенольных соединений. Это обусловлено возможностью возникновения водородных связей между фенольными гидроксильными группами и амидными группами. Для

усиления перколяции (протекание жидкости через пористые материалы) целесообразно также смешивать полиамид с порошком целлюлозы [10].

Разделения, основанные на адсорбции, успешно используются для большинства групп флавоноидов, например, разделение антоцианов на сефадексе G-25 из 60 % водного раствора этанола, в водном ацетоне с добавлением кислоты, на LH-20 в подкисленном метаноле; флавоновых и флавоноловых гликозидов на G-10 с использованием смеси метанол-вода (1:1); изофлавонов на G-25 в 0.1 М гидроксиде аммония; флаван-3-олов, процианидиновых димеров и процианидиновых агликонов на LH-20 в этаноле или смеси его с пропанолом (1:1). С флавоноидными гликозидами эффект адсорбции не доминирует, наблюдается эффект молекулярного сита. Молекулярное просеивание флавоноидных гликозидов оказывается обычным явлением в растворителях типа воды, метанола, водного ацетона или водного метанола. Вероятно, чем выше размер (объем) сахарного фрагмента, тем большим является вклад эффекта молекулярного просеивания [11].

Традиционные полимерные сорбенты на основе полистиролдивинилбензольной матрицы имеют гидрофобную структуру и их взаимодействия с аналитами описываются π - π и Ван-дер-Ваальсовыми силами, возникающими с ароматическими кольцами полимера [40]. Один из способов улучшения удерживания аналитов на полимерных сорбентах состоит в увеличении площади поверхности материала посредством преумножения количества центров, доступных для π - π взаимодействий с аналитом. Данная цель может быть достигнута посредством использования сверхсшитых полимеров. В работе [22] показана возможность использования сверхсшитого полистирола MN-200 для сорбционного концентрирования флавоноидов. В настоящее время развито направление применения полимеров с молекулярными отпечатками флавоноидов для выделения целевых веществ [41, 42]. Показано [43], что на сорбционную способность сверхсшитого полистирола с молекулярными отпечатками кверцетина по отношению к целевому веществу оказывают влияние:

природа функционального мономера, соотношение функциональный мономер:темплат в реакционной смеси, природа растворителя.

Таким образом, видно, что количество сорбентов, используемых для выделения, разделения и концентрирования природных флавоноидов постоянно расширяется, что свидетельствует о необходимости установления закономерностей сорбции данных веществ на материалах различного типа, а также изучения применимости новых материалов при извлечении полифенолов.

1.3 Высокоупорядоченные мезопористые материалы

В 1990 г. К. Курода с соавт. впервые сообщили о получении мезопористого силиката с узким распределением пор по размерам, полученного путем внедрения катионов цетилтриметиламмония в полисиликат с последующим кальцинированием с целью удаления органической составляющей. Данные материалы были названы FSM-16 (Folded Sheet Materials) [44].

В 1992 г. компанией «Мобил» под руководством Дж.С. Бэка был получен новый класс материалов с уникальными физико-химическими и геометрическими свойствами [45], названный мезопористыми мезофазными материалами (МММ). Их строение сочетает особенности пространственной организации жидких кристаллов и текстуры твердых пористых материалов. Данные материалы имеют регулярно ориентированные в пространстве однородные по диаметру поры, размеры которых $2\div 50$ нм (мезопоры), объединенные в надмолекулярную решетку с единой регулярной геометрией. В материалах, принадлежащих данному классу, всегда присутствует дальний порядок, задаваемый регулярным расположением пор. Наличие надмолекулярного дальнего порядка позволяет по аналогии с жидкими кристаллами и высокополимерами называть такие материалы мезофазами [46]. В зависимости от геометрии различают: MCM-41 (MCM = Mobil Composition of Matter) с гексагональной структурой, MCM-48 – с кубической и MCM-50, имеющий ламеллярную геометрию. Разработан высокоупорядоченный мезопористый силикатный материал SBA-15 (Santa Barbara Amorphous), обладающий высокими значениями диаметра пор, тонкими стенками и двумерной гексагональной структурой [44].

Высокая удельная поверхность, которая достигает и превосходит $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, регулярное строение, узкое распределение пор по размеру являются востребованными характеристиками в случае, когда химические процессы протекают на поверхности или в ограниченном объеме. В последние годы опубликован ряд работ, посвященных исследованию возможных путей синтеза высокоупорядоченных мезопористых материалов [47-53], изучению их текстурных и физико-химических характеристик [54-59], а также применению данных материалов в различных областях промышленности, таких как катализ [60, 61], адсорбция газов и жидкостей [62], в электрохимии [63], биомедицине [64]. Описывается использование МММ в оптических и фотохимических устройствах [65], применение их в качестве сенсоров [61], а также в качестве темплата при синтезе наноструктурированных материалов [66]. Развивается направление применения высокоупорядоченных мезопористых материалов в качестве капиллярных колонок для газохроматографического анализа [67, 68].

Силикатные МММ, в отличие от силикагелей, имеющие высокое значение площади поверхности, могут применяться в качестве селективных сорбентов для выделения, разделения и концентрирования соединений различного рода, в основном, органических загрязнителей воды. Авторами [69] изучена возможность использования МСМ-41 в качестве материала для очистки сточных вод от красителей основного характера. Показано, что адсорбционная емкость по отношению к двум красителям различается, несмотря на одинаковый размер молекул. Данный факт может быть объяснен в различии взаимодействий между поверхностными гидроксильными группами МСМ-41 и красителями. Авторами [70] показана возможность использования МСМ-41 как сорбента для твердофазной экстракции лазурного (II) красителя из водных растворов. Мезоструктурированный МСМ-41 рассматривается как эффективный сорбент для очищения воды от токсичных органических компонентов [71], например, таких как фенол и *o*-хлорфенол [72], а также как материал для удерживания бензола и пара-ксилола [73]. Имеются работы [74] по применению мезопористых силикатов для экстракции пестицидов. В последние годы появились публикации,

посвященные не только сорбции органических загрязнителей, но и других веществ, в том числе обладающих биологической активностью [15].

Силикатные мезоструктурированные материалы имеют внутреннюю поверхность с высокой химической активностью, способной образовывать ковалентно связанный (привитый) мономолекулярный слой с модификатором [75]. Основываясь на данной характеристике, в последние годы все больший интерес представляют химически ориентированные кремнеземы, которые являются широко используемыми селективными сорбентами, в основном, для аналитических целей [76].

Поверхностные силанольные группы кремнезёмов способны адсорбировать растворитель, тем самым препятствуя закреплению целевых компонентов. Основной целью реакции модифицирования поверхности является изменение ее свойств. Такое изменение достигается за счет экранирования поверхности носителя привитыми молекулами модификатора. В качестве модификаторов поверхности кремнезёмов чаще всего применяют:

1. Кремнийорганические [77-79] – основной тип используемых модификаторов оксидных поверхностей, общая формула R_nSiX_{4-n} , где R – органический радикал, связанный с атомом кремния связью Si-C, а X – уходящая группа (Hal, OAlk, COAlk и др.). Чаще всего якорная группа имеет формулу SiX_3 или $Si(CH_3)_2X$. Другие модификаторы применяются только в специальных случаях.

Наиболее полно к настоящему времени изучены процессы модифицирования метилхлорсиланами [80]. Из трех метилхлорсиланов состава Me_nSiCl_{4-n} ($1 \leq n \leq 3$) наиболее часто используют триметилхлорсилан вследствие простой стехиометрии поверхностной реакции (1:1).

2. Борорганические – один из ценных типов модификаторов поверхности кремнезема (позволяет достичь высоких плотностей прививки). Общая формула R_nBX_{3-x} , где $1 \leq n \leq 3$. Группой X могут быть галогено- или алкоксигруппы [81].

Органо-модифицированные мезопористые силикатные материалы [82-84] были предложены в качестве новых органо-неорганических гибридных сорбентов

для изолирования загрязнений из водных растворов. Первые работы в этом направлении были посвящены сорбции тяжелых металлов [85, 86]. Имеются работы по извлечению других токсичных органических веществ, например, таких как хлорфенолы [87].

В связи с возрастающим интересом по отношению к сорбционной способности как высокоупорядоченных мезопористых материалов, так и их функционализированных производных в последнее десятилетие появляются пионерские публикации, посвященные извлечению биологически активных веществ. Ряд работ посвящен изучению закономерностей сорбции α -токоферола на SBA-15 [88, 89], MCM-41 и его органо-неорганических композитах [16, 17]. Авторы [17] рассматривают кинетические аспекты извлечения фосфатидилхолина и витамина E из гексановых сред на мезоструктурированном MCM-41. Изучалось [18] равновесие сорбции β -ситостерола на MCM-41 и органо-неорганических композитах на его основе. Cotea V. V. с соавт. [90] изучена возможность извлечения флавоноидов красного вина на SBA-15. Белановой Н. А. [19] осуществлено исследование сорбционной способности высокоупорядоченного материала на основе MCM-41, синтезированного в присутствии целевого компонента [91], по отношению к кверцетину и (+)-катехину. Работы, посвященные сорбции флавоноидов с использованием MMM немногочисленны, также в них отсутствует детальное рассмотрение особенностей механизмов взаимодействий в системе сорбат-растворитель-сорбент.

Таким образом, сфера использования MMM различного строения и состава в настоящее время достаточно обширна. В литературе наиболее часто рассматривается роль мезопористых упорядоченных кремнийсодержащих материалов в катализе, программированном выделении веществ. Однако, особенно важна роль MCM-41 и его аналогов как материала, обладающего значительной сорбционной способностью. Ряд преимуществ в сравнении с классическими кремнеземами (однородность и высокая развитость поверхности, упорядоченность пор) обуславливает превосходные сорбционные свойства, которые могут быть использованы в анализе на стадиях выделения,

концентрирования веществ. Возможность модификации поверхности, доступность силанольных групп для модификаторов позволяют управлять гидрофобно-гидрофильным балансом материала и, как следствие, варьировать селективность сорбента к целевым компонентам, достигать удовлетворительного разделения близких по физико-химическим свойствам веществ. Однако, применение МСМ-41 и его модифицированных композитов в качестве сорбентов для извлечения, разделения и концентрирования БАВ изучено недостаточно, публикации малочисленны, что говорит о необходимости исследования закономерностей сорбции флавоноидов на высокоупорядоченных сорбентах.

1.4 Кинетические и равновесные параметры сорбции в статических и динамических условиях

Разработка методов выделения и очистки биологически активных веществ с использованием материалов различного типа тесно связана с решением проблем кинетики и динамики сорбции. Фактор времени, оценка которого возможна на основе знания кинетических закономерностей, во многом определяет эффективность любого процесса выделения, очистки, разделения и хроматографического анализа веществ. В значительной степени от кинетических характеристик зависит возможность практического применения динамических сорбционных процессов. Знание теоретических закономерностей динамики сорбции, опирающееся на информацию о кинетических и равновесных характеристиках системы, позволяет определять оптимальные условия проведения процесса [92].

Поскольку сорбционная система состоит, по крайней мере, из двух фаз, разделенных межфазной поверхностью, кинетика взаимодействия сорбата с поверхностью должна подчиняться общим закономерностям кинетики гетерогенных процессов. Очевидно, что в такой системе большую роль должны играть транспортные процессы. В общем случае перенос вещества может осуществляться как за счет взаимного перемещения макрочастей системы, например, вследствие перемешивания среды (конвективный перенос), так и за счет молекулярных механизмов, имеющих место благодаря неоднородности

распределения вещества в отдельных частях системы (диффузия). Если речь идет о фазе, в которой возможна химическая реакция, то должна учитываться и скорость этой реакции [93].

1.4.1 Подходы к описанию сорбционного равновесия

Изотермы сорбции (зависимость количества сорбированного вещества от равновесной концентрации, $Q=f(c_{равн})$) широко используются для характеристики удерживания веществ в фазе сорбента. Понятие «изотерма адсорбции» первоначально применимо к газообразным веществам, выражается в соотношении между количеством адсорбированного газа и давлением или относительным давлением при постоянной температуре [94], в настоящее время адаптировано для систем «жидкость-твердое тело». Для применения данного подхода к оценке селективности материалов по отношению к исследуемым компонентам необходимо выполнение нескольких условий: в системе должно быть достигнуто равновесие; все остальные физико-химические параметры должны быть неизменны [95]. В 1888 г. Ван Беммеленом был предложен подход к представлению удерживания раствора в твердой фазе. Основным недостатком данного подхода является то, что изотермы не могут предоставить информацию о типе происходящих в системе реакций, эффекте влияния ионной силы, рН и состава сред. Несмотря на это, анализ изотерм сорбции – широко распространенный подход к изучению сорбционной способности различных материалов по отношению к органическим и неорганическим веществам [95].

Существует несколько моделей к описанию экспериментальных сорбционных данных. Попытка классификации изотерм сорбции была предпринята Гильсом с соавт. Выделено четыре типа изотерм, соответствующих наиболее распространенным формам (рис. 1.5): «Н» (от англ. *high affinity*), «L» – изотерма типа Ленгмюра, «С» (от англ. *constant partition*) и «S» – сигмоидальной формы.

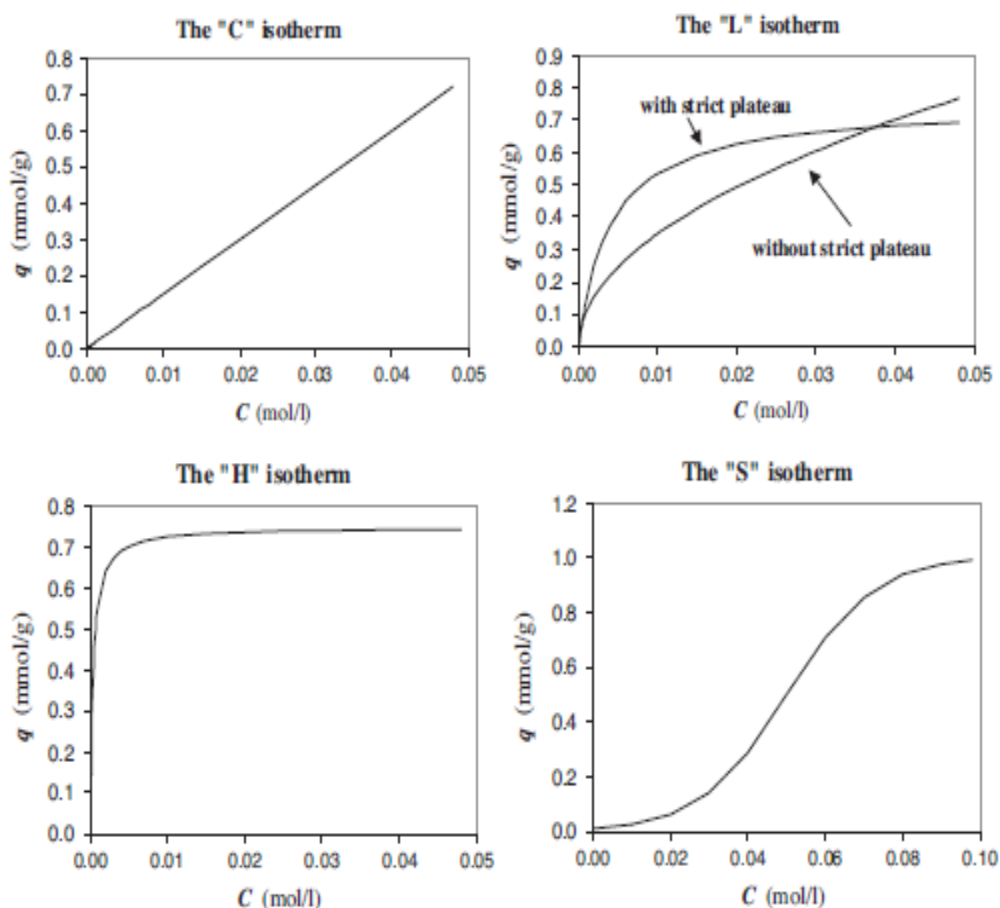


Рис. 1.5. Классификация изотерм по Гильсу [95]

Данная классификация основывается на виде изотермы и не объясняет процессов, способствующих получению изотерм сорбции различных форм. Наиболее распространены модели, позволяющие получать количественные данные сорбционных равновесий, такие как подход Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона [95].

В 1906 г *Фрейндлих* представил уравнение (1.1), описывающее неидеальную сорбцию на гетерогенных поверхностях, а также полимолекулярную сорбцию.

$$Q = K_F c_{равн}^{1/n} \quad (1.1)$$

где Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г; $c_{равн}$ – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/г; K_F – эмпирическая константа, относящаяся к сорбционной емкости; n – параметр, показывающий интенсивность сорбции ($n > 0$).

Подход *Фрейндлиха* предполагает экспоненциальное распределение энергии на сорбционных центрах. Однако модель часто подвергается критике из-

за отсутствия фундаментального термодинамического основания. Данная зависимость не сводится к закону Генри при низких концентрациях [95].

В 1916 г *Ленгмюр* представил наиболее широко распространенный в настоящее время подход к описанию сорбционного равновесия [95, 96]. Уравнение теории представлено в виде:

$$Q = Q_{\max} \frac{K_m \cdot c}{1 + K_m \cdot c}, \quad (1.2)$$

где Q_{\max} – максимальная емкость монослоя (ммоль/г); K_m – константа заполнения монослоя (константа Ленгмюра) (дм³/моль).

Основой данной теории служит постулат, что адсорбционный слой на границе раздела фаз мономолекулярен. В терминах динамической трактовки исходные положения формулируются следующим образом:

- 1) энергия адсорбции всех молекул одинакова;
- 2) молекулы, ударяющиеся об адсорбированные молекулы, отражаются без задержки (эквивалентно концепции монослоя);
- 3) взаимодействием между молекулами адсорбата можно пренебречь [97].

Теория *Редлиха-Петерсона* сочетает черты уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Описывается выражением:

$$Q = Q_{\max} \frac{K_{RP} \cdot c}{1 + a_{RP} \cdot c^{\beta}}, \quad (1.3)$$

где K_{RP} – константа Редлиха-Петерсона (дм³/моль); a_{RP} , β – эмпирические коэффициенты.

Модель изотерм адсорбции Редлиха-Петерсона сводится к модели Фрейндлиха при высоких концентрациях. В соответствии с данной теорией, $0 < \beta < 1$. При $\beta = 1$ уравнение сводится к выражению Ленгмюра, при $\beta = 0$ – к уравнению Генри [95].

В начале 40-х гг. XX века была создана теория адсорбции, широко используемая в настоящее время [97]. Анализ накопленного экспериментального материала позволил показать, что большинство изотерм физической адсорбции

можно отнести к одному из пяти типов, по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером, иногда приписываемой Брунауэру, Эммету, Теллеру или одному Брунауэру [94] (рис. 1.6). Данная классификация рекомендована Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC).

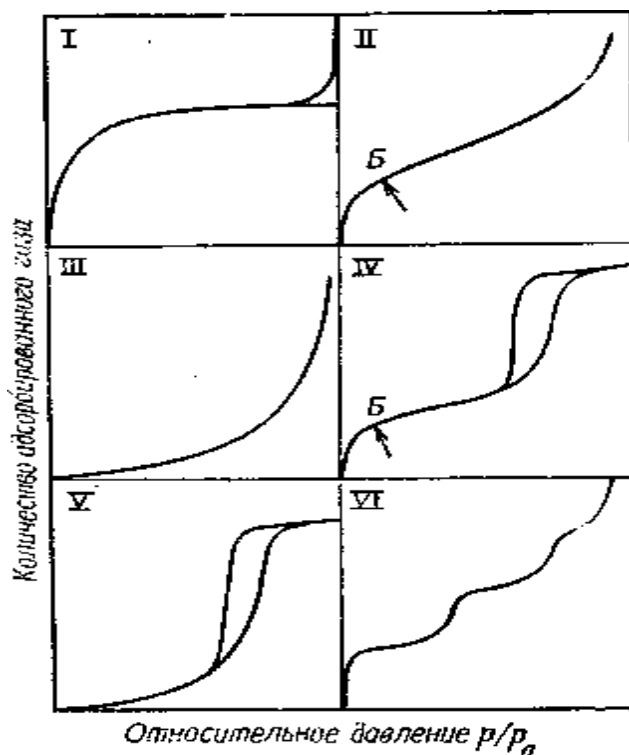


Рис. 1.6. Пять типов изотерм адсорбции (I-V) по классификации Брунауэра и ступенчатая изотерма (тип VI) [94]

В работах Брунауэра, Эммета, Теллера осуществлена первая удачная попытка количественного описания изотерм при помощи одного уравнения. Авторы теории выдвигают следующие исходные положения:

- 1) адсорбция многослойна;
- 2) возможно построение последующих слоев при незаконченном первом

[97].

Уравнение теории БЭТ, адаптированное для жидких сред записывается в виде [98]:

$$Q_s = Q_0 \frac{K_S c_e}{(1 - K_L c_e)(1 - K_L c_e + K_S c_e)}, \quad (1.4)$$

где K_S – константа сорбционного равновесия при образовании монослоя, ($\text{дм}^3/\text{моль}$), K_L – константа сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции ($\text{дм}^3/\text{моль}$). При $K_L=0$ уравнение сводится к выражению Ленгмюра (тип I), соответствует частному случаю уравнения адсорбции БЭТ в предположении наличия монослоя.

Таким образом, вид изотерм сорбции позволяет определять характер закрепления сорбата на исследуемом материале (моно-, полимолекулярная сорбция). Количество сорбированного вещества, а также значения констант, рассчитанные с использованием различных подходов к описанию изотерм сорбции, позволяют определять селективность материалов по отношению к сорбируемым веществам.

Многочисленные работы посвящены изучению равновесия сорбции органических веществ [18, 70, 99-101], в том числе биологически активных [18, 99-101], на различных материалах. Анализ изотерм сорбции в данных работах может осуществляться часто без привлечения количественного описания с использованием моделей равновесия сорбции [99, 100] или же с использованием указанных подходов [101, 102]. С развитием направления применения в качестве эффективных сорбентов высокоупорядоченных материалов (МММ) появляются публикации, в рамках которых рассматривается привлечение моделей количественного описания изотерм сорбции органических веществ на упорядоченных сорбентах [18, 70]. Работы, посвященные изучению равновесия сорбции флавоноидов на сорбентах нового типа (упорядоченные мезопористые материалы, сверхсшитые полистиролы) с точки зрения применения теорий Ленгмюра, Фрейндлиха, Брунауэра-Эммета-Теллера отсутствуют, что делает данное направление в исследовании сорбционных процессов актуальным.

1.4.2 Подходы к исследованию кинетики сорбции веществ различными материалами

Исследование математического аппарата кинетики сорбции началось в 40-е годы XX века Бойдом, Адамсоном и Майерсом [103], которые применили нерстовскую концепцию диффузионного слоя к процессам ионного обмена

изотопов на сульфокатионитах [104]. В общем можно выделить следующие стадии сорбционного процесса [95]:

1. Массоперенос в объеме раствора;
2. Диффузия вещества из объема через жидкую пленку (или пограничный слой), окружающую поверхность частицы (внешний массоперенос);
3. Диффузия ионов или молекул в сорбате (внутренняя диффузия);
4. Химическая реакция взаимодействия функциональных групп с матрицей сорбента.

Бойдом, Адамсоном и Майерсом было показано, что скорость ионного обмена изотопных ионов определяется только взаимодиффузией обменивающихся ионов. Это либо диффузия внутри зерна ионита (внутридиффузионная кинетика), либо диффузия в пленке раствора (внешнедиффузионная кинетика) [105]. При обмене изотопных ионов кинетика процесса описывается уравнениями диффузии, представляющими собой решения известных уравнений Фика (1.1, 1.2) с постоянным коэффициентом диффузии [103, 106].

При малых концентрациях раствора скорость массопереноса определяется диффузией иона через неподвижную пленку вокруг зерна ионита и описывается первым законом Фика:

$$\bar{J}_i = -\bar{D}_i \cdot \text{grad}c_i, \quad (1.5)$$

где \bar{J}_i – поток частиц i -ого сорта в молях в единицу времени через единицу поверхности; \bar{D}_i – индивидуальный коэффициент диффузии иона i , представляющий собой макроскопическое значение для всех ионов количества вещества диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности ($\bar{D}_i = \text{const}$).

При высоких концентрациях внешнего раствора скорость обмена контролируется диффузией в фазе ионита. Данный процесс описывается согласно второму закону Фика:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\bar{D}_i \operatorname{div} \operatorname{grad} \bar{c}_i. \quad (1.6)$$

Обычно решение кинетических задач ищут в виде построения зависимости функции степени завершенности процесса сорбции $F = Q_t / Q_\infty$ от времени t , где Q_t и Q_∞ – количество вещества, поглощенное ионитом к данному моменту времени и предельное.

Соответствующее решение уравнения (1.6) для шара имеет вид [104]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B t n^2), \quad (1.7)$$

где $B = D \pi^2 / r_0^2$ – кинетический коэффициент, F – степень завершенности.

Для распознавания лимитирующей стадии обмена используется анализ экспериментальных кинетических кривых [93, 107, 108], построенных в системе функциональных координат $F - \sqrt{t}$, $Bt - t$ и $\ln(1-F) - t$. Линейность графиков в соответствующих координатах указывает на механизм обмена: в случае гелевой кинетики имеет место линейная зависимость величины F от \sqrt{t} при малых степенях заполнения или линейная зависимость функции Bt от t при всех заполнениях; в случае пленочной кинетики – линейная зависимость $\ln(1-F)$ от времени.

Механизм кинетики может быть установлен также на основании данных о зависимости скорости процесса от радиуса частиц, концентрации раствора, количества поперечных связей и скорости перемешивания. В случае внутридиффузионной кинетики скорость обратно пропорциональна квадрату радиуса частиц; не зависит от концентрации и перемешивания раствора и зависит от количества поперечных связей. В случае внешнедиффузионного лимитирования скорость обмена обратно пропорциональна радиусу частиц, пропорциональна концентрации раствора, зависит от перемешивания и не зависит

от количества поперечных связей в ионите. Изменение внешних условий может привести к изменению механизма кинетики процесса в системе.

Надежные сведения о механизме кинетики дает «метод прерывания». Сорбент в определенный момент времени удаляют из раствора, а затем снова помещают в раствор. В случае «гелевой» кинетики градиенты концентраций внутри зерна выравниваются в течение того времени, пока взаимодействие с раствором не могло происходить; вследствие этого после возобновления контакта с раствором скорость сорбции оказывается большей, чем перед прерыванием. В случае пленочной кинетики с самого начала практически отсутствует градиент концентрации внутри зерна, поэтому прерывание не влияет на скорость процесса [104]. Однако «метод прерывания» проблематично применять в случае быстрого достижения равновесия в сорбционной системе.

Авторы большинства работ по кинетике сорбционных процессов утверждают, что химический обмен (стадия 4) протекает практически мгновенно и не может контролировать общую скорость сорбции [109]. Это допущение разумно и оправданно для большинства простых хорошо исследованных систем. Однако это же допущение становится спорным, если ионный обмен сопровождается ионными реакциями (нейтрализация, комплексообразование) или при сорбции происходит образование полислоев, когда первичные сорбционные центры заполняются быстро, дальнейшее заполнение протекает медленно, а значит, лимитирующая стадия определяется сорбат-сорбатными взаимодействиями. Таким образом, взаимодействия, обуславливающие удерживание ионов и молекул в фазе сорбента, могут протекать достаточно медленно, и оказываются стадией, лимитирующей скорость процесса [110], особенно это касается взаимодействий с участием сложных органических веществ [92].

В связи с этим модели, описывающие кинетику сорбции, классифицируют на диффузионные и модели реакции адсорбции. Последние представлены моделями Лагергена (уравнение скорости реакции псевдопервого порядка), Хо и Маккей (уравнение скорости реакции псевдовторого порядка) и Еловича [111].

Лагерген [112] описал уравнение псевдопервого порядка для характеристики кинетического процесса адсорбции в системе жидкость-твердое тело при сорбции щавелевой и малоновой кислот на угле (1.8):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t), \quad (1.8)$$

где q_e и q_t (мг/г) – адсорбционные емкости при равновесии и времени t (мин) соответственно; k_{p1} (мин⁻¹) – константа скорости псевдопервого порядка. Интегрируя уравнение (1.4) с граничными условиями $q_t=0$ при $t=0$ и $q_t=q_t$ при $t=t$, получаем (1.5) [113]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_{p1}t, \quad (1.9)$$

в линеаризованном виде (1.10):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303}t, \text{ или } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{p1}t. \quad (1.10)$$

В последние годы данная модель широко распространена для описания адсорбции загрязнителей сточных вод, например, таких как малахитовый зеленый на волокнистых сорбентах [111].

В 1995 году Хо описал кинетический процесс адсорбции двухвалентных ионов металлов на торфе [114], в котором химическое связывание ионов металлов и полярных функциональных групп сорбента соответствуют катионообменной емкости торфа. Стадия, лимитирующая скорость процесса, может быть химической адсорбцией, включающая валентные взаимодействия разделения или обмена электронов между торфом и двухвалентных ионов металлов. Автор констатирует, что концентрация металла изменяется очень медленно в течение первых часов сорбции, и порядок данной реакции равен двум в соответствии с числом активных центров, доступных для ионного обмена [115].

Движущая сила, $(q_e - q_t)$, пропорциональна доступным активным центрам. Выражение скорости реакции псевдодвухого порядка представлено в виде (1.11):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2. \quad (1.11)$$

Выражение (1.11) преобразовывается в следующее (1.12):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_{p2} dt. \quad (1.12)$$

Интегрируя выражение (1.12) с учетом граничных условий $q_t=0$ при $t=0$ и $q_t=q_t$ при $t=t$, получаем (1.13):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p2} t, \quad (1.13)$$

которое может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t, \quad (1.14)$$

$$V_0 = k_{p2} q_e^2, \quad (1.15)$$

где V_0 (мг/(г·мин)) – начальная скорость адсорбции. Константа скорости реакции псевдовторого порядка определяется экспериментально из тангенса угла наклона прямой в координатах t - q_t .

Уравнение скорости псевдовторого порядка применяется для описания адсорбции ионов металлов, красителей, гербицидов, масел и органических веществ из водных растворов [111]. Преимуществом модели псевдовторого порядка является возможность определения емкости сорбента без привлечения экспериментальных данных [115].

Кинетическое уравнение адсорбции (Еловича) (1.16) было представлено Зельдовичем, было использовано для описания скорости адсорбции окиси углерода на двуокиси марганца:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q}, \quad (1.16)$$

где q представляет собой количество вещества, адсорбированного в момент времени t , α – постоянную десорбции, и β – начальную скорость адсорбции, связанную со степенью заполнения поверхности и энергией активации реакции.

Уравнение (1.16) можно привести к линеаризованной форме [111]:

$$q = \left(\frac{2.3}{\beta} \right) \log(t + t_0) - \left(\frac{2.3}{\beta} \right) \log t_0, \quad (1.17)$$

где

$$t_0 = \frac{1}{\beta\alpha}. \quad (1.18)$$

Уравнение Еловича широко используется для описания адсорбции газа на твердых сорбентах [116]. В последнее время оно также применяется для описания процесса адсорбции токсичных веществ из водных растворов, таких как извлечение кадмия из сточных вод с использованием костной муки [117].

Диффузионные и модели реакции адсорбции широко используются при описании поглощения ионов металлов различными материалами [118]. В работе [102] анализируется кинетика сорбции ионов меди (II) на хитозане. Авторы применяют для описания процесса поглощения четыре модели: псевдопервого, псевдовторого, модифицированное выражение псевдовторого порядка, а также уравнение Еловича. Установлено, что кинетические параметры, рассчитанные при помощи подхода Еловича, имеют наилучшую корреляцию.

Авторами [110, 120] изучена кинетика сорбции ионов меди (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II) (из индивидуальных растворов и при совместном присутствии) полисилоксаном с 2-аминоэтилпиридиновыми функциональными группами. Показано, что имеет место смешаннодиффузионное лимитирование процесса поглощения ионов металлов. Применение моделей химической кинетики определило, что в общую скорость процесса вносит вклад стадия взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента.

Хо и соавт. [121] описывают процесс удаления ртути (II) из водных растворов и сточных вод хлор-щелочного производства с использованием глины, модифицированной 2-меркаптобензимидазолом, с применением модели псевдовторого порядка. Данная модель является оптимальной при варьировании начальных концентраций и температуры.

Имеется ряд работ по описанию сорбции органических веществ, преимущественно красителей – загрязнителей сточных вод, с применением кинетических моделей [111, 114]. Так [114, 121], процесс поглощения двух

красителей – основного голубого 69 и кислотный голубого 25 – оптимально описывается моделью Хо и Маккей (уравнение кинетики скорости псевдвторого порядка).

После появления класса новых мезоструктурированных сорбентов необходимо исследование механизмов кинетики сорбции на данных материалах, так как система упорядоченных мезопор в значительной степени может влиять на транспорт вещества в сорбенте. За последние несколько лет появились пионерские работы в данном направлении. Авторы [122] исследовали поглощение нитрат- и фосфат-ионов органо-функционализированными материалами на основе МСМ-48. Для описания кинетики сорбции были применены модели псевдопервого и псевдвторого порядка, а также модель внутридиффузионного лимитирования. Наиболее адекватно экспериментальные данные описывает подход Хо и Маккей. На основании констант скорости модели псевдвторого порядка были рассчитаны энергии активации для фосфат- и нитрат-ионов.

Работа [123] посвящена изучению кинетики и термодинамики сорбции ртути (II) на МСМ-41, модифицированном $ZnCl_2$. Кинетика сорбции описывалась с применением моделей внутренней диффузии, псевдопервого порядка, псевдвторого порядка и Еловича. Оптимальной для описания данной системы признана модель псевдвторого порядка.

Авторы [70] исследовали адсорбцию лазурного (II) красителя на МСМ-41 с целью его извлечения, концентрирования и определения в биологических матрицах. Показано, что наибольший коэффициент корреляции показал подход с применением модели псевдвторого порядка.

1.4.3 Исследование динамики сорбции

Сорбционные эксперименты традиционно применяются для оценки сорбционной емкости материалов по отношению к анализам, для получения изотерм равновесия и кинетических профилей сорбции. Однако в качестве практического применения сорбционного процесса в полном объеме осуществляют эксперимент в динамических условиях. В таких системах концентрационные профили в жидкости и фазе сорбента изменяются во времени.

Количественный подход имеет важное значение при описании динамики сорбции, так как позволяет априори спрогнозировать профиль выходных кривых и оптимизировать условия проведения эксперимента, основываясь на серии предварительно проведенных экспериментов [124].

Основополагающими исследованиями в разработке теории динамики сорбции являются работы Н. А. Шилова [107], который показал значимое влияние кинетических и статических факторов на динамический процесс. Математическое описание процессов переноса вещества в подвижных средах основывается на дифференциальном уравнении материального баланса (1.19).

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = r_i - \left(\omega_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial c_i}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right). \quad (1.19)$$

Выражение (1.19) показывает, что изменение концентрации компонента i в смеси c_i во времени вкладывается из скоростей его образования вследствие химических процессов (первый член правой части уравнения), конвективного переноса, т. е. переноса движущейся средой (сумма в скобках, содержащая скорости), и диффузионного переноса (последнее слагаемое правой части уравнения). Конвективная составляющая переноса определяется распределением скоростей в объеме среды, т. е. гидродинамической обстановкой процесса. Следует отметить, что перенос вещества приводит к изменению физических свойств среды, и для получения точных решений система дифференциальных уравнений должна быть дополнена уравнениями, описывающими зависимость физических свойств среды от состава. Поэтому расчет процессов массопередачи путем решения системы уравнений переноса массы и количества движения оказывается практически целесообразным только в тех случаях, когда допустимы существенные упрощения, дающие возможность получить решения в аналитической форме. В более сложных случаях необходимо использовать упрощенные модели процессов или применять соотношения, получаемые путем обобщения опытных данных с помощью методов теории подобия [125].

Алберти с соавт. [95] осветил ряд подходов, используемых при описании выходных кривых, в основе которых лежит уравнение динамики сорбции.

Например, модель, разработанная Бохардом и Адамсом [126], первоначально описывала сорбцию хлора на активированном угле, в настоящее время является одной из наиболее распространенных для описания различных случаев динамики сорбции. В упрощенном виде представляется выражением (1.16):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{BA}}{Q}(q_0 m - c_0 V)\right]}, \quad (1.16)$$

где k_{BA} – константа скорости Бохарда-Адамса ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Подход Юна и Нельсона, с математической точки зрения эквивалентный описанному выше, позволяет прогнозировать срок службы картриджа респиратора [127]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YN}(\theta - t)]}, \quad (1.17)$$

где k_{YN} – константа пропорциональности Юна-Нельсона (мин^{-1}), θ – время, соответствующее удерживанию 50 % сорбата (мин.).

Авторами [128] показана возможность применения модели Юна и Нельсона для описания динамики сорбции формальдегида на костяном угле. Выявлено, что константа скорости возрастает с увеличением концентрации сорбата, в то время как время проскока 50 % компонента уменьшается.

Возникают затруднения применения модели Бохарда-Адамса и аналогичных для экспериментальных условий, не описываемым квадратной изотермой. Еще одним недостатком упрощенных уравнений, приведенных выше, является то, что они предполагают симметричную форму выходных кривых, что зачастую не достижимо на практике. Также авторы наиболее часто получают параметры из линеаризованного уравнения, называя их «предсказанными значениями». Однако данные рассчитанные значения используют для нелинейной функции, при этом используя параметры, рассчитанные по линеаризации тех же данных [95].

Метод линейной модели динамики сорбции включает расчет максимальной эффективности для заданных значений параметра концентрирования и сравнение степени регенерации сорбента. Данный метод применялся авторами [129] с целью

описания твердофазной экстракции фенола на различных материалах, в частности сравнения неподвижных фаз сорбционных систем для концентрирования вещества из водных растворов.

Одним из наиболее эффективных приближенных методов решения задач динамики сорбции является метод получения асимптотических решений [130] для больших и малых времен [92]. Асимптотические решения – это класс решений задач динамики, которые являются в некотором смысле предельными для краевых задач [131]. По мнению Кузьминых В. А. [132] реальные сорбционные процессы, как правило, характеризуются смешаннодиффузионным характером кинетики, избирательностью обмена (нелинейностью изотермы) и сложным составом раствора. Учесть все перечисленные факторы одновременно в доступной для практического использования форме можно только за счет физически обоснованных упрощений в исходных уравнениях, т. е. создания приближенной математической модели процесса, достаточно точно отражающей его ход [133-136]. Кузьминых В. А. разработана модель [137] для расчета формы фронта сорбции, а также эффективных коэффициентов диффузии, связывающая продольную координату с константой обмена, коэффициентом Био [125], исходной концентрацией компонента.

При выпуклой изотерме асимптотическое уравнение выходной кривой в зависимости от механизма диффузии имеет вид [137]:

1. внешнедиффузионная кинетика ($Bi \rightarrow 0, P \leq 0.1$)

$$W = \frac{KE}{(1+\theta)c} + \frac{K}{1+\theta} \cdot \frac{U}{\beta} \left[\frac{1}{\theta} \ln \frac{F^{1+\theta}}{1-F} + 1 \right]; \quad (1.18)$$

2. внутридиффузионная кинетика ($Bi \rightarrow \infty, P \geq 10$)

$$W = \frac{KE}{(1+\theta)c} - \frac{Ur_0^2}{12D} \left[\frac{1}{\theta} \ln \frac{(1-F)^{1+\theta}}{F} + 1 \right]; \quad (1.19)$$

3. смешаннодиффузионная кинетика ($0.1 < P < 10$)

$$W = \frac{KE}{(1+\theta)c} - \frac{Ur_0^2}{12D} \varphi(\theta, \eta, F), \quad (1.20)$$

где

$$\beta = \kappa_1 \frac{3Dc}{\delta r_0 a} u^m \quad (1.21)$$

– внешнедиффузионный коэффициент, учитывающий гидродинамические условия проведения процесса ($0.4 < m < 0.7$); $U = \varepsilon S u$;

$$Bi = \kappa_1 \frac{Dc r_0}{\delta a D} u^m \quad (1.22)$$

– критерий Био, учитывающий соотношение вкладов внутридиффузионной и внешнедиффузионной стадий ионного обмена;

$$\eta = 4K / Bi [1 + (K - 1)n_0] \quad (1.23)$$

– критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса;

$$\theta = (K - 1)n_0 \quad (1.24)$$

– критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы сорбции; $F = c_L / c_0$ – концентрационное отношение на выходе из слоя в вытекающем фильтрате, определяющее долю от общей концентрации сорбата;

$\varphi(\theta, \eta, F)$ – функция, определяемая системой однопараметрических уравнений:

$$\varphi(\theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\theta} \ln \frac{f^{1+\theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\theta}{\theta} \ln(1+\theta), \quad (1.25)$$

$$F = f - \frac{\theta}{1+\eta} \cdot \frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)}, 0 < f < 1. \quad (1.26)$$

При расчетах удобней пользоваться явной зависимостью параметра f от концентрационного отношения $F = c_L / c_0$, которая в соответствии с неявной зависимостью (1.26) имеет вид:

$$f = \frac{2(1+\theta)(1+\eta)F}{1+\eta(1+\theta) + \theta(1+\eta) + \left\{ [1+\eta(1+\theta) + \theta(1+\eta)F]^2 - 4\theta\eta(1+\theta)(1+\eta)F \right\}^{1/2}}. \quad (1.27)$$

Для всех приведенных выражений c_0 – концентрация вещества в вытекаемом из колонки растворе; a – удельная объемная емкость ионита; δ , r_0 – толщина диффузионного слоя и средний радиус зерен сорбента; u и U – линейная и объемная скорость пропускания раствора; ε – коэффициент порозности зерен ионита в слое; S , L – площадь поперечного сечения и длина слоя; E – полная обменная емкость ионита в слое; W – объем отфильтрованного раствора к данному времени; c_L – концентрация вещества на выходе из слоя сорбента в вытекающем фильтрате; D, \bar{D} – эффективные коэффициенты взаимодиффузии в растворе и в сорбенте.

С использованием разработанной модели автором [138] показана возможность прогноза высокоселективной сорбции хлорид-ионов сильноионизированным анионитом по асимптотическому уравнению динамики сорбции для случая прямоугольной изотермы и внешнедиффузионного механизма кинетики при изменении концентрационно-динамических условий. Указывается на применение асимптотического уравнения динамики сорбции для расчета процесса ОН-анионирования воды [139], а также для расчета выходных кривых ионообмена [140].

Осуществление сорбционных экспериментов, в которых в качестве сорбата выступает органическое соединение, имеет ряд особенностей. Необходимо отметить, что большие органические ионы поглощаются сорбентом с высокой степенью избирательности, обусловленной образованием дополнительных связей с матрицей сорбента, либо с функциональными группами. Также могут наблюдаться значительные отклонения от закона действующих масс [93]. На кинетику сорбционного процесса с участием больших органических ионов оказывают существенное влияние стерические факторы – может наблюдаться так называемое состояние «ложного равновесия», когда скорость сорбции резко снижается практически до нуля, в то время как истинно равновесное состояние еще не достигнуто [141].

Несмотря на все особенности поглощения органических ионов и молекул, теория асимптотической динамики сорбции применяется для описания данных

сорбционных процессов. В работе [142] по выходным сорбционным кривым осуществлена оценка лимитирующей стадии поглощения альдегида в динамических условиях. При помощи коэффициента Био выявлено, что стадией, определяющей скорость сорбции, является внешняя диффузия альдегида к зерну ионообменника.

В работе [143] асимптотическое уравнение выходной кривой используется для описания стехиометрического ионного обмена на монофункциональных сильных ионитах. Авторами аргументируется применимость подхода, описывающего ионный обмен к необменной сорбции в системе «анионит АН-251(Cl)-триптофан». Данный факт подтверждается тем, что соблюдаются условия, для которых разрабатывалась теория: ионит является монофункциональным, имеет место диффузионное лимитирование процесса сорбции, необменная сорбция аминокислоты протекает «стехиометрически» – одна молекула триптофана соответствует одной функциональной группе анионита. Низкая основность анионита в случае необменного поглощения не играет значимую роль в математическом описании, так как нет ионного обмена, который требовал бы учитывать степень ионизации анионита.

В работе [144] при помощи асимптотического уравнения динамики сорбции выявлена лимитирующая стадия процесса сорбции фенилаланина низкоосновным анионообменником – внутренняя диффузия, и рассчитан коэффициент диффузии фенилаланина в фазе сорбента при необменном поглощении. Также изучено влияние условий проведения процесса – скорости пропускания и концентрации раствора на вид выходной кривой необменной сорбции.

Заключение к Обзору литературы

Флавоноиды как биологически активные вещества, обладающие целым рядом полезных свойств, такими как антиоксидантная, антиканцерогенная, антимуtagenная активности, противовирусное, противовоспалительное действия и др., привлекают всеобщий интерес исследователей. В связи с многокомпонентностью природных объектов возникает проблема выбора оптимального способа выделения, разделения, концентрирования полифенолов

различных классов. В последние годы сорбционно-хроматографические методы выделения и разделения компонентов в химическом анализе занимают лидирующее положение в сравнении с классической жидкость-жидкостной экстракцией. Наряду с традиционными сорбентами для выделения флавоноидов – силикагелем (включая силикагель с привитыми гидрофобными группами), целлюлозой, ионообменниками, в последние годы рассматривается возможность использования для их извлечения новых классов материалов, таких как сверхсшитые полимеры, различные модификации органо-неорганических углерод- и кремнийсодержащих сорбентов.

Для прогнозирования перспективности использования новых сорбентов в различных системах необходим анализ совокупности физико-химических характеристик процесса, влияния как равновесных характеристик (а именно сорбционной емкости сорбентов по отношению к исследуемым веществам), так и кинетических параметров (влияния коэффициентов диффузии, кинетических коэффициентов) на динамический режим сорбции. Разработан достаточно прочный теоретический фундамент описания кинетики и динамики *ионообменных* процессов неорганических и органических веществ с использованием полимерных смол. Однако расширение круга сорбентов, применяемых в различных отраслях, а именно использование новых высокоупорядоченных кремнийсодержащих материалов и сверхсшитых полимеров, требует детального физико-химического исследования поглощения различных соединений в данных системах. Детальное изучение процесса сорбции флавоноидов, включающее учет совокупности физико-химических параметров, в литературе отсутствует. Поэтому актуальным является рассмотрение вопроса применимости сорбционных материалов различного типа (полимерных и кремнийсодержащих) для выделения и разделения флавоноидов, изучение кинетических и равновесных характеристик. Особенно интересно изучение сорбционно-хроматографического процесса, включающее использование нового класса высокоупорядоченных мезоструктурированных материалов и их модификаций в качестве сорбентов для выделения полифенолов.

Глава 2 Объекты и методики исследования

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Исследуемые флавоноиды

Объектами исследования являлись флавоноиды, принадлежащие к разным подгруппам полифенолов: кверцетин (ООО «Катроса», Россия), (+)-катехин («Sigma-Aldrich», Германия) и нарингин («Sigma-Aldrich», Германия) (рис. 2.1.).

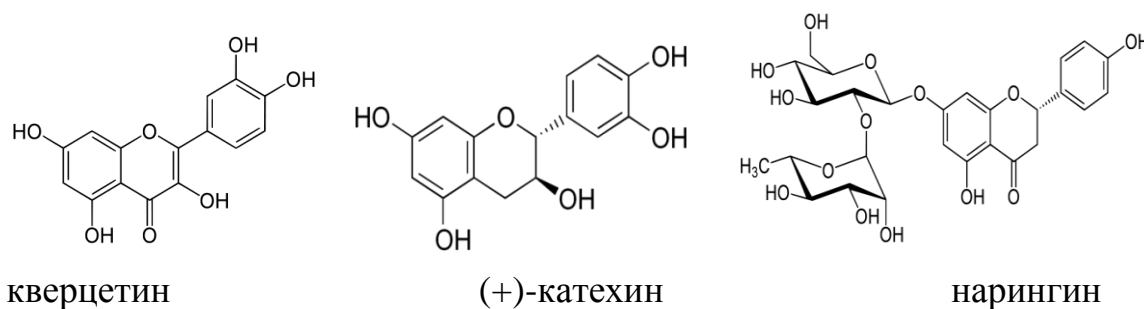


Рис. 2.1. Структурные формулы исследуемых флавоноидов

Кверцетин (2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-4*H*-хромон-4-он) – представитель флавонолов, агликон. Соединение состава $C_{15}H_{10}O_7$. Является одним из самых распространенных флавоноидов [145]. Молярная масса составляет 302.236 г/моль, плотность – 1.799 г/см³, температура плавления 316°C, растворимость в этаноле 0.345 г / 100 см³, растворимость в уксусной кислоте 4,35 г / 100 см³, в воде слабо растворим [146]. Диаграмма распределения ионных форм представлена на рис. 2.2. Константы диссоциации составляют: $pK_{a3}=6.74$, $pK_{a4}=9.02$, $pK_{a5,7}=11.55$ [2].

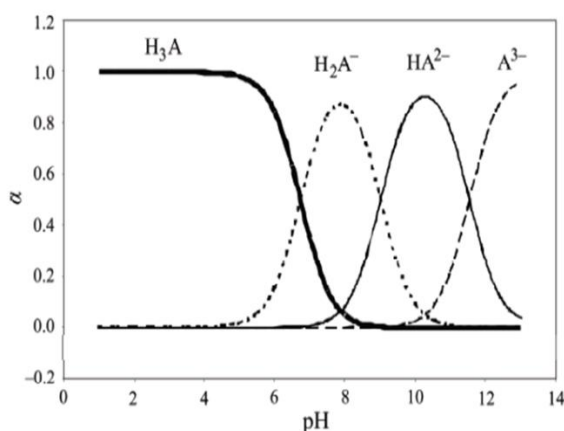


Рис. 2.2. Содержание различных ионных форм кверцетина при изменении pH растворов: H_3A – недиссоциированная форма кверцетина, H_2A^- , HA^{2-} , A^{3-} – депротонированные формы

(+)-Катехин (2R, 3S) -2-(3,4-дигидроксифенил)-3,4-дигидро-2H-хромон-3,5,7-триол) – представитель класса флаван-3-олов (катехинов), агликон. Бесцветное соединение состава $C_{15}H_{11}O_6$, с молярной массой 290.27 г/моль, температура плавления 174-175°C. Растворим в воде, спирте, диоксане, ацетоне, этилацетате; не растворяется в бензине, хлороформе. Образует прозрачные водные растворы, которые со временем под воздействием света темнеют (приобретают коричневый цвет), так как активно вступают в реакцию с кислородом. Укрепляет стенки кровеносных капилляров и способствует эффективному использованию организмом аскорбиновой кислоты [146]. Представитель группы флавоноидов, в наибольшей степени обладающей антиоксидантным действием [147]. Диаграмма распределения ионных форм представлена на рис. 2.3. Константы диссоциации составляют: $pK_{a3}=9.024$, $pK_{a4}=9.12$, $pK_{a5}=9.43$, $pK_{a7}=9.58$ [2].

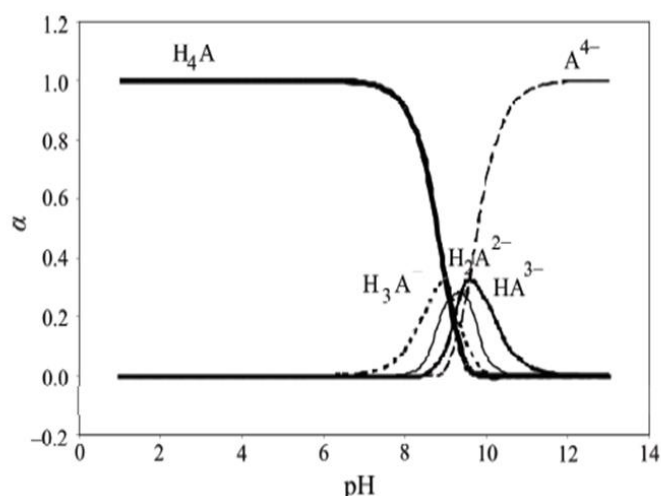


Рис. 2.3. Содержание различных ионных форм (+)-катехина при изменении pH растворов: H_4A – недиссоциированная форма (+)-катехина, H_3A^- , H_2A^{2-} , HA^{3-} , A^{4-} – депротонированные формы

Нарингин (7-[[2-O-(6-деокси- α -L-маннопираносил)- β -D-глюкопираносил]окси]-2,3-дигидро-5-гидрокси-2-(4-гидроксифенил)-4H-1-бензопирон-4-он) – представитель флаванонов, рамноглюкозид нарингенина (одного из наиболее широко распространенных в растениях флавоноидов). Молярная масса 580.53 г/моль. Представляет собой бежевые кристаллы состава

$C_{27}H_{32}O_{14}$. Температура плавления составляет $171^{\circ}C$ [146]. Помимо проявления широкого спектра биологической активности, нарингин является основным источником нежелательного горького вкуса некоторых цитрусовых соков [148, 149, 150]. Константа диссоциации по первой ступени составляет $pK_a=9.04$. Ионизация нарингина, рассчитанная с применением квантово-химического анализа, происходит в соответствии со следующей последовательностью, в которой атом водорода диссоциирует в гидроксильных группах: $4'-OH > 3'-OH > 5-OH$ [151].

2.1.2 Полимерные сорбенты

В качестве полимерных сорбентов были выбраны гелевый и бипористый сверхсшитый анионообменники – АВ-17-8 (Нева-реактив, г. Санкт-Петербург) и MN-102 (Hypersol-Macronet, США) соответственно, а также неионогенный MN-202 (Hypersol-Macronet, США).

Высокоосновный гелевый ионообменный материал АВ-17-8 (число 8 соответствует процентному содержанию дивинилбензола) имеет предполагаемое строение составных элементарных звеньев, представленное на рис. 2.4.

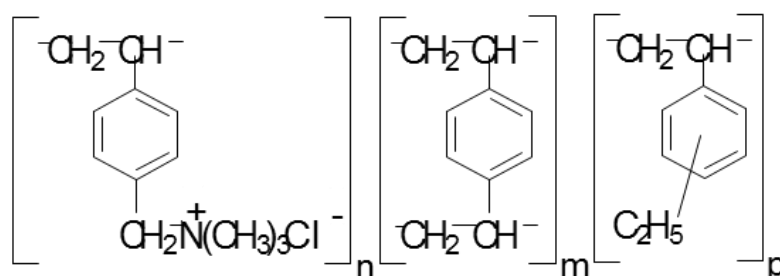


Рис. 2.4. Структурное повторяющееся звено АВ-17-8

Данный анионообменник внешне представляет собой прозрачные сферические зерна желтого цвета, характеризующиеся стойкостью к растворам щелочей, кислот и окислителей, механической прочностью, высокой обменной емкостью в широком интервале рН (1-14). АВ-17-8 предназначен для извлечения, очистки, концентрирования и разделения веществ для аналитических целей, Находит применение в различных областях народного хозяйства, также в качестве катализаторов в органическом синтезе [152].

Сверхсшитый *MN-102* (PUROLITE MACRONET) внешне представляет светло-коричневые сферические гранулы, характеризуется стабильностью в широком интервале pH (0-14). Является макропористым полистиролом, сшитым дивинилбензолом [153]. Отличительной особенностью сверхсшитых полистирольных ионообменных смол является постоянство их объема в растворах электролитов с различной ионной силой и pH. Объем набухшего в воде ионита не зависит от типа противоиона, его заряда. Смолы не сжимаются в таких органических растворителях, как этанол или диоксан, и даже в бензоле они остаются в частично набухшем состоянии. MN-102 был специально модифицирован компанией «Macronet» для эффективной сорбции органических молекул с большой молекулярной массой, таких как лимонин, из широкого спектра фруктовых соков на стадии обработки. Очистка от данного соединения приводит к удалению горечи соков [21].

Одним из главных преимуществ данного продукта является то, что во многих случаях может быть регенерирован легче, чем другие материалы, из-за его слабой базовой функциональности, что облегчает использование щелочных регенерантов, таких как каустическая сода [153].

MN-202 (PUROLITE MACRONET) – сверхсшитый полистирольный бипористый сорбент. На рис. 2.5 представлен фрагмент структуры сверхсшитого полистирола. Имеет жесткую ажурную однофазную сверхсшитую полимерную сетку, отсюда его уникальная способность практически одинаково набухать как в полярных, так и в неполярных органических растворителях и воде, и затем сохранять приобретенный объем. Все сверхсшитые полистиролы отличаются развитой структурой с аномальным свободным объемом (0.7 г/см^3), и высоким значением площади внутренней удельной поверхности ($1000\text{-}1500 \text{ м}^2/\text{г}$). Благодаря этим свойствам представляется возможным их использование в качестве сорбентов в режиме ТФЭ [20]. MN-202 особенно подходит для эффективной сорбции больших органических молекул, обладающих липофильными свойствами, которые обычно присутствуют в сточных водах (например, красителей и пестицидов). Одним из главных преимуществ данного продукта

является то, что во многих случаях может быть регенерирован с использованием горячей воды и/или водяного пара [155].

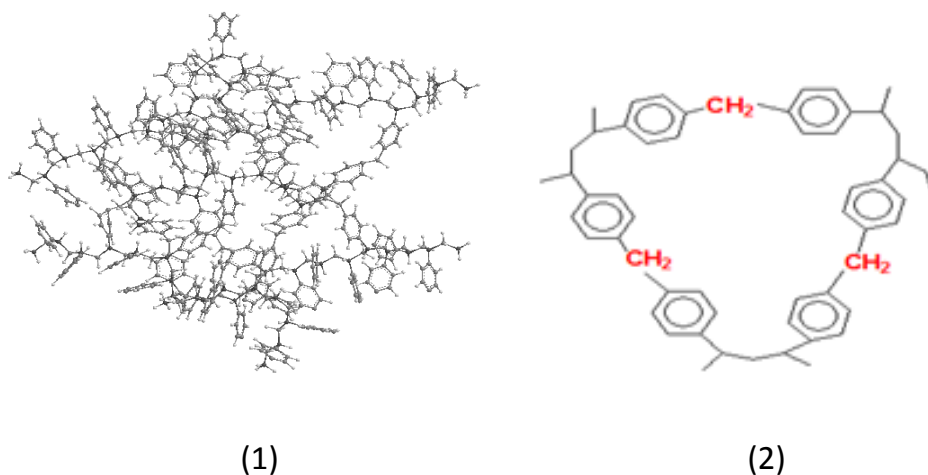


Рис. 2.5. Структура сверхсшитого полистирола: (1) – объёмная модель участка полимерной сетки, (2) – минимальная «ячейка» сетки [154]

Таблица 2.1.

Физико-химические характеристики полимерных сорбентов [153, 155, 156]

Наименование показателя	AB-17-8	MN-102	MN-202
Функц. группы	Четвертичные триметиламмониевые	Третичный амин	-
Структура	гелевая	бипористая	бипористая
$S_{уд.}, м^2/г$ (миним.)	-	700	825
$d_{пор}, нм$	-	Макропоры – 60-90 Микропоры – 1.5	Макропоры – 60-90 Микропоры – 1.5
Максимальная рабочая температура, °С	В ОН-форме – 60 в СI-форме – 100	60	60
Коэффициент однородности (не более)	1.7	1.4	1.4

Промышленные или свежеприготовленные образцы полимерных сорбентов, не прошедшие специальной обработки, могут содержать различные примеси.

Частичная очистка и повышение однородности достигаются кондиционированием.

Подготовку ионообменников проводили по общепринятой методике [157]. Перед работой ионообменник (АВ-17-8, MN-102) выдерживали 24 часа в насыщенном растворе NaCl, переносили в колонку и избыток соли удаляли дистиллированной водой. Затем обрабатывали раствором соляной кислоты (возрастающей концентрации – от 0.1 до 3.0 моль/дм³). При этом контролировали содержание ионов Fe⁺³ в вытекающем растворе (проба с раствором NH₄CNS). Далее снижали концентрацию кислоты до 0.1 моль/дм³. Промыв сорбент дистиллированной водой до отсутствия в выходящем растворе ионов водорода, пропускали раствор хлорида натрия (0.1 – 0.5 моль/дм³) для удаления органических примесей и до полного перевода ионообменника Cl – форму, после чего снова отмывали ионообменник дистиллированной водой до отсутствия Cl-ионов в фильтрате.

После кондиционирования ионообменник выгружали из колонки, отфильтровывали и просушивали, затем просеивали на необходимые для работы фракции.

2.1.3 Силикагель

Одним из наиболее распространенных минеральных адсорбентов в промышленной практике является силикагель, обладающий хорошо развитой пористостью. По внешнему виду представляет собой твердые зерна: матовые или прозрачные, светло-коричневые или бесцветные.

По своей химической природе силикагель является аморфным гидратированным кремнеземом (SiO₂·nH₂O). Данный материал – реакционно-способное соединение переменного состава, превращения его протекают по механизму поликонденсации: $n\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Si}_n\text{O}_{2n-m} + (2n - m)\text{H}_2\text{O}$. Этот процесс приводит к образованию частиц коллоидных размеров в пределах 2-20 нм. При высушивании гидрогеля кремниевой кислоты сохраняется структурная сетка из сферических частиц, связанных между собой. Образуется жесткий кремнекислородный каркас в результате увеличения числа частиц и

возникновения прочных связей между ними. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. Основные характеристики пористой структуры определяются размером частиц и плотностью их упаковки. На химические и адсорбционные свойства силикагеля в значительной мере оказывает влияние наличие группы Si – OH. Гидроксильные группы занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на поверхность скелета силикагеля [158]. Гидроксильные группы нельзя отнести ни к сильно основным, ни к сильно кислотным, они имеют $pK_a=6$ и изоэлектрическую точку при $pH=2$. Гидроксильная поверхность гидрофильна и с готовностью сорбирует влагу [159].

Свойство силикагеля поглощать многие вещества из жидкой фазы используют в промышленной очистке различных масел. С помощью силикагеля проводится хроматографическое разделение и анализ смесей, что основано на избирательности адсорбционного действия силикагеля по отношению к веществам различной химической природы.

В работе использовали силикагель марки «ИМИД» (Краснодар). Данный материал поставляется в виде порошка с $d < 0.1$ мм, поэтому с целью укрупнения зерен силикагель предварительно прессовали и отсеивали необходимую фракцию (0.1-0.25 мм).

2.1.4 Высокоупорядоченный мезопористый материал MCM-41 и органо-неорганический сорбент на его основе

В работе использовался мезопористый мезоструктурированный материал MCM-41 (Süd-Chemie AG Germany) (рис. 2.6), по химической природе представляющий собой кремнезем с упорядоченной гексагональной структурой (рис. 2.6), на поверхности которого расположены свободные и связанные водородными связями силанольные группы [45].

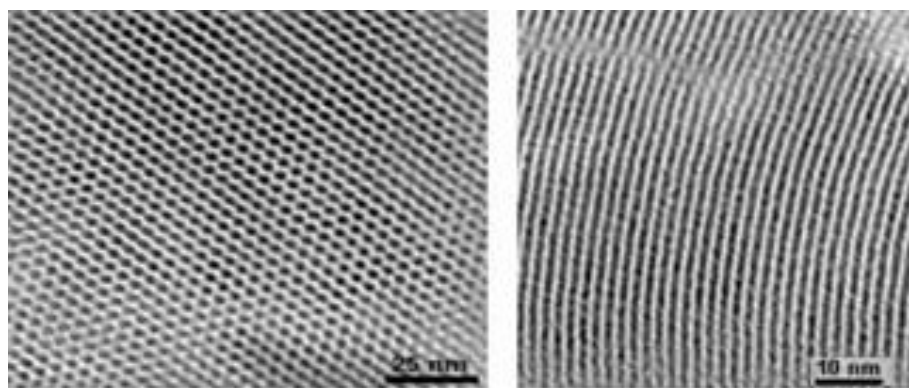


Рис. 2.6. Микрофотография МСМ-41, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии [160]

Основными характеристиками МСМ-41 являются: высокая термическая стабильность, высокоразвитая пористая структура с контролируемым размером пор, высокие площадь доступной поверхности и объём пор, возможность варьировать гидрофильно-гидрофобные свойства материала путём его модификации. Указанные свойства обуславливают возможность применения МСМ-41 в различных отраслях науки, техники и промышленности [161].

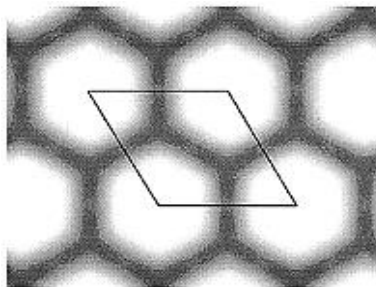


Рис. 2.7. Строение МСМ-41

Данный материал можно называть молекулярными ситами, так как МСМ-41 способен разделять молекулы по размерам. Структуру этих молекулярных сит можно представить в виде пучка наноразмерных полых трубок строго определенного диаметра. Стенки МСМ-41 построены из аморфного SiO_2 , но поскольку сами трубки правильно упакованы в пространстве, присутствует дальний порядок. При этом удельная поверхность составляет около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [162], толщина стенок $h_w=0.6-0.8 \text{ нм}$ (рис.2.7) [163].

Поверхность мезопористого материала МСМ-41 покрыта гидроксильными группами. Адсорбционные и другие свойства зависят от количества и

концентрации их на поверхности. Варьирование химической природы в результате термической дегидратации, регидратации или вследствие замещения гидроксильных на органические радикалы вызывает изменение адсорбционных и технологических свойств материала.

Силилирование МСМ-41

Для получения обращенно-фазного сорбента гидроксильный материал обычно обрабатывают хлорсиланами [164], которые вступают в реакцию довольно активно и образуют при этом устойчивые к гидролизу связи. Алкилхлорсиланы, наиболее дешевые и доступные из прививаемых агентов, могут быть трех типов: алкилтрихлорсиланы, диалкилдихлорсиланы и триалкилхлорсиланы (вместо алкила может быть использован и арил).

С целью гидрофобизации поверхности исходного МСМ-41 было проведено силилирование материала [19] в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.8.

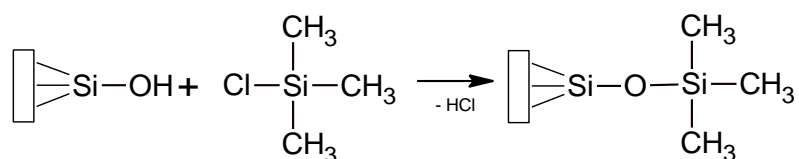


Рис. 2.8. Схема модификация МСМ-41 триметилхлорсиланом.

Для осуществления модификации сорбент был предварительно фракционирован (0.1÷0.25 мм) и активирован при 130°C в течение двух часов. Далее высушенный МСМ-41 помещали в колбу, куда приливали триметилхлорсилан (модификатор) и добавляли имидазол (катализатор). В качестве растворителя использовался трихлорметан. Модификацию осуществляли при комнатной температуре в течение десяти часов при постоянном перемешивании. С целью контроля прививки органосилана полученные образцы МСМ-41 анализировали с помощью ИК-спектроскопии. Высокоупорядоченный кремнийсодержащий материал с привитыми триметилсилильными группами обозначен как ММет.

2.2 Методики исследования

2.2.1 Спектрофотометрическое определение концентрации флавоноидов в индивидуальных и бинарных растворах

Определение концентрации флавоноидов в растворах осуществляли методом молекулярной абсорбционной спектрометрии в УФ и видимой областях [165]. Спектры регистрировались на спектрофотометре «Shimadzu» (UV-1800, Япония), длина оптического пути $l=1$ см. В качестве растворителей применяли ацетонитрил (HPLC grade, Aldrich) и этанол (96%, ч.д.а.). Для определения содержания полифенолов использовали метод градуировочного графика [166].

Исходные растворы с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готовили по навескам. Массу рассчитывали по формуле 2.1:

$$m = c \cdot M \cdot V, \quad (2.1)$$

где c – концентрации растворов кверцетина, моль/дм³; M – молярная масса флавоноида, г/моль; V – объём раствора, дм³.

Из данных растворов флавоноидов разбавлением готовили серию рабочих растворов с концентрациями в интервале $(0.7 \div 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ для (+)-катехина, $(0.5 \div 5) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ для кверцетина и нарингина. Градуировочный график строили в координатах зависимости оптической плотности (A , отн. ед.) от концентрации (c , моль/дм³). На рис. 2.9 представлены спектры поглощения электромагнитной энергии исследуемыми флавоноидами в ацетонитрильных растворах.

Спектр поглощения электромагнитной энергии (+)-катехином имеет максимумы при длинах волны 200-208 нм [167] и 280 нм. Однако при $\lambda=200-208$ нм величина молярного коэффициента светопоглощения сильно зависит от состава раствора, ионной силы, кислотности, что приводит к значительным погрешностям определения флавоноида. Для кверцетина характерно наличие двух максимумов поглощения – при длинах волн 254 нм и 368 нм (375 нм в этаноле), отвечающих хромофорным группировкам кольца В и А, соответственно [27]. Наличие второго пика, сдвинутого в длинноволновую область, обусловлено наличием второго пика, сдвинутого в длинноволновую область, обусловлено

строением молекулы кверцетина – данный флавоноид имеет сопряженную систему двойных связей. В качестве аналитической длины волны была выбрана $\lambda=368$ нм (375 нм). Максимальное поглощение электромагнитного излучения нарингином достигается при $\lambda=282$ нм в ацетонитриле и при $\lambda=284$ нм в 96% этаноле.

Рис. 2.9. Спектры поглощения электромагнитной энергии (+)-катехином (1), нарингином (2), кверцетином (3) в ацетонитрильных растворах

Данные по спектрофотометрическому определению кверцетина и (+)-катехина в индивидуальных растворах приведены в таблице 2.2. Аналитические характеристики определения флавоноидов позволяют использовать ацетонитрил и этанол при спектрофотометрическом определении полифенолов.

Таблица 2.2.

Аналитические характеристики определения флавоноидов в этанольных и ацетонитрильных растворах методом спектрофотометрии (n=3, P=0.95)

Вещество	Растворитель	λ_{max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$, $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	S_r	$c_{min} \cdot 10^6$, моль/дм^3
кверцетин	этанол	375	20.4±0.5	0.020	1.1
	ацетонитрил	368	20.5±0.6	0.050	1.4
(+)–катехин	этанол	280	3.8±0.2	0.010	7.9
	ацетонитрил	280	3.8±0.2	0.011	10.1
нарингин	этанол	284	18.1±0.6	0.040	1.3
	ацетонитрил	282	17.6±0.4	0.020	0.8

Определение флавоноидов при совместном присутствии усложняется. Оптическая плотность смеси веществ, не взаимодействующих друг с другом и поглощающих электромагнитное излучение при определенной длине волны, определяется законом аддитивности оптических плотностей:

$$A^\lambda = \sum A_i^\lambda = l \sum k_i^\lambda c_i \quad (2.2)$$

Количественный анализ смеси двух веществ выражается уравнениями Фирордта (2.3) [168, 169]:

$$\begin{cases} A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 l \\ A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 l. \end{cases} \quad (2.3)$$

Для расчета концентрации флавоноидов необходимо знание молярных коэффициентов светопоглощения (ε) двух флавоноидов при значениях длин волн, соответствующих максимумам каждого из компонентов смеси [170]. Решениями системы (2.3) являются:

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} A^{\lambda_1} & \varepsilon_2^{\lambda_1} l \\ A^{\lambda_2} & \varepsilon_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1^{\lambda_1} l & \varepsilon_2^{\lambda_2} l \\ \varepsilon_1^{\lambda_2} l & \varepsilon_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}} = \frac{\varepsilon_2^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - \varepsilon_2^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{(\varepsilon_1^{\lambda_1} \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \varepsilon_2^{\lambda_1}) l}, \quad (2.4)$$

$$c_2 = \frac{\begin{vmatrix} \varepsilon_1^{\lambda_1} l & A^{\lambda_1} \\ \varepsilon_1^{\lambda_2} l & A^{\lambda_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varepsilon_1^{\lambda_1} l & \varepsilon_2^{\lambda_1} l \\ \varepsilon_2^{\lambda_2} l & \varepsilon_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}} = \frac{\varepsilon_1^{\lambda_1} A^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} A^{\lambda_1}}{(\varepsilon_1^{\lambda_1} \varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_2} \varepsilon_2^{\lambda_1}) l}, \quad (2.5)$$

где c – концентрация рабочих растворов, моль/дм³; l – толщина кюветы, см; ε – молярный коэффициент светопоглощения, дм³·моль⁻¹·см⁻¹; A – оптическая плотность, отн. ед.

Модельные смеси готовили разбавлением исходных растворов флавоноидов с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Соотношение концентраций полифенолов подбирали так, чтобы вклады отдельных компонентов в поглощение бинарным

раствором электромагнитного излучения не превышали утроенное стандартное отклонение оптической плотности смеси [171].

2.2.2 Определение влажности сорбентов

Навеску набухшего полимерного (воздушно-сухого кремнийсодержащего) сорбента, взятую с точностью ± 0.0002 г, помещали в предварительно доведенный до постоянной массы бюкс, взвешивали на аналитических весах и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C (130°C для кремнийсодержащих материалов). Затем бюкс охлаждали в эксикаторе, закрывали крышкой и взвешивали еще раз. Высушивали сорбент до неизменной массы. Влажность рассчитывали по формуле 2.6 [157]:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

где m_1 – масса бюкса с сорбентом до высушивания, г; m_2 – масса бюкса с сорбентом после высушивания, г; m_0 – масса пустого бюкса, г.

В нашем случае влажность составила $67 \pm 2\%$ для MN-102, $68 \pm 2\%$ для MN-202, $40 \pm 3\%$ для АВ-17-8, $3.3 \pm 0.2\%$ для силикагеля, $1.5 \pm 0.1\%$ для МСМ-41, $1.3 \pm 0.1\%$ для ММет.

2.2.3 Сорбция кварцетина в статических условиях

Изотермы сорбции кварцетина получали с использованием метода переменных концентраций. Сорбенты разделяли на фракции ($0.1 \div 0.25$), кремнийсодержащие материалы активировали при 130°C до полного удаления адсорбированной воды, с целью набухания сверхсшитые полимерные сорбенты заливали на сутки растворителем (ацетонитрилом), АВ-17-8 насыщали в парах воды при $p/p_0 \sim 1$. Ионообменники АВ-17-8 и MN-102 предварительно переводили в хлоридную форму. Масса МСМ-41, ММет и полимерных сорбентов в пересчете на абсолютно-сухой составляла 0.4000 г, масса навески силикагеля 1.500 г, что объясняется достаточно низкой сорбционной емкостью последнего по отношению к кварцетину. Навески сорбентов заливали ацетонитрильными рабочими растворами кварцетина известных концентраций в интервале от $2.0 \cdot 10^{-5}$ до $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($V=40.00$ см³). При постоянном перемешивании (200 об/мин) оставляли

на время, необходимое для установления в системе термодинамического равновесия сорбции-десорбции кверцетина при $T=295\pm 2$ К. Затем спектрофотометрически определяли концентрацию аналита в равновесном растворе. Для детектирования содержания флавоноида раствор разбавляли в зависимости от исходной концентрации. По убыли концентрации кверцетина в равновесном растворе определяли количество сорбированного флавоноида. Полученные данные представляли в виде зависимости количества сорбированного кверцетина (Q , ммоль/г) от его равновесной концентрации в растворе (c , ммоль/дм³).

Количество сорбированного вещества Q (ммоль/г) вычисляли по формуле 2.7:

$$Q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (2.7)$$

где V – объём анализируемого раствора, дм³.

Степень извлечения R (%) и коэффициент распределения K_d (см³/г) рассчитывались по формулам 2.8 и 2.9, соответственно [172, 173]:

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100, \quad (2.8)$$

$$K_d = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.9)$$

где c_0 – начальная концентрация раствора, моль/дм³; c – равновесная концентрация раствора, моль/дм³; V – объём анализируемого раствора, см³; m – масса навески абсолютно-сухого сорбента, г.

2.2.4 Изучение кинетики сорбции кверцетина

Кинетику сорбции кверцетина изучали по стандартной методике ограниченного объема. Основные условия проведения эксперимента: $V_{\text{р-ра}} \gg V_{\text{смоля}}$ и перемешивание раствора. Применением достаточно интенсивного перемешивания (200 об/мин) достигают равномерного распределения концентрации вещества во всем объеме раствора.

Предварительную подготовку сорбентов осуществляли в соответствии с п. 2.2.3. Для определения кинетических параметров сорбции кверцетина навески массой (с учетом влажности) 0.4000 ± 0.0002 г (в случае силикагеля 1.5000 ± 0.0002 г), заливали рабочим раствором известной концентрации ($c = 5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) и через определенные промежутки времени отбирали пробы объемом 0.30 см³. Температура проведения эксперимента составляла 295 ± 2 К. Затем анализировали содержание флавоноида спектрофотометрическим методом, предварительно разбавив пробу до концентрации, соответствующей области линейности градуировочного графика. Полученные данные представляли в виде зависимости количества поглощенного сорбентом кверцетина (Q , ммоль/г) (2.7) от времени (t , мин).

2.2.5 Сорбция флавоноидов в динамических условиях

Выходная кривая сорбции представляет собой графическую зависимость концентрации раствора, измеряемой на выходе из колонки, от объема раствора, пропущенного через колонку. С целью осуществления сорбции в динамических условиях сорбент массой 0.3500 г, подготовленный, как описано в п. 2.2.4., помещали в картридж, представляющий собой цилиндр объемом 5.00 см³ с мембраной, препятствующей проникновению сорбента в вытекающий раствор. Диаметр колонки составлял 1.3 см. Готовили индивидуальные растворы флавоноидов с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а также растворы смесей: кверцетин-нарингин ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), (+)-катехин-кверцетин ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Пропускали исследуемые растворы через колонку с сорбентом при постоянной скорости (0.2 см³/мин). Объем фракции элюата составлял 2.00 см³. Концентрации кверцетина, нарингина и (+)-катехина в каждой фракции определяли спектрофотометрически, предварительно разбавив раствор до необходимой концентрации. Пропускание растворов через слой сорбента завершали при равенстве концентраций в исходном растворе и фильтрате. Строили выходную кривую сорбции в координатах $c/c_0 - V/V_0$ (V_0 – объем сорбента в колонке, дм³).

По данным выходных кривых рассчитывали количество сорбированного вещества E' (мкмоль/г) по формуле (2.10).

$$E' = \sum Q, \quad (2.10)$$

где $Q = \frac{(c - c_0) \cdot V}{m}$ – количество сорбированного вещества в каждой фракции элюата, мкмоль/г; c_0 – начальная концентрация раствора, мкмоль/дм³; c – равновесная концентрация раствора, мкмоль/дм³; V – объём пропущенного раствора, дм³; m – масса навески абсолютно-сухого сорбента, г.

Десорбцию анализов осуществляли этанолом 96%, пропуская растворитель через колонку с сорбентом, насыщенным флавоноидами. Объём фракции элюата составлял 2.00-10.00 см³. Количество десорбированного вещества рассчитывали по формуле (2.11):

$$E_{\text{дес}}' = \sum Q_{\text{дес}}, \quad (2.11)$$

где $Q_{\text{дес}} = \frac{c \cdot V}{m}$ – количество десорбированного вещества в каждой фракции элюата, мкмоль/г; c – концентрация вытекающего раствора, мкмоль/дм³; V – объём пропущенного растворителя, дм³; m – масса навески абсолютно-сухого сорбента, г.

2.2.6 ИК-спектроскопия кремнийсодержащих материалов

С целью контроля прививки органических групп модификатора в материале ММет, регистрировали ИК-спектры исходного МСМ-41, а также МСМ-41 после силилирования. Для приготовления анализируемых образцов исследуемую пробу (высушенную с целью удаления адсорбированной воды) диспергировали с высушенным КВг в соотношении 1:4. ИК-спектры образцов были получены с помощью Фурье-ИК-спектрометра Bruker Equinox 55 в режиме диффузного отражения. Диапазон волновых чисел составил 400-4000 см⁻¹.

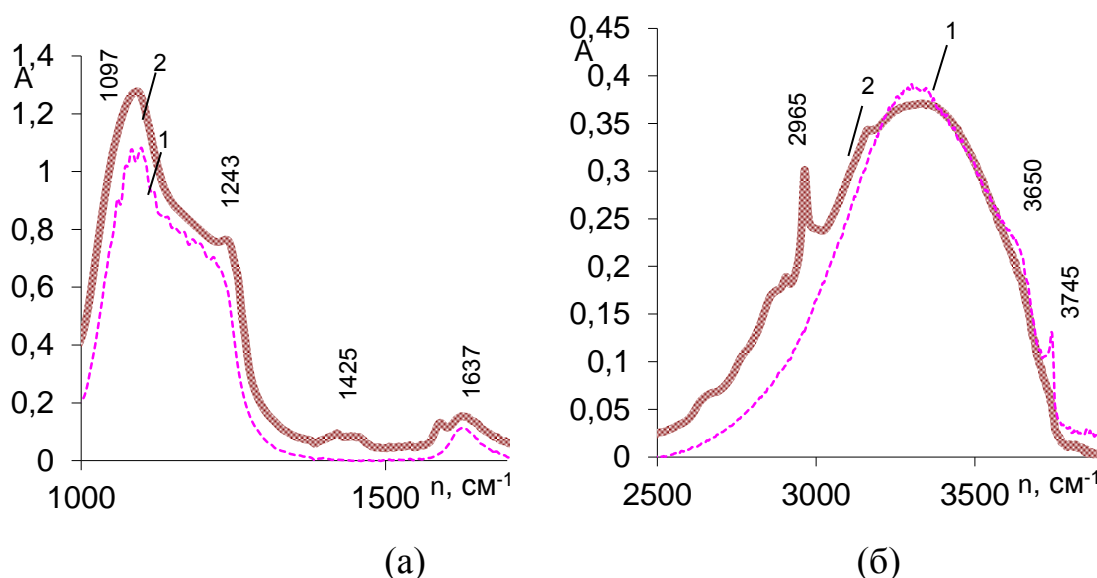


Рис. 2.10. ИК-спектры МСМ-41(1) и ММет (2) в диапазоне волновых чисел 1000-1700 см^{-1} (а), 2500-3900 см^{-1} (б)

На рис. 2.10 представлены ИК-спектры диффузного отражения исходного МСМ-41 и его модифицированного образца (ММет). Для двух спектров характерно наличие максимумов при 1637 см^{-1} и 1097 см^{-1} , отвечающих деформационным колебаниям молекул воды и колебаниям Si-O в Si-O-Si в тетраэдре, соответственно. Широкая полоса при 3200-3700 см^{-1} – наложение полос валентных колебаний адсорбированных молекул воды и валентных колебаний гидроксильных групп. На ИК-спектре силилированного материала наблюдается отсутствие пика 3745 см^{-1} , принадлежащего свободным силанольным группам, а также полосы 3650 – 3670 см^{-1} , отражающей наличие гидроксильных групп, связанных водородными связями. Для ММет характерны следующие полосы: 2965 см^{-1} – валентные колебания C-H в силане; 1425 см^{-1} – валентные колебания связи Si-C в SiCH₃; 1243 см^{-1} – колебания связи Si-O в C-Si-O [174 – 177]. Таким образом, модификация осуществляется путем прививки органосилана к поверхностным силанольным группам МСМ-41.

2.2.7 Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота

Известно, что процессы, в которых участвуют твердые тела, в частности, адсорбция, зависят не только от химической природы твердых тел, но и от структуры пор и развитости их поверхности [94]. Определение текстурных

характеристик кремнийсодержащих материалов осуществляли по изотермам низкотемпературной (77 К) адсорбции/десорбции азота при относительном давлении $p/p_0 = 10^{-5} - 0.99$ на анализаторе удельной поверхности Tristar II 3020 (Micromeritics, США). Перед проведением каждого измерения МСМ-41 и его модифицированные аналоги дегазировались под вакуумом при температуре 120°C в течение 20 часов. Удельную поверхность ($S_{уд.}$) рассчитывали с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (БЕТ), объем (V_p) и диаметр (d_p) пор – методом Барретта-Джойнера-Халенда (ВЖН) [178] (табл. 2.3).

На рис. 2.11 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (77 К) анализируемых образцов. Полученные экспериментальные кривые упорядоченных сорбентов (МСМ-41, ММет) относятся к IV-ому типу согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), изотерма адсорбции/десорбции азота на силикагеле является изотермой III типа [94]. Петля гистерезиса для силикагеля в области высоких давлений свидетельствует о наличии в образце крупных пор. В интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.25 - 0.40$ для МСМ-41, ММет наблюдается область с достаточно резким подъемом, обусловленным началом капиллярной конденсации внутри мезопор. Незначительная ширина данного участка свидетельствует об однородности пор в структуре МММ [179].

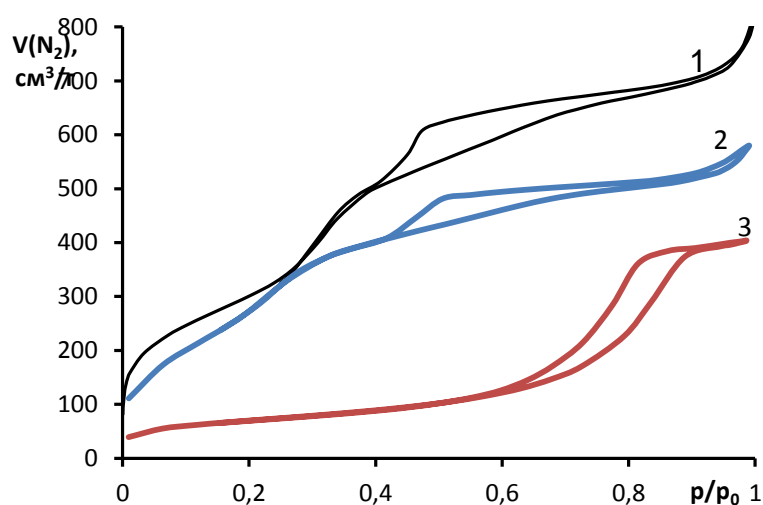


Рис. 2.11. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота:

1 – МСМ-41, 2 – ММет, 3 – силикагель

Силикагель, в отличие от мезопористых высокоупорядоченных материалов, характеризуется невысоким значением площади удельной поверхности ($244 \text{ м}^2/\text{г}$) и, напротив, большим диаметром пор (табл.2.3). Образцы МММ (МСМ-41, ММет) имеют развитую поверхность ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), однако, для силилированного материала ММет количественно данная величина принимает меньшее значение по сравнению с МСМ-41, что связано, с одной стороны, с уменьшением пор при прививке органосилана, а с другой – с частичным экранированием поверхности неорганической матрицы группами модификатора [81].

Таблица 2.3.

Поверхностные и объемные свойства кремнийсодержащих материалов

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{р}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{р}}, \text{ \AA}$
Силикагель	244	0.62	102
МСМ-41	1290	0.95	39
ММет	1140	0.87	28

Мезопористые мезофазные материалы характеризуются узким распределением пор по размерам по сравнению с классическим силикагелем (отмечается наличие широкого максимума) (рис. 2.12), что свидетельствует об их упорядоченной структуре. Для ММет наблюдается сдвиг максимума распределения пор по размерам относительно МСМ-41 с 39 до 28 \AA . Однако размер пор остается достаточным для сорбции полифенольных веществ.

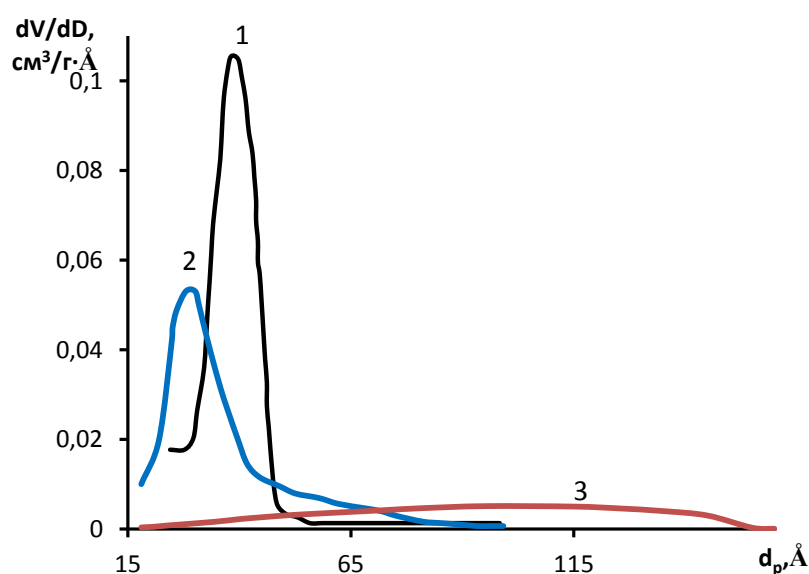


Рис. 2.12. Распределение пор по размерам: 1 – МСМ-41, 2 – ММет, 3 – силикагель

2.2.8 Статистическая обработка экспериментальных данных

При проведении химического анализа на каждом из этапов исследования возникает погрешность, которая вносит вклад в общую погрешность метода. Поэтому при проведении анализа, необходимо оценить точность и надежность полученных данных [168,180].

В ходе проведения анализа одного и того же объекта проводили несколько параллельных определений ($n=3-5$), которые составили выборочную совокупность. Рассчитывали следующие основные характеристики выборочной совокупности.

1) *Среднее* для выборки из n результатов. Если x_1, x_2, \dots, x_n – результаты параллельных определений компонента в пробе одним и тем же методом, то среднее арифметическое будет равно:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2.12)$$

2) *Дисперсия и стандартное отклонение*. Рассеяние случайной величины относительно среднего значения характеризовали дисперсией S^2 :

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.13)$$

Дисперсия в явном виде не может быть использована для количественной характеристики рассеяния результатов, поскольку ее размерность не совпадает с размерностью результата анализа. Для характеристики рассеяния использовали стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.14)$$

3) Для характеристики сходимости экспериментальных результатов в работе использовали *относительное стандартное отклонение* (S_r):

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (2.15)$$

4) Для оценки воспроизводимости рассчитывали *стандартное отклонение среднего*:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.16)$$

5) Для расчета доверительного интервала использовали общепринятое t -распределение. *Доверительный интервал* вычисляли по уравнению:

$$\bar{x} \pm \frac{t(P, f) \cdot S}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \Delta x, \quad (2.17)$$

где f – число степеней свободы, S – стандартное отклонение, n – число параллельных определений, P – заданная вероятность определения.

Относительную погрешность эксперимента определяли с использованием соотношения $\Delta x / \bar{x} \cdot 100\%$.

Для определения содержания флавоноидов в ацетонитрильных и этанольных растворах спектрофотометрическим методом использовали метод градуировочного графика. Градуировочный график представляет собой прямую, выходящую из начала координат и описываемую уравнением:

$$y = b \cdot x, \quad (2.18)$$

где коэффициент b :

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \quad (2.19)$$

дисперсию определяли, используя выражение:

$$s_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2}{m-1}, \quad (2.20)$$

где m – число образцов сравнения, использованных для построения градуировочного графика.

Дисперсию параметра b рассчитывали с помощью закона сложения ошибок по формуле:

$$s_b^2 = \frac{s_0^2}{\sum x_i^2}, \quad (2.21)$$

Из дисперсий рассчитывали доверительный интервал для параметра b :

$$b = S_b \cdot t(P, f), \quad (2.22)$$

где $t(P, f)$ – коэффициент Стьюдента при заданной доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = m - 1$.

Для оценки чувствительности рассчитывали коэффициент чувствительности (S) и предел обнаружения (c_{\min}) с использованием стандартного отклонения измеряемой величины A_0 ($S(A_0)$).

$$S = \frac{\bar{A}}{cl} \equiv \varepsilon \quad (2.23)$$

$$S(A_0) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.24)$$

$$c_{\min} = \frac{3S(A_0)}{\varepsilon}. \quad (2.25)$$

Таблица 2.3.

Статистическая обработка результатов определения нарингина в этанольном растворе спектрофотометрическим методом

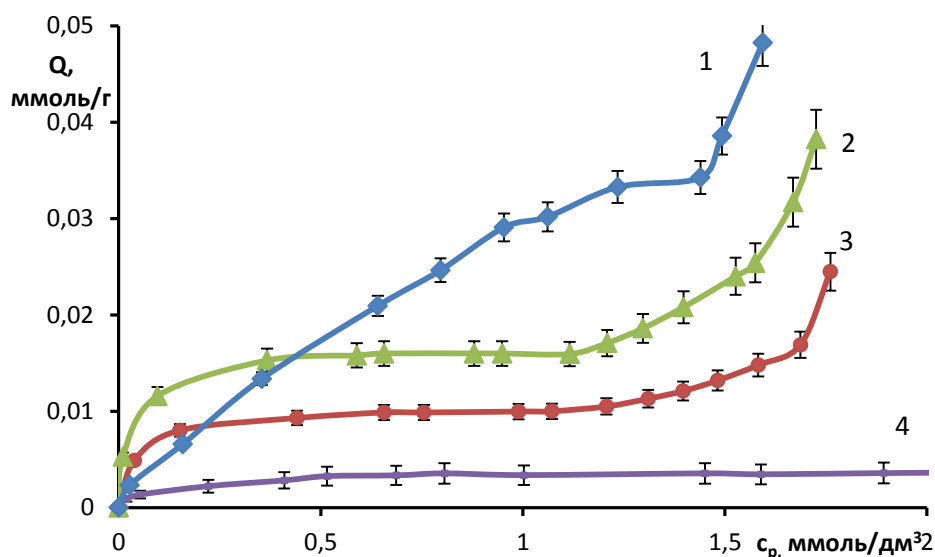
$c \cdot 10^5$, моль/дм ³	A					\bar{A}	S	S_r	ΔA	$\Delta A / \bar{A}$ ·100%
0.7	0.118	0.126	0.121	0.125	0.117	0.121	0.0040	0.033	0.0050	4.13
1.0	0.168	0.170	0.17	0.169	0.171	0.170	0.0012	0.007	0.0014	0.84
2.0	0.352	0.363	0.342	0.359	0.346	0.352	0.0087	0.025	0.0109	3.08
3.0	0.542	0.528	0.535	0.538	0.535	0.536	0.0052	0.009	0.0064	1.19
4.0	0.709	0.697	0.708	0.700	0.705	0.704	0.0052	0.007	0.0064	0.92
5.0	0.902	0.897	0.913	0.900	0.910	0.904	0.0068	0.008	0.0085	0.94

Глава 3 Равновесие и кинетика сорбции кверцетина материалами различной природы

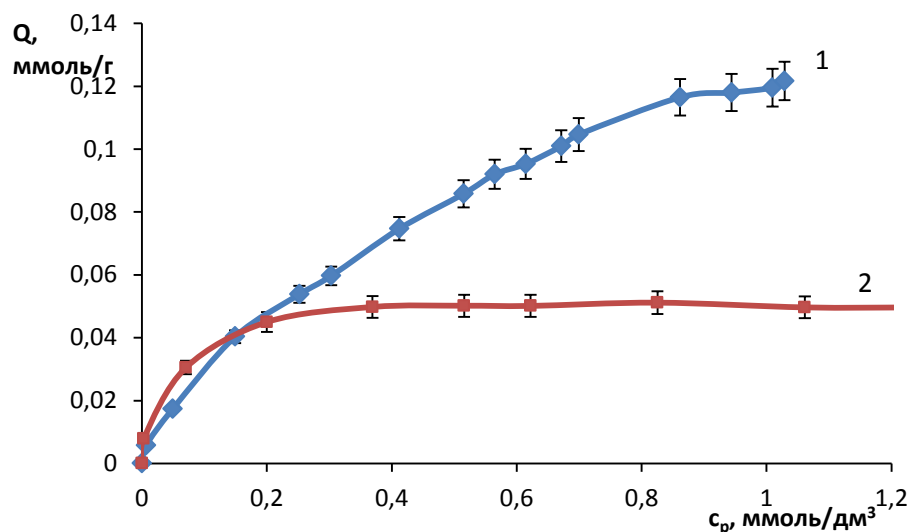
При сорбционно-хроматографическом извлечении полифенолов традиционно используют кремнеземы (силикагель, С18), полимерные смолы, углеродные сорбенты (п. 1.2.1). Однако эффективность использования материалов для выделения и разделения флавоноидов может ограничиваться низкой сорбционной емкостью, а также медленным массопереносом вещества, что неблагоприятно сказывается на размывании сорбционного фронта в динамических условиях. Учет равновесных (сорбционная емкость, коэффициенты распределения и извлечения) и кинетических параметров (коэффициенты диффузии) позволяет подобрать оптимальные условия динамического сорбционного процесса. В последние годы развивается направление применения в качестве сорбентов для выделения БАВ высокоупорядоченных мезопористых материалов (типа МСМ-41), сверхсшитых полистиролов (серии MN). Поэтому для оценки их оптимального использования в сорбционно-хроматографическом анализе полифенолов необходимо знание кинетических, равновесных параметров сорбции.

3.1 Равновесие сорбции кверцетина на сорбентах различных типов

Основные данные о сорбционных свойствах материалов и характере сорбции могут быть получены из изотерм сорбции, отражающих зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого вещества при постоянной температуре. На рис. 3.4 представлены изотермы сорбции кверцетина на материалах различной природы.



(a)



(б)

Рис. 3.4. Изотермы сорбции кверцетина на: (а) 1 – MN-202, 2 – MMet, 3 – MCM-41, 4 – силикагеле; (б) 1 – MN-102 (Cl⁻), 2 – АВ-17-8 (Cl⁻)

По классификации Гильса [95] изотермы кверцетина на силикагеле, ионогенных бипористом сверхсшитом MN-102 и гелевом АВ-17-8 относятся к L-типу (тип Ленгмюра), на упорядоченных MCM-41, MMet и сверхсшитом неионогенном MN-202 к S-типу (сигмоидальная форма). По классификации IUPAC кривые сорбции с участием первой группы материалов соответствуют I типу, что говорит о монослойном закреплении сорбата; второй группы сорбентов – II типу [94, 97], что свидетельствует о возможности полимолекулярного закрепления флавоноида в фазе сорбента.

Известно, что большую роль при сорбции органических молекул *ионообменными* материалами могут играть ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, взаимодействия, предполагающие взаимодействие различных групп молекул сорбата, функциональных групп сорбента и молекул растворителя [181]. Закрепление кварцетина в фазе ионообменника АВ-17-8 в хлоридной форме происходит преимущественно необменно за счет дисперсионных взаимодействий неполярной части молекулы с гидрофобными углеводородными радикалами матрицы сорбента [182]. Сверхсшитые полистирольные материалы удерживают большинство органических соединений также за счет дисперсионных взаимодействий. Вместе с тем, изолированные друг от друга ароматические кольца легко вступают в π - π -взаимодействия с полярными функциональными и ароматическими группами молекул сорбатов, что расширяет адсорбционные возможности сверхсшитых полистиролов, придает им уникальную селективность [21].

Сорбционная способность *кремнийсодержащих* материалов по отношению к БАВ зависит от ряда факторов, в том числе химической природы поверхности сорбента, структурных и текстурных характеристик [183]. Флавоноиды способны участвовать в дисперсионных и ориентационных взаимодействиях, образовании водородных связей между силанольными группами мезопористого материала МСМ-41 и фенольными группами флавоноидов (-ОН). Также вносят вклад взаимодействия поверхностных силанольных групп и ароматических колец вещества [184]. Однако силанольные группы могут приводить к адсорбции растворителя и снижению сорбционной емкости по отношению к полифенолам. Расположение гидроксильных групп на поверхности силикагеля довольно произвольно, в связи с чем гидроксильные группы находятся на различных расстояниях друг от друга. Помимо геометрической неоднородности распределения гидроксильных групп присутствует и химическая. Прочность связи с сорбируемым флавоноидом является функцией донорной активности адсорбируемого соединения. Несмотря на идентичную химическую природу, классические силикагели и МСМ-41 отличаются по гидрофобным свойствам, что

обусловлено различием в плотности поверхностных силанольных групп. Силикагель с числом Si-OH групп на единицу поверхности 5.0-8.0 OH-групп/нм² проявляет гидрофильные свойства, а МСМ-41 более гидрофобен (2.5-3.0 OH групп/нм²) [185]. В кремнийсодержащих сорбентах с прививкой функциональных групп (в данном случае МMet) в удерживание сорбата вносят вклад взаимодействия органических групп сорбента с веществом за счет дисперсионных сил. Однако не задействованные в модификации свободные силанольные группы также способны образовывать силоксановые мостики и вносить вклад в удерживание веществ [183, 184].

При малых степенях заполнения поверхности сорбента сорбатом наблюдается линейная зависимость количества сорбированного вещества от равновесной концентрации флавоноида (область Генри), что позволяет вычислить значение коэффициента распределения и степени извлечения кверцетина (табл. 3.2).

Таблица 3.2.

Степени извлечения (R , %) и коэффициенты распределения (K_d , см³/г) кверцетина на различных сорбентах

Матрица сорбента	Сорбент	R , %	K_d , см ³ /г
Кремнезем	Силикагель	65	45
	МСМ-41	70	240
	МMet	85	510
Полимер	АВ-17-8	80	580
	MN-102	90	840
	MN-202	45	85

Исходя из данных табл. 3.2 видно, что наибольшие степень извлечения и коэффициент распределения кверцетина на *кремнийсодержащих сорбентах* характерны для сорбции на МMet. Сравнивая сорбцию на силикагеле и МСМ-41, необходимо отметить, что имея идентичную силикатную матрицу, коэффициенты распределения на данных материалах отличаются в 5-10 раз. Данный факт объясняется упорядоченной структурой МСМ-41 в сравнении с хаотичным

распределением пор и каналов силикагеля, высокой гидрофильностью последнего.

Полимерные материалы АВ-17-8 и MN-102 имеют аналогичный химический состав матрицы, однако ввиду уникальной структуры макропористых сверхсшитых полистиролов (п. 2.1.2), сорбционные характеристики MN-102 превосходят параметры гелевого АВ-17-8. Полимерные сорбенты MN-202 и MN-102 отличаются лишь наличием функциональных групп в структуре MN-102 (табл. 2.1). Несмотря на это, степень извлечения и коэффициент распределения при сорбции флавоноида из ацетонитрильных растворов ниже на неионогенном MN-202 в 2 и 10 раз соответственно, по сравнению с MN-102. Следовательно, доминирующее влияние на удерживание кверцетина полимерными материалами имеет наличие функциональных групп, их взаимодействие с сорбатом. В меньшей степени оказывает влияние структура матрицы полимерного сорбента.

Для описания сорбционных равновесий в интервале концентраций соответствующих монослойной сорбции, применяли уравнения Ленгмюра [95, 96] (уравнение 3.1) и Фрейндлиха [96] (уравнение 3.2). Изотермы сорбции кверцетина на упорядоченных кремнеземах (МСМ-41, ММет) относятся ко II типу, что указывает на полимолекулярный характер закрепления вещества. Следовательно, данные кривые были также описаны в рамках теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [98] (уравнение 3.11), которая позволяет учитывать сорбат-сорбатные взаимодействия, а также анализировать соотношения констант моно- и полимолекулярной адсорбции.

Закрепление вещества на поверхности и в порах сорбента может осуществляться как с учетом наличия энергетически однородных, так и неоднородных центров, что связано с различной природой и структурой материала. В связи с чем для описания сорбционного равновесия необходимо применение теорий, учитывающих данные особенности сорбционных механизмов.

Согласно исходным положениям теории Ленгмюра, адсорбционный слой на границе раздела мономолекулярен, энергия всех молекул одинакова,

взаимодействиями между молекулами адсорбата можно пренебречь [96]. Выражение модели Ленгмюра, адаптированное для жидких сред представлено уравнением (3.1) [98]:

$$Q_e = \frac{Q_0 K_s c_e}{1 + K_s c_e}, \quad (3.1)$$

где Q_e – количество сорбированного вещества, ммоль/г; Q_0 – максимальная емкость монослоя, ммоль/г; c_e – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/г; K_s – константа сорбционного равновесия при образовании монослоя, г/ммоль.

Эмпирическая модель Фрейндлиха применима к неидеальной сорбции на гетерогенной поверхности, описывается выражением (3.2). Подход основан на первостепенном заполнении сорбционных центров с наименьшей энергией [95].

$$Q = K_F c_{равн}^{1/n}, \quad (3.2)$$

где Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г; $c_{равн}$ – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/г; K_F – эмпирическая константа, относящаяся к сорбционной емкости; n – параметр, показывающий интенсивность сорбции. Высокие значения n говорят о значительной адсорбции в низком концентрационном диапазоне, в то время как невысокие значения n свидетельствуют о высоких адсорбционных свойствах при высоких концентрациях [70].

Для обработки экспериментальных данных по равновесию сорбции кверцетина на полимерных и кремнийсодержащих сорбентах были применены линейные формы уравнений Ленгмюра [95, 96] (3.3) и Фрейндлиха (3.4) [95]:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_s} + \frac{c_e}{Q_0}, \quad (3.3)$$

$$\lg Q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_{равн}. \quad (3.4)$$

Сорбционную емкость монослоя с использованием теории Ленгмюра определяли по уравнению (3.5) как тангенс угла наклона линеаризованного

уравнения (3.3), а K_s по участку на оси ординат, отсекаемому прямой по уравнению (3.6).

$$Q_0 = \frac{1}{k}, \quad (3.5)$$

$$K_s = \frac{k}{b}. \quad (3.6)$$

Пример линейризации сорбционных кривых в рамках теории Ленгмюра и Фрейндлиха представлен на рис. 3.5.

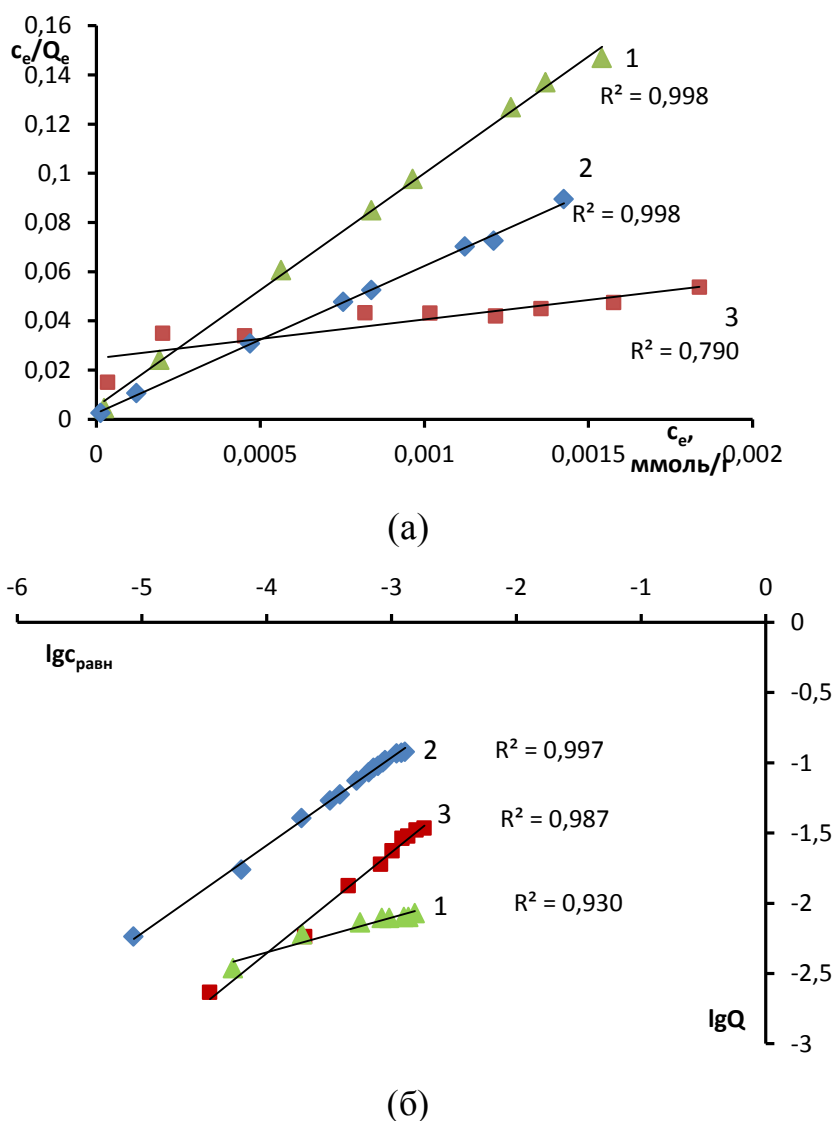


Рис. 3.5. Линейризованные изотермы сорбции кверцетина в координатах Ленгмюра (а) на: 1 – МСМ-41, 2 – ММет, 3 – MN-202; и Фрейндлиха (б): 1 – МСМ-41, 2 – MN-102, 3 – MN-202

Результаты расчетов сорбционных параметров с использованием двух моделей представлены в табл.3.3.

Равновесные параметры сорбции кверцетина различными материалами, рассчитанные по моделям Ленгмюра [95, 96] и Фрейндлиха [95]

Сорбент	Расчет по уравнению Ленгмюра			Расчет по уравнению Фрейндлиха		
	Q_0 , ммоль/г	K_s , г/ммоль	R^2	K_F	n	R^2
силикагель	0.004	7900	0.998	0.02	3.4	0.941
MCM-41	0.011	19800	0.998	0.03	4.8	0.930
MMet	0.017	25000	0.998	0.08	4.3	0.937
AB-17-8	0.053	9000	0.989	0.35	3.6	0.884
MN-102	0.170	1800	0.937	8.20	1.6	0.997
MN-202	0.063	640	0.790	3.30	1.4	0.987

Исходя из величины коэффициента множественной детерминации (табл. 3.3) видно, что процесс сорбции кверцетина на участках, соответствующих заполнению монослоя на силикатных материалах и гелевом ионообменнике АВ-17-8, описывается с использованием теории Ленгмюра (модель ограниченной адсорбции в монослое). Максимальной константой равновесия образования монослоя ($K_s = 25000$ г/ммоль) характеризуется закрепление кверцетина на ММет, что говорит о высоком сродстве флавоноида и органо-неорганического упорядоченного материала. Количество сорбированного флавоноида максимально на АВ-17-8 ($Q_0 = 0.053$ ммоль/г), однако при этом константа K_s принимает значения в три раза меньшие, чем при использовании ММет в качестве сорбента.

Экспериментальные изотермы сорбции флавоноида на сверхсшитых макропористых полимерных материалах хорошо аппроксимируются уравнением Фрейндлиха (модель неограниченной локализованной адсорбции на энергетически неоднородных центрах). Константа Фрейндлиха (K_F) при сорбции кверцетина на MN-102 принимает значения, в 2.5 раза превосходящие данный параметр при закреплении сорбата на неионогенном MN-202 (табл. 3.3), что свидетельствует о большем сродстве кверцетина к ионогенному сорбенту. Параметр n , показывающий интенсивность сорбции, также выше при закреплении кверцетина на MN-102.

Судить об адекватности найденных параметров с точки зрения той или иной теории можно с помощью построения теоретических кривых с использованием значений (Q_0 , K_s , K_F , n), найденных в рамках теории Ленгмюра / Фрейндлиха. На рис. 3.6 представлена оценка адекватности применения моделей Ленгмюра и Фрейндлиха для описания сорбции кварцетина полимерными и кремнийсодержащими сорбентами на примере адсорбции на МСМ-41 (рис. 3.6, а) и MN-102 (рис. 3.6, б).

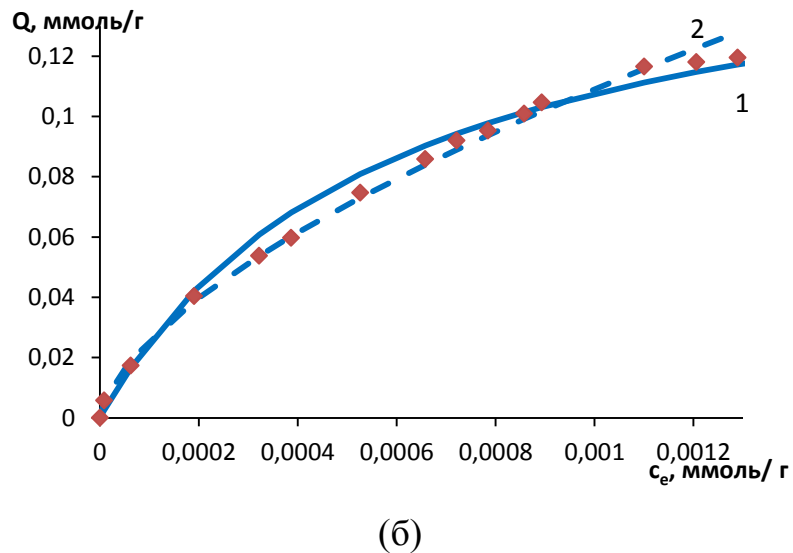
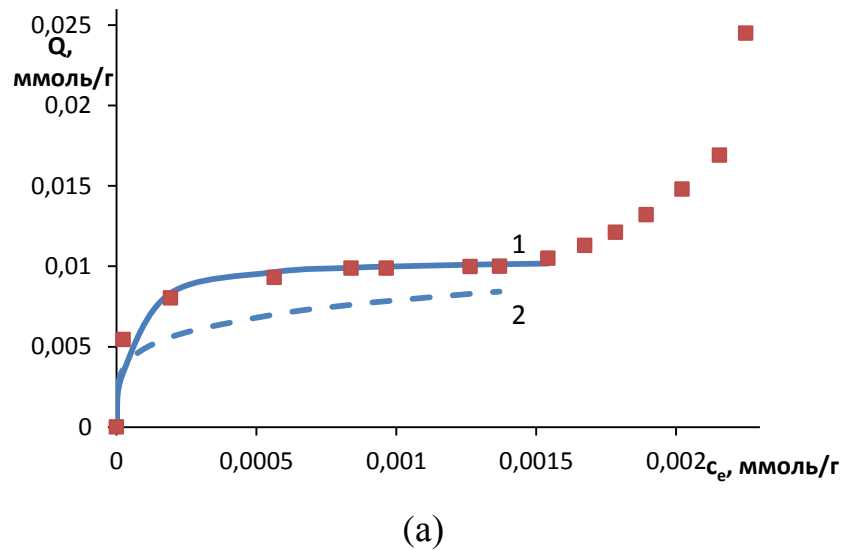


Рис. 3.6. Изотермы сорбции кварцетина (а) на МСМ-41; (б) MN-102 (точки – экспериментальные значения, сплошная линия (1) – теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, пунктирная линия (2) – теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению Фрейндлиха)

Построение теоретических изотерм сорбции также подтверждает данные табл. 3.3 о возможности описания сорбции на MN-102, MN-202 с использованием теории Фрейндлиха на неоднородных пористых поверхностях, а на силикагеле, MCM-41, MMet, АВ-17-8 – с позиции теории Ленгмюра, указывающей на более однородное по энергии расположение сорбционных центров указанных материалов. Однако стоит отметить, что как теория Ленгмюра, так и Фрейндлиха, не позволяют описать изотерму сорбции кверцетина на MCM-41, MMet, MN-202 во всем интервале исследуемых концентраций. При высоких значениях равновесных концентраций (рис. 3.4а) наблюдается увеличение количества сорбированного вещества, что может быть интерпретировано с привлечением теории полимолекулярной адсорбции БЭТ ввиду формирования полислоев в сорбционной системе.

В классической форме уравнение БЭТ было выведено для сорбции газов (3.7), и концентрация газовой фазы выражается как относительная концентрация, то есть отношение парциального давления адсорбата к парциальному давлению насыщенного пара при температуре системы (p/p_0).

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{c \cdot (p/p_0)}{(1 - p/p_0)(1 + (c - 1) \cdot p/p_0)}, \quad (3.7)$$

где Q – число молей, адсорбированных на 1 г сорбента, моль/г; Q_0 – емкость монослоя, моль/г, c – параметр, равный отношению постоянной равновесия адсорбции в первом слое и константы конденсации (K_L/K_S).

При этом константа равновесия адсорбции для первого слоя имеет вид:

$$K_S = \frac{a_1}{b_1} e^{E_1/RT}, \quad (3.8)$$

Константа равновесия адсорбции при полимолекулярной сорбции:

$$K_L = \frac{a_2}{b_2} e^{E_L/RT}, \quad (3.9)$$

где a_i/b_i – отношение констант скорости адсорбции/десорбции, E_1 и E_L – теплоты адсорбции первого слоя на твердой поверхности и конденсации адсорбата, соответственно.

В данной форме уравнение имеет две степени свободы в виде параметров Q_0 и c , которые могут быть найдены графо-аналитически из линеаризованной формы уравнения БЭТ. Для жидких сред вместо p принимают значение концентрации в растворе – C_e , а вместо p_0 , как правило, используют C_s – концентрацию насыщенного раствора. Константу C_s используют как подбираемый параметр. В этом случае отмечается высокий коэффициент регрессии, однако полученное значение C_s значительно отличается от табличного значения концентрации насыщенного раствора, что косвенно подтверждает неправомочность тождества $p_0=C_s$ [98].

Авторы [98] предполагают, что Q стремится к бесконечности, при $p=p_0$. Для этого случая справедливо:

$$p_0 = \frac{1}{K_L} \quad (3.10)$$

где K_L – константа равновесия адсорбции при полимолекулярной сорбции.

Обнаружено, что предложенный авторами подход дает наибольший коэффициент корреляции и соответствие экспериментальных и теоретических значений. Найденная величина C_s (концентрация насыщения, при которой происходит кристаллизация в порах) соответствует $1/K_L$.

Использованное в данной работе уравнение БЭТ, адаптированное для жидких сред [98] представлено в следующем виде:

$$Q_e = Q_0 \frac{K_S c_e}{(1 - K_L c_e)(1 - K_L c_e + K_S c_e)}, \quad (3.11)$$

где K_L – константа сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции, г/ммоль.

В линеаризованной форме:

$$\frac{c_e}{Q_e(1 - K_S c_e)} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{c_e(K_L - K_S)}{Q_0 K_L}. \quad (3.12)$$

Сорбционную емкость Q_0 и константу сорбционного равновесия при образовании монослоя K_S определяли с использованием выражений (3.13), (3.14):

$$K_S = \frac{k}{b} + K_L, \quad (3.13)$$

$$Q_0 = \frac{1}{b \cdot K_S}. \quad (3.14)$$

Параметр K_L подбирается исходя из максимальной величины достоверности аппроксимации прямой в координатах $c_e - c_e/Q_e(1-K_L c_e)$ (рис. 3.7).

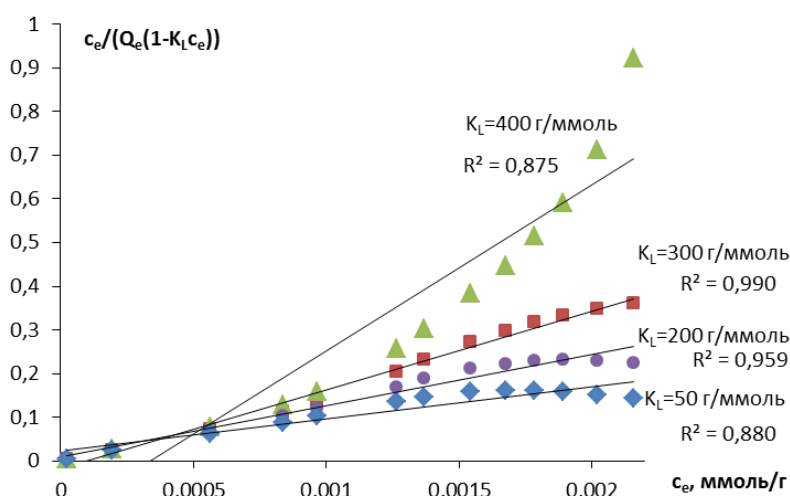


Рис. 3.7. Зависимость $c_e - c_e/Q_e(1-K_L c_e)$ для нахождения K_L (на примере изотермы сорбции кварцетина на МСМ-41)

В табл. 3.4 представлены данные по равновесию сорбции кварцетина на МСМ-41, ММет, MN-202 во всем диапазоне концентраций с использованием теории БЭТ.

Таблица 3.4.

Равновесные параметры сорбции кварцетина на МСМ-41, ММет, MN-202 рассчитанные по модели БЭТ [98]

Сорбент	Q_0 , ммоль/г	K_S , г/ммоль	K_L , г/ммоль	R^2
МСМ-41	0.005	10500	300	0.990
ММет	0.008	8600	335	0.982
MN-202	0.017	3300	315	0.950

Видно, что во всех случаях константа сорбционного равновесия полимолекулярной сорбции (K_L) значительно ниже, чем константа сорбционного

равновесия при образовании монослоя (K_s), что говорит о преобладающем влиянии взаимодействий сорбат-сорбент по сравнению с взаимодействиями сорбат-сорбат. Константы сорбционного равновесия при образовании монослоя зависят главным образом от природы сорбента, и увеличиваются при переходе от MN-202 к упорядоченным кремнеземам. Константы сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции практически не меняются в случае закрепления кварцетина на всех представленных сорбентах, что свидетельствует о независимости формирования полислоев от типа сорбционного материала.

С целью применимости данной модели для описания равновесия сорбции кварцетина на различных сорбентах были построены теоретические изотермы сорбции (рис. 3.8).

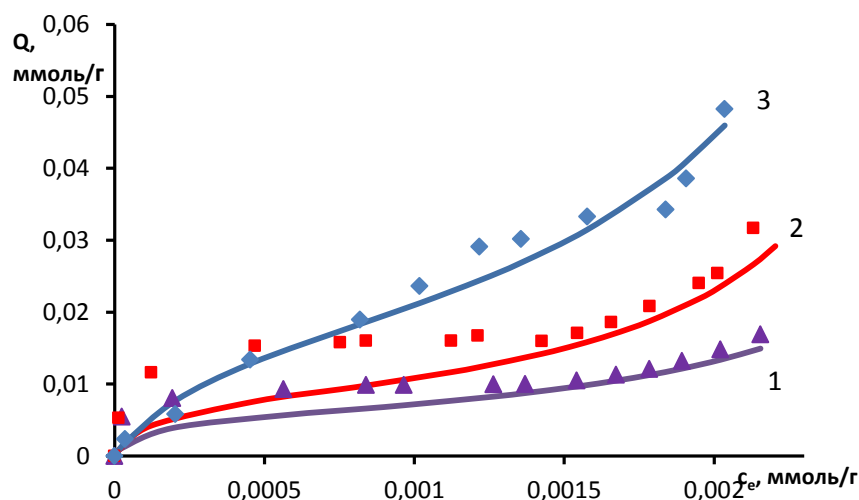


Рис. 3.7. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошная линия) изотермы сорбции кварцетина на: 1 – МСМ-41, 2 – ММет, 3 – MN-202

Из рис. 3.7 видно, что изотерма сорбции кварцетина на MN-202 (рис.3.7, кривая 3) удовлетворительно описывается уравнениями полимолекулярной адсорбции в рамках модели БЭТ во всем диапазоне концентраций. Согласно положениям теории БЭТ, возможно образование последующих слоев при неполном заполнении монослоя [97]. Ввиду чего значения сорбционных емкостей МСМ-41 и ММет, рассчитанных по модели БЭТ, занижены относительно расчетов с применением уравнения Ленгмюра. Для описания изотерм сорбции кварцетина на высокоупорядоченных силикатах (МСМ-41, ММет), участок заполнения

монослоя которых описывается с точки зрения теории Ленгмюра, значения Q_0 и K_s адекватны в расчетах с использованием модели ограниченной адсорбции в монослое. Описание равновесия сорбции флавоноида на MN-202 с позиции теории БЭТ применимо во всем концентрационном диапазоне.

3.2 Кинетика сорбции кверцетина сорбентами различных типов

Изучение кинетики сорбции представляет значительный интерес, так как позволяет определить вклад диффузионной и адсорбционной составляющей в механизм массопереноса. Первым этапом изучения кинетики сорбции является установление времени достижения равновесия в системе «раствор исследуемого компонента–сорбент». На рис. 3.8 представлены интегральные кинетические кривые сорбции кверцетина из ацетонитрильных растворов сорбентами различных типов.

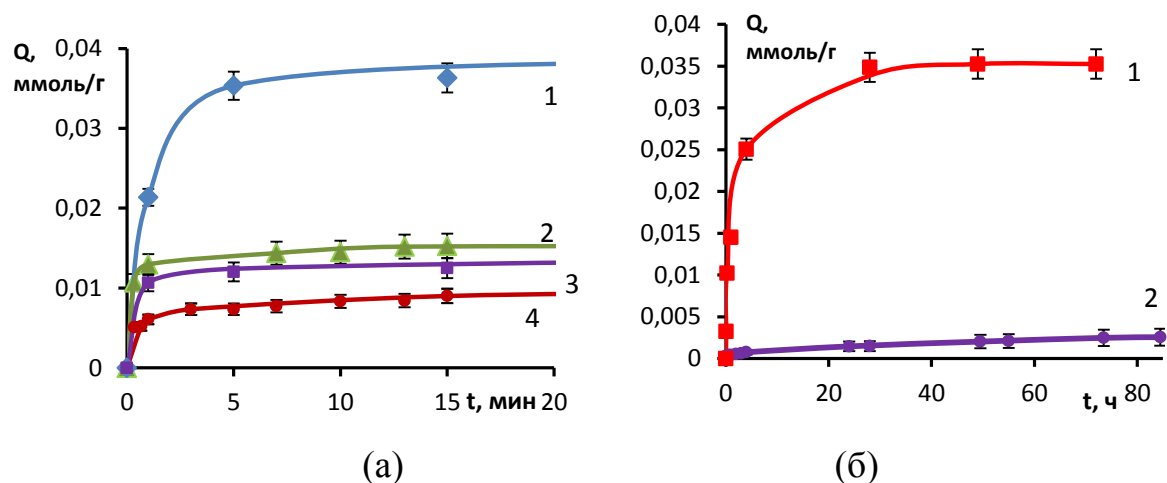


Рис. 3.8. Интегральные кинетические кривые сорбции кверцетина ($c=5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) на: (а) 1 – MN-102, 2 – ММет, 3 – MN -202, 4 – МСМ-41; (б) 1 – АВ-17-8, 2 – силикагеле

Время установления равновесия в системе раствор кверцетина – силикагель составило 72 ч, в то время как при сорбции на мезопористых мезофазных материалах МСМ-41 и ММет – 15 мин (табл. 3.5). МММ имеют упорядоченную структуру в отличие от хаотично расположенных пор и каналов силикагеля, следовательно, сорбционные центры данных материалов более доступны для флавоноида. Количество поглощенного кверцетина значительно увеличивается при переходе от неупорядоченных (силикагель) к упорядоченным кремнийсодержащим материалам, что согласуется с данными п. 3.2.

Время достижения равновесия в системе полимерный сорбент – раствор кверцетина составило 24 ч для АВ-17-8 и 30 мин для сверхсшитых полистиролов, соответственно (табл. 3.5). Наличие жесткого ажурного каркаса в структуре MN-102 и MN-202 позволяет облегчить транспорт кверцетина в порах сорбента вне зависимости от наличия функциональных групп. Однако количество сорбированного флавоноида на неионогенном MN-202 в три раза ниже в сравнении с АВ-17-8 и MN-102, содержащими в своем составе ионогенные группы. Таким образом, MN-102 сочетает значительную сорбционную емкость полимерных ионообменников и высокую скорость массопереноса, свойственную сверхсшитым полимерным материалам.

Таблица 3.5.

Количество сорбированного вещества (Q) и время достижения равновесия ($t_{равн.}$) при сорбции кверцетина различными материалами

Матрица сорбента	Сорбент	$t_{равн.}$	Q , ммоль/г
кремнезем	силикагель	72 ч	0.0025±0.0005
	МСМ-41	15 мин	0.009±0.001
	ММет	15 мин	0.015±0.001
полимер	АВ-17-8	24 ч	0.035±0.002
	MN-102	30 мин	0.039±0.003
	MN-202	30 мин	0.013±0.001

Закрепление вещества в фазе сорбента может лимитироваться как диффузией молекул в сорбционной системе, так и стадией кинетики адсорбции. Согласно наиболее распространенной точке зрения, скорость процесса сорбции больших органических ионов определяется транспортными процессами межфазового массопереноса: молекулярно-диффузионным переносом сорбируемого вещества в грануле сорбента (внутренняя диффузия) и конвективно-диффузионным переносом сорбата в пограничном слое раствора (внешняя диффузия) [92].

В основе диффузионных моделей лежат представления Бойда (п. 1.4.1) [103]. Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая представляет

собой прямую в координатах $-\ln(1-F)=f(t)$, где F – степень завершенности процесса, t – время. При внутридиффузионном лимитировании данная зависимость, напротив, нелинейна, а функция $Bt=f(t)$ имеет линейный вид. Bt – безразмерное время, предложенное Бойдом ($Bt = \pi^2 F_0, F_0 = \frac{\bar{D}t}{r_0^2}$), табулированное в таблице в виде зависимости $Bt=f(F)$ [93]. Критерием линейности служит коэффициент корреляции (R^2). Как видно из табл. 3.6, значения коэффициентов R^2 ($0.816 < R^2 < 0.964$) зависимостей $-\ln(1-F)-t$ и $Bt=f(t)$ не позволяют однозначно судить о преимущественном вкладе внешне- и внутридиффузионной кинетики в скорость процесса. Функция $Bt=f(t)$, описывающая лимитирование внутренней диффузией, имеет линейный вид в случае сорбции кверцетина на гелевом АВ-17-8 ($R^2=0.996$).

Таблица 3.6.

Величины коэффициентов корреляции (R^2) кинетических сорбционных кривых кверцетина в рамках моделей внешне- и внутридиффузионной кинетики [92, 93]

Матрица сорбента	Сорбент	$-\ln(1-F)-t$	$Bt-t$
Кремнезем	силикагель	0.935	0.878
	МСМ-41	0.915	0.912
	ММет	0.918	0.929
Полимер	АВ-17-8	0.964	0.996
	МN-102	0.865	0.869
	МN-202	0.816	0.922

Существует несколько моделей, в рамках которых возможно описание внутренней диффузии кинетики сорбции. Думвалд и Вагнер [186] предложили подход, представленный следующим выражением, аналогичным подходу Бойда:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Kt), \quad (3.15)$$

где K – константа скорости адсорбционного процесса (мин^{-1}).

Уравнение (3.15) может быть упрощено:

$$\ln(1 - F^2) = -Kt. \quad (3.16)$$

Участок $\ln(1-F^2)-t$ должен быть линеен (в случае преобладающей роли внутренней диффузии), константа скорости K определяется как тангенс угла наклона прямой [186] (рис. 3.11, табл. 3.7).

Таблица 3.7.

Результаты обработки кинетических кривых сорбции кверцетина различными материалами в рамках модели Думвалда-Вагнера [186]

Матрица сорбента	Сорбент	$K, \text{мин}^{-1}$	R^2
Кремнезем	силикагель	0.001	0.868
	МСМ-41	0.130	0.908
	ММет	0.180	0.944
Полимер	АВ-17-8	0.003	0.996
	МN-102	0.770	0.976
	МN-202	0.270	0.925

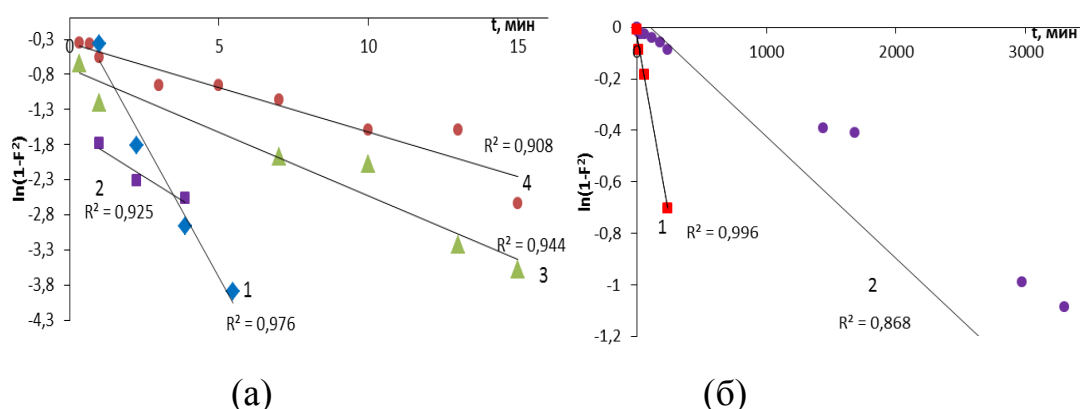


Рис. 3.11. Кинетические кривые сорбции кверцетина в координатах $\ln(1-F^2)-t$ (модель Думвалда-Вагнера) на: (а) 1 – MN-102, 2 – MN-202, 3 – ММет, 4 – МСМ-41; (б) 1 – АВ-17-8, 2 – силикагеле

Данные, полученные с использованием модели Думвалда–Вагнера, так же, как и в случае зависимости $Vt-t$, свидетельствуют о преобладании внутридиффузионного лимитирования сорбции кверцетина на АВ-17-8.

Подход Вебера и Морриса [70, 111] к описанию внутридиффузионного лимитирования при сорбции определяется следующим выражением:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + c, \quad (3.17)$$

где k_{id} (ммоль/г·мин^{-1/2}) – константа скорости внутренней диффузии, c (ммоль/г) – константа модели внутренней диффузии (толщина граничного слоя).

В случае если $c=0$, толщина граничного слоя стремится к нулю, и внутренняя диффузия является скоростью определяющей стадией. С возрастанием c снижается вклад внутренней диффузии в лимитирование процесса сорбции. Значения c (табл.3.8) свидетельствуют о значительном вкладе внутренней диффузии в процесс сорбции кверцетина на АВ-17-8 и силикагеле.

Таблица 3.8.

Результаты обработки кинетических кривых сорбции кверцетина различными материалами в рамках модели Вебера – Морриса [70, 111]

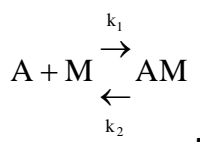
Матрица сорбента	Сорбент	$k_{id} \cdot 10^3$, ммоль/г·мин ^{-1/2}	$c \cdot 10^3$, ммоль/г
кремнезем	силикагель	0.1	0.3
	МСМ-41	1.3	5.6
	ММет	1.3	11.6
полимер	АВ-17-8	1.5	1.2
	MN-102	3.4	22.5
	MN-202	0.3	15.3

Основываясь на полученных данных с использованием диффузионных моделей, можно сделать вывод, что процесс сорбции кверцетина на всех материалах осуществляется в смешаннодиффузионном режиме, максимальный вклад внутренней диффузии характерен для поглощения флавоноида на АВ-17-8. Тождественность формы некоторых уравнений химической и пленочной кинетики [93] обуславливает необходимость анализа влияния стадии адсорбции на общую скорость процесса, что позволяют сделать модели адсорбционной кинетики.

Рассмотрение кинетики сорбции веществ с позиции только лишь диффузионного лимитирования оправдано, если скорость акта адсорбции настолько велика, что можно считать этот акт совершающимся практически мгновенно. Однако при взаимодействии, включающем не только образование ионных связей, но и связей других типов (именно такие случаи чаще всего

встречаются при сорбции больших органических молекул), скорость реакции адсорбции будет вносить заметный вклад в кинетику процесса в целом [92, 93]. Поэтому при изучении кинетики сорбции полифенольных веществ для которых, с одной стороны, возможно диффузионное лимитирование (как для объемных органических молекул), с другой стороны – наличие взаимодействий сорбат-сорбент, сорбат-сорбат, необходимо применять кинетические модели реакции адсорбции (п.1.4.1). Среди данных моделей традиционно выделяют модель псевдопервого порядка, псевдовторого порядка, Еловича [70, 102, 110, 111, 114, 115, 118, 119, 121-123].

Описание кинетики сорбции кверцетина на материалах различной природы можно представить с учетом удерживания молекул сорбата M на адсорбционных центрах A :



где A – число активных участков связывания существующих на поверхности сорбента, M – сорбат в растворе, AM – вещество, связанное с сорбентом, k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции и десорбции, соответственно.

В данном случае возможно описание процесса с использованием уравнения псевдопервого порядка модели Лагегрена – наиболее широко используемого уравнения скорости сорбции. В линеаризованной форме представляется в виде:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{p1}t, \quad (3.18)$$

где q_e и q_t (ммоль/г) – адсорбционные емкости при равновесии и времени t (мин) соответственно; k_{p1} (мин⁻¹) – константа скорости псевдопервого порядка. Значение k_{p1} может быть определено из наклона прямой в координатах $\ln(q_e - q_t)$ - t .

Основные отличия от истинного уравнения реакции первого порядка заключаются в следующем:

1. Параметр $k_{p1}(q_e - q_t)$ не соответствует количеству доступных сорбционных центров;

2. Параметр $\ln(q_e)$ – регулируемый параметр, который зачастую не равен участку, отсекаемому прямой $\ln(q_e - q_t) - t$ по оси ординат, в то время как в случае уравнения первого порядка $\ln(q_e)$ равен отрезку, отсекаемому по оси функции [118].

На рис. 3.12 представлены кинетические кривые сорбции кверцетина в координатах модели Лагергрена. Следует отметить, что уравнение модели псевдопервого порядка полностью аналогично уравнению внешнедиффузионной кинетики, а значит, и коэффициенты корреляции R^2 будут совпадать. Однако в случае лимитирования сорбционного процесса реакцией адсорбции скорость сорбции не будет зависеть от размера частиц сорбента и толщины пленки, а будет изменяться в зависимости от концентрации вещества и температуры [92, 93, 119].

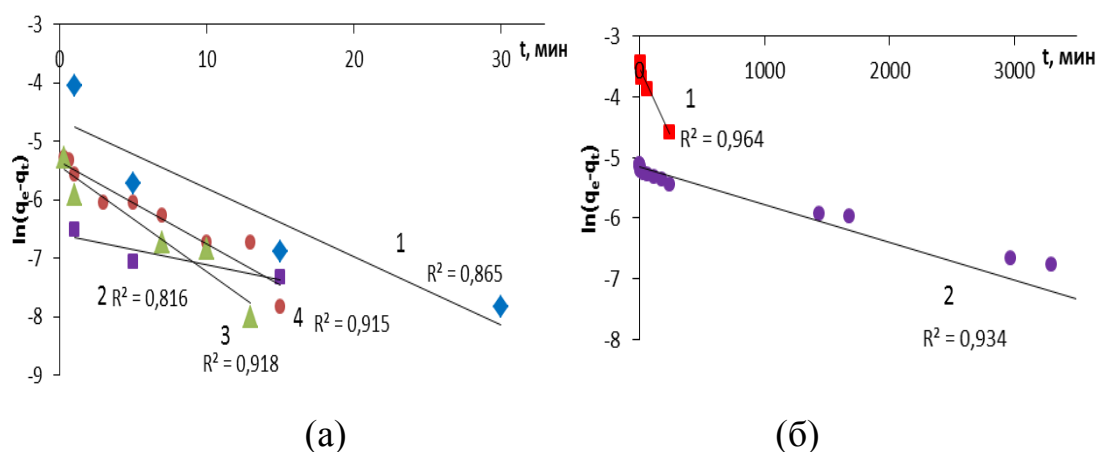


Рис. 3.12. Кинетические кривые сорбции кверцетина в координатах $\ln(q_e - q_t) - t$ (модель Лагергрена) на: (а) 1 – MN-102, 2 – MN-202, 3 – MMet, 4 – MCM-41; (б) 1 – АВ-17-8, 2 – силикагеле

Значения коэффициентов корреляции R^2 , как и в случае модели «пленочной» диффузии, недостаточно высоки, а, следовательно, модель Лагергрена не применима для описания данных сорбционных процессов. Целесообразно применение иных моделей кинетики реакции адсорбции.

Модель Хо и Маккей (кинетики адсорбции псевдовторого порядка), как и модель псевдопервого порядка, предполагает, что химическая реакция (адсорбция) лимитирует сорбционный процесс в целом. В случае описания по модели Хо и Маккей реакция между функциональной группой сорбента и

сорбтом является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [187]. В линейном виде описывается выражением:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t, \quad (3.19)$$

$$V_0 = k_{p2} q_e^2, \quad (3.20)$$

где V_0 (ммоль/(г·мин)) – начальная скорость адсорбции. Константа скорости реакции псевдовторого порядка k_{p2} и максимальное количество сорбированного вещества q_e определяется экспериментально из тангенса угла наклона прямой в координатах t/q_t - t (рис. 3.13).

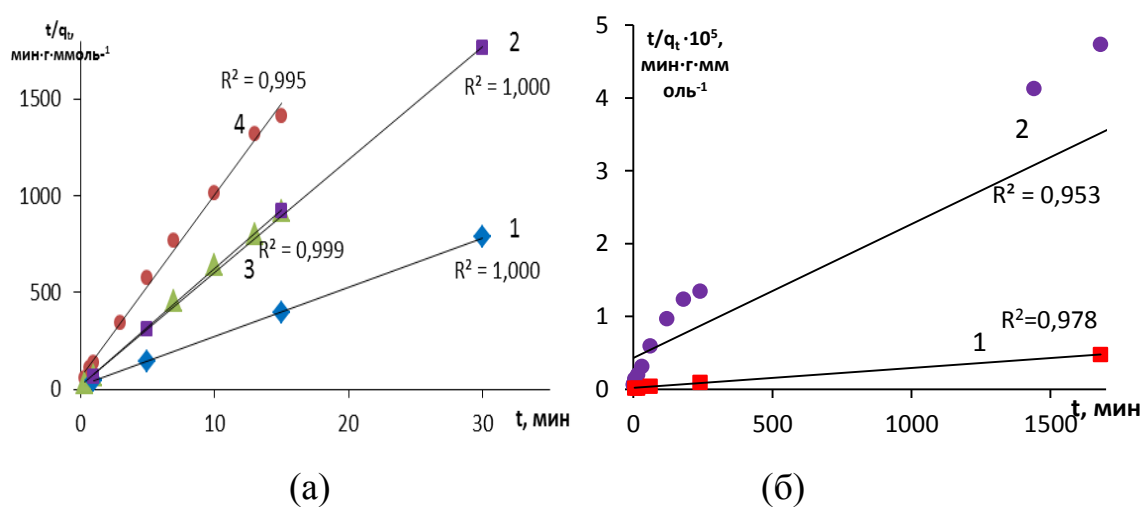


Рис. 3.13. Кинетические кривые сорбции кверцетина в координатах t/q_t - t (модель Хо и Маккей) на: (а) 1 – MN-102, 2 – MN-202, 3 – MMet, 4 – MCM-41; (б) 1 – АВ-17-8, 2 – силикагеле

Данные, полученные с использованием модели псевдовторого порядка, представлены в табл. 3.9. Высокие значения R^2 свидетельствуют о применимости модели Хо и Маккей для описания кинетики сорбции кверцетина на структурированных материалах. Значения максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к флавоноиду (q_e , ммоль/г) численно совпадают с экспериментальными значениями (табл. 3.5), что в очередной раз подтверждает адекватность использования кинетической модели адсорбции псевдовторого порядка для описания кинетики поглощения кверцетина сверхсшитыми полистиролами и упорядоченными кремнеземами.

Таблица 3.9.

Результаты обработки кинетических кривых сорбции кверцетина различными материалами в рамках модели псевдвторого порядка [187]

Матрица сорбента	Сорбент	k_{p2} , Г·мин ⁻¹ ·ммоль ⁻¹	q_e , ммоль/Г	R^2
кремнезем	силикагель	0.80	0.003	0.953
	МСМ-41	150	0.009	0.995
	ММет	280	0.015	0.999
полимер	АВ-17-8	0.40	0.036	0.978
	МN-102	40	0.039	1.000
	МN-202	190	0.013	1.000

Силикагель обладает неупорядоченной системой пор и каналов, поэтому при описании сорбционного процесса с использованием силикагеля необходим учет высокой степени гетерогенности его поверхности, что позволяет осуществить применение модели Еловича [116, 123].

Кинетическое уравнение модели Еловича (3.21) не позволяет судить о механизме сорбционного процесса, однако дает возможность учесть гетерогенность поверхности материала, записывается в виде:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q}, \quad (3.21)$$

где q – количество вещества, адсорбированного в момент времени t (ммоль/Г), α – постоянная десорбции (Г/ммоль), и β – начальная скорость адсорбции (ммоль/Г·мин⁻¹), связанная со степенью заполнения поверхности и энергией активации реакции.

В линеаризованной форме:

$$q = \left(\frac{2.3}{\beta}\right) \log(t + t_0) - \left(\frac{2.3}{\beta}\right) \log t_0, \quad (3.22)$$

где

$$t_0 = \frac{1}{\beta\alpha} \quad (3.23)$$

Константы уравнения Еловича могут быть определены при построении зависимости q_t от $\lg(t+t_0)$ по наклону и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Значение t_0 должно быть подобрано таким образом, чтобы после подстановки величины t_0 в уравнение (3.22) β рассчитывалась из наклона зависимости $k = \frac{2.3}{\beta}$ или $\beta = \frac{2.3}{k}$. Значение t_0 определяется по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Как и предполагалось, при сорбции кверцетина на всех материалах, за исключением силикагеля, обладающего неоднородной поверхностью, максимальная корреляция достигается при $t_0=0$ ($R^2 \leq 0.96$), что свидетельствует о неприменимости данной модели для описания исследуемых систем. Таким образом, МММ, полимерные материалы в нашем случае рассматриваются как сорбенты с однородной поверхностью. Кинетика сорбции кверцетина на силикагеле, описанная в рамках модели Еловича (рис. 3.14, табл. 3.10), характеризуется $t_0=265$, $R^2=0.982$, что свидетельствует о применимости данной модели для сорбционной системы раствор кверцетина – силикагель. Низкое значение константы скорости десорбции флавоноида ($\alpha=6.8 \cdot 10^{-6}$ г/ммоль) говорит о затруднениях при переносе молекулы кверцетина по неоднородным порам и каналам силикагеля.

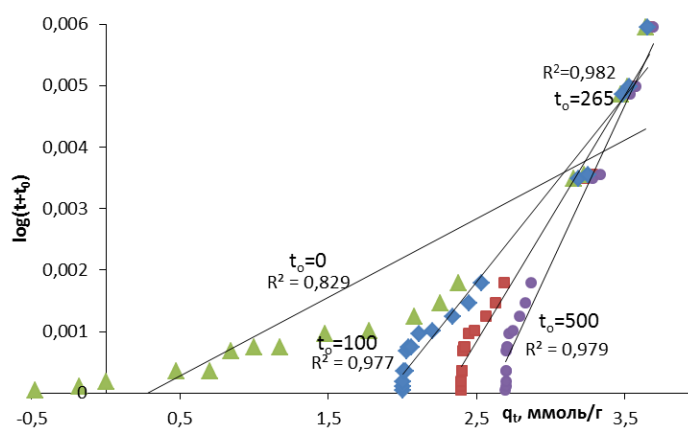


Рис. 3.14. Кинетические кривые сорбции кверцетина на силикагеле в координатах модели Еловича

Результаты анализа кинетических кривых сорбции кверцетина силикагелем в рамках модели Еловича [116]

t_0	R^2	β , ммоль/г·мин ⁻¹	α , г/ммоль
265	0.982	560	$6.8 \cdot 10^{-6}$

Заключение по главе 3

Текстурные и структурные характеристики МММ – упорядоченное строение, узкое распределение пор по размерам, высокие значения площади удельной поверхности, по сравнению с классическими силикагелями, позволяют предполагать высокие сорбционные свойства в отношении массопереноса объемных органических молекул. Модификация поверхности МСМ-41 с использованием органосиланов не приводит к значимым изменениям текстурных параметров, однако изменяет полярность сорбента (в сторону гидрофобных свойств), что позволяет улучшить сорбционные характеристики по отношению к полифенолам.

Вид изотермы поглощения кверцетина на полимерах с ионогенными группами (АВ-17-8, MN-102) и силикагеле отражает мономолекулярный характер сорбции. На неионогенном MN-202, а также упорядоченных кремнийсодержащих материалах изотерма сорбции принимает S-образный вид, что свидетельствует об образовании полислоев флавоноида в фазе сорбента и возможности описания процесса с точки зрения теории БЭТ. Константы сорбционного равновесия при образовании полислоев (K_L) принимают значения в десятки раз меньшие, чем константы сорбционного равновесия образования монолоя (K_S), что свидетельствует о преимущественных взаимодействиях сорбат-сорбент. Константы сорбционного равновесия образования монослоя зависят от природы сорбента, и увеличиваются при переходе от MN-202 к упорядоченным кремнеземам. Константы равновесия полимолекулярной сорбции практически не меняются в случае закрепления кверцетина на всех представленных сорбентах, что свидетельствует о независимости формирования полислоев от типа

сорбционного материала. На участках образования монослоя изотермы сорбции флавоноида на силикагеле, МСМ-41, ММет и АВ-17-8 адекватно описываются уравнением Ленгмюра, а при взаимодействии в системе кверцетин-сверхсшитый полистирольный материал – уравнением Френдлиха для сорбентов с неравноценными по энергии сорбционными центрами.

Изучение кинетики сорбции кверцетина на сорбентах различных типов позволило установить, что на всех материалах процесс осуществляется в смешанном режиме. Исключение составляет гелевый ионообменник АВ-17-8, на котором сорбция кверцетина лимитируется преимущественно внутренней диффузией. Вклад в скорость поглощения флавоноида сорбентами различных типов вносит стадия адсорбции. Взаимодействие кверцетина со структурированными кремнийсодержащими и полимерными материалами описывается в рамках теории реакции адсорбции псевдвторого порядка (модель Хо и Маккей). Для описания сорбции полифенола силикагелем применима модель Еловича ввиду высокой гетерогенности поверхности силикагеля.

Скорость установления равновесия сорбции кверцетина значительно выше при использовании упорядоченных кремнеземов и сверхсшитых полистиролов в сравнении с часто применяемыми силикагелем и гелевым полимерным материалом АВ-17-8. Сорбционная емкость, как по данным кинетических экспериментов, так и изотерм сорбции, увеличивается в ряду кремнийсодержащих материалов: силикагель < МСМ-41 < ММет; в ряду полимерных сорбентов: MN-202 < MN-102 < АВ-17-8. Различия в кинетических (скорость адсорбции, коэффициенты диффузии, кинетические коэффициенты) и равновесных параметрах сорбции веществ (сорбционная емкость, константы адсорбции, коэффициенты распределения) будут определять в дальнейшем сорбционно-хроматографические характеристики при сорбции флавоноидов в динамических условиях.

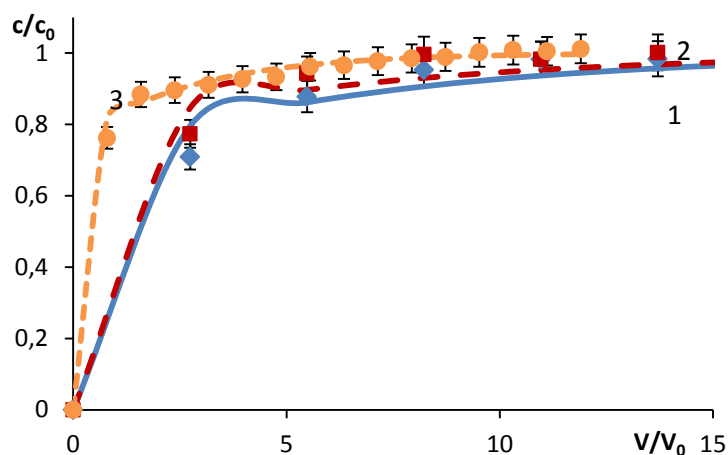
Глава 4 Сорбция флавоноидов в динамических условиях

Большинство сорбционных процессов осуществляется в динамическом режиме, на ход которого влияют как кинетические, так и равновесные параметры. Полифенолы в растительных объектах представлены совокупностью соединений, принадлежащих к разным подгруппам данных веществ, которые могут включать как гликозиды (молекула имеет в составе углеводную часть), так и агликаны (углеводная часть отсутствует) флавоноидов. Ввиду близости физико-химических свойств полифенолов возникают проблемы с их определением в многокомпонентных системах, а также их разделением в наиболее выгодных технологических режимах. С целью изучения возможности выделения, концентрирования, а также разделения флавоноидов, принадлежащих к различным группам, в оптимальных режимах в настоящей работе исследована динамика сорбции трех представителей полифенолов. Кверцетин (флавонол) – наиболее распространенный в природе флавоноид, (+)-катехин (флаван-3-ол) – в наибольшей степени обладает антиоксидантным действием, нарингин (флаванон) – рамногликозид нарингенина, одного из широко распространенных в растениях флаваноидов.

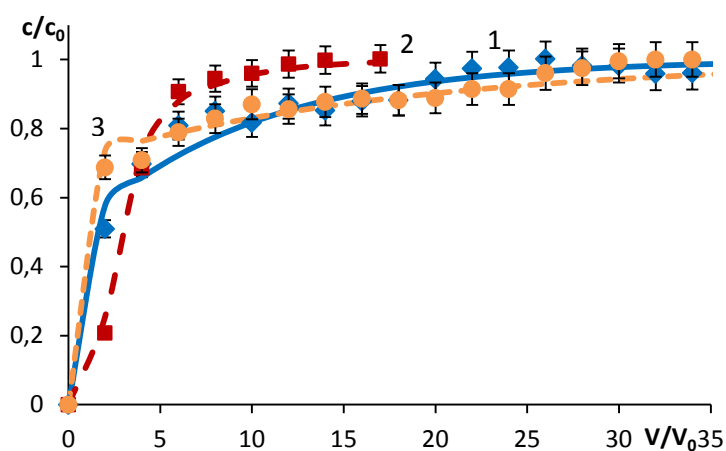
4.1 Сорбция флавоноидов кремнийсодержащими материалами в динамических условиях

Сорбция флавоноидов в динамических условиях на силикагеле

Наиболее распространенным сорбентом в хроматографии является *силикагель*, удерживание аналитов на данном материале осуществляется за счет взаимодействий различного типа с участием свободных и связанных водородными связями силанольных групп [188]. Как отмечалось в п. 1.2.1, силикагель является материалом, применяемым в сорбционных процессах с участием флавоноидов. Одним из факторов, влияющих на удерживание компонентов является природа *растворителя*. На рис. 4.1 представлены выходные кривые сорбции индивидуальных растворов кверцетина, (+)-катехина, нарингина силикагелем из этанольных (96%) и ацетонитрильных растворов.



(а)



(б)

Рис. 4.1. Выходные кривые сорбции кверцетина (1), (+)-катехина (2), нарингина (3) силикагелем из этанольных (а) и ацетонитрильных (б) растворов (точки – экспериментальные данные, линия – теоретический расчет); ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $U=0.2$ см³/мин, $m=0.35$ г)

Этанол является самым распространенным растворителем для извлечения флавоноидов из растительных объектов [26]. Однако сорбция полифенольных веществ силикатными сорбентами из этанольных растворов практически не наблюдается, что связано с адсорбцией растворителя на сорбционных центрах материалов за счет образования водородных связей, препятствующей удерживанию аналитов.

При использовании ацетонитрила в качестве растворителя (ввиду его широкого применения в ВЭЖХ анализе флавоноидов [189, 190]) наблюдается

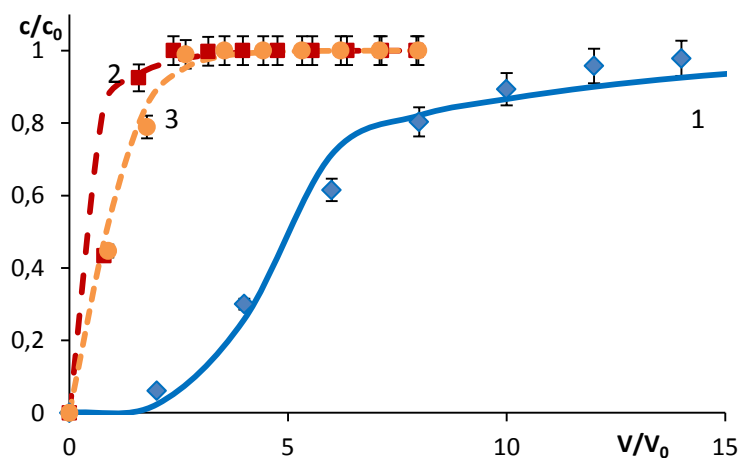
незначительное увеличение сорбционной емкости (E') силикагеля по отношению к кверцетину, (+)-катехину, нарингину (рис.4.1, табл. 4.1).

Высокая гидрофильность силикагеля, неоднородность сорбционных центров, как и следовало ожидать, не позволяют добиться удовлетворительной сорбции флавоноидов из растворов различной полярности. Значительное размытие фронта сорбции флавоноидов на силикагеле также обусловлено неупорядоченностью поверхности материала, о чем свидетельствуют не только данные по исследованию текстурных характеристик (п. 2.2.7), но и сведения, полученные с использованием кинетических моделей (п. 3.2). Как показано в п. 3.2, кинетика сорбции кверцетина силикагелем описывается в рамках подхода Еловича, который подразумевает высокую степень гетерогенности поверхности.

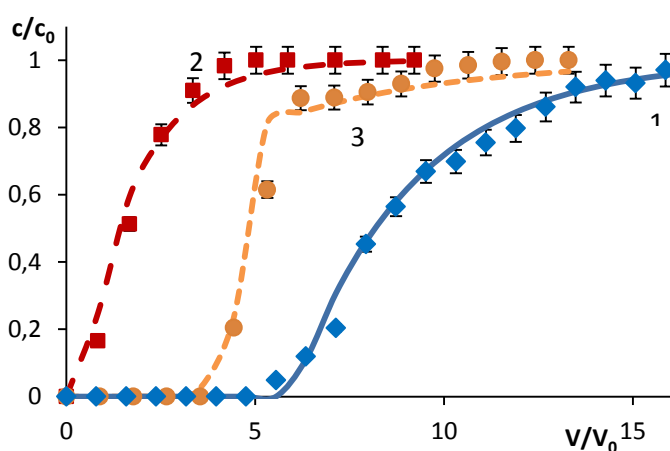
Сорбция флавоноидов в динамических условиях на МСМ-41

При использовании *МСМ-41* в качестве сорбента для выделения флавоноидов подтверждается рост сорбционной способности материала по отношению к полифенолам (рис.4.2, табл. 4.1), указанный в главе 3. Упорядоченное строение *МСМ-41*, узкое распределение пор по размерам, высокое значение площади поверхности ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) (п. 2.2.7) позволяют увеличить доступность сорбционных центров и облегчить транспорт флавоноидов.

Большая гидрофобность *МСМ-41* позволяет использовать материал в полярных средах в отличие от силикагелей. Сорбент обладает меньшим сродством к молекулам полярного *растворителя*. Однако, несмотря на это, роль растворителя остается значимой – при сорбции полифенолов из ацетонитрильных растворов удерживание компонентов увеличивается в сравнении с использованием более полярных этанольных растворов (табл. 4.1). При использовании ацетонитрила в качестве растворителя при сорбции кверцетина, (+)-катехина и нарингина на *МСМ-41* осуществляется разделение флавоноидов, принадлежащих к трем различным группам данных соединений (рис. 4.2б), чего нельзя сказать об извлечении полифенолов из этанольных растворов.



(a)

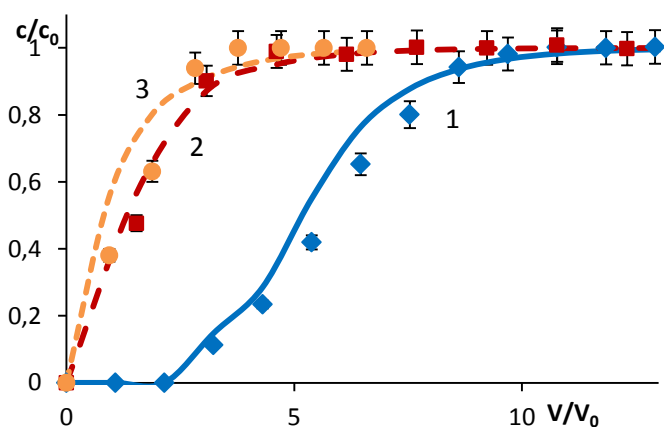


(б)

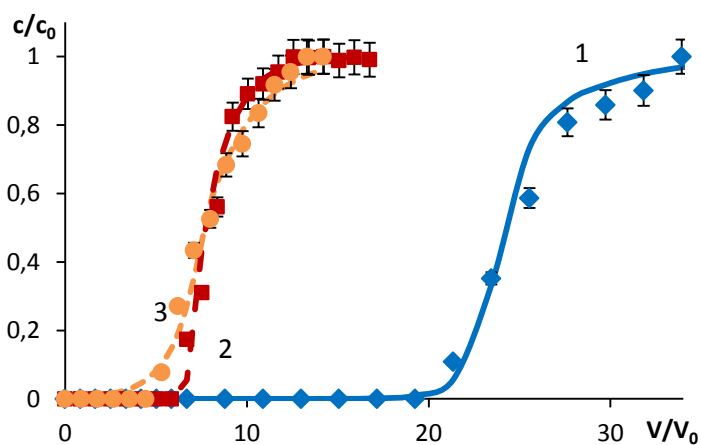
Рис. 4.2. Выходные кривые сорбции кверцетина (1), (+)-катехина (2), нарингина (3) на МСМ-41 из этанольных (а) и ацетонитрильных (б) растворов (точки – экспериментальные данные, линия – теоретический расчет) ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $U=0.2$ см³/мин, $m=0.35$ г)

Сорбция флавоноидов в динамических условиях на ММет

Дифференциация свойств материала при извлечении полифенольных веществ возможна при варьировании природы поверхности сорбента – его модификации органосилоном. На рис. 4.3 представлены выходные кривые сорбции флавоноидов на функционализированном органосилоном упорядоченном материале *ММет*. Ввиду блокировки поверхностных силанольных групп (рис. 2.8) снижается адсорбция растворителя наряду с сохранением текстурных характеристик исходного МСМ-41 (табл. 3.1), тем самым увеличивается удерживание аналитов (табл. 4.1).



(a)



(б)

Рис. 4.3. Выходные кривые сорбции кверцетина (1), (+)-катехина (2), нарингина (3) на ММет из этанольных (а) и ацетонитрильных (б) растворов (точки – экспериментальные данные, линия – теоретический расчет) ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $U=0.2$ см³/мин, $m=0.35$ г)

При использовании системы агликон флавоноида-ацетонитрил-ММет наблюдается обострение фронта сорбции целевых компонентов, что позволяет увеличить эффективность chromatографического процесса разделения компонентов. В данной системе возможно разделение таких флавоноидов, как кверцетин – (+)-катехин и кверцетин – нарингин, при наиболее высоких значениях величин сорбционной емкости материала по отношению к указанным флавоноидам.

Использование этанола в качестве растворителя также позволяет разделить вещества в данных системах. Однако наблюдается закономерное снижение

сорбционной емкости, а также размывание сорбционного фронта в сравнении с ацетонитрильными растворами.

Таблица 4.1.

Количество сорбированного в динамических условиях флавоноида (E' , мкмоль/г) кремнийсодержащими материалами

Сорбент	Растворитель	Флавоноид		
		кверцетин	(+)-катехин	нарингин
силикагель	этанол	0.40±0.03	0.20±0.02	0.60±0.03
	ацетонитрил	1.1±0.1	0.70±0.05	1.1±0.1
МСМ-41	этанол	1.4±0.5	0.4±0.01	0.60±0.02
	ацетонитрил	7.3±0.2	1.00±0.05	3.5±0.1
ММет	этанол	2.70±0.06	1.10±0.08	0.60±0.02
	ацетонитрил	15.1±0.6	7.2±0.4	4.9±0.2

Взаимовлияние в системе сорбент-растворитель-сорбат

Изменение природы сорбента при извлечении нарингина из этанольных растворов не оказывает значительного влияния на количество сорбированного гликозида (табл.4.1). Следовательно, наличие полярных групп растворителя оказывает ключевое влияние на сорбцию нарингина.

При сорбции агликонов из этанольных растворов наряду со свойствами растворителя природа сорбента оказывает влияние на емкость материалов по отношению к анализам. Как было показано ранее, меньшая конкуренция ацетонитрила за сорбционные центры указывает на перспективность его использования в качестве растворителя для извлечения, разделения близких по физико-химическим свойствам флавоноидов.

Сорбционная способность кремнийсодержащих материалов по отношению к трем флавоноидам увеличивается в ряду силикагель<МСМ-41<ММет, что говорит о перспективности использования функционализированных упорядоченных мезопористых материалов для выделения, разделения и последующего определения флавоноидов.

Описание динамики сорбции флавоноидов с учетом лимитирующей стадии

Результаты, полученные в главе 3, указывают на смешаннодиффузионное лимитирование сорбции полифенолов на сорбентах различного типа со значительным вкладом «химической» стадии – стадии адсорбции. По виду динамических выходных кривых возможно также в первом приближении оценить вклад внешней и внутренней диффузии на сорбцию полифенолов. Размытие фронта сорбции на начальных этапах и заострение на конечных свидетельствует о преобладающей роли внешней диффузии. В то время как заостренный фронт сорбции на начальных стадиях процесса и размытый – на конечных говорит о внутридиффузионном лимитировании [157]. В данном случае сорбционный фронт флавоноидов представляет собой традиционную динамическую выходную кривую, имеющую форму «волны», с размытием на начальных временах проскока вещества и на выходе кривой на плато, указывающее на насыщение сорбента флавоноидом, что свидетельствует в пользу смешаннодиффузионной кинетики процесса.

Одним из наиболее эффективных приближенных методов решения задач кинетики и неравновесной динамики сорбции является метод получения асимптотических решений [92]. Полученные данным способом решения в пределе сколь угодно мало отличаются от точного решения при стремлении обобщенного времени F_0 (числа Фурье) к бесконечности или к нулю, соответственно. В большинстве случаев асимптотических выражений достаточно для описания всего процесса в целом.

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 F_0), \quad (4.1)$$

где B_n – предэкспоненциальный множитель; F_0 – обобщенное время (число Фурье), определяемое выражением 4.2.

$$F_0 = \bar{D}t/r_0^2, \quad (4.2)$$

где r_0 – размер зерна сорбента, см, \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии сорбтива, см²/с, t – время, с.

В случае точного решения уравнения (4.2), асимптотическое решение может быть аппроксимировано первым членом ряда:

$$F = 1 - B_1 \exp(-\mu_1^2 F_0) \quad (4.3)$$

В работах В. А. Кузьминых [130-137] продемонстрирован подход к оценке по выходным кривым сорбции веществ ионообменниками вклада внешне- и внутридиффузионной стадий. Расчет эффективных коэффициентов диффузии осуществляется по одному из уравнений [191]:

$$c_L / c_0 = \begin{cases} \frac{\eta}{1+\eta} \exp\left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \exp\left[\frac{12\bar{D}}{Ur_0^2\eta} (W - E/c_0)\right], c_L / c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}; \\ 1 - \frac{1}{1+\eta} \exp(\eta - 1) \exp\left[-\frac{12\bar{D}}{Ur_0^2\eta} (W - E/c_0)\right], c_L / c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta} \end{cases} \quad (4.4)$$

где W – объем пропущенного раствора, см³; c_0 – исходная концентрация вещества в растворе, моль/дм³; U – объемная скорость пропускания раствора, см³/с; E – количество сорбированного вещества, ммоль ($E = E' \cdot m$, где E' – емкость сорбента ммоль/г, m – масса сорбента, г); r_0 – средний радиус зерен, см; \bar{D} – эффективный коэффициент диффузии, см²/с; c_L – концентрация сорбируемого вещества на выходе из слоя высотой L , моль/дм³; $\eta = 4/Bi$ – где Bi – критерий Био (обобщенная переменная, выражающая отношение внутридиффузионного сопротивления к внешнедиффузионному [125]) [192].

Описание динамических кривых необходимо осуществлять с учетом влияния кинетических и равновесных факторов. Кинетика сорбции флавоноидов характеризуется смешаннодиффузионным режимом (п. 3.2), изотермы сорбции выпуклы относительно оси абсцисс (п. 3.1), что указывает на избирательность сорбционного процесса. При выпуклой изотерме сорбции уравнение выходной кривой при смешаннодиффузионной кинетике имеет следующий вид [137]:

$$W = \frac{K_p E'}{(1 + \theta)c} - \frac{Ur_0^2}{12\bar{D}} \varphi(F, \eta, \theta), \quad (4.5)$$

где θ – критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы сорбции; K_p – коэффициент равновесия сорбции вещества; $F = c_L/c_0$ – концентрационное отношение ионов в фильтрате на выходе из слоя; η – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса; \bar{D} – эффективный коэффициент диффузии сорбтива в сорбенте, см²/с.

$$U = \varepsilon S u, \quad (4.6)$$

где ε – коэффициент порозности зерен в колонке; u – линейная скорость пропускания раствора, см/с, S – площадь поперечного сечения, см².

При протекании сорбционно-хроматографического процесса необходим учет соотношения роли внешней и внутренней диффузии. Параметром, позволяющим определить соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику процесса, является критерий Био. Параметр Био определяется с использованием уравнения (4.7) [135].

$$Bi = \frac{D \cdot C \cdot r_0}{\delta \cdot a \cdot \bar{D}}, \quad (4.7)$$

где D – коэффициент диффузии сорбтива в растворе, см²/с, δ , r_0 – толщина диффузионного слоя и радиус зерен сорбента, см; C , a – концентрации сорбата в растворе и сорбенте, моль/дм³.

Для определения критерия Био выходные кривые сорбции флавоноидов представляли в координатах W - φ (рис. 4.4), где φ – функция степени отработки поверхности зерна ионита, критерия Био и формы изотермы. Значение функции φ рассчитаны и табулированы В. А. Кузьминых [193]. Искомая величина критерия Био та, при которой зависимость W - φ линейна.

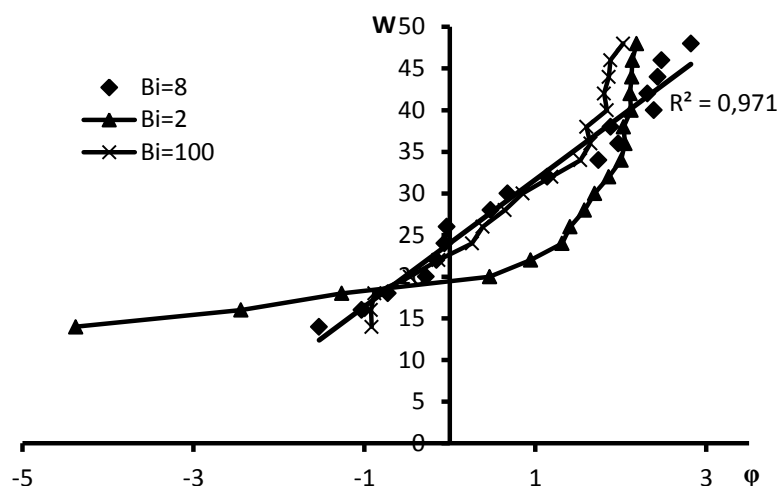


Рис. 4.4 Схема графического определения критерия Био на примере сорбции кверцетина из ацетонитрильного раствора упорядоченным материалом МСМ-41

Эффективные коэффициенты диффузии органических молекул в сорбционной системе были рассчитаны при представлении выходных кривых сорбции веществ в функциональных координатах X - Y (рис. 4.5), представленные уравнениями (4.9)-(4.12).

$$Y_i = Y_i^0 + (-1)^i K_i X, \quad (4.8)$$

где K_i – графический коэффициент, характеризующий угол наклона линейной зависимости, $1/\text{см}^3$ (4.8) в функциональных координатах X (см^3) - Y ; i – индекс, принимающий значение 1, если $Bi > 4$ и $i = 2$ при $Bi < 4$.

$$X = W - E/c_0, \quad (4.9)$$

$$Y = -\ln c_L/c_0, \quad (4.10)$$

$$Y = -\ln (1 - c_L/c_0). \quad (4.11)$$

X – имеет смысл исправленного объема, который мог быть очищен в случае отсутствия кинетических затруднений (т.е. при полной отработке слоя в идеальном случае фронта с прямым обрывом концентрации удаляемого компонента в фильтрате) [194].

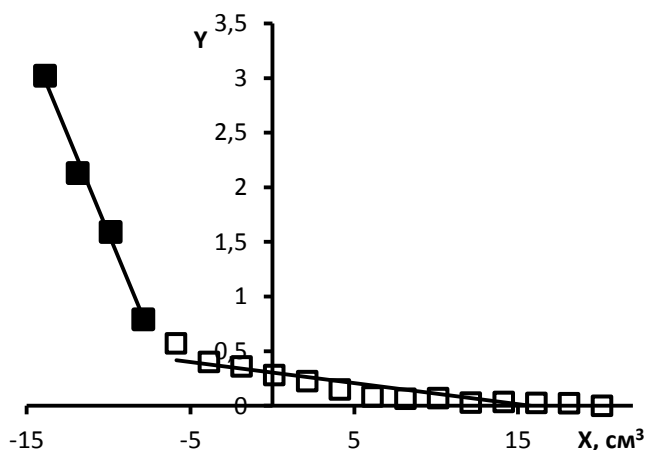


Рис. 4.5. Графическая интерпретация выходной кривой кверцетина на МСМ-41 из ацетонитрильного раствора в виде функциональных координат при

$$c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta} (\blacksquare), c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta} (\square)$$

Искомый графический коэффициент K_i позволяет оценить величину эффективных коэффициентов диффузии аналита:

$$K_1 = K_2\eta = 12\bar{D}/Ur_0^2. \quad (4.12)$$

Наряду со смешеннодиффузионной кинетикой сорбции флавоноидов кремнийсодержащими и полимерными материалами необходимо учитывать избирательную сорбцию органических веществ [92]. В реальных системах сорбционный процесс в значительной мере зависит от равновесных и кинетических параметров, коэффициент диффузии будет иметь эффективный характер, а, следовательно, величины, представленные в уравнениях (4.4)-(4.12), имеют физический смысл выражений, рассмотренных ниже (4.13)-(4.20). При расчете по уравнению (4.4) следует учитывать эффективный коэффициент диффузии (\bar{D}^*) и модифицированный критерий Био (Bi') (4.13).

$$Bi' = \frac{D^* \cdot c \cdot r_0}{\delta \cdot a \cdot \bar{D}^*}, \quad (4.13)$$

где D^* и \bar{D}^* – эффективные коэффициенты внешней и внутренней диффузии сорбтива, $\text{см}^2/\text{с}$.

С учетом уравнения (4.4) графически определяемый коэффициент K_i (4.14) в функциональной зависимости $X-Y$ позволяет учитывать модифицированный критерии Био (4.13), (4.15).

$$K_i = \frac{4\beta}{Bi' \cdot U}. \quad (4.14)$$

где β – коэффициент массопередачи, с^{-1} ;

$$Bi' = \frac{D^* \cdot r_0}{\delta \cdot K_d \cdot \bar{D}^*}. \quad (4.15)$$

где K_d – отношение равновесных концентраций сорбируемого вещества в фазе сорбента и в растворе (равновесный коэффициент объемного распределения).

При смешаннодиффузионном лимитировании со значительным вкладом внутридиффузионной составляющей коэффициент массопередачи β записывается как:

$$\beta = \frac{3 \cdot \bar{D}^* \cdot Bi}{r_0^2}, \quad (4.16)$$

Как видно из уравнения (4.16), при смешаннодиффузионном лимитировании коэффициент массопередачи β зависит от коэффициента внутренней диффузии, критерия Био и r_0^2 . В работе [92] отмечено, что при большом различии между константами скоростей прямой и обратной реакции образования комплекса сорбата с сорбентом коэффициент внутренней диффузии уменьшается приблизительно во столько же раз, во сколько различаются упомянутые константы. С учетом этого эффективный коэффициент внутренней диффузии \bar{D}^* определяется использованием:

$$\bar{D}^* = \frac{\bar{D}}{(1 + K_p)}, \quad (4.17)$$

где K_p – константа равновесия обратимой реакции образования комплекса сорбтива с сорбентом. Тогда коэффициент массопередачи с учетом скорости химической стадии:

$$\beta = \frac{3 \cdot \bar{D} \cdot Bi}{(1 + K_p) \cdot r_0^2}, \quad (4.18)$$

или, в соответствии с уравнением (4.2), коэффициент β приобретает смысл кинетического параметра, входящего в обобщенное время (число Фурье)

$$F_0 = \beta t \quad (4.19)$$

$$F_0 = \frac{3 \cdot \bar{D} \cdot Bi}{(1 + K_p) \cdot r_0^2} \cdot t \quad (4.20)$$

В зависимости от степени завершенности процесса сорбции, степени заполнения пор сорбента можно ожидать изменение кинетического коэффициента и соответствующего коэффициента K_i (4.14) в функциональной зависимости X - Y . Таким образом, графически определяемый коэффициент K_i позволяет учитывать смешаннодиффузионное лимитирование сорбции со значительным вкладом химической кинетики [192].

В данной работе проведен расчет теоретических выходных кривых сорбции флавоноидов по уравнениям (4.4) с учетом изменения коэффициентов массопередачи. Особенности массопереноса больших органических молекул предполагают возможность взаимного перехода от внешне- к внутридиффузионному лимитированию в зависимости от условий сорбции веществ. Оценка величин коэффициентов диффузии, определенных из динамических выходных кривых (табл. 4.2), позволила рассчитывать теоретические кривые при условии предварительной оценки величин критерия Био.

Для рассматриваемых систем при сорбции кверцетина, (+)-катехина и нарингина из этанольных и ацетонитрильных растворов кремнийсодержащими материалами величина Bi' составляет 4-20 (табл. 4.2), что свидетельствует о смешаннодиффузионном режиме сорбции с преобладанием внутренней диффузии. Подстановка коэффициентов K_i , определенных графо-аналитически по уравнению (4.12), последующий расчет коэффициентов диффузии позволяет

получить качественное и количественное соответствие экспериментальных и расчетных выходных кривых (рис. 4.1-4.3).

Таблица 4.2.

Равновесные и кинетические параметры сорбции флавоноидов кремнийсодержащими материалами

Сорбент	Вещество	Растворитель	W^l , см ³	\bar{D}^* , см ² /с		Bi'
				$c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$	
силикагель	кверцетин	этанол	0.2	- ²	$7.1 \cdot 10^{-8}$	7
		ацетонитрил	0.4	- ²	$1.5 \cdot 10^{-7}$	5
	(+) - катехин	этанол	- ²	- ²	$6.3 \cdot 10^{-8}$	8
		ацетонитрил	4	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	6
	нарингин	этанол	- ²	- ²	$5.5 \cdot 10^{-9}$	8
		ацетонитрил	0.1	- ²	$5.6 \cdot 10^{-8}$	7
МСМ-41	кверцетин	этанол	6	$4.9 \cdot 10^{-8}$	$5.9 \cdot 10^{-9}$	6
		ацетонитрил	24	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$4.8 \cdot 10^{-9}$	8
	(+) - катехин	этанол	2	- ²	$1.6 \cdot 10^{-8}$	8
		ацетонитрил	4	$6.9 \cdot 10^{-8}$	$3.4 \cdot 10^{-8}$	4
	нарингин	этанол	3	$4.5 \cdot 10^{-8}$		4
		ацетонитрил	11	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	8
ММет	кверцетин	этанол	11	$2.3 \cdot 10^{-8}$		4
		ацетонитрил	61	$6.7 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$	6
	(+) - катехин	этанол	2	- ²	$2.3 \cdot 10^{-8}$	5
		ацетонитрил	20	$8.1 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$	20
	нарингин	этанол	3	- ²	$1.9 \cdot 10^{-8}$	5
		ацетонитрил	18	$8.4 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	4

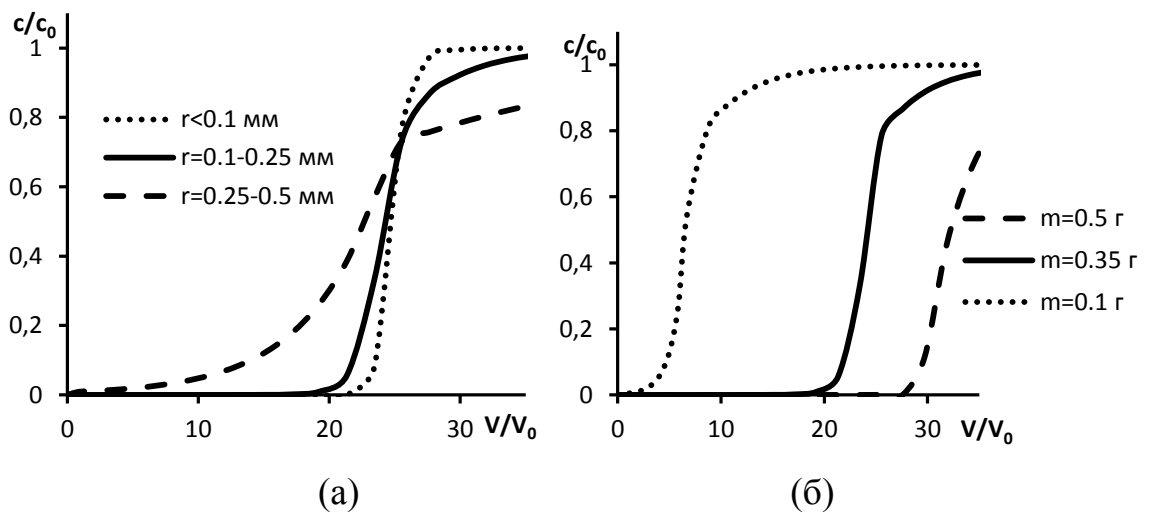
1 - исправленный объем, который мог быть очищен в случае отсутствия кинетических затруднений, определяемый, как участок отсекаемый прямой по оси ординат из зависимости W - φ ;

2 - невозможно определить ввиду малой сорбции вещества.

Графическое представление выходных кривых сорбции флавоноидов в виде функциональных координат (рис. 4.5) демонстрирует наличие перегиба на кривых, указывающего на возможность смены кинетического режима транспорта флавоноида. Можно полагать, что в условиях массопереноса в порах при низких степенях заполнения ($c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$) преобладает внутридиффузионное лимитирование. «Проскок» вещества на выходной кривой наблюдается по мере использования сорбционной емкости материала. При росте степени заполнения

сорбента веществом ($c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$) массоперенос объемных молекул в порах замедляется вследствие пространственных затруднений, обусловленных необходимостью диффундировать молекулам к сорбционным центрам. С другой стороны, объемные молекулы флавоноидов при $c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$ переносятся в сорбционной системе без удерживания, что объясняет быстрый «проскок» вещества с малым размыванием.

Использование подхода, описанного выше, позволяет спрогнозировать вид выходных кривых сорбции и подобрать оптимальные параметры проведения процесса. Выбор условий сорбционно-хроматографического выделения и разделения целевых компонентов зависит как от задаваемых параметров (высота слоя и размер гранул сорбента, скорость протекания подвижной фазы), так и физико-химических характеристик рассматриваемой системы (коэффициенты диффузии, критерий Био), непосредственно зависящих от первой группы параметров. На рис. 4.6 представлены расчетные динамические кривые сорбции при варьировании условий (на примере выходной кривой кверцетина при его сорбции на ММет из ацетонитрильного раствора).



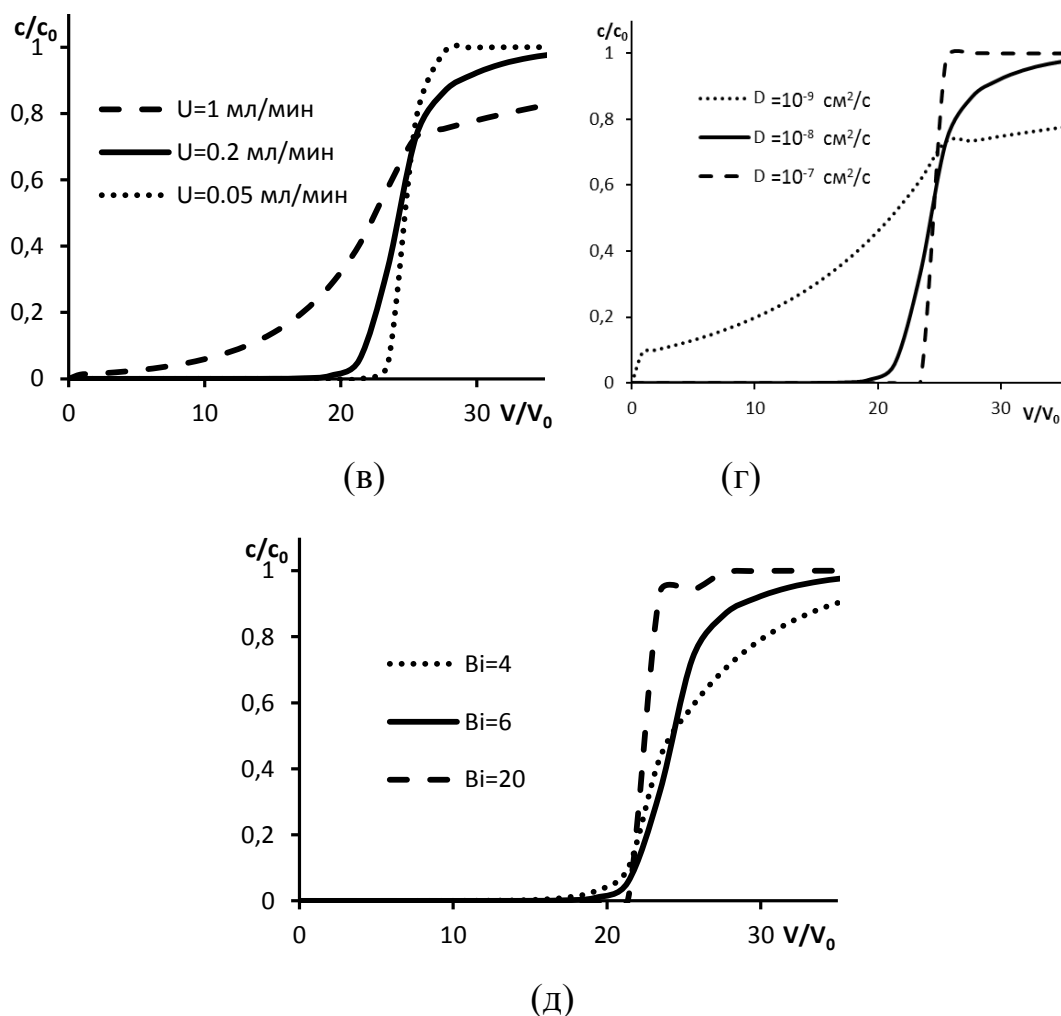


Рис. 4.6. Расчетные выходные кривые сорбции кверцетина на ММет из ацетонитрильного раствора с учетом влияния размера гранул (а) и массы сорбента (б), скорости протекания раствора (в), величины коэффициента диффузии (г) и параметра Био (д)

Уменьшение диаметра зерна сорбента приводит к обострению сорбционного фронта (рис. 4.6 а), однако при выборе оптимального размера сорбционного материала следует учитывать наличие сопротивления массопереносу и увеличения давления в системе при использовании частиц наименьшей фракции. Увеличение скорости пропускания раствора приводит к количественным изменениям – уменьшению времени выхода анализа и ожидаемому росту степени размывания фронта сорбции вещества (рис. 4.6 в). Соотношение вклада внешнедиффузионного и внутридиффузионного лимитирования (значение параметра Био) оказывает значимое влияние на степень размывания фронта сорбции органических соединений. Главным неравновесным

фактором при сорбции органических соединений является их медленная диффузия в фазе сорбента, приводящая к большим временам проведения процессов [92]. Фронт сорбции флавоноидов обостряется при доминирующем влиянии внутренней диффузии, в то время как с уменьшением параметра Био наблюдается размытие на выходной кривой сорбции (рис.4.6 д). Увеличение значения коэффициента диффузии способствует снижению диффузионных затруднений при переносе веществ, а значит, обострению сорбционного фронта (рис.4.6 г).

Десорбция флавоноидов на кремнеземах

Немаловажную роль при сорбционном выделении, разделении и концентрировании флавоноидов имеет стадия десорбции, позволяющая оценить степень регенерации сорбента, возможность его дальнейшего использования. Ввиду того, что максимальная сорбционная способность как неупорядоченного силикагеля, так и упорядоченных мезопористых материалов по отношению к исследуемым флавоноидам достигается при их выделении из ацетонитрильных растворов, изучение десорбции осуществлялось для данных систем. Десорбцию осуществляли 96% этанолом, так как флавоноиды имеют большее сродство к данному растворителю в сравнении с менее полярным ацетонитрилом.

Десорбционные кривые флавоноидов (рис. 4.7) с кремнийсодержащих сорбентов носят экстремальный характер. Максимум кривой десорбции по сравнению с исходной концентрацией флавоноидов в несколько раз увеличивается, что свидетельствует о возможности концентрирования полифенолов с использованием кремнийсодержащих сорбентов. Коэффициент концентрирования $K_{конц}$ определяется как отношение концентрации компонента в концентрате ($c_{конц}$, моль/дм³) к его концентрации в исходном образце (c_0 , моль/дм³) [195]:

$$K_{конц} = \frac{c_{конц}}{c_0} \quad (4.21)$$

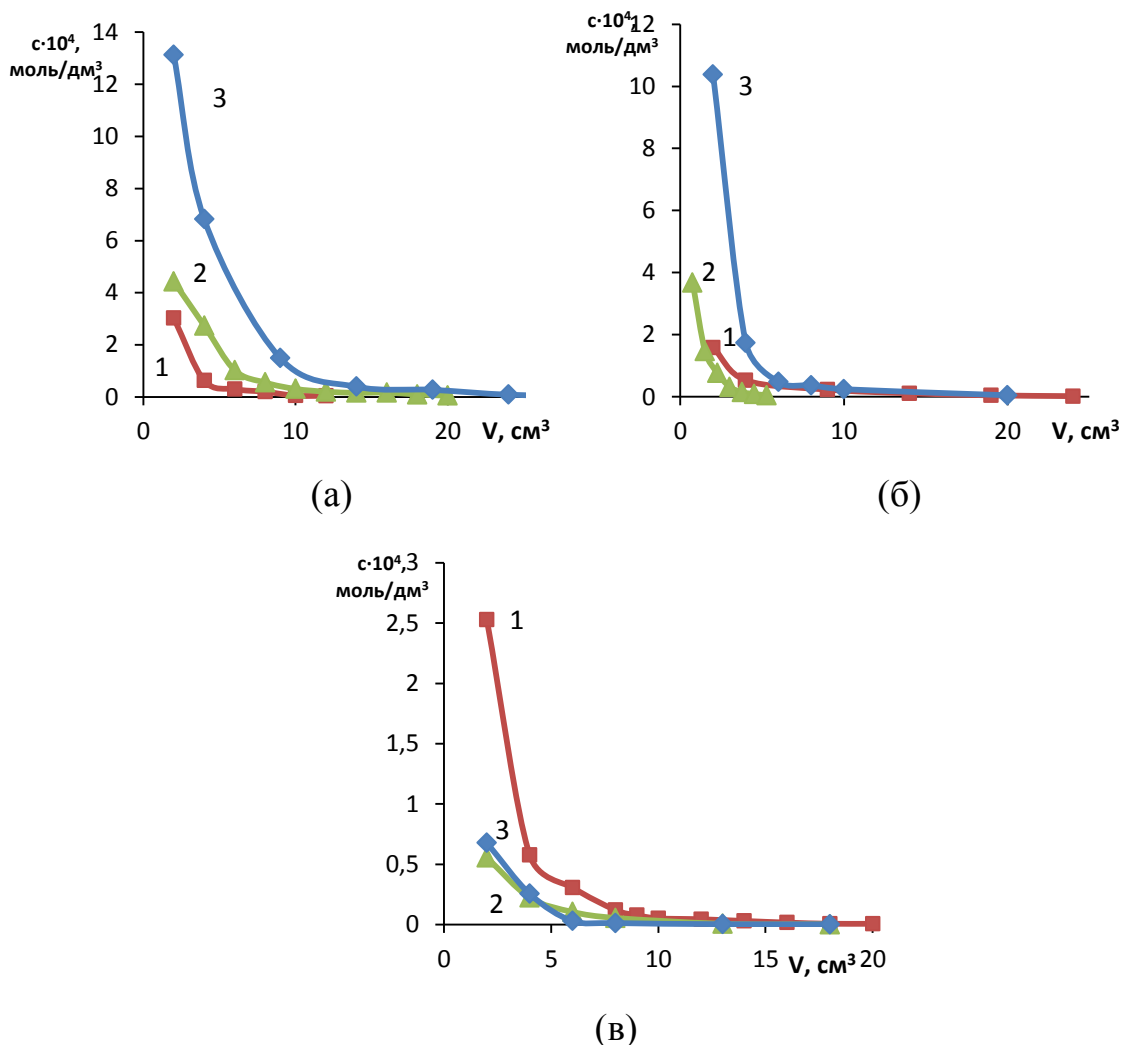


Рис. 4.7. Кривые десорбции кверцетина (а), (+)-катехина (б) и нарингина (в) с силикагеля (1), МСМ-41 (2), ММет (3) ($U=0.2 \text{ см}^3/\text{мин}$, $m=0.35 \text{ г}$)

Максимум кривой десорбции полифенолов наблюдается при пропускании первых 2 см^3 растворителя. Коэффициент концентрирования агликонов (кверцетин, (+)-катехин) возрастает в ряду силикагель < МСМ-41 < ММет (табл. 4.3), что позволяет применять модифицированный упорядоченный материал на стадиях пробоподготовки как аналог концентрирующих патронов. Однако концентрирования гликозида – нарингина не происходит, что возможно связано со стерическими затруднениями при десорбции с мезопористых материалов (МСМ-41, ММет).

Важной является возможность повторного использования сорбентов. В табл. 4.3. представлены значения объемов этанола, необходимого для достижения 80% и 95% десорбции ($V_{80\%}$ и $V_{95\%}$, соответственно). Видно, что десорбция

достигает 80% в пределах пропускания 2-12 см³, при пропускании до 20 см³ этанола извлечение доходит до 95%, что показывает экономичность использования растворителей при извлечении и концентрировании полифенолов на кремнийсодержащих сорбентах.

Таблица 4.3.

Параметры десорбции флавоноидов с кремнийсодержащих материалов

Флавоноид	Сорбент	$K_{конц}$	$V_{80\%}$, см ³	$V_{95\%}$, см ³
кверцетин	силикагель	3.0	6	10
	МСМ-41	5.0	4	8
	ММет	14.5	12	19
(+) - катехин	силикагель	2.0	9	19
	МСМ-41	4.0	8	10
	ММет	10.5	4	6
нарингин	силикагель	2.5	10	18
	МСМ-41	1.5	2	6
	ММет	1.0	2	4

4.2 Сорбция флавоноидов сверхсшитыми полимерными материалами в динамических условиях

Одними из часто используемых сорбентов в колоночной хроматографии флавоноидов являются полимерные ионообменные смолы [10-12]. Традиционные полимерные сорбенты на основе полистиролдивинилбензольной матрицы имеют гидрофобную структуру, их взаимодействия с аналитами описываются π - π взаимодействиями, Ван-дер-Ваальсовыми силами, возникающими с ароматическими кольцами полимера [40]. Один из способов улучшения удерживания аналитов на полимерных сорбентах состоит в увеличении площади поверхности материала посредством преумножения количества центров, доступных для π - π взаимодействий с аналитом. Данная цель может быть достигнута посредством использования сверхсшитых полимеров.

Несмотря на высокие значения сорбционной емкости полимерных ионообменников, таких как АВ-17-8, по отношению к полифенолам (п. 3.1) при сорбции флавоноидов в динамических условиях наблюдается значимое влияние кинетического фактора (п. 3.2). Известно, что степень размывания фронта

сорбции в значительной степени может определяться быстротой доставки сорбата к сорбционным центрам и от них (кинетикой сорбции-десорбции). Особенности структуры гелевых полимерных материалов (АВ-17-8), как указано в литературе [182, 196], обуславливают медленную диффузию органических веществ и, как результат, значительное размывание фронта сорбции, что не позволяет применять данный материал для эффективного выделения и разделения флавоноидов.

Как было показано в п. 3.2, использование сверхсшитых полистирольных материалов (MN-202, MN-102) в качестве сорбентов для извлечения кверцетина демонстрирует высокую скорость массопереноса вещества. На рис. 4.8 представлены выходные кривые сорбции индивидуальных растворов кверцетина, (+)-катехина, нарингина на неионогенном MN-202 из ацетонитрильных растворов. Несмотря на быстрый массоперенос флавоноида при его сорбции на данном материале (п. 3.2), роль сродства материала к аналиту имеет определяющее значение. На выходных кривых сорбции наблюдается быстрый проскок флавоноидов, следовательно, кверцетин, (+)-катехин, нарингин практически не удерживаются в фазе сорбента (табл. 4.4). Также не удастся разделить полифенолы с близкими физико-химическими свойствами (рис. 4.8).

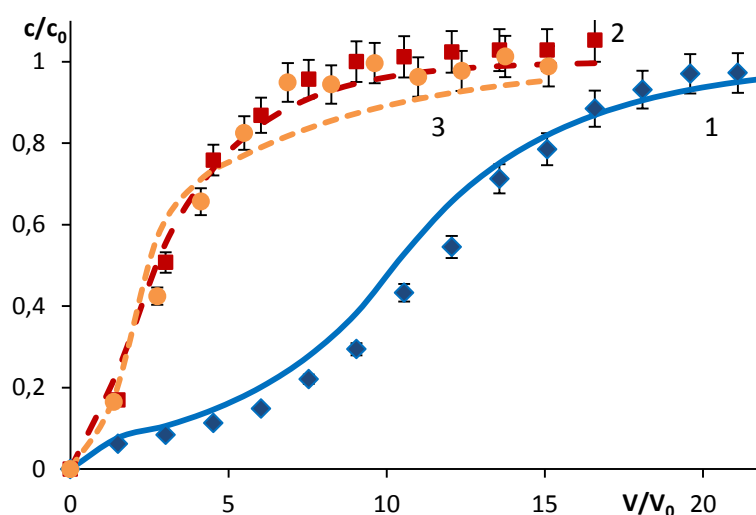


Рис. 4.8. Выходные кривые сорбции кверцетина (1), (+)-катехина (2), нарингина (3) на MN-202 из ацетонитрильных растворов (точки — экспериментальные данные, линия — теоретический расчет)
 $(c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $U=0.2$ см³/мин, $m=0.35$ г)

Количество сорбированного флавоноида (E' , мкмоль/г) сверхсшитыми полистиролами из ацетонитрильных растворов

Сорбент	Флавоноид		
	кверцетин	(+)-катехин	Нарингин
MN-202	3.8±0.2	0.90±0.05	1.2±0.1
MN-102	25.3±0.9	8.4±0.1	22.1±0.6

Наличие функциональных групп сорбента *MN-102* (табл. 2.1) позволяет значительно увеличить удерживание полифенолов за счет образования дополнительных связей между молекулами флавоноидов и ионогенными группами материала (табл.4.4, рис. 4.9). При использовании MN-102 в качестве сорбента представляется возможным разделять смеси флавоноидов кверцетин – нарингин, (+)-катехин – кверцетин.

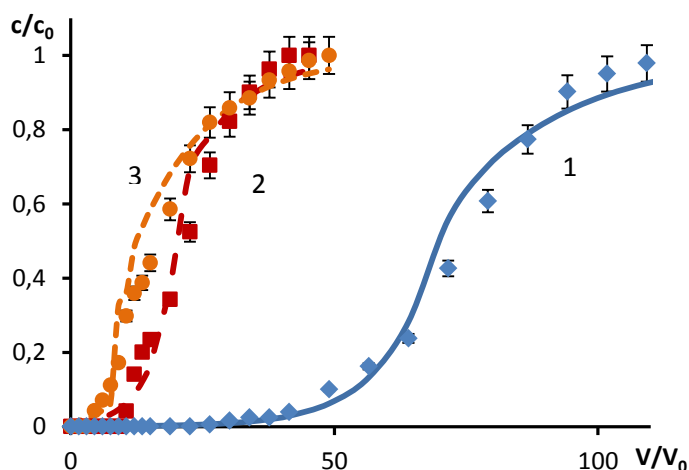


Рис. 4.9. Выходные кривые сорбции кверцетина (1), (+)-катехина (2), нарингина (3) на MN-102 из ацетонитрильных растворов (точки – экспериментальные данные, линия – теоретический расчет) ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $U=0.2$ см³/мин, $m=0.35$ г)

Структура сверхсшитого полимера (жесткая ажурная сетка) обеспечивает отсутствие кинетических затруднений при массопереносе вещества (табл. 4.5). Значения коэффициентов внутренней диффузии, рассчитанные при помощи алгоритма, описанного в п. 4.1, имеют порядок 10^{-9} - 10^{-8} . Величины коэффициентов Био принимают значения 4-5, что свидетельствует о смешаннодиффузионном лимитировании процесса сорбции флавоноидов на

сверхсшитых полистиролах с преобладающим влиянием внутренней диффузии. Сопоставление экспериментальных данных и теоретических кривых (рис. 4.8 - 4.9) дает возможность использования подхода, представленного в п. 4.1, к описанию динамики сорбции флавоноидов сверхсшитыми полимерными материалами.

Таблица 4.5.

Равновесные и кинетические параметры сорбции флавоноидов сверхсшитыми полистиролами из ацетонитрильных растворов

Сорбент	Вещество	W^l , см ³	\bar{D}^* , см ² /с		Bi'
			$c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$	
MN-202	кверцетин	14	$1.2 \cdot 10^{-8}$		4
	(+)-катехин	4	- ²	$1.2 \cdot 10^{-7}$	4
	нарингин	3	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	5
MN-102	кверцетин	102	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$8.2 \cdot 10^{-9}$	5
	(+)-катехин	30	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	5
	нарингин	25	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$5.2 \cdot 10^{-9}$	5

1 - исправленный объем, который мог быть очищен в случае отсутствия кинетических затруднений, определяемый как участок, отсекаемый прямой по оси ординат из зависимости W-φ;

2- невозможно определить ввиду малой сорбции вещества.

Десорбция флавоноидов на сверхсшитых полистиролах

Кривые десорбции полифенолов со сверхсшитых полистиролов (рис. 4.10) имеют более размытый тыл в сравнении с кремнийсодержащими материалами. Для достижения 95%-й десорбции необходимо затратить до 65 см³ этанола (табл. 4.6), что в несколько раз превосходит тот же параметр применительно к МСМ-41, ММет. С данной точки зрения наиболее рационально использование силикатных материалов в качестве сорбентов для выделения и концентрирования флавоноидов. Коэффициент концентрирования десорбированного анализа возрастает при использовании ионогенного MN-102 в сравнении с нейтральным MN-202, что в очередной раз подтверждает значимость наличия функциональных групп в структуре сверхсшитого полистирола.

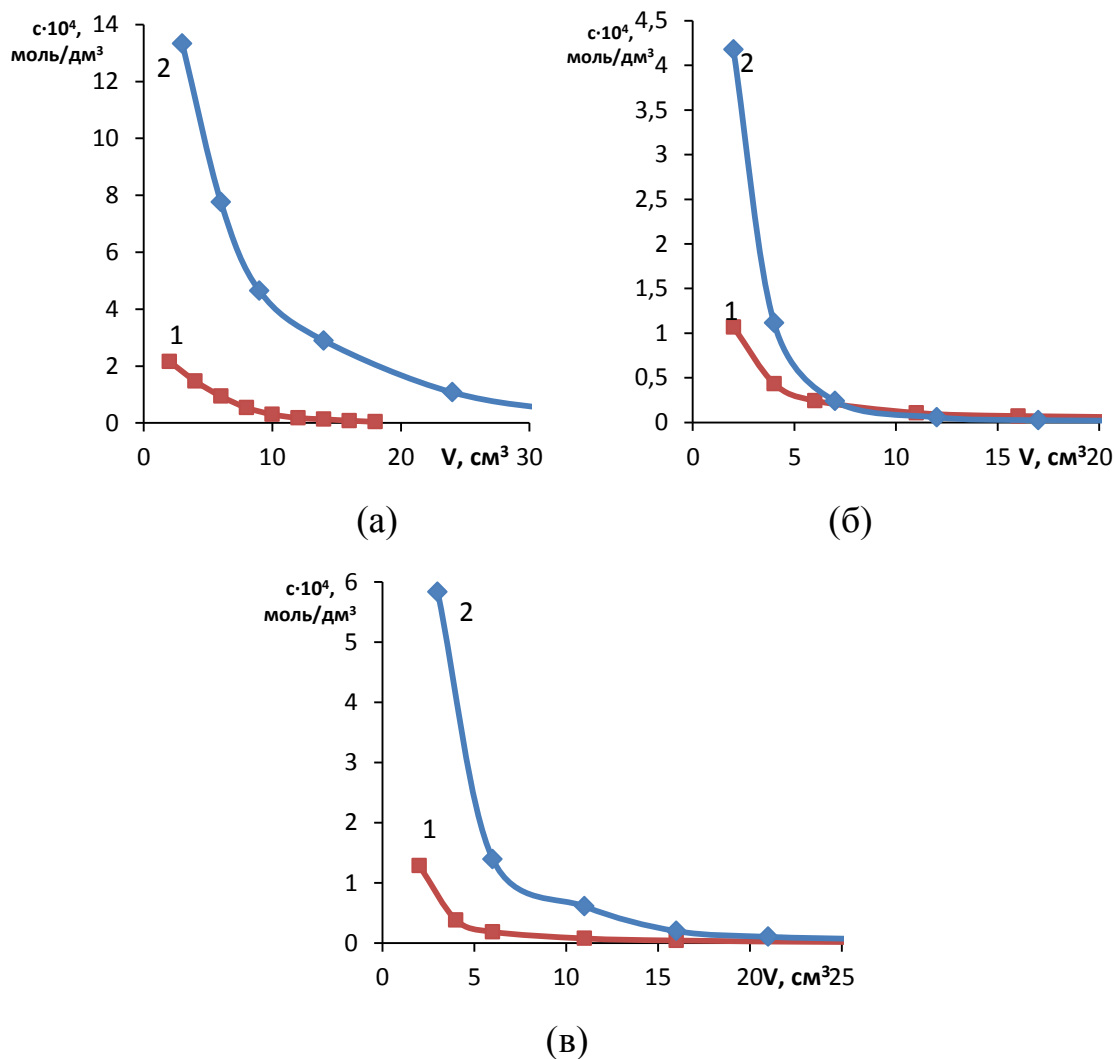


Рис. 4.10. Кривые десорбции кверцетина (а), (+)-катехина (б) и нарингина (в) с MN-202 (1), MN-102 (2) ($U=0.2$ см³/мин, $m=0.35$ г)

Таблица 4.6.

Параметры десорбции флавоноидов со сверхсшитых полистирольных материалов

Флавоноид	Сорбент	$K_{\text{конц}}$	$V_{80\%}$, см ³	$V_{95\%}$, см ³
кверцетин	MN-202	2.0	10	20
	MN-102	14.0	34	65
(+) - катехин	MN-202	1.0	15	25
	MN-102	4.0	7	20
нарингин	MN-202	1.5	11	30
	MN-102	6.0	15	40

4.3 Выбор рациональных условий сорбции флавоноидов в динамическом режиме

Результаты исследования динамики сорбции представляют возможным оптимизировать процесс выделения и очистки целевых компонентов. Динамический процесс находится под влиянием двух факторов – кинетического, способствующего размыванию хроматографического фронта, и равновесного, часто способствующего его обострению. Соотношение вкладов кинетического и равновесного факторов определяет рациональные условия проведения динамического процесса сорбции. Режим осуществления сорбции простирается от *нерегулярного*, в котором доминирующую роль несут кинетические факторы (выходные кривые резко ассиметричны, резко поднимаются и очень медленно приближаются к состоянию равновесия, точка перегиба смещена в область малых времен, насыщение сорбента сорбтивом неполное), к *регулярному*, где влияние данных факторов минимально. Предельным случаем является *квазиравновесный* режим (параллельный перенос сорбционного фронта), при котором положение сорбционных границ полностью определяется равновесными факторами [92]. В большинстве случаев неблагоприятные для практики особенности динамических процессов сорбции больших органических ионов обусловлены проведением последних в нерегулярном режиме.

Одно из важнейших достижений теории неравновесной динамики сорбции – введение критериального параметра регулярности процесса λ (обобщенная длина колонны) [197]. Значение λ вычисляется с использованием выражения [92, 198, 199]:

$$\lambda = 3(1 - \alpha)DK_d h / (vR^2), \quad (4.22)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) (в нашем случае обозначен \bar{D}^*); h – высота слоя сорбента (см); v – линейная скорость потока раствора ($\text{см}/\text{с}$), $v = \frac{U \cdot h}{V}$ (U – объемная скорость потока раствора $\text{см}^3/\text{с}$; K_d – коэффициент объемного распределения вещества; V – объем, соответствующий высоте

сорбента h , см³); α – часть свободного объема в колонке; R – радиус зерна сорбента (см).

Обобщенная длина колонки может служить критерием регулярности режима динамического процесса при внутридиффузионной сорбции. В этом случае при $\lambda \leq 1$ осуществляется нерегулярный режим, при $\lambda > 1$ – регулярный, переходящий при $\lambda \geq 4.5$ в предельный квазиравновесный. Однако условием регулярности динамического режима сорбции при смешаннодиффузионной кинетике и выпуклой или линейной изотерме сорбции компонента является Λ :

$$\Lambda = \frac{Bi \cdot \lambda}{5 + Bi} \geq 0.35, \quad (4.23)$$

Условие перехода к квазиравновесному режиму $\Lambda \geq 1$ [92]. Факторами, влияющими на реализацию указанного режима, являются природа растворителя и сорбента. Адсорбция растворителя приводит к конкуренции с молекулами analyта за сорбционные центры, что может способствовать нерегулярному режиму. Модификация поверхности сорбента снижает удерживание растворителя, способствует увеличению роли равновесного фактора. Упорядоченная структура материала благоприятствует осуществлению сорбции в регулярном и квазиравновесном режимах при снижении кинетических ограничений массопереноса вещества.

Оценка параметра регулярности процесса осуществлялась на начальных ($c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$) и конечных ($c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$) этапах сорбции (табл. 4.7, 4.8), в связи с изменяющейся величиной коэффициентов диффузии (табл. 4.2, 4.5) полифенолов в ходе процесса. Как видно из табл. 4.7, при сорбции (+)-катехина и нарингина на кремнийсодержащих материалах, а также кверцетина на силикегеле из *этанольных* растворов режим процесса нерегулярный ($\Lambda < 0.35$), что приводит к неполному использованию емкости сорбента, низким выходам при десорбции и другим явлениям, снижающим эффективность процесса. Однако при использовании в качестве сорбента для извлечения кверцетина высокоупорядоченных материалов (МСМ-41, ММет) удается достичь квазиравновесного режима сорбции, несмотря на высокую полярность

растворителя и его сродство к поверхностным силанольным группам сорбента. При сорбции кверцетина на МСМ-41 квазиравновесный режим соблюдается на начальных этапах, а при использовании модифицированного ММет – в ходе всего сорбционно-хроматографического процесса.

Таблица 4.7.

Параметры регулярности процесса сорбции флавоноидов на кремнийсодержащих материалах из этанольных растворов

Вещество	Сорбент	Λ	
		$c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$
нарингин	силикагель	- ¹	0.01
	МСМ-41	0.53	
	ММет	- ¹	0.21
(+)–катехин	силикагель	- ¹	0.01
	МСМ-41	- ¹	0.19
	ММет	- ¹	0.32
кверцетин	силикагель	- ¹	0.02
	МСМ-41	1.64	0.20
	ММет	1.11	

1 - невозможно определить ввиду малой сорбции вещества.

При применении *ацетонитрила* в качестве растворителя для выделения и разделения полифенолов наблюдается увеличение селективности материалов в сравнении с использованием этанола. Задача оптимизации процесса состоит в том, чтобы при сохранении больших сорбционных емкостей свести к минимуму диффузионные затруднения [198]. В данном случае, при прочих равных условиях (скоростях протекания раствора, радиусах зерен сорбентов, природе растворителя), это возможно при применении функционализированных упорядоченных материалов (ММет). Согласно расчетным данным (табл. 4.8) именно при сорбции на ММет трех флавоноидов достигается квазиравновесный режим ($\Lambda \gg 1$). При использовании МСМ-41 квазиравновесный режим осуществляется при сорбции кверцетина, имеющего наибольшее сродство среди трех полифенолов по отношению к данному материалу. Выделение нарингина и (+)-катехина на МСМ-41 характеризуется квазиравновесным и регулярным режимами соответственно на начальных этапах процесса. Использование

силикагеля с неупорядоченным строением пор и каналов и неионогенного MN-202 не позволяет добиться регулярного режима при сорбции флавоноидов.

Таблица 4.8.

Параметры регулярности процесса сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов сорбентами различной природы

Вещество	Сорбент	Λ	
		$c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$
нарингин	силикагель	- ¹	0.01
	МСМ-41	0.53	
	ММет	- ¹	0.21
(+) - катехин	силикагель	- ¹	0.01
	МСМ-41	- ¹	0.19
	ММет	- ¹	0.32
кверцетин	силикагель	- ¹	0.02
	МСМ-41	1.64	0.20
	ММет	1.11	

1 - невозможно определить ввиду малой сорбции вещества.

Максимальное значение сорбционной емкости (табл. 4.4) по отношению к полифенолам наблюдается при использовании MN-102. Однако, несмотря на это, данный сверхсшитый полистирол проявляет параметры регулярности в несколько раз уступающие ММет. Квазиравновесного режима удастся достичь при сорбции кверцетина на начальных этапах сорбционно-хроматографического процесса (табл. 4.8). Таким образом, наиболее рациональным для сорбции полифенолов в оптимальных технологических режимах является использование высокоупорядоченных кремнеземов (МСМ-41 и ММет), а также ионогенного сверхсшитого полистирола MN-102 при сорбции из ацетонитрильных растворов.

4.4 Оценка эффективности хроматографических колонок при сорбционном выделении и разделении флавоноидов

Оценка эффективности хроматографических колонок играет важную роль в оптимизации процесса разделения. Расчет данного параметра осуществляется с использованием модели теории эквивалентных теоретических тарелок [200]. Для определения эффективности хроматографических колонок, используемых для

выделения и разделения флавоноидов в динамических условиях, рассчитывали число теоретических тарелок, используя подход, описанный в работе [201], применительно к твердофазной экстракции.

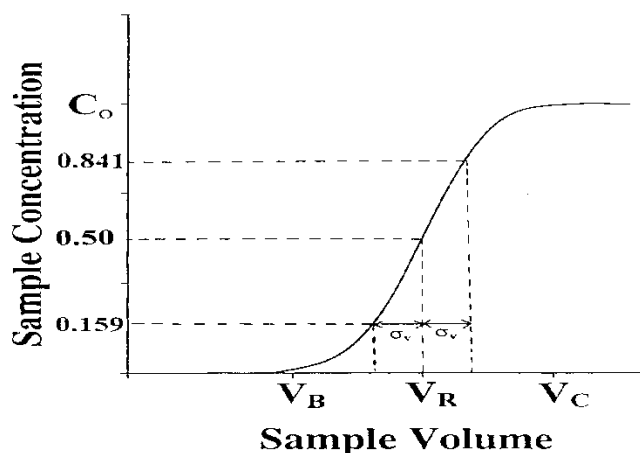


Рис. 4.11. Типичный вид выходной кривой и определяемые параметры (V_B – объем проскока; V_R – объем удерживания; V_C – объем, соответствующий максимальному извлечению аналита; σ_V – стандартное отклонение объема удерживания вещества при его перемещении в сорбенте)

С учетом данного подхода рассчитывались параметры хроматографирования – относительный объем удерживания (V_R), стандартное отклонение относительного объема вещества (σ_{V/V_0}) и число теоретических тарелок (N) для каждой динамической кривой (табл. 4.9, 4.11). Уравнение для расчета числа теоретических тарелок представлено выражением:

$$N = V_R(V_R - \sigma_V) / \sigma_V^2, \quad (4.24)$$

где N – число теоретических тарелок.

Необходимо учитывать не только сродство к неподвижной фазе, но и к подвижной, а их соотношение будет давать мобильность удерживаемых веществ и их способность переноситься в потоке растворителя с большим или меньшим размыванием. Размытие сорбционного фронта, а, следовательно, эффективность процесса выше при использовании ацетонитрила в качестве растворителя в сравнении с этанолом (табл.4.9). Исключение составляет сорбция (+)-катехина и кверцетина на МСМ-41. В данном случае селективность сорбатов к материалу значительно ниже при сорбции из этанольных растворов (V_R из этанола < V_R из

ацетонитрила), значит, молекулы флавоноидов переносятся через слой сорбента с меньшим удерживанием, следовательно, фронт менее размыт.

Таблица 4.9.

Параметры эффективности хроматографических колонок при сорбции флавоноидов кремнийсодержащими сорбентами

Вещество	Сорбент	Растворитель	V_R/V_0	σ_{V/V_0}		N , т.т./м	
				c/c_0 <0.5	c/c_0 >0.5	c/c_0 <0.5	c/c_0 >0.5
нарингин	силикагель	этанол	0.5	0.3	0.7	125	- ¹
		ацетонитрил	2.2	1.5	10.7	125	- ¹
	МСМ-41	этанол	1.3	0.7	0.7	80	90
		ацетонитрил	5.1	0.8	0.9	1800	1300
	ММет	этанол	1.4	0.9	1.0	35	30
		ацетонитрил	7.7	2.1	2.9	620	250
(+)–катехин	силикагель	этанол	1.8	1.2	10.8	125	- ¹
		ацетонитрил	2.8	1.5	1.9	200	85
	МСМ-41	этанол	0.9	0.3	0.6	400	55
		ацетонитрил	1.6	0.8	1.3	100	20
	ММет	этанол	1.6	1.1	1.2	40	20
		ацетонитрил	8.2	1.5	1.2	1300	2000
кверцетин	силикагель	этанол	2.2	1.5	2.8	125	- ¹
		ацетонитрил	1.9	1.3	5.3	80	- ¹
	МСМ-41	этанол	2.7	1.3	1.8	170	50
		ацетонитрил	8.3	6.3	4.2	25	110
	ММет	этанол	5.7	2.1	2.1	330	350
		ацетонитрил	24.8	3.0	4.2	3400	1600

1 – невозможно оценить ввиду сильного размытия фронта ($\sigma_{V/V_0} > V_R/V_0$)

Максимальное значение N достигается при использовании *ММет* в качестве сорбента для извлечения (+)-катехина и кверцетина из ацетонитрильных растворов наряду со значительной сорбционной емкостью материала по отношению к данным агликонам. При выделении гликозида флавоноида – нарингина наибольшая эффективность характерна для колонок с использованием МСМ-41 при сорбции полифенола из ацетонитрильных растворов. Снижение числа теоретических тарелок при использовании ММет может быть связано с наличием стерических затруднений при переносе объемной молекулы нарингина в порах силилированного материала.

При использовании сорбентов для выделения, разделения флавоноидов на основе сверхсшитого полистирола эффективность увеличивается при переходе от MN-202 к MN-102 с функциональными аминогруппами, способствующими увеличению сродства полимерного материала к полифенольным молекулам (табл. 4.10). Максимальное значение N достигается при использовании MN-102 в качестве материала для извлечения кверцетина (при $c/c_0 > 0.5$). На начальном этапе сорбции наблюдается размывание фронта, что не позволяет говорить о высокой эффективности процесса сорбции флавоноида при $c/c_0 < 0.5$.

Таблица 4.10.

Параметры эффективности хроматографических колонок при сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов сверхсшитыми полистиролами

Вещество	Сорбент	V_R/V_0	σ_{V/V_0}		N , т.т./м	
			$c/c_0 < 0.5$	$c/c_0 > 0.5$	$c/c_0 < 0.5$	$c/c_0 > 0.5$
нарингин	MN-202	3.2	1.8	2.5	110	35
	MN-102	16.6	7.8	11.8	210	50
(+) - катехин	MN-202	3.0	1.6	2.7	150	15
	MN-102	22.1	9.6	12.7	280	120
кверцетин	MN-202	11.5	5.2	4.5	240	360
	MN-102	74.5	65.8	16.2	15	1500

Для упорядоченных наноструктурированных материалов величины эффективности хроматографических колонок значительно превышают данные величины для традиционных сорбентов (таких как силикагель и полимерные смолы) при извлечении флавоноидов. Возможность варьирования свойств поверхности упорядоченных кремнеземов позволяет управлять сорбционной способностью по отношению к анализам и эффективностью хроматографических колонок при учете влияния растворителя.

4.5 Динамика сорбции флавоноидов из бинарных растворов их смесей

Как показано в разделе 4.3, использование силикагеля и MN-202 в качестве сорбентов не позволяет разделять близкие по физико-химическим характеристикам флавоноиды, в отличие от высокоупорядоченных кремнеземов и сверхсшитого полистирола MN-102. С целью изучения взаимного влияния компонентов на сорбционно-хроматографический процесс исследовано выделение и разделение полифенолов из бинарных растворов на MCM-41, MMet, MN-102.

В данной работе исследованы бинарные ацетонитрильные растворы в системах: кверцетин – (+)-катехин и нарингин – кверцетин. Диапазон концентраций выбранных соотношений флавоноидов лежал в пределах линейности градуировочного графика и находился в соответствии с величиной молярного коэффициента светопоглощения. Оценка правильности и воспроизводимости результатов проводилась с использованием метода «введено»-«найдено» (табл.4.11, 4.12).

Таблица 4.11.

Характеристики определения кверцетина и нарингина при совместном присутствии

Соотношение	Вещество	$c \cdot 10^5$, моль/дм ³ введено	$c \cdot 10^5$, моль/дм ³ найдено	$(\Delta c/c) \cdot 100$, %
1:1	Нарингин	2.00	1.96±0.02	1.6
	Кверцетин	2.00	2.08±0.03	2.9
2:1	Нарингин	4.00	3.96±0.04	1.0
	Кверцетин	2.00	2.01±0.01	0.5
3:1	Нарингин	3.00	3.03±0.02	0.9
	Кверцетин	1.00	1.05±0.02	5.0
4:1	Нарингин	4.00	3.95±0.06	1.3
	Кверцетин	1.00	1.04±0.03	4.6
5:1	Нарингин	5.00	4.93±0.06	1.4
	Кверцетин	1.00	1.03±0.05	3.3
10:1	Нарингин	5.00	4.98±0.03	0.3
	Кверцетин	0.50	5.25±0.05	5.6
1:2	Нарингин	2.00	2.14±0.03	6.8
	Кверцетин	4.00	3.99±0.03	0.2
1:3	Нарингин	1.00	9.63±0.09	3.6
	Кверцетин	3.00	3.15±0.06	4.8
1:4	Нарингин	1.00	1.06±0.04	6.1
	Кверцетин	4.00	3.99±0.02	0.3

Характеристики определения кверцетина и (+)-катехина при совместном присутствии

Соотношение	Вещество	$c \cdot 10^5$, моль/дм ³ введено	$c \cdot 10^5$, моль/дм ³ найдено	$(\Delta c/c) \cdot 100$, %
1:1	(+)-катехин	5.00	5.17±0.03	3.4
	Кверцетин	5.00	5.05±0.02	0.8
2:1	(+)-катехин	10.00	10.88±0.07	8.8
	Кверцетин	5.00	5.46±0.04	9.3
3:1	(+)-катехин	15.00	15.36±0.12	2.4
	Кверцетин	5.00	5.10±0.03	2.1
4:1	(+)-катехин	20.00	20.12±0.11	0.7
	кверцетин	5.00	5.03±0.02	0.6
5:1	(+)-катехин	10.00	10.15±0.10	1.5
	кверцетин	2.00	2.21±0.02	10.3
7:1	(+)-катехин	14.00	13.76±0.09	1.7
	кверцетин	2.00	2.07±0.04	3.4
10:1	(+)-катехин	10.00	10.22±0.08	2.2
	кверцетин	1.00	9.63±0.02	3.7
15:1	(+)-катехин	15.00	14.64±0.09	2.4
	кверцетин	1.00	1.03±0.02	3.1
50:1	(+)-катехин	25.00	25.62±0.07	2.5
	кверцетин	0.50	0.46±0.01	7.5

Для исследования был выбран достаточно широкий интервал соотношений определяемых смесей полифенолов. Во всем диапазоне концентрационных соотношений анализируемых растворов относительная погрешность определения не превышает 10%. Ввиду полученных результатов метрологической оценки эксперимента представляется возможным спектрофотометрический анализ кверцетина и нарингина, а также (+)-катехина и кверцетина при совместном присутствии в широком интервале мольных соотношений с использованием метода Фирордта (см. п. 2.2.1).

Для изучения возможности разделения агликонов и гликозидов флавоноидов осуществлена сорбция кверцетина ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) и нарингина ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) из бинарных ацетонитрильных растворов на МСМ-4, ММет, MN-102 (рис. 4.12). Для описания разделения агликонов исследована сорбция

кверцетина ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) и (+)-катехина ($c=4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) из ацетонитрильных растворов их смесей на тех же сорбентах (рис. 4.13).

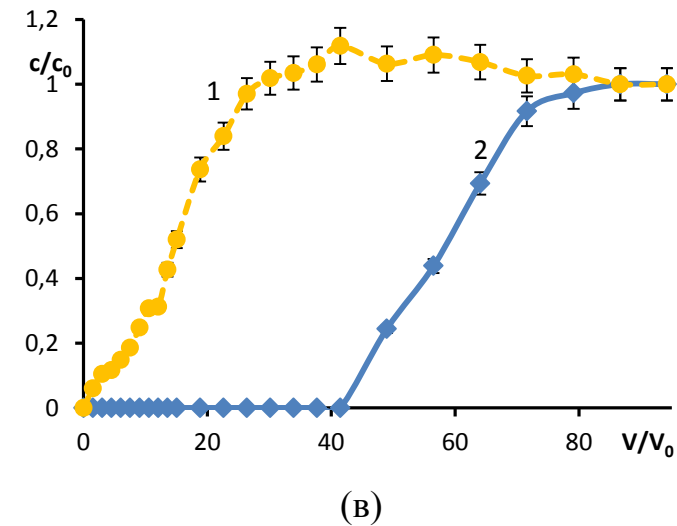
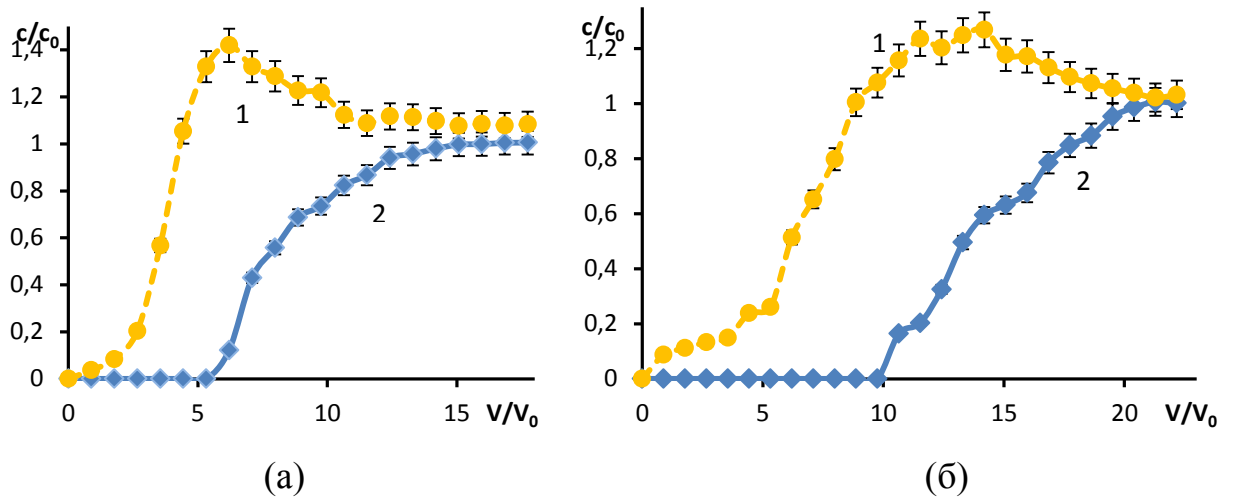
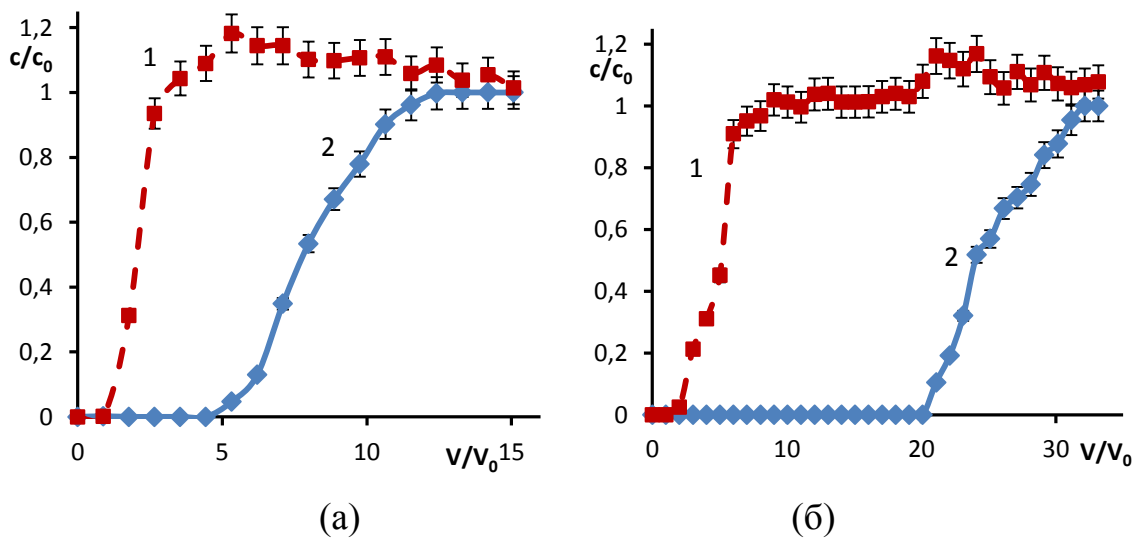
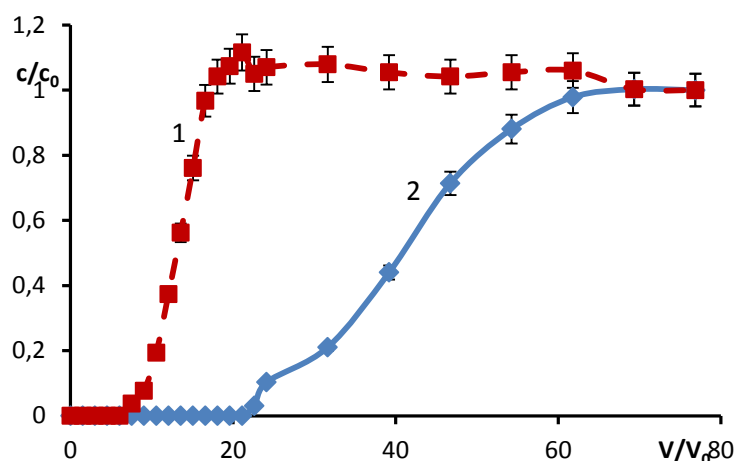


Рис. 4.12. Выходные кривые сорбции нарингина (1) и кверцетина (2) на МСМ-41 (а), ММет (б), MN-102 (в) из ацетонитрильных растворов их смеси ($U=0.2$ см³/мин, $m=0.35$ г)





(в)

Рис. 4.13. Выходные кривые сорбции (+)-катехина (1) и кверцетина (2) на MCM-41 (а), MMet (б), MN-102 (в) из ацетонитрильных растворов их смеси ($U=0.2 \text{ см}^3/\text{мин}$, $m=0.35 \text{ г}$)

Фронт сорбции флавоноидов имеет относительно малое размывание, что обусловлено реализацией сорбции в наиболее рациональных условиях, близких к квазиравновесным, при минимальном вкладе кинетических параметров. Для всех случаев характерна частичная десорбция менее удерживаемого компонента при «проскоке» кверцетина. За счет конкурентной сорбции полифенолов на одних активных сорбционных центрах, наиболее сорбируемый компонент (кверцетин) вытесняет молекулы флавоноидов, удерживаемых в меньшей степени.

Для количественного описания разделения компонентов рассчитано разрешение хроматографических зон (табл. 4.13) с применением выражения, характеризующего разрешение двух хроматографических пиков [202]:

$$R_s = \frac{V_{c/c_0=0.5}^1 - V_{c/c_0=0.5}^2}{(W_1 + W_2)/2}, \quad (4.25)$$

где $V_{c/c_0=0.5}^1$ и $V_{c/c_0=0.5}^2$ – объем раствора, пропущенного до $c/c_0=0.5$ наиболее и наименее сорбируемого компонента, соответственно, дм^3 ; W_1 и W_2 – ширина хроматографической зоны (ширина пика у основания при переходе к дифференциальной зависимости), дм^3 .

Разрешение хроматографических зон (R_s) бинарных смесей флавоноидов при их сорбции различными сорбентами

Смесь	Сорбент		
	MCM-41	MMet	MN-102
нарингин-кверцетин	1.3	1.3	2.3
(+)-катехин-кверцетин	2.3	3.5	1.9

Как известно [202], $R_s=1$ – минимальное требование для надежного анализа на качественном уровне, при $R_s>1.5$ удается достичь полного разделения компонентов. При использовании трех исследуемых сорбентов при разделении агликонов – кверцетина и (+)-катехина наблюдается увеличение разрешения в ряду $MN-102 < MCM-41 < MMet$, что свидетельствует о перспективности применения высокоупорядоченных мезопористых материалов не только для извлечения и концентрирования агликонов флавоноидов (п.4.1), но и их эффективного разделения. Наиболее подходящим из рассматриваемых материалов для разделения смесей, содержащих молекулу гликозида (в смеси нарингин-кверцетин), является макропористый MN-102 ($R_s=2.3$). На мезопористых кремнеземах MCM-41 и MMet значение R_s позволяет разделять указанные компоненты с $R_s=1.3$.

Заключение по главе 4

Применение упорядоченных мезопористых материалов демонстрирует перспективность их использования при сорбционно-хроматографическом выделении, разделении, концентрировании флавоноидов с близкими физико-химическими свойствами, принадлежащих к разным группам. Чего нельзя сказать о силикагеле, характеризующемся неупорядоченной системой пор и каналов, а также значительной гидрофильностью. Неионогенные полимерные материалы (MN-202) не проявляют удовлетворительного сродства к кверцетину, (+)-катехину и нарингину, однако введение в матрицу функциональных групп (использование MN-102) позволяет не только в разы повысить сорбционную емкость материала, но и добиться разделения полифенолов в выгодных технологических режимах.

Смешаннодиффузионная кинетика сорбции с преобладанием внутридиффузионного лимитирования полифенолов из этанольных и

ацетонитрильных растворов характеризуется величинами Био (Bi'), принимающими значения 4-20. Адекватность применения модели динамики сорбции флавоноидов сорбентами различной природы подтверждается соответствием экспериментальных и расчетных выходных кривых. Применение модели динамики сорбции позволяет спрогнозировать вид выходных кривых при варьировании параметров, влияющих на ход сорбционно-хроматографического процесса, а также решить обратную задачу динамики сорбции для определения коэффициентов диффузии флавоноидов при их сорбции полимерными материалами и кремнеземами различной степени упорядоченности.

Протекание сорбционно-хроматографического процесса в наиболее выгодном – квазиравновесном – режиме обеспечивает использование ММет в качестве сорбента при извлечении и разделении кверцетина, (+)-катехина, нарингина из ацетонитрильных растворов. При применении МСМ-41 имеет место равновесный режим сорбции (+)-катехина и нарингина. Квазиравновесный режим на МСМ-41 осуществляется при сорбции кверцетина, имеющего наибольшее сродство по отношению к данному материалу. MN-102 имеет наибольшую селективность по отношению к флавоноидам, однако данный сверхсшитый полистирол проявляет параметр регулярности в несколько раз уступающий ММет – имеет место равновесный режим. Полученные данные позволяют рекомендовать упорядоченные кремнеземы (МСМ-41, ММет) и сверхсшитый ионогенный полистирол MN-102 в качестве сорбентов для выделения и разделения исследуемых флавоноидов из ацетонитрильных растворов в наиболее выгодных технологических режимах.

Установлено, что для упорядоченных наноструктурированных материалов величины эффективности хроматографических колонок значительно превышают данные величины для традиционных сорбентов (таких как силикагель и полимерные смолы) при извлечении флавоноидов. Возможность варьирования свойств поверхности упорядоченных кремнезёмов позволяет управлять сорбционной способностью по отношению к анализам и эффективностью хроматографических колонок при учете влияния растворителя.

Наиболее подходящим для разделения смесей, содержащих молекулу гликозида (в смеси нарингин-кверцетин), является макропористый сорбент MN-102 ($R_s=2.3$). На мезопористых кремнеземах MCM-41 и MMet значение R_s позволяет разделять указанные компоненты с $R_s= 1.3$. При использовании структурированных сорбентов при разделении агликонов – кверцетина и (+)-катехина наблюдается увеличение разрешения в ряду MN-102<MCM-41<MMet, что свидетельствует о перспективности применения высокоупорядоченных мезопористых материалов не только для извлечения и концентрирования агликонов флавоноидов, но и их эффективного разделения.

Таким образом, комплексный подход к изучению вклада кинетических и равновесных параметров в сорбцию веществ, учет взаимовлияния в системе сорбат-растворитель-сорбент позволяют оценить эффективность сорбционно-хроматографического процесса и выбрать рациональные условия выделения и разделения флавоноидов в динамических условиях.

Выводы:

1. Показано, что структурированность кремнийсодержащих и полимерных сорбентов, значение величины площади удельной поверхности материала, наличие ионогенных и неионогенных групп определяют выбор материала при сорбции флавоноидов в равновесных условиях. Изотерма сорбции кверцетина упорядоченными кремнийсодержащими материалами характеризуется образованием монослоя и описывается уравнением Ленгмюра, сопровождается полимолекулярной сорбцией при равновесных концентрациях флавоноида >1.2 ммоль/дм³, описывается в рамках теории БЭТ. Поглощение кверцетина сверхсшитыми полистиролами при равновесных концентрациях <1.5 ммоль/дм³ характеризуется сорбцией на энергетически неоднородных центрах, описывается уравнением Фрейндлиха.

2. Анализ кинетических зависимостей сорбции показал, что процесс поглощения флавоноида упорядоченными кремнийсодержащими и сверхсшитыми полимерными материалами характеризуется смешанной кинетикой – наряду с диффузионной составляющей существенный вклад вносит стадия адсорбции.

3. На основании расчета параметра регулярности Λ показано, что сорбция флавоноидов из ацетонитрильных растворов структурированными кремнийсодержащими материалами (MCM-41, MMet) и сверхсшитым ионогенным полистиролом (MN-102) позволяет реализовать сорбционно-хроматографический процесс в наиболее выгодных – квазиравновесном и регулярном режимах.

4. Показано, что структурированность кремнийсодержащих материалов, высокая скорость доставки и отвода флавоноидов (сорбции-десорбции) при контакте с материалом позволяет увеличить эффективность хроматографических колонок. Наиболее эффективен упорядоченный материал с привитыми группами органосилана (MMet) при сорбции агликонов флавоноидов из ацетонитрильных растворов. Число теоретических тарелок при сорбции гликозида полифенола максимально в случае применения наноструктурированного мезопористого кремнезема (MCM-41).

5. Показано, что структурированность материалов с учетом кинетических и равновесных параметров сорбции, их влияния на процесс в динамических условиях позволяют разделять близкие по физико-химическим свойствам полифенолы. Разрешение хроматографических зон агликонов флавоноидов зависит от природы сорбента и увеличивается в ряду структурированный свершитый полистирол MN-102 < упорядоченный МСМ-41 < функционализированный материал на основе МСМ-41 (ММет).

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Даванкову В. А. и проф. Ф. Ресснеру за предоставление образцов свершитых полистиролов и упорядоченного мезопористого материала МСМ-41.

Список сокращений и условных обозначений

- a_{RP} – эмпирические коэффициенты в уравнении Редлиха-Петерсона;
 a – концентрация сорбата в сорбенте, моль/дм³.
 Bi – критерий Био, учитывающий соотношение вкладов внутридиффузионной и внешнедиффузионной стадий в кинетику сорбции;
 Bi' – модифицированный критерий Био;
 BET – метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Тейлора;
 ВЖ – метод Барретта – Джойнера – Халенда – метод математического описания десорбции, применяемый для расчета распределения пор по размерам;
 Bt – безразмерное время, предложенное Бойдом;
 c – концентрация вещества, моль/дм³, ммоль/г, ммоль/ дм³, мкмоль/дм³;
 c_e – эквивалентная концентрация, соответствующая равновесной концентрации вещества в растворе, ммоль/г;
 c_L – концентрация сорбируемого вещества на выходе из слоя высотой L , моль/дм³;
 c – параметр, равный отношению постоянной равновесия адсорбции в первом слое и константы конденсации (K_L/K_S);
 c – константа модели внутренней диффузии (толщина граничного слоя), ммоль/г;
 $D^*(D)$, $\bar{D}^*(\bar{D})$ – коэффициенты внешней и внутренней диффузии, см²/с.
 \bar{D}_i – индивидуальный коэффициент диффузии иона i , см²/с;
 d_p – диаметр по, Å;
 f – число степеней свободы;
 E – количество сорбированного вещества, ммоль;
 E' – емкость сорбента, мкмоль/г, ммоль/г;
 F – степень завершенности сорбционного процесса;
 F_0 – обобщенное время (число Фурье);
 h – высота слоя сорбента, см;
 \bar{J}_i – поток частиц i -ого сорта в молях в единицу времени через единицу поверхности;
 K – константа скорости адсорбционного процесса, мин⁻¹;
 k_{id} – константа скорости внутренней диффузии, ммоль/г·мин^{-1/2};
 k_{p1} – константа скорости псевдо-первого порядка, мин⁻¹;
 k_{p2} – константа скорости псевдо-второго порядка, г·мин⁻¹·ммоль⁻¹;
 k_{BA} – константа скорости Бохарда-Адамса, дм³·моль⁻¹·мин⁻¹;
 k_{YN} – константа пропорциональности Юна-Нельсона (мин⁻¹);
 K_i – графический коэффициент, характеризующий угол наклона линейной зависимости, 1/см³ i – индекс, принимающий значение 1, если $Bi > 4$ и $i = 2$ при $Bi < 4$;

K_L – константа сорбционного равновесия при полимолекулярной сорбции, $\text{дм}^3/\text{моль}$, $\text{г}/\text{ммоль}$;

K_m , K_s – константа сорбционного равновесия при образовании монослоя, $\text{дм}^3/\text{моль}$, $\text{г}/\text{ммоль}$;

K_p – константа равновесия обратимой реакции образования комплекса сорбтива с сорбентом;

K_{RP} – константа Редлиха-Петерсона, $\text{дм}^3/\text{моль}$;

K_F – эмпирическая константа, относящаяся к сорбционной емкости в уравнении Фрейндлиха;

K_d – коэффициент распределения вещества, $\text{см}^3/\text{г}$; равновесный коэффициент объемного распределения;

$K_{\text{конц}}$ – коэффициент концентрирования;

L – высота слоя сорбента, см ;

m – масса, г ; число образцов сравнения, использованных для построения градуировочного графика;

M – молярная масса флавоноида, $\text{г}/\text{моль}$;

MCM – Mobil Composition of Matter;

MMet – MCM-41 с привитыми группами органосилана;

n – параметр, показывающий интенсивность сорбции в уравнении Фрейндлиха; число параллельных определений;

N – число теоретических тарелок, $\text{т.т.}/\text{м}$;

pK – константа диссоциации;

pH – водородный показатель;

V – объем раствора, дм^3 ; объем, соответствующий высоте сорбента h , см^3 ;

V_0 – начальная скорость адсорбции в уравнении псевдвторого порядка, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{мин})$;

V_B – объем проскока, дм^3 ;

V_p – объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$;

V_R – объем удерживания, дм^3 ;

V_C – объем, соответствующий максимальному извлечению аналита, дм^3 ;

Q , Q_e – количество сорбированного вещества, $\text{ммоль}/\text{г}$;

Q_{max} , Q_0 – максимальная емкость монослоя, $\text{ммоль}/\text{г}$;

q_e и q_b , q – адсорбционные емкости при равновесии и времени t (мин) соответственно, $\text{мг}/\text{г}$, $\text{ммоль}/\text{г}$;

R – степень извлечения, %;

r_0 , R – радиус зерна сорбента, см ;

R_s – разрешение хроматографических зон;

R^2 – коэффициент корреляции;

S – площадь поперечного сечения, см^2 ;

$S_{\text{уд.}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$;

S_r – относительное стандартное отклонение;

SBA-15 – Santa Barbara Amorphous;

T – температура, K ;

t – время, с ;

v, u – линейная скорость потока раствора, см/с;
 U – объемная скорость потока раствора см³/с;
 W – объем пропущенного раствора, см³; исправленный объем, который мог быть очищен в случае отсутствия кинетических затруднений, определяемый, как участок, отсекаемый прямой по оси ординат из зависимости $W-\varphi$, см³.

X – функциональная координата – имеет смысла исправленного объема, который мог быть очищен в случае отсутствия кинетических затруднений, см³;

α – постоянная десорбции в уравнении Еловича, г/ммоль; доля свободного объема в колонке;

β – начальная скорость адсорбции в уравнении Еловича, ммоль/г·мин⁻¹; коэффициент массопередачи, с⁻¹; эмпирический коэффициент в уравнении Редлиха-Петерсона;

ε – коэффициент порозности зерен ионита в слое; молярный коэффициент светопоглощения, дм³·моль⁻¹·см⁻¹;

λ_{max} – длина волны максимального светопоглощения, нм;

Λ – обобщенный параметр регулярности сорбционного процесса;

λ – критериальный параметр регулярности процесса сорбции (обобщенная длина колонны);

μ – характеристические корни трансцендентного уравнения;

η – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса;

σ_v – стандартное отклонение объема удерживания вещества при его перемещении в сорбенте;

δ – толщина диффузионного слоя, см;

θ – критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы сорбции; время, соответствующее удерживанию 50 % сорбата в уравнении Юна-Нельсона, мин;

φ – функция степени отработки поверхности зерна ионита, критерия Био и формы изотермы;

БАВ – биологически активные вещества;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

ИК – инфракрасный;

МММ – мезопористые мезофазные материалы;

ТФЭ – твердофазная экстракция.

Список литературы

1. Antioxidative Action of Flavonoids, Quercetin and Catechin, Mediated by the Activation of Glutathione Peroxidase / H. Nagata [et al.] // Tokai Journal of Experimental and Clinical Medicine. – 1999. –Vol. 24. – № 1. – P. 1-11.
2. Electrochemical and Antioxidant Properties of (+)-Catechin, Quercetin and Rutin / M. Medvidovic-Kosanovic [et al.] // Croatia Chemica Acta. – 2010. –Vol. 83. – № 2. – P. 197-207.
3. Catechin antioxidant action at various pH studied by cyclic voltammetry and PM3 semi-empirical calculations / S. Martinez [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2005. – № 584. – P. 92-99.
4. Protolytic equilibria and photodegradation of quercetin in aqueous solution / T. Momic [et al.] // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 2007. –Vol. 72. – № 11. – P. 1447-1460.
5. Radical scavenging activities and study of volatile compounds of three plants used in traditional medicine in Benin: *Anchomanes difformis*, *Parkia biglobosa* and *Polyalthia longifolia* / M. L. Akibou Osseni [et al.] // International Journal of Innovation and Applied Studies. – 2014. –Vol. 09. – № 04. – P. 1609-1619.
6. Analgesic, anti-inflammatory and antipretic activities from flavonoid fractions of *Chromolaena odorata* / B. V. Owoyele [et al.] // Journal of Medicinal Plant Research. – 2008. –Vol. 2. – № 9. – P. 219-225.
7. Selection of column and gradient elution system for the separation of catechins in green tea using high-performance liquid chromatography / J.J. Dalluge [et al.] // Journal of Chromatography A. – 1998. – №793. – P.265-274.
8. Analysis Total Flavonoid Calculated As Genistein, Antioxidant Activity and Anti-Inflammation Properties Of Cranberry Plant Ethanol Extract / R. Mustarichie [et al.] // World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. – 2014. – Vol. 3. – №10. – P. 194-210.
9. Дмитриенко С. Г. Методы выделения, концентрирования и определения кверцетина / С. Г. Дмитриенко, В. А. Кудринская, В. В. Апяри // Журнал аналитической химии. – 2012. – №4. – С. 340-353.

10. Блажей А. Фенольные соединения растительного происхождения / А. Блажей, Л. Шутый. – Москва : Мир, 1977. – 239 с.
11. Природные флавоноиды / Д. Ю. Корулькин [и др.]. Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2007. – 232 с.
12. Гринкевич Н. И. Химический анализ лекарственных растений / Н. И. Гринкевич, Л. Н. Сафронич – Москва : Высшая школа, 1983. – 176 с.
13. Garcia A. A. Development of a rapid method based on solid-phase extraction and liquid chromatography with ultraviolet absorbance detection for the determination of polyphenols in alcohol-free beers / A. A. Garcia, Cancho Grande B., J.S. Gandara // Journal of chromatography A. – 2004 . – V.1054. P. – 175-180.
14. Wang S.-P. Determination of flavonoids by high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis / S.-P.Wang, K.-J.Huang // Journal of chromatography A. – 2004. – Vol. 1032, – № 1-2. – P. 273-279.
15. Comparison of different mesoporous silicas for off-line solid phase extraction of 17 β -estradiol from waters and its determination by HPLC-DAD / J. Ganan [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – Vol. 260. – P. 609– 617.
16. Бородина Е.В. Сорбционно-хроматографическое разделение жирорастворимых биологически активных веществ : автореф. дис. ...канд. хим. наук/ Е.В. Бородина. – Воронеж; Воронеж. гос. ун-т. – 2012. – 18 с.
17. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами /О. О. Крижановская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 5. – С. 784-794.
18. Сорбция α -токоферола и β -ситостерола на МСМ-41 и органо-неорганических композитах на его основе в равновесных условиях / О. О. Крижановская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – № 12. – С. 583-591.
19. Беланова Н.А. Сорбционно-хроматографическое разделение и концентрирование флавоноидов с использованием наноструктурированных

материалов : автореф. дис. ...канд. хим. наук/ Н. А. Беланова. – Воронеж; Воронеж. гос. ун-т. – 2013. – 18 с.

20. Карцова Л. А. Использование сверхсшитого полистирола как сорбента для твердофазной экстракции при анализе лекарств в биологических объектах методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) / Л. А. Карцова, Е. А. Бессонова, Е. В. Обьедкова / Сорбционные и хроматографические процессы. - 2010. – Т. 10, Вып. 1. – 14 с.

21. Даванков В. А. Сверхсшитые полистирольные сорбенты. Структура, свойства, применение / В. А. Даванков, М. П. Цурюпа. – Palmarium Academic Publishing, 2012. – 76 с.

22. Разделение и определение флавоноидов методом обращено-фазовой ВЭЖХ после сорбционного концентрирования на сверхсшитом полистироле / В. В. Апяри [и др.] // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы Всероссийской конф., Краснодар, 26 сентября - 01 окт. 2010 г. – Краснодар, 2010. – С. 71.

23. Naczki M. Extraction and analysis of phenolics in food / M. Naczki, F. Shahidi // Journal of Chromatography A. – 2004. – Vol. 1054. – № 1 – 2. – P. 95-111.

24. The Analytical separation and detection methods for flavonoids / E. Rijke [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1112. – № 1 – 2. – P. 31-36.

25. Клышев Л.К. Флавоноиды растений / Л. К. Клышев, В. А. Бандюкова, Л. С. Алюкина. – Алма-Ата : Наука Казахской ССР, 1978. – 210 с.

26. Запрометов М. Н. Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях / М. Н. Запрометов. – Москва : Наука, 1993. – 272 с.

27. Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений / М. Н. Запрометов. – Москва : Высшая школа, 1974. – 214 с.

28. Запрометов М. Н. Витамин Р – его свойства и применение / М. Н. Запрометов. – Москва. : Изд-во АН СССР, 1959. – С. 5-29.

29. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина / Ю. С. Тараховский [и др]. – Пущино : Synchronobook, 2013. – 310 с.

30. Карцова Л. А. Хроматографические и электрофоретические методы определения полифенольных соединений / Л. А. Карцова, А. В. Алексеева // Журнал аналитической химии. – 2008. – №11. – С. 1126-1136.
31. Analytical separation and deyection methods for flavonoids / E. de Rijke [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2006. – 1112. – P. 31-63.
32. Мягчилов А.В. Выделение флавоноидов из шелухи гречихи посевной – *fagopyrum sagittatum gilib (polygonaceae)* / А.В. Мягчилов, Л.И. Соколова // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.123-126.
33. Птицын А.В. Технология выделения флавоноидов винограда *Vitisvinifera* сорта «Изабелла» для косметики и изучение их свойств: автореф. дис. ... канд. хим. наук. / А.В. Птицын. – Москва, 2007. – 26 с.
34. Bronner W. E. Extraction and measurement of prominent flavonoids in orange and grapefruit juice concentrates / W. E.Bronner, G. R.Beecher // Journal of chromatography. – 1995. – № 705. – P. 247–256.
35. Дурмишидзе С. В. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии / С. В. Дурмишидзе. – Тбилисси: Мецниебера. – 1981. – 177 с.
36. Сапрыкин Л. В. Методолгоия аналитического применения твердофазной экстракции / Л. В. Сапрыкин, Л. В. Сапрыкина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. – Вып.3. – С. 397-410.
37. Получение сухого экстракта из корней девясила высокого и изучение его химического состава / С. А. Матасова [и др.] // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С. 119-123.
38. Ёршик О. А. Способ выделения катехина из корневищ с корнями *Comarus palustre L.* / О. А. Ёршик, Г. Н. Бузук // Бюллетень брянского отделения русского ботанического общества. – 2014. – №1(3). – С. 71-74.
39. Gogoi P. Adsorption of catechin from aqueous solutions on polymeric resins and activated carbon / P. Gogoi, N.N. Dutta, P.G. Rao // Indian Journal of Chemical Technology. – 2010. – Vol.17. – P. 337-345.

40. Huck C. W. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction / C. W. Huck, G. K. Bonn. // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 885. – P. 51–72.

41. Кудринская В.А. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В.А. Кудринская, С.Г. Дмитриенко // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, Вып. 6. – С.824-829.

42. Weiss R. Molecular imprinting and solid phase extraction of flavonoid compounds / R. Weiss, A. Molinelli, M. Jakusch, B. Mizaikoff // *Bioseparation*. – 2002. – №10. – P. 379–383.

43. Кудринская В. А. Сорбционное концентрирование кверцетина и других флавоноидов и их определение различными методами : автореф. дис. ... канд. хим. наук / В. А. Кудринская. – Москва, 2010. – 22 с.

44. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace / K. Ariga [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2007. – №251. – P. 2562-2591.

45. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates / J. S. Beck [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114. – P. 10834-10843.

46. Мельгунова Е. А. Синтез мезопористых материалов с использованием ПАВ PLURONIC P123 и исследование их текстуры : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. А. Мельгунова. – Новосибирск, 2010. – 18 с.

47. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores / Zhao D. [et al.] // *Science*. – 1998. – Vol. 279. - P.548-552.

48. Jo Ch. Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution / Ch. Jo, K. Kim, R. Ryoo // *Microporous and mesoporous materials*. – 2009. – Vol. 124. - P.45-51.

49. Tai X. M. A Novel Method for the Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 / X. M. Tai, H. X. Wang, X. Q. Shi // Chinese Chemical Letters. – 2005. – Vol. 16. – № 6, P. 843-845.

50. Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics / A. Corma [et al.] // Chemistry of Materials. – 1997.– № 9, P. 2123-2126.

51. A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability / H. M. Mody [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2008.– № 15, P. 571-579.

52. Huo Q. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials / Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky // Chemistry of Materials. – 1996.– № 8, P. 1147-1160.

53. Березовская И. С. Мезопористые кремнеземы: контроль морфологии и темплатный синтез в порах силикагеля / И. С. Березовская, В. В. Янишпольский, В. А. Тертых // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 9, С. 1624-1628.

54. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA / X.S. Zhao [et al.] // Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V.101. – P. 6525-6531.

55. Probe Molecule Kinetic Studies of Adsorption on MCM-41 / A. Berenguer-Murcia [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol.107. – P. 1012-1020.

56. Determination of Pore Size and Pore Wall Structure of MCM-41 by Using Nitrogen Adsorption, Transmission Electron Microscopy, and X-ray Diffraction / M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol.104. – P. 292-301.

57. Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique / E. I. Shkolnikov [et al.] // Adsorption. – 2011. – Vol. 17. – P. 911-918.

58. Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas / M. Thommes [et al.] // Adsorption. – 2006. – Vol. 22. – P. 756-764.

59. Кирик С. Д. Гидротермальная устойчивость мезоструктурированного силиката MCM-41с точки зрения траектории его формирования / С. Д. Кирик, В. А. Парфенов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2011. – №4. С. 50-72.
60. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 / Xiu S. Zhao [et al.] // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 1996. – № 35, P. 2075-2090.
61. Ariga K. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace / K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, To. Mori // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2007. – №251. – P. 2562-2591.
62. Morris T.-A. Gas and liquid phase sorption studies of lindane on NaY and MCM-41 molecular sieves / T.-A. Morris, K. Huddersman // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 1999. – №1. – P. 4673-4680.
63. Walcarius A. Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials / A. Walcarius // *Chemistry of Materials.* – 2001. – Vol. 13 – P. 3351-3372.
64. Kamal K. N. A Study of Controlled Release of Aspirin by Mesoporous SBA-15 / K. N. Kamal, J. N. Ganguli // *Chemical Science Transactions.* – 2014. – №3(2). – P. 759-763.
65. Ogawa M. Photoprocesses in mesoporous silicas prepared by a supramolecular templating approach / M. Ogawa // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* – 2002. – Vol.3 – P. 129-146.
66. Lee J. Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates / J. Lee, H. and T. Hyeon // *Journal of Materials Chemistry.* – 2004. – Vol.14 – P. 478-486.
67. Капиллярная газохроматографическая колонка с пористым слоем на основе регулярной структуры мезопористого материала / Ю. В. Патрушев [и др.] // *Журнал Физической химии.* – 2008. – Т.82. – №7. – С. 1-4.
68. Патрушев Ю. В. Пористослойная капиллярная газохроматографическая колонка с гибридным структурированным сорбентом на основе

алкилтриэтоксисилана / Ю. В. Патрушев, В.Н. Сидельников // Журнал Физической химии. – 2013. – Т.87. – №4. – С. 1-5.

69. Juang L.-C. Adsorption of basic dyes onto MCM-41 / L.-C. Juang, C.-C. Wang, C.-K. Lee // Chemosphere. – 2006. – №64. – P. 1920-1928.

70. Fast and efficient adsorption of azure (II) on nanoporous MCM-41 for its removal, preconcentration and determination in biological matrices / R. Mirzajani [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2014. – №21. – P. 413-421.

71. Surfactant-Templated Mesoporous Silicate Materials as Sorbents for Organic Pollutants in Water / H. Zhao [et al.] // Environmental Science Technology. – 2000. – Vol. 34. – P. 4822-4827.

72. Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41 / P. A. Mangrulkar [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – №160. – P. 414-421.

73. Characterization and Testing of Periodic Mesoporous Organosilicas as Potential Selective Benzene Adsorbents / W. G. Borghard [et al.] // Langmuir. – 2009. – Vol. 25(21). – P. 12661-12669.

74. A novel application of mesoporous silica material for extraction of pesticides / A. S. Barreto [et al.] // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65. – P. 1357-1359.

75. Козлова С. А. Синтез и исследование селективных сорбентов на основе мезопористых мезоструктурированных силикатов MCM-41 и SBA-15 : автореф. дис. ... канд. хим. наук / С. А. Козлова. – Красноярск, 2012. – 20 с.

76. Состояние силанольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала MCM-41 в результате постсинтетической активации / С. А. Козлова [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. – 2008. – Т. 17. – С. 337-345.

77. Waddell T. G. The Nature of Organosilane to Silica-Surface Bonding / T. G. Waddell, D. E. Leyden, M. T. DeBello // Journal of American Chemical Society. – 1981. – №103. – P. 5303-5307.

78. Kinkel J. N. Role of solvent and base in the silanization reaction of silicas for reversed-phase high-performance liquid chromatography / J. N. Kinkel, K. K. Unger // Journal of Chromatography. – 1984. – №316. – P. 193-200.

79. Фоменко О. Е. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями / О. Е. Фоменко, Ф. Рёсснер // сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. – Вып. 5.– С. 633-642.

80. Tripp C. P. Reaction of Chloromethylsilanes with Silica: A Low-frequency Infrared Study / C. P. Tripp, M. L. Hair // *Langmuir*. – 1991. – №7. – P. 923-927.

81. Лисичкин Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин. – Москва : Физматлит, 2003. – 589 с.

82. Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ and CH_3SiCl_3 : combination of adjustable grafting density and improved hydrothermal stability / H. Yang [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – Vol. 68. – P. 119-125.

83. Zhao X. S. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study / X. S. Zhao, G. Q. Lu // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 1556-1561.

84. Karpov S. I. Studies on functionalized mesoporous materials –Part I: characterization of silylized mesoporous material of type MCM-41 / S. I. Karpov, F. Roessner, V. F. Selemenev // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – Vol. 21. – P. 449-457.

85. Функционализированные мезоструктурированные силикаты MCM-41 и SBA-15 и их сорбционные свойства / Е. А. Самойлова [и др.] // *Вестник КрасГУ. Естественные науки*. – 2006. – №2. – С. 44-51.

86. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry / Wang Z. [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 725. – P. 81-86.

87. Aniba M. Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media / M. Aniba, M. Lashgari // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 150. – P. 555-560.

88. Adsorption of vitamin E on mesoporous silica molecular sieves / G. Chandrasekar [et al.] // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2005. – Vol. 158. – P. 1169-1176.

89. α -Tocopherol release from active polymer films loaded with functionalized SBA-15 mesoporous silica / N. Gargiulo [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 167. – P. 10-15.

90. Mesoporous silica SBA-15, a new adsorbent for bioactive polyphenols from red wine / V.V. Cotea [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – №732. – P.180-185.

91. Способ получения мезопористого сорбента : пат. 2491989 Рос. Федерация / Н.А. Беланова, С.И. Карпов, В.Ф. Селеменев, Ф. Ресснер; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВПО "ВГУ"). – № 2012112004/04, заяв. 29.03.2012; опубл. 29.03.2012, Бюл. № 17. – 8 с.

92. Шатаева Л. К. Карбоксильные катиониты в биологии / Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, Г. Э. Елькин. – Ленинград : Наука, 1979. – 286 с.

93. Самсонов Г. В. Ионный обмен. Сорбция органических ионов / Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин. – Ленинград : Наука, 1969. – 335 с.

94. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва : Мир, 1984. – 310 с.

95. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modeling of sorption phenomena / G. Alberti [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – Vol. 256. – P. 28-45.

96. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids / I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. – 1917. – №39(9). – P. 1848–1906.

97. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Фридрихсберг Д. А. – 4-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2010. – 416 с.

98. Ebadi A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? / A. Ebadi, J.S. S. Mohammadzadeh, A. Khudiev // *Adsorption*. – 2009. – №15. – P. 65–73.

99. Котова Н.В. Кинетические и равновесные параметры сорбции эритромицина на различных сорбентах / Н. В. Котова // *Антибиотики и химиотерапия*. – 2009. – Т. 54. – №11-12. – С. 3-6.

100. Савельев Е.А. Молекулярная сорбция БАВ из концентрированных водно-солевых растворов / Е.А. Савельев, А. Л. Ковалевская // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2011. – Т. 11. – №6. – С. 769-776.

101. Васильева С.Ю. Равновесная сорбция α -токоферола на модифицированном клиноптилолите : автореф. дис. ...канд. хим. наук/ С. Ю. Васильева. – Воронеж; Воронеж. гос. ун-т. – 2015. – 18 с.

102. Cheung Wh. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan / Wh. Cheung, Jcy. Ng, G. McKay // *Journal of Chemical technology and Biotechnology*. – 2003. – Vol. 78. – P. 562-571.

103. Boyd G. E. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by organic Zeolites. II. Kinetics / G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1947. – Vol. 69. – №11. – P. 2836-2848.

104. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – Москва : Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 490 с.

105. Николаев Н. И. Кинетика ионного обмена на смолах / Н. И. Николаев // *Кинетика и динамика физической адсорбции*. – 1973. – №1. – С.32-38.

106. Бойд Г. Е. Хроматографический метод разделения ионов / Г. Е. Бойд, А. В. Адамсон, Л. С. Майерс. – Москва : Химия, 1949. – 333 с.

107. Кокотов Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. – Ленинград : Химия, 1970. – 336 с.

108. Самсонов Г. В. Сорбционные и хроматографические методы биотехнологии / Г. В. Самсонов, А. Т. Меленевский. – Ленинград : Наука, 1986. – 229 с.

109. Риман В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / Риман В, Уолтон Г. – Москва : Мир, 1973. -375 с.
110. Лакиза Н. В. Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами : автореф. дис. ...канд. хим. наук / Н. В. Лакиза. – Екатеринбург. – 2007. – 24 с.
111. Critical review in adsorption kinetic models / H. Qio [et al.] // Journal of Zhejiang University Science A. – 2009. – Vol. 10(5). – P. 716-724.
112. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances / S. Lagergren // Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. – 1898. – Vol. 24. – №4. – P. 1-39.
113. Ho Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions / Y. S. Ho // Scientometrics. – 2004. – Vol. 59 (1). – 171-177.
114. Ho Y. S. Sorption of dye from aqueous solution by peat / Y. S. Ho, G. McKay // Chemical Engineering Journal. – 1998. – Vol. 70. – №2. – P. 115-124.
115. Ho Y.-S. Review of second-order models for adsorption system / Y.-S. Ho // Journal of Hazardous Materials B. – 2006. – Vol. 136. – P. 681-689.
116. Rudzinski W. Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport / W. Rudzinski, T. Panczyk // Journal of Physical Chemistry. – 2000. – P. 9149-9162.
117. Cheung C. W. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char / C. W. Cheung, J. F. Porter, G. McKay // Water Research. – 2001. – P. 605-612.
118. Ho Y. S. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents / Y. S. Ho, G. McKay // Chemical Engineering Research & Design (Trans IChemE) B. – 1998. – Vol. 76. – P. 332-340.
119. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном / Л. К. Неудачина [и др.] // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – №1. – С. 87-94.

120. Manohar D. M. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay / D. M. Manohar, K. Anoop Krishnan, T. S. Anirudhan // *Water Research* . – 2002. – Vol. 36. – P. 1609-1619.

121. Ho Y. S. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood / Y. S. Ho, G. McKay // *Chemical Engineering Research & Design (Trans IChemE) B*. – 1998. – Vol. 76. – P. 183-191.

122. Hamoudi S. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling / S. Hamoudi, Kh. Belkacemi // *Fuel*. – 2013. – Vol. 110. – P. 107-113.

123. Raji F. Kinetic and thermodynamic studies of Hg (II) adsorption onto MCM-41 modified by ZnCl₂ / F. Raji, M. Pakizeh // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 301. – P. 568-575.

124. Chu K.H. Improved fixed bed models for metal biosorption / K.H. Chu // *Chemical Engineering Journal*, – 2004. – Vol. 97. – P. 233-239.

125. Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган. – Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1977. – 590 с.

126. Bohart G.S. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine / G.S. Bohart, E.Q. Adams // *Journal of the American Chemical Society*. – 1920. – Vol. 42. – P. 523-544.

127. Yoon Y.H. Application of gas adsorption kinetics. I: A theoretical model for respirator cartridge service life / Y.H. Yoon, J.H. Nelson // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1984. – Vol. 45. – P. 509-516.

128. Adsorption Properties and Breakthrough Model of Formaldehyde on Bone Char / A. Rezaee. [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Development*. – 2011. – Vol. 2. – №6. – P. 423-427.

129. Application of linear model of sorption dynamics to the comparison of solid phase extraction systems of phenol / G. I. Tsysin [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2003. – №33. – P. 11-24.

130. Кузьминых В. А. Интенсификация избирательной ионообменной сорбции по совокупности физико-химических факторов / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин // Теория и практика сорбционных процессов. – 1991. – Вып. 21. – С. 28-44.

131. Веницианов Е. В. Динамика сорбции из жидких сред / Е. В. Веницианов, Р. Н. Рубинштейн. – Москва : Наука, 1983. – 237 с.

132. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. I. Приближенная смешанно-диффузионная модель / В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко // Журнал физической химии. – 1980. – Т. LIV. – Вып. 3. – С. 973-978.

133. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. II. Динамика ионного обмена в режиме параллельного переноса / В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко, В. Ю. Голицын // Журнал физической химии. – 1980. – Т. LIV. – Вып. 4. – С. 979-983.

134. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. III. Послойный метод расчета процесса разделения двух компонентов из смеси / В. А. Кузьминых, В. П. Мелешко, В. Ю. Голицын // Журнал физической химии. – 1980. – Т. LIV. – Вып. 7. – С. 1802-1806. ;

135. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. VI. Динамика обмена разновалентных ионов в режиме параллельного переноса / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин, В. Ю. Голицын // Журнал физической химии. – 1984. – Т. LVIII. – Вып. 11. – С. 2778-2782.;

136. Кузьминых В. А. Интенсификация избирательной ионообменной сорбции по совокупности физико-химических факторов / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин // Теория и практика сорбционных процессов. – 1991. – Вып. 21. – С. 28-45.

137. Кузьминых В. А. Основы расчета процессов очистки растворенных минеральных веществ от многокомпонентных примесей

сильнодиссоциирующими ионитами / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин // Теория и практика сорбционных процессов. – 1983. – Вып. 6. – С. 3-12.

138. Славинская Г. В. Расчет сорбции хлорид-ионов анионитом АВ-17-8 по асимптотическому уравнению динамики сорбции / Г. В. Славинская // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66. – С. 838-842.

139. Славинская Г. В. Применение асимптотического уравнения динамики сорбции для расчета процесса ОН-анионирования воды / Г. В. Славинская, М. И. Маркина, Г. А. Чикин // Журнал физической химии. – 1988. – Т. LXII. – №12. – С. 3291-3294.

140. Славинская Г. В. Использование асимптотического уравнения динамики сорбции для расчета выходных кривых ионообмена / Г. В. Славинская // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГАН-2008 : материалы IV Всероссийской конф., Краснодар, 6 - 9 окт. 2008 г. – Воронеж, 2008. – С. 864-867.

141. Феноменологическая кинетика сорбции органических веществ ионитами с учетом влияния стерического фактора и внешнего массопереноса / Г. А. Чикин [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – 1985. – Вып. 17. – С. 13-20.

142. Воронюк И. В. Сорбция метанала низкоосновными анионообменниками / И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – №. 8. – С. 1555-1560.

143. Хохлова О. Н. Некоторые особенности кинетики необменной сорбции триптофана анионообменником АН-251 / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып. 1. – С. 89-93.

144. Коротких О. И. Кинетика необменной сорбции фенилаланина низкоосновным анионообменником АН-251 / О. И. Коротких, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – Вып. 6. – С. 1025-1031.

145. Зенкевич И. Г. Определение констант диссоциации соединений, окисляющихся кислородом воздуха в водных растворах (на примере кверцетина) /

И. Г. Зенкевич, С. В. Гущина // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – №4. – С. 382-387.

146. Химический энциклопедический словарь. – Москва : Советская энциклопедия, 1983. – 790 с.

147. Control of antioxidant beer activity by the mashing process / M. Jurkova [et al.] // Journal of the Institute of Brewin. – 2012. – Vol. 118. – P. 230-235.

148. Preconcentration of flavonoids on polyurethane foam and their direct determination by diffuse reflectance spectroscopy / S. G. Dmitrienko [et al.] // Talanta. – 2010. – Vol. 102. – P. 132-135.

149. Sorption of Naringin from Aqueous Solution by Modified Clay / S. Arellano-Cardenas [et al.] // Clays and Clay Minerals. – 2012. – Vol. 60. – №2. – P. 153-161.

150. Kranz P. Sorption of citrus flavour compounds on XAD-7HP resin during the debittering of grapefruit juice / P. Kranz, Ph. Adler, B. Kunz // International Journal of Food Science & Technology. – 2011. – Vol. 46. – №1. – P. 30-36.

151. (E)-2-Benzylidenebenzocyclanones, part VIII: spectrophotometric determination of pK_a values of some natural and synthetic chalcones and their cyclic analogues / I. Kron [et al.] // Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. An International Journal of Chemistry. – 208. – Vol. 139. – №3. – P. 13-17.

152. ГОСТ 20301-74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия (с Изменениями N 1-5) // URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200018318> (дата обращения: 06.12.2014).

153. Hypersol-Macronet[®] MN102. – URL <http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=619395> (дата обращения: 06.12.2014).

154. Пастухов А. В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов : автореф. дис. ...докт. хим. наук/ А. В. Пастухов. – Москва. – 2008. – 52 с.

155. Hypersol-Macronet[®] MN202. – URL http://www.purolite.com/RelID/619400/isvars/default/hypersol-macronet%С2%АЕ_mn102.htm (дата обращения: 06.12.2014).

156. ГОСТ 20301-74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия (с Изменениями N 1-5) // URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200018318> (дата обращения: 06.12.2014).

157. Селеменев В.Ф. Практикум по ионному обмену / В. Ф. Селеменев, Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов, В. А. Иванов. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. – 160 с.

158. Киселев А. В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии / А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Я. И. Яшин. – М.: Химия, 1986. – 272 с.

159. Беляев А. В. Исследование наркотических средств с предварительной пробоподготовкой методом твердофазной экстракции: методические рекомендации. / А. В. Беляев, К. В. Понкратов, В. И. Сорокин, Е. П. Семкин – М., – 2010. – 11 с.

160. Sadasivan S. Synthesis and shape modification of organo-functionalised silica nanoparticles with ordered mesostructured interiors / S. Sadasivan, D. Khushalanib, St. Mann // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – № 13. – P. 1023-1029.

161. Лисичкин Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин. – Москва : Физматлит, 2003. – 589 с.

162. Романовский Б. В. Нанокompозиты как функциональные материалы / Б. В. Романовский, Е. В. Макшина // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – №2. – С. 50-55.

163. Фенелонов В. Биометрический синтез новая стратегия получения неорганических материалов / В. Фенелонов // *Наука в Сибири*. – 2001. – №30-31. – С. 2316-2317.

164. Synthesis and Characterization of Mesoporous Manganese Oxides / H. Yang [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – №68. – P. 119–125.

165. Пешкова В.М Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В. М. Пешкова, М. И. Громова, – Москва : Высшая школа, 1946. – 280 с.

166. Берштейн И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. – Ленинград : Химия, 1981. – 198 с.

167. Карцова Л. А. Хроматографические и электрофоретические методы определения полифенольных соединений / Л. А. Карцова, А. В. Алексеева // Журнал аналитической химии. – 2008. – №11. – С. 1126-1136.

168. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Ю.А. Золотов. – Москва : Высшая школа, 2002. – 412 с.

169. Власова И.В. Предельно допустимые отклонения от аддитивности при фотометрическом анализе двухкомпонентных смесей методом Фирордта / И. В. Власова, Н. А. Исаченко, А. В. Шилова // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – № 5. – С. 481-487.

170. Шелпакова А. С. Применение метода множественной линейной регрессии в спектрофотометрическом анализе смесей витаминов / А. С. Шелпакова, Е. Н. Масякова // Вестник Омского университета. – 2009. – № 2. – С. 168–172.

171. Власова И.В. Возможность определения компонентов бинарных смесей методом Фирордта с погрешностями, не превышающими заданный предел / И. В. Власова, В. И. Вершинин // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 571-576.

172. Сорбционное концентрирование пирена наночастицами серебра и его люминесцентное определение в водных растворах / С. Ю. Васильева [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 12. – С. 1244-1250.

173. Кудринская В. А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина / В. А. Кудринская С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // Вестник Московского университета. Сер. 2, Химия. – 2009. – Т. 50. – № 3. – С. 156-163.

174. Фоменко О. Е. Модифицирование силикатных поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями / О. Е. Фоменко, Ф. Рёсснер // сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. – Вып. 5.– С. 633-642.

175. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders / T. M. H. Costa [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1997. – Vol. 220. – P. 195-201.

176. Karpov S. I. Studies on functionalized mesoporous materials. – Part I: characterization of silylized mesoporous material of type MCM-41 / S. I. Karpov, F. Roessner, V. F. Selemenev // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – Vol. 21. – P. 449-457.

177. Яковлева Е. Ю. Влияние химической модификации на адсорбционные и хроматографические свойства оксидов алюминия / Е. Ю. Яковлева // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т 67. – № 9. – С. 842-848.

178. Thommes M. Characterization of mesoporous solids: pore condensation and sorption hysteresis phenomena in mesoporous molecular sieves / M. Thommes, R. Koehn, M. Froeba // *Surface Science and Catalysis*. – 2002. – Vol. 142. – P. 1695-1701.

179. Березовская И. С. Мезопористые кремнеземы: контроль морфологии и темплатный синтез в порах силикагеля / И. С. Березовская, В. В. Янишпольский, В. А. Тертых // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1624-1628.

180. Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2012. – 352 с.

181. Селеменев В. Ф. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов, О. В. Бобрешова, И. В. Аристов, Д. Л. Котова. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2001. – 300 с.

182. Осипова М. Г. Объемные эффекты при сорбции кварцетина анионообменником АВ-17-8 из водно-этанольных растворов / М. Г. Осипова, С. И. Карпов // *Труды молодых ученых*. – 2011. – Вып.1-2. – С. 22-27.

183. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) / С. И. Карпов [и

др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. – Вып. 2. – С. 125-140.

184. Stabilization of quercetin flavonoid in MCM-41 mesoporous silica: positive effect of surface functionalization / G. Berlier [et al.] // Journal of Colloid and Interface science. – 2013. – Vol. 393. – P. 109-118.

185. Гидротермостабильность и объемные свойства мезопористых органонеорганических композитных материалов на основе МСМ-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и рентгеноструктурного анализа / С. И. Карпов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – № 5. – С. 752-763.

186. McKay G. Fuller's earth and fired clay adsorbents for dye stuffs-equilibrium and rate studies / G. McKay, M. S. Otterburn, J. A. Aja // Water, Air and Soil Pollution. – 1985. – №24. – P. 307-322.

187. Ho Y. S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review / Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay // Separation and Purification Methods. – 2000. – Vol. 29. – №2. – P. 189-232.

188. Рудаков О.Б. Спутник хроматографиста / О.Б. Рудаков [и др.]. – Воронеж: Изд-во «Водолей», 2004. – 528 с.

189. Особенности разделения флавоноидов методом обращенно-фазовой высокоэффективной хроматографии на колонке Luna 5u c18(2) / С. Г. Дмитриенко [и др.] // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 369-373.

190. Шафигулин Р. В. Хроматографический анализ флавоноидов, содержащихся в чае / Р. В. Шафигулин, А. В. Буланова, К. Х. Ро // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – № 5. – С. 844-850.

191. Кузьминых В. А. Асимптотическая теория динамики ионообменной сорбции при необменном поглощении электролита и соизмеримых диффузионных сопротивлениях взаимодействующих фаз / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин, В. Ф. Селеменев // Труды VIII региональной конференции «Проблемы химии и химической технологии». – Воронеж, 2000. – 123-128.

192. Карпов С. И. Хроматографическое разделение и концентрирования кверцетина и (+)-катехина с использованием мезопористых композитов на основе МСМ-41. Динамика сорбции флавоноидов / С. И. Карпов, Е. О. Корабельникова // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 6. – С. 1030-1037.

193. Селеменев В. Ф. Практикум по ионному обмену / В. Ф. Селеменев, Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов, Г. А. Чикин. – Воронеж: ВГУ, 1999. – 173 с.

194. Кузьминых В. А. Асимптотическая теория динамики ионообменной сорбции при необменном поглощении электролита и соизмеримых диффузионных сопротивлениях взаимодействующих фаз / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин, В. Ф. Селеменев // Труды VIII региональной конференции «Проблемы химии и химической технологии». – Воронеж, 2000. – 123-128.

195. Золотов Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Е. И. Моросанова. – Москва : Наука, 2007. – 320 с.

196. Сорбция и десорбция кверцетина анионообменником АВ-17-8 в динамических условиях / М. Г. Осипова [и др.] // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011) : материалы XIII Международной конф., Воронеж, 16 - 22 окт. 2011 г. – Воронеж, 2010. – С. 111-114.

197. Шатаева Л. К. Строение и сорбционные свойства синтетических гетеросетчатых полиэлектролитов и их использование для препаративного выделения физиологически активных макромолекул : дисс. д-р. х. н. / Л. К. Шатаева. – Ленинград. – 1983. – 395 с.

198. Демин А. А. Ионообменная сорбция биологически активных веществ / А. А. Демин, И. А. Чернова, Л. К. Шатаева – Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2008. – 154 с.

199. Belakhov V. V. The Application of Microfine Ionites for the Improvement of the Efficiency of Sorption Processes in Drug Production (Review) / V. V. Belakhov, N. N. Momot // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – P. 1683–1689.

200. Немировский А. М. Расчет эффективности хроматографических систем / А. М. Немировский, В. И. Сухоручко // Заводская лаборатория. – 1994. – Т. 60. – №6. – С. 1-4.

201. Poole C. F. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction) / C. F. Poole, A. D. Gunatilleka, R. Sethuraman // Journal of Chromatography A. – 2000. – № 885. – P. 17–39.

202. Скунмахерс П. Оптимизация селективности в хроматографии / П. Скунмахерс; пер. с англ. – Москва : Мир, 1989. – 400 с.