ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Карпов Сергей Иванович

КИНЕТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 9
Введение 14
Глава 1 Сорбционные методы при определении органических веществ 22
1.1 Сорбенты, применяемые на различных стадиях аналитического процесса 22
1.1.1 Полимерные сорбенты (синтетические ионообменники, сверхсшитый полистирол) 22
1.1.1.1 Ионообменники и ионный обмен при определении ФАВ 22
1.1.1.2 Особенности сорбции/десорбции органических веществ полимерными сорбентами 23
1.1.1.2.1 Сорбции органических веществ полимерными ионообменниками 23
1.1.1.2.2 Сорбция веществ дифильной структуры полимерными ионообменниками в анализе объектов со сложной многокомпонентной матрицей 25
1.1.1.2.3 Сорбционное извлечение и разделение ФАВ 26
1.1.2 Силикагели и другие носители в ТСХ 28
1.1.2.1 Силикагели при хроматографическом разделении и определении ФАВ 28
1.1.2.2 Применение в хроматографии силикагелей, модифицированных органосиланами 30
1.1.3 Упорядоченные мезопористые материалы (силикаты, углеродные нанотрубки и композиты на их основе) 32
1.1.3.1 Особенности темплатного синтеза, история развития материалов 32
1.1.3.1.1 Влияние условий синтеза мезопористого материала на структуру, поверхностные и объемные свойства композитов 33
1.1.3.1.2 Силилирование кремнеземов 34
1.1.3.1.3 Молекулярное распознавание с помощью мезопористых материалов 36
1.1.3.2 Сорбционные свойства МСМ-41 и его композитов 36
1.1.3.2.1 Сорбция органических веществ 36
1.1.3.2.2 Мезопористые упорядоченные сорбенты в ТФЭ и хроматографии 39
1.2 Равновесные и кинетические параметры сорбции ФАВ полимерными и неорганическими материалами 41
1.2.1 Изотермы сорбции 42
1.2.1.1 Линейные изотермы 43
1.2.1.2 Вогнутые изотермы 43
1.2.1.3 Выпуклые изотермы 43
1.2.2 Кинетические модели сорбции 45

1.2.2.1 Диффузионное лимитирование скорости сорбции веществ. Модели диффузионной неселективной и селективной кинетики сорбции 45
1.2.2.1.1 Внешнедиффузионная кинетика 47
1.2.2.1.2 Внутридиффузионная кинетика 48
1.2.2.1.3 Диффузионные модели в описании кинетики сорбции веществ 48
1.2.2.1.4 Смешанно-диффузионная кинетика 50
1.2.2.2 Кинетические диффузионные модели адсорбции 53
1.2.3 Кинетические реакционные модели адсорбции 55
1.2.3.1 Модель кинетики адсорбции псевдопервого порядка 56
1.2.3.2 Модель кинетики адсорбции псевдовторого порядка 57
1.2.3.3 Модель Еловича 57
1.2.4 Численные и аналитические методы решения кинетических и динамических задач 58
1.2.4.1 Численные и аналитические решения кинетических и динамических задач с использованием различных моделей 62
1.2.4.2 Аналитические решения для выходных кривых в системах с прямоугольными изотермами 67
1.2.4.3 Численные и аналитические решения кинетических и динамических задач при описании колоночной хроматографии с использованием различных моделей 72
1.2.4.3.1 Модель с учетом скорости внешнего массопереноса 73
1.2.4.3.2 Модель однородной поверхностной диффузии 73
1.2.4.3.3 Модель обратимой реакции второго порядка (Модель Томаса) 75
1.2.4.3.4 Квазихимическая кинетическая модель (модель Бохарта-Адамса) 76
1.2.4.3.5 Сравнение модели Бохарта-Адамса и модели Томаса и их использование 76
1.2.4.4 Численные и аналитические решения кинетических и динамических задач при описании динамического сорбционного концентрирования веществ 80
Заключение по главе 1 84
Глава 2 Объекты исследования 89
2.1 Характеристика физико-химических свойств сорбатов 89
2.1.1 Общая характеристика полифенольных веществ 90
2.1.2 Методы выделения и разделения полифенолов растительного сырья 92
2.2 Общая характеристика токоферолов и фитостеролов 93
2.2.1 Общая характеристика α-токоферола и β-ситостерола 93
2.2.2 Методы выделения и концентрирования токоферолов и фитостеролов 93
2.3 Общая характеристика фосфолипидов 95
2.3.1 Фосфатидилхолин 95

2.3.2 Методы выделения, разделения и определения фосфолипидов 95
Глава 3 Экспериментальная часть 97
3.1 Синтез наноструктурированных мезопористых материалов 97
3.1.1 Синтез мезопористых аналогов МСМ-41 97
3.1.2 Модификация мезопористых аналогов МСМ-41 98
3.1.2.1 Силилирование коммерческого мезопористого материала МСМ-41 98
3.1.2.2 Сульфирование силилированного композита на основе МСМ-41 100
3.1.2.3 Аминирование МСМ-41 хлоридом триметоксисилилпропилтриметиламмония 100
3.1.3 Синтез аналогов МСМ-41 в присутствии флавоноидов 101
3.2 Анализ структуры и свойств кремнеземов и полимеров 101
3.2.1 Изотермы адсорбции/ десорбции азота 102
3.2.2 Твердофазный рентгенофазовый анализ (XRD) 102
3.2.3 ИКС с Фурье преобразованием с приставкой диффузного отражения (DRIFT) 102
3.2.4 Термогравиметрический анализ (TGA) 103
3.2.5 Способ оценки гидрофобности материалов. Конкурентная адсорбция воды и толуола 104
3.2.6 Тест гидротермальной стабильности 106
3.3 Методы контроля структуры, физико-химических свойств, концентрации аналитов 106
3.3.1 Оптические методы определения органических веществ 106
3.3.1.1 Количественное определение флавоноидов в растворе методом спектрофотометрии 106
3.3.1.2 Количественное определение α-токоферола в растворе методом спектрофотометрии 107
3.3.1.3 Экстракционно-флуориметрическое определение концентрации додецилсульфата натрия (ДДС Na) в водных растворах 107
3.3.1.4 Определение структуры и гидратации аналитов по данным ИК-спектроскопии 108
3.3.2 Хроматографические методы определения качественного и количественного состава смесей органических веществ 109
3.3.2.1 Газовая хроматография: определение концентрации органических веществ с предварительной дериватизацией 109
3.3.2.2 Разделение смесей ФАВ и их полуколичественное определение методом ТСХ 110
3.3.2.2.1 Полуколичественное определение флавоноидов методом ТСХ 110
3.3.2.2.2 Расчет параметров эффективности и селективности сорбента в ТСХ 111
3.3.2.3 Колоночная жидкостная хроматография (КЖХ, ВЭЖХ) 112
3.3.2.3.1 Определение концентрации жирорастворимых веществ методом ОФ ВЭЖХ 112

3.3.2.3.2 Разделение и определение содержания катехинов методом ОФ ВЭЖХ 112
3.4 Изучение сорбционных свойств полимерных ионообменников и композитных материалов 112
3.4.1 Сорбция органических веществ полимерными ионообменниками и композитными сорбентами в статических условиях 112
3.4.1.1 Сорбция флавоноидов в статических условиях 112
3.4.1.2 Сорбция α-токоферола и β-ситостерола в статических условиях 113
3.4.2 Кинетика сорбции органических веществ сорбентами 114
3.4.2.1 Сорбция флавоноидов анионообменником АВ-17-8 и мезопористыми материалами во времени 114
3.4.2.2 Сорбция α-токоферола и β-ситостерола мезопористыми аналогами МСМ-41 во времени 114
3.4.3 Сорбция веществ мезопористыми материалами в динамических условиях 115
3.4.3.1 Сорбция ФАВ ионообменниками в динамических условиях 115
3.4.3.2 Сорбционное концентрирование и разделение полифенольных веществ в динамических условиях 115
3.4.3.3 Сорбционное концентрирование и хроматографическое разделение полифенольных веществ, α-токоферола и β-ситостерола в динамических условиях 116
Глава 4 Упорядоченные мезопористые силикаты как сорбенты в хроматографии и ТФЭ 118
4.1 Синтез упорядоченных мезопористых материалов 119
4.2 Силилирование мезопористого материала типа МСМ-41 121
4.2.1 Пробоподготовка и выбор условий модификации 121
4.2.2 Характеристика композитов по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота 123
4.2.2.1 Изотермы адсорбции /десорбции азота 123
4.2.2.2 Влияние температуры активации на объемные свойства композитов МСМ-41 128
4.2.2.3 Влияние гидротермальной обработки на структуру свойства композитов МСМ-41 130
4.2.3 Изучение структуры композитных материалов по данным рентгенофазового анализа 132
4.2.4 ИК-спектроскопия силилированных образцов 133
4.2.5 Гидрофобность силилированных материалов по данным конкурентной адсорбции толуола и воды (по процедуре Вейткампа) 140
4.3 Композиты мезопористого материала с привитыми группами аминосилана 142
4.4 Мезопористые материалы типа МСМ-41 с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина 152

4.4.1 Просвечивающая электронная микроскопия мезопористых материалов МСМ-41 с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина 153
4.4.2 Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота 153
4.4.3 Изучение структуры образцов по данным рентгенофазового анализа 156
4.4.4 Изучение структуры образцов по данным ИК-спектроскопии 156
4.4.5 Термогравиметрический анализ 158
4.4.6 Конкурентная адсорбция толуола и воды (по процедуре Вейткампа) кремнеземами с молекулярным импринтингом флавоноидов 160
Заключение по главе 4 162
Глава 5 Кинетика и равновесие сорбции полифенольных веществ наноструктурированными мезопористыми материалами 167
5.1 Кинетика сорбции ФАВ сорбентами различной степени структурированности 168
5.1.1 Кинетика сорбции полифенолов анионообменниками АВ-17 168
5.1.2 Кинетика сорбции органических веществ упорядоченными мезопористыми материалами 179
5.1.2.1 Кинетика сорбции α-токоферола и β-ситостерола упорядоченными мезопористыми материалами 179
5.1.2.2 Кинетика сорбции фосфатидилхолина мезопористыми материалами 183
5.1.2.3 Кинетика сорбции флавоноидов упорядоченными мезопористыми материалами 186
5.2 Равновесные параметры сорбции полифенолов 195
5.2.1 Равновесные параметры сорбции ФАВ ионообменниками АВ-17 195
5.2.2 Равновесные параметры сорбции ФАВ мезопористыми материалами типа МСМ-41 199
5.2.2.1 Равновесные параметры сорбции полифенольных веществ композитами МСМ-41 200
5.2.2.1.1 Коэффициенты распределения флавоноидов при их сорбции упорядоченными мезопористыми материалами 200
5.2.2.1.2 Равновесные параметры сорбции флавоноидов упорядоченными мезопористыми материалами с учетом механизма сорбции 209
5.2.2.2 Равновесные параметры сорбции α-токоферола и β-ситостерола упорядоченными композитами на основе МСМ-41 212
5.2.2.2.1 Варьирование селективности упорядоченных мезопористых материалов при сорбции α-токоферола и β-ситостерола 212
5.2.2.2.2 Верификация моделей равновесной сорбции α-токоферола композитами на основе МСМ-41 и их параметризация 215
5.2.2.2.3 Механизм сорбции α-токоферола и β- ситостерола на МСМ-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии 220

Заключение по главе 5 223
Глава 6 Динамика сорбции полифенольных веществ высокоосновными анионообменниками и наноструктурированными кремнеземами 229
6.1 Сорбция органических веществ в динамических условиях 229
6.1.1 Модели динамики сорбции и их применение при описании сорбции органических веществ 229
6.1.1.1 Теоретическое рассмотрение динамики сорбции веществ с использованием диффузионных моделей 229
6.1.1.1.1 Динамика сорбции веществ при прямоугольных (выпуклых) изотермах с учетом смешанно-диффузионной кинетики (асимптотическая модель) 229
6.1.1.1.2 Теоретическое описание динамики сорбции веществ при прямоугольных (выпуклых) изотермах с учетом смешанно-диффузионной кинетики (модель гомогенной твердофазной диффузии). 235
6.1.1.1.2.1 Внешнедиффузионный контроль 235
6.1.1.1.2.2 Внутридиффузионный контроль 238
6.1.1.1.2.3 Смешанно-диффузионный контроль 239
6.1.1.2 Теоретическое рассмотрение динамики сорбции веществ с использованием квазихимической кинетической модели (модель Бохарта-Адамса) 248
6.1.2 Экспериментальное определение кинетических параметров по выходным кривым сорбции кверцетина анионообменником АВ-17-8 в динамических условиях 254
6.2 Сорбция флавоноидов мезопористым материалом типа МСМ-41 и композитами на его основе в динамических условиях 265
6.2.1 Экспериментальное определение кинетических параметров сорбции полифенолов по выходным кривым 265
6.2.2 Влияние кинетических и равновесных параметров на размывание хроматографического фронта при сорбции ФАВ упорядоченными мезопористыми материалами в динамических условиях 270
6.3 Эффективность мезопористых материалов при сорбции флавоноидов 278
Заключение по главе 6 280
Глава 7 Сорбционно-хроматографическое выделение, концентрирование и разделение физиологически активных веществ с использованием упорядоченных мезопористых композитов на основе МСМ-41 284
7.1 Сорбционное извлечение и концентрирование ФАВ 285
7.1.1 Сорбционное извлечение и концентрирование витаминов групп A, D, E 285

7.1.2 Сорбционное извлечение кверцетина и группы флаван-3-олов при анализе растительного сырья и фармацевтических препаратов 289
7.1.3 Сорбционное концентрирование ФАВ на мезопористых материалах типа МСМ-41 при выпуклых изотермах 291
7.1.3.1 Оптимизация сорбционного концентрирования при варьировании вида изотерм. Линейная изотерма сорбции 291
7.1.3.2 Оптимизация динамического концентрирования при выпуклых изотермах 292
7.1.3.2.1 Выбор и обоснование моделей динамики сорбции с учетом конкретных физико-химических параметров, уравнений кинетики и изотермы сорбции 292
7.1.3.2.2 Верификация моделей динамики сорбции и их параметризация. Постановка и решение обратной задачи. Расчет сорбционных параметров модели 293
7.1.3.2.3 Постановка и решение задачи оптимизации при выборе сорбентов, подвижных фаз, оптимальных условий динамического процесса 302
7.1.4 Концентрирование флавоноидов с использованием мезопористых композитов МСМ-41 313
7.2 Разделение ФАВ с использованием мезопористых композитов МСМ-41 318
7.2.1 Сорбционно-хроматографическое разделение флавоноидов при совместном присутствии в динамических условиях 318
7.2.2 Сорбционно-хроматографическое разделение кверцетина и (+)-катехина из растворов смеси с β-ситостеролом 321
7.3 Количественное определение флаван-3-олов в растительных объектах 322
Заключение по главе 7 328
Выводы 331
Список литературы 333
Приложения 380

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АВ-17 – высокоосновный анионообменник;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

ГХ – газовая хроматография;

ДДС Na – додецилсульфат натрия;

ДХМФС – дихлорометилфенилсилан;

ИКС – инфракрасная спектроскопия (спектрометрия)

МММ – мезопористые мезофазные материалы;

НФ – неподвижная фаза;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПФ – подвижная фаза;

ССПС – сверсшитый полистирол;

ТСХ – тонкослойная хроматография;

ТФЭ – твердофазная экстракция;

ТМХС – триметилхлорсилан;

ТЭОС – тетраэтоксисилан;

ФАВ – физиологически активное вещество;

ХДМФС – хлородиметилфенилсилан;

BSTFA – N,O-бис(триметилсилил)тетрафторацетамид;

BET (БЭТ) – метод описания полимолекулярной (многослойной) адсорбции молекул по уравнениям Брунауэра, Эммета и Тейлора;

BJH – метод Барретта (E.P. Barrett,) – Джойнера (L.G. Joyner) – Халенда (P.P.J. Halenda) – метод расчета распределения пор по размерам (при математическом описании десорбции газа);

CTaBr – цетилтриметиламмония бромид;

DRIFT – ИКС с Фурье преобразованием с приставкой диффузного отражения;

FTIR – ИКС с Фурье преобразованием;

MCM-41 – кремнезем с упорядоченной гексагональной структурой;

MC1 – композит MCM-41, модифицированный триметилхлорсиланом;

MK – аналог MCM-41, синтез с добавками к темплату (+)-катехина;

MQ – MCM-41, синтез с добавками к темплату кверцетина;

MP – композит MCM-41, модифицированный ХДМФС;

MDC – композит MCM-41, модифицированный ДХМФС;

MNW – композит MCM-41, модифицированный аминосиланом ТМТМАС в воде;

MNT – композит MCM-41, модифицированный аминосиланом ТМТМАС в толуоле;

MNM – композит MCM-41, модифицированный аминосиланом TMTMAC в метаноле;

MPS – композит MP после обработки серной кислотой;

MPC – композит MP после обработки хлорсульфоновой кислотой;

MDCS – композит MDC после обработки серной кислотой;

TG/DTA – термогравиметрия/дифференциальный термический анализ;

TMTMAC – модификатор – хлорид N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония.

b (см) – радиус сферического зерна в модели Розена [328, 329], b=R;

c_p (моль/дм^3) – концентрация сорбата в поровой жидкости;

c_{pi} (моль/дм^3) – концентрация сорбата в поровой жидкости, прилегающий к поверхности гранулы сорбента;

c (моль/дм^3) – концентрация аналита в объеме жидкости;

c_e (ммоль/дм^3) – равновесная концентрация сорбата в контактирующем с сорбентом растворе;

c_0 (моль/дм^3) – исходная концентрация раствора сорбируемого вещества;

c_{min} (моль/дм^3) – минимальная определяемая концентрация;

c^* (моль/дм^3) – концентрация в жидкой фазе на границе жидкость-твердое тело;

C_0 (моль/дм^3) – концентрация жидкой фазы на входе в слой сорбента;

CE – эффективность концентрирования;

d_p (Å) – диаметр пор;

$\overline{D}$ (см^2/с) –коэффициент диффузии (эффективный) сорбата в твердой фазе;

$\overline{D_S}$ (см^2/с) – эффективный коэффициент внутренней диффузии или эффективный коэффициент поверхностной диффузии;

$D_{e(p)}$ (см^2/с) – эффективный коэффициент диффузии вещества в порах;

D_p (см^2/с) – коэффициент диффузии сорбата в жидкости, находящейся в порах;

D_S (см^2/с) – коэффициент диффузии на поверхности сорбента;

h (см/с) – кинетический коэффициент массопереноса в модели Розена [328,329], h≡β;

k_f (с$^{-1}$) – коэффициент массопереноса во внешнем пограничном слое, коэффициент массопереноса в жидкой фазе;

k_p (с$^{-1}$) – коэффициент массопереноса в твердой фазе (кинетический коэффициент внутреннего массопереноса);

K_d – коэффициент объемного распределения вещества;

K_S (г/ммоль) – константа заполнения монослоя, характеризующая взаимодействия сорбат-сорбент;

K_L (г/ммоль) – константа заполнения полислоев, характеризующая взаимодействия сорбат-сорбат;

K_1 (мин$^{-1}$) – константа скорости реакции псевдо–первого порядка;

K_2 (г/мг*мин) – константа скорости реакции псевдо–второго порядка;

m (г) – масса сорбента;

q_s (ммоль/г) – концентрация сорбата в грануле твердого тела без учета объема пор;

$\bar{q}$ (ммоль/г) – концентрация сорбата в фазе сорбента, усредненная по объему гранулы;

q (моль дм$^{-3}$) – концентрация в фазе адсорбента;

$\bar{q}$ (моль дм$^{-3}$) – усредненная по грануле сорбента концентрация;

q^* (моль дм$^{-3}$) – концентрация в фазе адсорбента на границе раздела жидкость-твердая фаза;

q_0 (моль дм$^{-3}$) – концентрация в фазе адсорбента в равновесии при насыщении;

Q_e (ммоль/г) – количество сорбированного вещества при изучении равновесия сорбции;

Q_0 (ммоль/г) – максимальная сорбционная емкость, максимальная емкость монослоя;

q_m (ммоль/г) –емкость монослоя (максимальная);

r (см) – радиальная координата сферической гранулы;

r_0 (см) – радиус частицы адсорбента;

R (см) – радиус зерна сорбента;

$R_f = b/3h$ (с) – эффективное поверхностное сопротивление пленки;

S_r – относительное стандартное отклонение;

$S_{уд}$.(м^2/г) – площадь удельной поверхности;

t (с) – время сорбции (контакта);

U (см/с) – линейная скорости потока раствора;

V_m (см^3) – объем сорбента;

V (см^3) – объем раствора;

x (с) – время $x = z/m\upsilon$, необходимое для преодоления жидкостью расстояния z/m;

x (см) – высота слоя сорбента;

z (см) – расстояние в слое сорбента;

z (см) – осевая координата по слою сорбента в работе [321, 342];

α – часть свободного объема в колонке;

α – постоянная десорбции;

β – начальная скорость адсорбции;

β – коэффициент изотермы Фрейндлиха;

δ – безразмерный параметр, критерий отнесения к внешне- или внутридиффузионной кинетике;

δ – диффузионный параметр сопротивления $\delta = \dfrac{k_f C_0}{k_p q_0}$ [322];

$\gamma = 3DK/b^2$, (см$^{-1}$) [321];

ε (дм^3*моль$^{-1}$*см$^{-1}$) – молярный коэффициент светопоглощения;

ε_p – пористость (порозность) сорбента;

η – полнота использования сорбционной емкости при динамическом сорбционном концентрировании веществ;

$\eta(X,T)$ – функция полноты использования сорбционной емкости в безразмерных координатах X-T;

ξ – параметр длины слоя $\xi = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{k_f z}{\upsilon}$ [322];

λ – безразмерная длина колонки $\lambda = 3(1-\alpha)K_d\overline{D}x/(R^2U)$ [78];

λ_{max} (нм) – длина волны при максимуме светопоглощения электромагнитного излучения;

ν – параметр сопротивления в пленке;

ρ – радиальный параметр размерности $\rho = r / r_0$ [321];

ρ (г моль/см^3) – молярная плотность жидкой фазы, в работе [321,342];

τ – параметр времени $\tau = \frac{C_0}{q}k_f\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)$ [322];

ρ_a (г/см^3) – объемная плотность адсорбента, масса абсолютно сухого адсорбента, приходящаяся на объем слоя в работе [321,342];

υ (см/с) – линейная скорость подвижной фазы;

υ (см/с) – скорость ПФ в межгранульном растворе;

$\chi(X,T)$ – функции уровня проскока в безразмерных координатах X-T;

ω (моль/г) – концентрация вещества в сорбенте в пересчете на массу абсолютно сухого сорбента, в работе [321,342].

БЕЗРАЗМЕРНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

Bt – безразмерный параметр Бойда – решение задачи диффузии вещества в грануле сорбента определенной формы;

HI – индекс гидрофобности;

K – коэффициент разделения в изотерме Ленгмюра;

$K_{A\text{-}B}$ – коэффициент селективности в ионном обмене;

$K'_{A\text{-}B}$ – модифицированный коэффициент селективности $K_{A-B}(q_0 / C_0)^{z_B - z_A}$;

m – отношение объема внешнего раствора в межгранульном пространстве к объему сорбента (void volume ratio);

Re' – число Рейнольдса $\mathrm{Re}' = \frac{D_p \upsilon \rho}{\mu}\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}$;

T – безразмерный параметр времени;

X – безразмерный параметр длины слоя сорбента;

x – концентрация в жидкой фазе c/c_0;

$x = c / c_0$ – концентрация раствора в порах, в единицах молярной доли;

x^* – концентрация в жидкой фазе на границе жидкость-твердое тело;

X – параметр длины слоя (эффективная длина слоя) в работе [321,342];

y – концентрация в фазе адсорбента q / q_0;

$\bar{y}$ – усредненная по грануле сорбента концентрация;

y^* – концентрация в фазе адсорбента на границе раздела жидкость-твердое тело;

Y – параметр времени контакта в работе [321,342];

Z – ионная валентность.

Введение

Актуальность работы

Развитие теоретических основ сорбционных процессов является одним из актуальных направлений современной физической химии. Сорбционные методы активно используются при извлечении физиологически активных веществ (ФАВ) из растительного сырья, а также при анализе физиологических жидкостей, веществ широко используемых в производстве лекарств, функциональных продуктов, пищевых добавок и других областях. Особого внимания заслуживают мезопористые материалы (ММ). Появление наноструктурированных ММ (Kuroda, 1990; Beck, 1992), одним из которых является синтетический кремнезем МСМ-41, положило начало широкому спектру исследований материалов с удельной площадью поверхности ($S_{уд}$) более 1000 $м^2/г$ и узким распределением пор по размеру. Выявленные ранее преимущества МСМ-41, по сравнению с силикагелями и полимерными сорбентами, при адсорбции аминокислот, белков (A. Vinu 2005) и жирорастворимых витаминов (M. Hartmann, 2005) демонстрируют возможность применения наноструктурированных кремнеземов при сорбционном выделении, концентрировании и разделении ФАВ. Новизна этих материалов, сочетающих свойства неорганических сорбентов с жесткой ненабухающей матрицей и полимерных сорбентов с высокой селективностью к молекулам сорбтива, предполагает анализ кинетики и динамики сорбции веществ.

На неупорядоченных полимерных материалах и силикагелях сорбция органических веществ часто характеризуется низкой степенью использования сорбционной емкости вследствие кинетических ограничений, что может приводить к малой эффективности динамического сорбционного выделения и концентрирования веществ. Упорядоченность сорбентов с гексагональной структурой мезопор дает основания предполагать большую доступность сорбционных центров, в том числе для молекул ФАВ, т.е. улучшение кинетики сорбции по сравнению с неупорядоченными силикагелями и полимерными сорбентами. Для увеличения эффективности использования сорбентов особо перспективно получение материалов с каркасной ненабухающей структурой, размер полостей которых лежит в нанометровом диапазоне, обладающих высокой специфичностью и механической прочностью при высоких давлениях, а также химической устойчивостью при варьировании pH. Физико-химические представления о взаимосвязи структуры упорядоченных аналогов МСМ-41 и их сорбционных свойств недостаточно сформированы.

Фундаментальная научная проблема, на решение которой направлена настоящая работа, состоит в установлении роли наноструктурированности в улучшении сорбционных свойств мезопористых кремнеземов. Учет характера влияния физико-химических показателей (структуры и химического состава сорбента, природы сорбата, равновесных и кинетических параметров процесса) на динамику сорбции имеет существенное значение для развития теории сорбцион-

ных процессов. Требуется детальный анализ механизма сорбции полифенольных веществ кремнеземами и композитами с привитыми функциональными группами. Улучшение сорбционных свойств ММ по сравнению с традиционными кремнеземами вследствие упорядоченной структуры материалов достигается развитой поверхностью пор, узким распределением пор по размеру, доступностью сорбционных центров, а также изменением химического состава нанокомпозитов при модификации функциональными органосиланами. Как результат, все это позволяет выбирать рациональные условия сорбционного выделения, концентрирования и хроматографического разделения органических веществ. Появляется возможность достигать максимальной эффективности процесса за счет увеличения полноты использования сорбционной емкости вследствие влияния на кинетику и динамику сорбции состава и структуры материалов типа МСМ-41.

Степень разработанности темы исследования. Наиболее хорошо изучены сорбционные процессы на природных (цеолитах) и синтетических материалах (силикагели, полимерные ионообменники), реализуемые в динамических условиях (Тихонов А.Н., 1945; Рачинский В.В., 1964; Веницианов Е.В., 1980 и др.). Сорбция ионов и молекул полимерными материалами часто описывается с использованием положений диффузионных моделей кинетики и динамики сорбции (Тихонов А.Н., 1945; Boyd G.E., 1949; Туницкий Н.Н., 1956; Helfferich F., 1959, Сенявин М.М., 1978; Yoshida H., 1984 и др.). Формальные кинетические модели (Bohart G. S., 1920; Zeldowitsch J., 1934; Thomas H.C., 1944; Ho Y.S., 1998 и др.) применяются при описании динамики сорбции неорганических ионов кремнеземами. Однако остается не ясным использование диффузионных моделей для описания сорбции наноструктурированными материалами полифенольных веществ.

В связи с этим стоят задачи определения эффекта наноструктурированности, условий синтеза и модификации на сорбционные свойства кремнеземов и функциональных полимеров, кинетики и динамики сорбции ФАВ материалами различной степени структурированности.

Моделирование процессов динамики сорбции с учетом стадий диффузии и адсорбции позволяет провести оптимизацию динамического сорбционного концентрирования и разделения физиологически активных веществ. Необходимо получение данных о кинетике и динамике сорбции полифенолов мезопористыми кремнеземами при варьировании их наноструктурированности, выбора сорбентов для эффективного выделения, концентрирования ФАВ и разделения близких по физико-химическим свойствам веществ в динамических условиях.

Объекты исследования. Мезопористый материал МСМ-41 и его аналоги с узким распределением пор по размеру и развитой поверхностью, характеризуются значительной доступностью сорбционных центров, что обусловливает их преимущества в кинетике сорбции по сравнению с силикагелями и гелевыми полимерными ионообменниками. Система пор ММ состоит

из параллельных трубок, имеющих гексагональное строение с унифицированным диаметром мезопор d_p=3-4 нм. В зависимости от природы темплата и условий синтеза кремнезема возможно варьирование d_p от 2 до 10 нм при сохранении гексагональной структуры. Это позволяет отнести такие материалы к *наноструктурированным* [i], а кремнеземы с диаметром пор в интервале 2-50 нм дает основание характеризовать как мезопористые. Особенно важно исследование доступности сорбционных центров при сорбции органических веществ из жидких сред, компоненты которых способны конкурентно адсорбироваться и влиять на кинетические и равновесные параметры сорбции ионов и молекул. Не изучена способность материалов различной степени упорядоченности сорбировать ФАВ в зависимости от строения, структуры (пористости, диаметра и объема пор, их распределения по размеру) и поверхностных свойств (удельной площади поверхности $S_{уд}$). Гексагональная структура мезопор МСМ-41, SBA-15 и их аналогов упрощает понимание особенностей модификации (прививки функциональных групп), а, следовательно, расширяет направления их использования. В то же время появляется необходимость изучения функциональных свойств таких сорбентов. Актуально рассмотрение влияния природы привитых групп органосиланов на механизм сорбции веществ.

Работы по изучению механизмов удерживания веществ различной полярности (полифенолы, фосфолипиды, жирорастворимые витамины групп A, D, E) малочисленны вследствие новизны ММ. Это ограничивает возможности применения наноструктурированных материалов МСМ-41 в сорбционных процессах, затрудняет моделирование динамики сорбции ФАВ. Очевидно, при рассмотрении физико-химических основ процессов выделения, концентрирования и разделения ФАВ на упорядоченных материалах актуально изучение связи сорбционной способности нанокомпозитов с их строением, природой сорбата и состава раствора.

Работа выполнена при финансировании Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК-1314.2005.3), совместных грантов DAAD (Германской службы академических обменов) и Минобрнауки РФ по программам «Михаил Ломоносов», «Михаил Ломоносов II» (2006-2007, 2008, 2011-2012 г.г.), в рамках целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2006-2008 г.г.), (2009-2011 г.г.). Направление № 2.2.2.3 «Развитие научной и академической мобильности в рамках международного сотрудничества» (РНП.2.2.2.3.9621), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 г.г.). Соглашение № 14.B37.21.0804.

Цель работы – получение и физико-химическое исследование наноструктурированных кремнеземов и моделирование динамики сорбции на них полифенольных веществ.

---

[i] ГОСТ Р 56085-2014/ISO/TS 80004-4:2011 Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения

Задачи:

– изучение физико-химических особенностей наноструктурированных кремнеземов; разработка новых способов синтеза и химической модификации упорядоченных сорбентов ионогенными и неионогенными органосиланами для улучшения сорбционных свойств по сравнению с неупорядоченными силикагелями;

– исследование кинетики сорбции полифенолов кремнеземом МСМ-41 и нанокомпозитами на его основе;

– моделирование процессов динамики сорбции полифенольных веществ на МСМ-41 с учетом равновесных и кинетических свойств (параметров);

– оптимизация процессов динамического сорбционного концентрирования и разделения близких по физико-химическим свойствам ФАВ.

Научная новизна.

1. Узкое распределение пор по размеру и энергетическая однородность сорбционных центров наноструктурированного сорбента МСМ-41 и его аналогов обуславливают улучшение сорбционных свойств по сравнению с неструктурированными традиционными силикагелями. При сорбции полифенольных веществ большая удельная площадь поверхности ММ (более 1000 $м^2/г$) способствует многократному (в 3-15 раз) увеличению сорбционной емкости мезопористых аналогов МСМ-41 по сравнению с неупорядоченными кремнеземами и полимерными сорбентами. Химическая модификация МСМ-41 органосиланами дает возможность комбинировать преимущества полимерных ионообменнников и материалов с жесткой ненабухающей матрицей. Прививка ионогенных модификаторов к матрице кремнезема позволяет увеличить селективность композитов МСМ-41, повысить сорбционную емкость и величину коэффициентов распределения флавоноидов в системе раствор-сорбент. Прививка к матрице наноструктурированного ММ органосиланов позволяет дифференцировать сорбционные свойства флавоноидов, что способствует росту эффективности сорбционного разделения близких по природе ФАВ в динамических условиях.

2. Гексагональная структура мезопор МСМ-41 обуславливает преимущества в кинетике сорбции полифенольных веществ по сравнению с неупорядоченными кремнеземами (силикагелями) и полимерными сорбентами. Упорядоченность кремнезема МСМ-41 способствует более быстрому установлению равновесия сорбции флавоноидов. Модификация матрицы кремнезема неионогенными органосиланами обеспечивает рост сорбционной емкости при подавлении конкурентной адсорбции растворителя и увеличение кинетических коэффициентов сорбции полифенолов.

3. Модель смешанно-диффузионной динамики при выпуклых изотермах адаптирована для описания сорбции ФАВ на полимерных ионообменниках и упорядоченных аналогах МСМ-41.

Решение обратной задачи динамики сорбции с использованием предложенной в работе системы асимптотических уравнений позволило в динамических условиях определять равновесные и кинетические параметры сорбции полифенолов сорбентами с различной степенью упорядоченности.

4. Сформулированы направления практического использования наноструктурированных аналогов МСМ-41 при сорбционном концентрировании полифенолов и хроматографическом разделении близких по физико-химическим свойствам веществ. Моделирование сорбции с учетом смешанно-диффузионного режима кинетики дает возможность оптимизировать динамическое сорбционное концентрирование ФАВ на новых нанокомпозитах. Для упорядоченных кремнеземов обоснован эффект существенного увеличения эффективности сорбционного концентрирования *CE* (от 3 до 10 раз) и эффективности хроматографии полифенольных веществ (более чем 100-кратный рост числа теоретических тарелок) по сравнению с неструктурированными силикагелями и полимерными ионообменниками.

Теоретическая и практическая значимость.

Теоретическая значимость работы состоит в формировании теоретических представлений о сорбционных свойствах наноструктурированных аналогов МСМ-41 и композитов с привитыми группами функционализированных органосиланов. Изучена взаимосвязь условий синтеза, химического состава и структуры с сорбционной способностью упорядоченных мезопористых материалов.

Прививка ионогенных и неионогенных модификаторов позволила улучшить сорбционные свойства наноструктурированных кремнеземов по сравнению с неструктурированными кремнеземами, эффективно использовать композиты МСМ-41 в процессах сорбционного разделения и концентрирования ФАВ. С использованием комплекса физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термогравиметрии, ИК-спектроскопии с приставкой *in situ* нагревания, экспериментальных методик оценки гидрофобности по конкурентной адсорбции воды и толуола и др.) раскрыт механизм модификации кремнеземов, учитывающий прививку органосиланов к поверхностным силанольным группам и снижение гидратации (сольватации) сорбционных центров; изучено влияние природы ионогенных и неионогенных органосиланов и условий модификации на сорбционные свойства композитов на основе МСМ-41. Установлена связь равновесных параметров сорбции флавоноидов с удельной площадью поверхности кремнезема, природой и удельной плотностью сорбционных центров на поверхности мезопор МСМ-41, составом раствора и конкурентной адсорбцией растворителя.

Исследованы кинетика и динамика сорбции ФАВ на наноструктурированном сорбенте МСМ-41 и его аналогах. Перераспределение сорбционных центров между объемом и поверхностью при существенном увеличении площади поверхности мезопористых аналогов МСМ-41,

узкое распределение пор по размеру, а также рост доступности сорбционных центров наноструктурированных материалов по сравнению с традиционными силикагелями приводит к улучшению кинетических свойств и возрастанию эффективности сорбентов в динамических условиях. Определены лимитирующие стадии кинетики сорбции, доказана необходимость использования смешанно-диффузионной модели сорбции. Изучена связь кинетических коэффициентов сорбции полифенолов с упорядоченностью мезопор МСМ-41, его гексагональной структурой, условиями модификации и природой органосиланов. Установлено увеличение кинетических коэффициентов сорбции полифенолов при модификации мезопористых материалов неполярными органосиланами.

Доказана применимость теории динамики сорбции при выпуклых изотермах и смешанно-диффузионной кинетике для описания выделения, концентрирования и разделения полифенолов полимерными и неорганическими сорбентами. Решена обратная задача динамики сорбции в рамках смешанно-диффузионной модели и использована для определения физико-химических параметров сорбции. Обоснованы преимущества сорбционных свойств наноструктурированных материалов по сравнению с неупорядоченными кремнеземами и полимерными ионообменниками.

Установлена высокая эффективность аналогов МСМ-41 в процессах сорбционного концентрирования и хроматографического разделения близких по природе ФАВ в динамических условиях по сравнению с неструктурированными полимерами и силикагелями. Обосновано возрастание эффективности аналогов МСМ-41 в динамике сорбции полифенольных веществ при химической модификации органосиланами. Доказано увеличение динамической емкости и коэффициентов распределения при сорбции полифенолов аналогами МСМ-41 по сравнению с традиционными кремнеземами.

Развитые теоретические представления о сорбционных свойствах аналогов МСМ-41 являются основанием для целенаправленного практического использования наноструктурированных материалов в сорбционных процессах.

Разработка новых и усовершенствование существующих способов синтеза наноструктурированных аналогов МСМ-41, модификация нанокомпозитов позволили:

– определить перспективы практического использования высокоупорядоченных материалы типа МСМ-41 в качестве сорбентов для сорбционного выделения, концентрирования, хроматографического разделения и определения близких по физико-химическим свойствам полифенолов;

– разработать способы концентрирования и разделения флавоноидов, неполярных витаминов групп A, D, E на мезопористых аналогах МСМ-41 и их композитах;

– выбирать рациональные условия выделения ФАВ из отходов промышленных, сельскохозяйственных производств;

– сократить число стадий при динамическом сорбционном выделении и концентрировании веществ на упорядоченных материалах.

Увеличение степени концентрирования ФАВ на наноструктурированных кремнеземах способствует уменьшению затрат токсичных растворителей для выделения и концентрирования полифенолов.

Разработанные способы получения органо-неорганических материалов с привитыми функциональными группами, с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина, а также методы разделения флавоноидов и получения антоцианового красителя, предложенные в настоящей работе, являются новыми, подтверждены патентами Российской Федерации (№№ RUS 2438780, 2491989, 2646805 и 2302436 соответственно).

На защиту выносятся положения.

1. Физико-химические особенности наноструктурированных кремнеземов (большая удельная площадь поверхности, узкое распределение пор по размерам, распределение силанольных групп по поверхности кремнезема) обусловливают улучшение сорбционных свойств по сравнению с неупорядоченными силикагелями. Химическая модификация МСМ-41 ионогенными и неионогенными органосиланами приводит к изменению механизма сорбции полифенолов. Прививка аминогрупп к матрице наноструктурированного материала многократно (в 20-100 раз) увеличивает сорбционную емкость. Прививка неполярных органосиланов повышает селективность композитов МСМ-41 к молекулам флавоноидов.

2. Наноструктурированность мезопористого материала МСМ-41 с узким распределением пор по размеру, реализуемая при их темплатном синтезе, приводит к увеличению скорости процессов массообмена на 1-2 порядка при сорбции полифенолов по сравнению с традиционными полимерными и неорганическими кремнеземами.

3 Модель смешанно-диффузионной динамики сорбции Х. Иошиды для прямоугольных изотерм, модифицированная с получением асимптотических решений для выпуклых изотерм, позволяет адекватно описывать сорбционное концентрирование полифенолов на полимерных и наноструктурированных материалах.

4. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования показывает, что большая эффективность полученных производных МСМ-41 по сравнению с традиционными кремнеземами состоит в более полном использовании сорбционной емкости при минимальных потерях сорбата.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и доложены на 22, 23 Deutsche Zeolith Tagung (Munich, 2010; Erlangen-Nürnberg, 2011, Germany), XVI International

Zeolite Conference, VII International Mesostructured Materials Symposium Engineering of new micro- and meso-structured materials (Italy, Sorrento, 2010), V International Conference of Federal European Zeolite Associations 2011 (Spain, Valencia, 2011), III-V Всероссийских симпозиумах «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011, 2014, 2017), Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (г. Краснодар, 2013), XVII International Zeolite Conference (Russia, Moscow, 2013), Второй съезд аналитиков России (Москва, 2013), Всероссийских симпозиумах «Кинетика и динамика обменных процессов» (Дивноморское, 2013; Воронеж, 2014; Сочи, 2016, 2017; Москва, 2019), XIII - XV конференциях «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Воронеж, 2011, 2014, 2017).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 34 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, при этом 3 статьи в ведущих международных журналах, а 21 статья входит в базу данных Web of Science и Scopus. Результаты исследований подтверждены 4 патентами РФ.

Достоверность результатов настоящей работы определяется применением комплекса обоснованных и широко использованных физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термогравиметрии, газовой, жидкостной хроматографии, рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии, растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и др.) на сертифицированном оборудовании. Представлены статистически достоверные результаты исследования при варьировании условий синтеза и модификации кремнеземов, при рассмотрении кинетики и динамики сорбции. Полученные автором данные по синтезу и модификации наноструктурированных материалов, кинетике и динамике сорбции веществ сравнивались с данными, опубликованными в профильных российских и международных научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Вклад автора работы состоит в постановке цели и задач, разработке подходов исследования, выполнении экспериментальных работ, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. В работе представлены результаты, полученные лично и в соавторстве.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа включает введение, семь глав, выводы, список литературы (589 наименований) и приложения, изложена на 388 страницах, содержит 103 рисунка и 40 таблиц.

Глава 1 Сорбционные методы при определении органических веществ

При определении физиологически активных веществ (ФАВ) таких как полифенольные вещества (флавоноиды), жирорастворимые витамины (групп A, D, E), фосфолипиды в сложных смесях (экстракты растительного сырья, пищевые добавки и биологические жидкости человека) с учетом их термической и химической лабильности широкое применение нашли хроматографические методы: тонкослойной хроматографии [1-4], высокоэффективной жидкостной хроматографии [2, 3, 5, 6], газовой хроматографии и капиллярного электрофореза [1, 5]. На стадиях пробоподготовки, при препаративном выделении и сорбционном концентрировании ФАВ перспективно использование колоночной (фронтальной) хроматографии [6-8].

Для извлечения ФАВ из различных объектов применяют варианты твердофазной экстракции (ТФЭ), сорбционного концентрирования. В качестве неподвижных фаз (НФ) применяют силикагели (как нормально-фазовые [1, 4-7, 9], так и с привитыми октадецильными группами (С18) [10]), целлюлозу [1-3], полиамиды [1, 4], сефадексы [11, 12], ионообменники [13, 14], оксид алюминия [6] и другие твердофазные материалы. Для выделения и концентрирования целевых компонентов важно учитывать сорбционные свойства и различные механизмы удерживания веществ неподвижными фазами. Применение некоторых сорбентов (оксида алюминия) не всегда оправдано, что связано с уменьшением антиоксидантной активности ФАВ при их сорбции [1]. На силикагелях, целлюлозе, магнезоле возможны адсорбционный [1, 9, 15-19] и распределительный механизмы удерживания веществ в различных вариантах хроматографии [7]. При использовании азотсодержащих сорбентов важно принимать во внимание также образование водородных связей между группами сорбата и функциональными группами сорбента [4].

1.1 Сорбенты, применяемые при выделении, концентрировании и разделении органических веществ

1.1.1 Полимерные сорбенты (синтетические ионообменники, сверхсшитый полистирол)

1.1.1.1 Ионообменники и ионный обмен при определении ФАВ

Среди многочисленных способов очистки, выделения и разделения физиологически активных веществ особое место занимают ионообменные методы [20-57]. В химическом анализе с помощью ионного обмена производят концентрирование определяемых компонентов, удаление мешающих анализу ионов, тонкое разделение близких по свойствам соединений, что дает возможность их определения любыми независимыми методами [21].

Существенное влияние на степень связывания противоионов сорбентом оказывает возможность их дополнительного взаимодействия с матрицей ионообменника, что особенно важно при обмене органических ионов. Даже слабые энергетические факторы влияют на величину

константы обмена, которая зависит от природы взаимодействий двух противоионов с двумя средами (ионообменником и раствором). В результате "сильные" взаимодействия имеют тенденцию к компенсации, а "слабые" энергетические факторы («гидрофобный эффект», проявляющийся при обмене органических ионов) определяют селективность обмена. Как отмечено в работе [21], малая набухаемость ионообменника способствует росту избирательности.

Низкая проницаемость структур гелевых сорбентов по отношению к крупным органическим молекулам и необратимая сорбция ограничивает их использование в твердофазной экстракции (ТФЭ) и хроматографии биологически активных веществ (БАВ) [23]. Другой вариант – применение гетеросетчатых сорбентов с жесткой пористой структурой, с предельной неоднородностью и высокой кинетической проницаемостью для органических молекул по транспортным каналам полимерной сетчатой структуры [23]. Сорбционные методы и хроматография применяются в многостадийных процессах пробоподготовки для увеличения содержания (концентрирования) целевого вещества [23, 24]. На одном из первых этапов возможно сорбционно-десорбционное изменение относительной концентрации веществ при их извлечении из многокомпонентной смеси в режиме фронтальной хроматографии. В этом случае необходима максимальная термодинамическая селективность к целевому веществу [23, 25-27].

1.1.1.2 Особенности сорбции/десорбции органических веществ полимерными сорбентами

1.1.1.2.1 Сорбции органических веществ полимерными ионообменниками

Анализу сложных многокомпонентных объектов (физиологические жидкости, фармпрепараты, экстракты растительного сырья и пр.) на содержание органических веществ, в том числе биологически активных, уделяется все больше внимания. Работы [28, 29] по исследованию сорбции БАВ отмечают ограниченную применимость теоретических представлений, разработанных для сорбатов малого размера.

Сорбция органических веществ предполагает учет природы взаимодействий таких веществ с сорбентами (неорганическими материалами, полимерными ионообменниками и неионогенными сорбентами) [30]. Одним из широко используемых является сорбция органических веществ ионообменниками, позволяющими достигать существенной селективности к целевым компонентам анализируемой смеси [30]. Полифункциональность ионитов при сорбции органических ионов обусловлена наличием функциональных (ионогенных), а также неионогенных групп, способных как к электростатическим взаимодействиям, так и образованию неэлектростатических связей с матрицей сорбента. Также, при сорбции ФАВ полимерными материалами требуется учет взаимодействия сорбированных ионов между собой [31-34]. Самсоновым с соавт. показано, что в системе "ФАВ - ионообменник" существенное значение имеют Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия [33-35], часто сопровождаемые образованием водородных связей.

При удерживании органических ионов и молекул следует учитывать термодинамически неравновесные ("ложноравновесные") состояния [36-42] в системе ионит-раствор, когда скорость сорбции близка, но не равна нулю, истинное же равновесное состояние еще не достигнуто. «Ложноравновесное состояние» может быть обусловлено падением диффузионной проницаемости твердой фазы, сорбировавших крупную органическую частицу [30, 36,38-41] (соизмеримость сорбата с объемом пор (свободного объема) в трехмерной сетке полимера). Самсонов [30] и Р. Гриссбах [42] указывают на неравноценность активных центров, что приводит после заполнения части функциональных групп сорбента к неравномерности распределения аналитов в сорбенте, прекращению сорбции "объемных" молекул и ионов. При этом, как указано в работе [43, 44] возможно как замедление диффузии ионов, так и сорбция с неизменной скоростью.

Следует указать ряд закономерностей, которые характерны для ионного обмена, и отличающих сорбцию ФАВ. При поглощении органических веществ возможны значительные отклонения от законов ионного обмена. Если в ионном обмене должно соблюдаться равенство количества сорбированых и десорбированых ионов вследствие принципа «электронейтральности», то сорбция органических веществ может сопровождаться необменным поглощением с образованием дополнительных водородных связей, гидрофобных взаимодействий [45-52]. Уменьшение концентрации ФАВ при их сорбции может не соответствовать, а значительно превышать количество десорбированного иона.

Молекулы и ионы БАВ значительно отличаются от ионов минеральных солей по величине коэффициентов диффузии как в растворе, так и, в особенности, в сорбентах. Обмен ионов органических веществ может приводить к эффекту пересыщения со значительным вкладом необменной сорбции [53, 54]. Следует также выделить роль растворителя (в том числе воды) и изменение гидратации функциональных групп при сорбции органических молекул и ионов [20, 55-57]. Состояние растворителя в фазе сорбента влияет на механизм сорбции цвиттерлита и селективность ионита [20]. Структура воды в сорбенте отличается от таковой во внешнем растворе вследствие высокой концентрации сорбатов, ионогенных и нейтральных групп матрицы ионита. Гидрофобная матрица сорбента может значительно влиять на структуру воды, в том числе разрушать ее. Большим органическим ионам изменяющим структуру воды во внешнем растворе, термодинамически выгоден переход в фазу сорбента, с уже разрушенной структурой воды под влиянием матрицы [58]. При сорбции ФАВ часто отмечается изменение объема гранул вследствие контракции (набухания) сорбентов, обусловленной его дегидратацией (десольватацией).

Указанные особенности проявляются в ионообменном процессе одновременно. Большая или меньшая их роль зависит от строения и свойств органического иона, структуры ионообменника, а также свойств среды, в которой происходит ионообменный процесс.

1.1.1.2.2 Сорбция веществ дифильной структуры полимерными ионообменниками в анализе объектов со сложной многокомпонентной матрицей

Сорбция органических веществ, обладающих дифильной структурой (полярной ионогенной группой и неполярным углеводородным «хвостом») позволяет учитывать особенности строения поверхностно-активных веществ (ПАВ). Применение ионного обмена при определении ПАВ, обладающих дифильной структурой, их извлечении из сточных вод, является достаточно эффективным [59-64]. Преимущество использования синтетических ионообменных материалов состоит в возможности восстановления сорбционной активности при регенерации. Поведение ПАВ на границе раздела фаз определяется энергетическим взаимодействием их с поверхностью и геометрическими ограничениями числа возможных конформаций в поверхностном слое [65]. Ориентация молекул на поверхности сорбента определяется состоянием поверхности и природой сорбируемого вещества. При адсорбции дифильных молекул из водной среды они ориентируются таким образом, чтобы гидрофильные полярные группы оставались в водной фазе, а гидрофобные – были обращены в сторону неполярной части сорбента [66]. Возможна обратная ориентация молекул (ионов) при наличии на поверхности полярных участков, избирательно взаимодействующих с гидрофильными группами.

Для сорбции ПАВ, как отмечено в [62-64, 67-70], наиболее пригодны высокоосновные полистирольные аниониты с малой степенью сетчатости. В порах большего размера диффузия молекул проходит с меньшими стерическими затруднениями, чем в микропористых (непористых) фазах с недостаточным для свободной диффузии размером свободного объема сорбента. Процесс характеризуется длительностью установления сорбционного равновесия [71] или "ложноравновесным" состояниям [72]. Сверхэквивалентное поглощение ПАВ из раствора связывают с процессом их мицеллообразования и появлением Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия мицелл ПАВ с матрицей смолы.

Для математического описания процесса сорбции коллоидных ПАВ используют зависимости различного типа. Среди них уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [62, 64, 66, 68, 73, 74], уравнения Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ) [75] или уравнения, которые характеризуют изотермы более сложного вида.

Одним из наиболее изученных, а с другой стороны весьма сложным процессом является сорбция ионитами аминокислот, обладающих дифильной структурой. Г. С. Либинсон [28], Г. В. Самсонов [30, 78, 82], Г. Л. Старобинец [43, 87], Е. М. Савицкая и Н. С. Ныс [77, 84-86], В. Кон [81], Г. Э. Елькин [83], В. А. Даванков [88], В. Ф. Селеменев с соавт. [76, 89-96], и др. подробно рассматривали равновесие и кинетику сорбции аминокислот ионообменниками. Значительное внимание уделяется природе сорбата, влиянию алифатической (ароматической) части молекулы, полярных функциональных групп (амино- и карбоксильных). Многообразие ионных (кати-

оны, анионы, цвиттерионы) форм предполагает необходимость рассмотрения как обменной, так и необменной сорбции цвиттерлитов.

Необходимо учитывать взаимодействия с растворителем, роль физических и химических свойств веществ в сорбционной системе. Известно, что триптофан и фенилаланин, являясь относительно гидрофобными молекулами [20], могут распределяться между фазами раствора и сорбента со значительным вкладом ионообменного механизма сорбции. Распределение аминокислот, осложненное образованием ассоциатов в растворе [97, 98] и в фазе сорбента [99], происходит аналогично тому, как это имеет место в твердофазной экстракции. Для цвиттерлитов, имеющих в радикале полярные группы, в ионите характерны сорбат-сорбатные взаимодействия [28, 100-110], приводящие к явлению ионообменного изотермического пресыщения [76, 86, 102, 105-109].

1.1.1.2.3 Сорбционное извлечение и разделение ФАВ

При сорбционном извлечении ФАВ могут использоваться непористые иониты со слоем функциональных групп [111]. Равновесие на таких сорбентах устанавливается очень быстро, при малом времени диффузии веществ. Однако сорбционные емкости пелликулярных сорбентов для целевых БАВ [23] незначительны.

Другая группа полимерных хроматографических носителей получила свое распространение благодаря высокой степени сшивки. В. А. Даванковым и М. П. Цюрупой были впервые синтезированы такого класса сорбенты (сверхсшитый плистирол (ССПС), Стиросорбы) со степенью сшивки 100% и более [112, 113]. Одним из преимуществ ССПС является равномерность распределения сшивающего агента в матрице и возможность регулирования условиями синтеза. Указанные материалы в меньшей степени меняют свой объем [113] при набухании как в водных растворах и органических растворителях. Это особенно важно при сорбционном выделении и хроматографическом разделении как водо-, так и жирорастворимых ФАВ. Высокая сорбционная емкость достигается благодаря нанопористой структуре с объемом пор V_p~0.7 г/см^3 и удельной площади поверхности $S_{уд}$ ~1000 – 1500 м^2/г [113]. Все это определяет б*о*льшие возможности использования сорбента в качестве высокоэффективного в препаративных методах, при выделении и иммобилизации ФАВ.

Использование материалов с гидрофобной матрицей часто оправдано при извлечении и разделении неполярных ФАВ (жирорастворимых витаминов, фитостеролов и пр.). Как показано в работе Карцовой Л. А. и соавт. [114], применение сверхсшитого полистерола Purosep-270 на стадии твердофазной экстракции кортикостероидов, демонстрирует б*о*льшую его сорбционную емкость по сравнению с нормальными (silica) и обращенно-фазовыми (C18) силикагелями и б*о*льшую степень извлечения стероидных гормонов [114]. Степень извлечения сорбентом Purosep-200 таких жирорастворимых веществ, как α-токоферол, эргокальциферол и холекаль-

циферол составляет 92-97%, в то время как для модифицированного силикагеля Sep-Pak C18 достигается 70-80% извлечения целевого компонента [115].

Сорбционные методы часто используются при анализе полифенольных веществ. Так, разделение катехинов в водных растворах проводят с использованием активированных углей, сополимеров стирола и дивинилбензол и акриловых смол [14, 116,117]. Для сорбционного концентрирования флавоноидов применяют сверхсшитый полистирол (ССПС) MN-200 [116], пенополиуретаны (ППУ), на которых полифенолы сорбируются в молекулярной форме. Степень извлечения максимальна при полном подавлении диссоциация флавоноидов при pH≤6. Рутин и нарингин, содержащие в своем составе гликозидные заместители, на ППУ, и на ССПС сорбируются хуже, чем агликоны (кверцетин, нарингинин и др.). Сорбция полифенолов на ППУ отличается большей селективностью. Сорбция флавоноида зависит от природы растворителя и его состава. На ППУ при увеличении объемной доли этанола в анализируемом растворе поглощение кверцетина уменьшается, причем мешающее влияние ацетона ниже по сравнению с этанолом. Как отмечено в работе [117], наряду с влиянием полярности сорбентов, сорбатов и растворителей (добавок органических растворителей) значительный вклад в удерживание физиологически активных веществ могут вносить взаимодействия с образованием водородных связей.

Одним из многообещающих направлений развития материалов для сорбционно-хроматографического выделения флавоноидов являются материалы, настроенные на целевую молекулу, полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) [25, 116-120]. Такие сорбенты могут селективно сорбировать полифенольные вещества. Универсальность таких сорбентов ограничена, так как для каждого вещества необходим «свой» сорбент. Значительное влияние на способность ПМО к повторному связыванию флавоноидов оказывают условия синтеза, природа растворителя. Степени извлечения флавоноидов зависит от pH, принимая максимальные значения при извлечении в молекулярной форме pH=2–6. Способность к молекулярному распознаванию флавоноида зависит от степени сшивки полимера, которая часто выбирается опытным путем для каждого целевого вещества.

Указанные сорбенты можно использовать при групповом концентрировании флавоноидов в динамических условиях, их определении. Ограничениями применения таких материалов является отсутствие данных по кинетике и равновесию сорбции. Малоизучен механизм удерживания веществ, что усложняет оптимизацию извлечения и разделения аналитов.

1.1.2 Силикагели и другие носители в ТСХ

1.1.2.1 Силикагели при хроматографическом разделении и определении ФАВ

При разделении и определении ФАВ в природных объектах широко используют природные и синтетические кремнеземы (силикагели, пористые стекла, аэросилы, силохромы). В этом разделе рассматривается применение нормально- и обращенно-фазовых силикагелей (модифицированных органосиланами). Силикагель, как нормально-фазовый, так и модифицированный органосиланами широко применяется в препаративной хроматографии и ТФЭ биологически активных веществ с молярными массами М≤2000 г/моль [121]. Для решения аналитических и препаративных задач важно учитывать фракционный состав гранул сорбента, пористость, объемные и поверхностные свойства. Достоинствами силикагелей являются их механическая прочность, отсутствие набухания, удовлетворительная сорбционная емкость, хорошая разделительная способность. Их поверхность имеет высокую активность и ее легко модифицировать водой, ацетонитрилом, другими растворителями или при ковалентной прививке модификатора.

Широкое использование кремнезема в сорбционно-хроматографических процессах выделения, разделения веществ, обладающих биологической (антиоксидантной) активностью может быть связано с инертностью силикагеля по отношению к большинству соединений и удовлетворительной сорбционной емкостью материала, которая отмечается в [122], что имеет особое значение в настоящей работе. Следует учитывать, что межмолекулярные взаимодействия сорбата с группами сорбента могут приводить к необратимой сорбции аналита и потере антиоксидантной активности аналитов. С другой стороны ограничения использования кремнеземов, как и полимерных сорбентов, могут быть обусловлены «хвостами» на хроматограммах со значительным размыванием фронта сорбции [122], что сопряжено с относительно низкой упорядоченностью пористой структуры.

Для разделения компонентов многокомпонентных смесей должна быть удовлетворительной селективность хроматографических фаз (ПФ и НФ) (например, [123]). Однако на мелкодисперсных силикагелях с размером частиц 50-200 мкм нельзя ожидать высокого разрешения хроматографических зон с большими значениями чисел теоретических тарелок. При проведении разделения органических веществ, имеющих схожие физико-химические свойства, возникают значительные сложности.

Плоскостная хроматография часто используется в малобюджетных лабораториях. ТСХ широко применяется в медицине, фармации, химии при качественном и полуколичественном анализе сложных химических, природных и биологических объектов [114, 124, 125]. Для разделения небольших количеств веществ, а также для очистки индивидуальных соединений после их извлечения из растительного сырья применяют препаративную ТСХ [126-128].

Одним из наиболее распространенных классов ФАВ, обладающих значительной антиоксидантной активностью, являются флавоноиды (см. главу 2). Силикагель наиболее часто применяется при разделении и определении таких полифенольных веществ в экстрактах растительного сырья [1, 129-131].

В качестве подвижной фазы (ПФ) используют растворители и химические вещества, способствующие протеканию протолитических реакций, варьирующих природу взаимодействий ПФ-сорбат-НФ. Важно учитывать также гидрофобность сорбентов и аналитов. Учитывая полярность по Снайдеру, в ТСХ и колоночной хроматографии на кремнеземах можно варьировать полярность среды, используя многокомпонентные элюенты. Для флавоноидов часто используют элюенты на основе полярных (метанол, этилацетат и др.) и неполярных (толуол, трихлорметан, гексан) растворителей, позволяющих изменять ряд селективности сорбента при разделении близких по структуре и свойствам веществ [128, 129]. Для изменения элюирующей силы ПФ применяют кислоты, основания, влияющие на механизм удерживания и порядок элюирования. Учитывать взаимодействия с участием протонодонорных и протоноакцепторных растворителей весьма сложно, а неоднородная пористая структура силикагелей, часто нивелирует дифференцирующее действие ПФ, и усложняет разделение близких по природе и свойствам веществ. В подобных условиях появляется необходимость выбирать не только состав ПФ, но и варьировать природу сорбентов, для изменения механизма удерживания веществ.

Особенности строения флавоноидов, многочисленность заместителей, их полярность обусловливают сложность выработки единого подхода к выбору сорбента и подвижных фаз при анализе хроматографическими методами. Многообразие НФ, составов ПФ можно продемонстрировать лишь несколькими примерами. Часто эмпирически устанавливают состав ПФ, или используют процедуры оптимизации [129] для выбора условий хроматографического анализа. Для разделения флавоноидов применимы подвижные фазы, включающие смеси растворителей с протонодонорными и протоноакцепторныыми свойствами – этилацетат-этилметилкетон-муравьиная кислота-вода (например, в соотношении (60:15:3:2) [129]). При разделении флаван-3-олов в работе Карцова Л. А. и соавт. [131] в качестве ПФ используются элюенты состава трихлорметан-этилформиат-н-бутанол-муравьиная кислота, включающие растворители, относящиеся к различным группам растворителей по классификации Снайдера [130]. При хроматографическом разделении на микрокристаллической целлюлозе [2] катехинов и процианидинов в экстракте зеленого чая наибольшая эффективность достигнута в подвижной фазе на основе пропанола-1 и воды с добавками уксусной кислоты. Наибольшие трудности возникают при анализе многокомпонентных экстрактов, в котором присутствуют гликозиды и агликоны флавоноидов.

Для выделения, очистки и разделения флавоноидов широко применяется и *метод колоночной хроматографии* с нормально-фазовыми силикагелями [6,7, 16, 132-134], силикагелями

С18 [10, 135, 136], ионообменниками [6, 12, 14], полиамидами [137, 138], сефадексами [12], магнезолом и целлюлозой [6, 138] в качестве НФ. Элюирование флавоноидов на колонках также отличается широким набором растворителей и составов ПФ: этилацетат, смесь этанола и этилацетата с градиентным изменением полярности и при комбинировании состава.

Отсутствие сорбции флавоноидов кремнеземами из протолитических растворителей часто связывают [132] с конкуренцией молекул растворителя с адсорбатом за центры сорбции, что указывает на преобладание сольватационного механизма над адсорбционным. При адсорбции полифенолов на нормально-фазовых силикагелях необходимо принимать во внимание образование водородных связей между полифенольными группами флавоноидов и силанольными группами сорбента, что оказывает значительное влияние на эффективность разделения.

1.1.2.2 Применение в хроматографии силикагелей, модифицированных органосиланами

Как уже было отмечено, реакционноспособность поверхности кремнеземов ограничивает их применение в качестве сорбентов. Ограничения использования нормально-фазовых силикагелей при работе с полярными растворителями способны значительно сузить круг анализируемых систем. Одним из способов повышения селективности материалов к целевым компонентам является модификация матрицы сорбента [139-142], в том числе химическая. Прививка органосиланов с гидрофобными [140] и гидрофильными свойствами [141], а также иммобилизация соединений [142] позволяет получать большое разнообразие модифицированных кремнеземов, повышающих селективность НФ.

В модифицированных сорбентах прививка гидрофобных органосиланов дает возможность расширить круг анализируемых объектов при увеличении химической стабильности кремнеземов в щелочных средах [143]. Силикагели с ионообменными группами [121, 144, 145] позволяют дифференцировать вещества, обладающие протолитическими свойствами. Силанольные группы сорбента могут образовывать водородные связи, что значительно влияет на механизм сорбции веществ. Оставшиеся после модификации свободные силанольные группы (остаточная силанольная активность) способны образовывать силоксановые мостики и вносить существенный вклад в механизм сорбции веществ и хроматографические параметры.

Часто при разделении неполярных веществ применяется силикагель, модифицированный октадецилсиланами С18 [146]. В качестве растворителя в данных условиях рекомендуется использовать неполярные растворители (гексан, трихлорметан и др.) [147, 148]. Применение указанных сорбентов перспективно на стадиях извлечения и группового разделения веществ. В варианте *удерживающей* ТФЭ при пропускании раствора с разделяемыми веществами через колонку целевые компоненты сорбируются твердой фазой, а мешающие остаются в растворе. Указанный подход часто реализуется при анализе ФАВ, например, в работе [148] при извлечении ретинола и ретинола пальмиата из инкубационной жидкости. Аналиты удерживаются в

картридже с сорбентом при пропускании инкубационной жидкости. Далее целевые компоненты элюируются подвижной фазой подходящей полярности (состава). Разделение сорбатов возможно при селективном элюировании одного из сорбатов. При извлечении холестерола из молочного порошка после гидролиза возможно выделение и других сорбатов [149].

Увеличение селективности материала может достигаться модификацией сорбента функционализированными органосиланами, что приводит к росту вклада специфических взаимодействий сорбата с группами сорбента. Для разделения неполярных веществ (триглицеридов, токоферолов, фосфолипидов, фитостеролов свободных жирных кислот) применяют силикагели, химически модифицированные аминопропилсиланами [150-152]. Для элюирования веществ с полярными группами, способными к образованию водородных связей, наряду с модификацией сорбента применяется варьирование состава ПФ.

В анализе природных объектов и биологических жидкостей широко распространены электрофорез и электрохроматография [129, 153, 154]. При определении ФАВ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) наиболее часто используют колонки С18 [12] и подвижные фазы на основе метанола [155], ацетонитрила [12, 155]. При разделении веществ важен контроль степени извлечения аналитов. В литературе часто приводятся противоречивые данные, указывающие на многофакторность сорбции/десорбции физиологически активных веществ материалами различной природы. Извлечение ФАВ может варьироваться в широких пределах и зависит от концентрации в объекте исследования [123]. При использовании нормально-, обращенно-фазовых (С18) силикагелей и активированного угля для определения антиоксидантов (например, токоферолов) часто недостаточна эффективность сорбентов, используемых на стадиях пробоподготовки [156]. При использовании пористых сорбентов, таких как ССПС [157], отмечается значительная сорбция неполярных ФАВ. Степень извлечения α-токоферола и его производных, холекальциферола и эргокальциферола сорбентом Sep Pak C18 по данным [157] достигает 70-80 %.

При извлечении флавоноидов, как и в случае неполярных веществ, реализовывают вариант ТФЭ с удерживанием аналитов твердой фазой с последующей десорбцией подходящим элюентом. Для извлечения полифенольных веществ из колонки часто применяют смеси ацетона, воды и уксусной кислоты, влияющие как на межмолекулярные взаимодействия сорбата с группами сорбента, так и на степень их ионизации. Для выделения и концентрирования флавоноидов рассматривают обращенно-фазовые силикагели, (например, С18) [10, 136]. Это обусловлено высокой эффективностью сорбентов, высокой степенью десорбции (>90%), небольшими объемами растворителя (например, метанолом и водой [10]). Для полифенолов с более выраженными кислотными свойствами использование наряду с водой кислот (HCl) позволяет повысить степень извлечения до 70-100%. Уотсон с соавт. [136] для количественного определе-

ния кверцетина и кемпферола в физиологических жидкостях применили сорбционное концентрирование на С18 с последующим ГХ-МС детектированием. Извлечение флавоноидов невелико и составляет 70±10%. Сорбционное концентрирование на С18 перспективно и при анализе продуктов питания и напитков на содержание проантоцианидинов [136].

Извлечение веществ зависит от сорбционных свойств материалов. Для увеличения сорбционной емкости, как отмечено Чу с соавт. [158], возникает необходимость увеличения объема пор материала, удельной площади его поверхности, позволяющих максимально использовать сорбционную способность для удерживания веществ. Усовершенствование свойств сорбентов, с учетом их преимуществ, позволяет формулировать перспективные направление развития сорбционно-хроматографических методов. Нерегулярность структуры неупорядоченных силикагелей сопряжена со сложной формой пор [121]. Поры таких кремнеземов варьируются в широких пределах (от 4 до 20 нм). «Бутылкообразные» поры и в виде «пузырей» часто недостижимы для молекул сорбата. Только небольшая часть пор действительно участвует в сорбции. Молекулы же сорбатов могут диффундировать в гранулу достаточно глубоко. Попадая из-за нерегулярной структуры сорбента в "ловушку", молекулы долгое время могут не элюироваться, что значительно снижает хроматографическую эффективность. Это обусловливает как размывание хроматографической зоны, так и необратимую сорбцию [121]. Одним из путей снижения роли указанных проблем является применение материалов с упорядоченной системой пор, достаточной доступностью для сорбата. Напротив, использование материалов с упорядоченной системой мезопор становится весьма перспективным. Особенно существенным для сорбционного выделения и концентрирования веществ, как одного из этапов определения ФАВ, является увеличение емкости при росте удельной площади поверхности материалов.

Таким образом, необходимо отметить высокую роль взаимодействий сорбат-сорбент, при использовании в процессах разделения, выделения и определения физиологически активных веществ силикагелей. Наличие полярных групп, способных к необратимой адсорбции веществ с антиоксидантной активностью приводит к актуальности развития другого направления – применения химически более инертных полимерных сорбентов.

1.1.3 Упорядоченные мезопористые материалы (силикаты, углеродные нанотрубки и композиты на их основе)

1.1.3.1 Особенности темплатного синтеза, история развития материалов

Синтез и перспективы использования наноструктурированных материалов в сорбционных процессах концентрирования ФАВ, хроматографического разделения их смесей рассмотрены нами в обзоре [531]. История синтеза материалов типа МСМ-41 насчитывает только 25 лет. Синтезу наноструктурированных материалов посвящено тысячи публикаций, которые охваты-

вают основные направления получения наноструктур, описанные в пионерских работах [159-169]. Привлекательность таких мезопористых кремнеземов обусловлена их гексагональной упорядоченной структурой «наносот». Упорядоченные материалы имеет развитую структуру с удельной площадью поверхности более 1000 $м^2/г$, с объемом пор более 1.0 $см^3/г$ при высокой адсорбционной способности и, как отмечается в работах [159, 170, 171], могут являться удачными модельными адсорбентами. В настоящее время широко использование аналогов МСМ-41 в качестве катализаторов. Структуры «хозяин-гость», формируемые на основе мезопористых наноструктур, могут служить в качестве материалов для пролонгированного выделения лекарств.

1.1.3.1.1 Влияние условий синтеза мезопористого материала на структуру, поверхностные и объемные свойства композитов

Курода с соавторами впервые представили способ получения упорядоченных мезопористых кремнеземов FSM-16 в 1990 году [161, 162]. В качестве структуроопределяющего темплата использовался галогенид гексадецилтриметиламмония, обладающий свойствами поверхностно-активного вещества (ПАВ) и образующий при высоких концентрациях мицеллярные трубки в водных растворах. Формирование матрицы кремнезема осуществляли темплатным методом на поверхности структурированных мицелл. Последующее удаление органических темплатов достигается экстракцией этанолом или высокотемпературным их разложением (кальцинированием) при температурах 540-550 °С в потоке инертного газа. Получаемая таким образом аморфная неорганическая матрица, образованная тетраэдрическими структурами силоксанов, характеризуется упорядоченными цилиндрическими порами и величиной удельной площади поверхности более 1000 $м^2/г$. Позднее ученые компании Мобил запатентовали [163] материалы с гексагональной структурой (МСМ-41). Были опубликованы работы [164] по синтезу кремнеземов с кубической (МСМ-48) и ламеллярной (МСМ-50) геометрией пор. В 90-е годы XX века появляется направление синтеза аналогов материалов с гексагональной структурой HMS, MSU-1. В качестве темплатов наряду с галогенидами цетилтриметиламмония [159] используют нейтральные амины [165], полиэтиленоксид (PEO) [166].

Синтез мезопористых наноструктурированных аналогов SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) позволил авторам [167, 168] получать твердые фазы с бимодальными микро- и мезопорами. В качестве темплатов, в данном случае, использованы амфифильные сополимеры. Использование триблоксополимеров, стабилизирующих масло в воде в виде микроэмульсии [169], позволило получить материал типа MSF (Meso Cellular Form).

Интерес к наноструктурированным материалам типа МСМ-41, отмеченный в ряде обзоров [172-174], вызван уникальностью их структуры, каталитических [175] и сорбционных свойств [176] и существенными преимуществами по сравнению с традиционными кремнеземами. Сле-

дует отметить доступность силанольных и силоксановых групп на поверхности мезопор для межмолекулярных взаимодействий с сорбатами. Возможна также контролируемая функционализация с учетом геометрии пор. Перспективно использование материалов типа МСМ-41 в качестве сенсоров, структур для распознавания и связывания, а также в биохимии и медицине для контролированного выделения ФАВ, а также в области фотоэлектрических систем.

Существует множество подходов получения наноструктурированных материалов. Свойства материалов могут варьироваться в широких пределах изменением состава реакционной смеси, природы и количества темплата и растворителя. В зависимости от природы источника силиката (силикат натрия, тетраэтоксисилан (ТЭОС) или тетраметоксисилан (ТМОС)) может значительно меняться структура и пористость кремнезема. Для ускорения формирования матрицы прибегают к добавкам химических реагентов, влияющих на кислотность (основность) среды. Кирик и соавт. [177] для управляемого формирования упорядоченной матрицы мезопористого материала синтезировали МСМ-41 из реакционной смеси с добавками аммиака (для варьирования pH) и этанола. Кинкель с соавт. [178] использовал ТЭОС, бромид гексадецилтриметиламмония, этилендиамин, а также воду и глицерин в качестве растворителя. Рио и соавт. [179], да Силва и соавт. [180] контролировали формирование матрицы при синтезе МСМ-41, управляя полимеризацией силиката. Синтез наноструктурированных кремнеземов может быть проведен битемплатным синтезом в присутствии сильного электролита [181]. Авторами показано, что при применении битемплатной композиции и одновалентного электролита также образуются мезопористые кремнеземы с упорядоченной структурой и развитой поверхностью ($S_{уд}$ = 1000-1200 м^2/г), объемом пор V_p = 0.80-1.10 см^3/г, и узким распределением пор с диаметром d_p = 3.5-4.1 нм. При синтезе наноструктур часто варьируется длина углеводородного радикала структуроопределяющего темплата (C10, C12, C14 или C16 и др.).

1.1.3.1.2 Силилирование кремнеземов

Уникальная возможность спроектировать каталитические и сорбционные свойства твердых матриц может быть обеспечена при модификации органосиланами. В этом случае удается сохранить основную геометрию материала и его механическую прочность. Особенно важно варьирование гидрофобных и гидрофильных свойств [139-142], их реакционной способности. Большое разнообразие композитов позволяет использовать их в качестве эффективных сорбентов при варьировании селективности к аналитам. Прививка алкильных групп, наряду с бо́льшей гидрофобностью, приводит к увеличению устойчивости силикатной матрицы в щелочных растворах [143] и расширяет возможности их использования в полярных средах. Получены силикагели с ионообменными группами [144, 145]. Область применения модифицированных силикагелей широка (адсорбция [182, 183], хроматография [184, 185] и др.). Практически отсутствуют

данные о сорбционных свойствах упорядоченных материалов на основе МСМ-41 при их модификации. Все это обуславливает перспективность развития как направления синтеза и модификации наноструктурированных материалов, так и изучения их свойств, в том числе сорбционных. Важным является изучение влияния прививки алифатических и ароматических органосиланов на гидрофильно-гидрофобный баланс материалов. Связанное с этим варьирование сродства сорбентов к веществам различной природы, требует детального рассмотрения взаимодействий с участием молекул сорбата, растворителя и сорбента. Композитные сорбенты, полученные прямым синтезом или при последующей обработке органосиланами с функциональными группами (ионогенными и неионогенными – амино-, тио- и др.), способны изменять как пористость, а значит и доступность сорбционных центров (функциональных групп), так и сорбционную способность в целом. Важен и механизм модификации вследствие влияния на сорбционные свойства.

В основе модификации силиката часто лежат процессы физической адсорбции [186, 187] и хемосорбции [188, 189]. Реакции силилирования осуществляют за счет галоген- и алкоксипроизводных силанов [139, 190]. Степень модификации материала [191-194] в значительной степени зависит от условий модификации, в том числе природы растворителя. Реакции модификации алкилсиланами часто проводят в относительно гидрофобных средах – толуоле [193]. Широко распространена модификация в пиридине, который, как и ряд других аминов, способен катализировать гидролиз ТЭОС [194] и регулировать скорость формирования матрицы кремнезема. Применение дихлорэтана и трихлорметана при температуре их кипения связано с их способностью отнимать воду. Время реакции в зависимости от растворителя и катализатора может варьироваться в широких пределах, достигая 48 часов.

Для увеличения гидрофобности МСМ-41 проводят «энд-кеппинг» остаточных силанольных групп [195]. Вследствие большей гидрофобности материала после модификации повышается гидростабильность кремнеземов, в том числе композитов на основе МСМ-41 [196]. Применение алкоксисиланов в реакции силилирования приводит к более низкой степени покрытия, и относительно высокой концентрации силанольных групп на поверхности. Очевидно, требуется уменьшение удельной плотности -ОН групп на поверхности кремнезема для увеличения гидрофобности материала. Варьирование селективности нанокомпозитов для использования в сорбционно-хроматографических процессах возможно при модификации органосиланами [195-198], с последующим введением ионогенных групп, например при сульфировании. Модификация аминосиланами [199, 200] может сопровождаться низкой степенью прививки аминогрупп (до 0.1 ммоль/г).

Кремнеземы с привитыми органосиланами широко используются в процессах сорбционного концентрирования и при разделении веществ методом ОФ ВЭЖХ [200, 201]. При химиче-

ской модификации МСМ-41 алкил- и аминопропилсиланами степень прививки варьируется в пределах 1.5-3.0 ммоль/г [202, 203]. Однако увеличение размера модификатора приводит к уменьшению пор. Отмечается также ряд других нежелательных явлений, в том числе, полимеризация привитых молекул [204].

Развитая поверхность мезопористых материалов и равномерное распределение свободных силанольных групп на поверхности наноструктурированного материала обеспечивают высокую плотность привитых функциональных групп и упорядоченность их расположения при модификации кремнезема. Изменение свойств поверхности, очевидно, влечет изменение селективности и термодинамических параметров сорбции веществ [205]. Таким образом, условия модификации могут существенно влиять на свойства сорбента: доступность сорбционных центров, емкость и, как следствие, селективность материала к молекулам различной природы [206-208].

1.1.3.1.3 Молекулярное распознавание с помощью мезопористых материалов

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), вызывают большой исследовательский интерес. Малочисленность работ по синтезу таких материалов с жесткой структурой кремнезема [209-213] обусловлена новизной высокоупорядоченных аналогов МСМ-41 и композитов. Практически не рассматриваются их сорбционные свойства. Предпринимаются лишь попытки синтезировать материалы, варьируя размер пор, толщину стенок пор, природу активных центров для молекулярного распознавания. В качестве добавок к темплатам на стадии формирования матрицы вносят глюкозооксидазу [211], сахарозу [212] и другие вещества. Тип добавки может приводить как к формированию гексагональной (аналогичной SBA-15), так и менее структурированной кубической (МСМ-48) структуры. Нами [209, 213] уже было рассмотрено влияние добавки флавоноидов при синтезе мезопористых кремнеземов на их свойства. Для выявления основных принципов управления структурообразованием и их связи с сорбционными свойствами требуется более детальное рассмотрение с привлечением современных методов анализа структуры и адсорбционных методов.

1.1.3.2 Сорбционные свойства МСМ-41 и его композитов

1.1.3.2.1 Сорбция органических веществ

Кремнеземы (силикагель и его композиты) широко используются как в нормально-фазовых вариантах ТФЭ и ВЭЖХ, так и в обращенно-фазовых. Гексагональная структура МСМ-41 с системой параллельных мезопор обусловливает простоту управления модификацией материала. В широких пределах можно варьировать гидрофобно-гидрофильный баланс сорбента, варьируя природу и поверхностную плотность его прививки. Возможность регулировать

сорбционные свойства пористых материалов демонстрирует применимость МСМ-41 в процессах извлечения ФАВ, их концентрирования, разделения. Галарнью с соавт. [205] отметили улучшение кинетических свойств МСМ-41, модифицированного октилсиланом С8 при его использовании в варианте обращено-фазовой ВЭЖХ. Большая адсорбционная способность мезопористых материалов (ММ) обосновывается [214-217] их развитой поверхностью (более 1000 $м^2/г$) и специфичностью привитых групп. Функциональные мезопористые материалы могут проявлять высокую селективность. Особенно это важно и широко применяется при адсорбции токсичных веществ.

Появление обзоров (например, [217]) по использованию мезопористых кремнеземов при определении содержания органических веществ в пищевых продуктах указывает на растущий интерес к наноструктурированным материалам и расширению областей их применения. Инумару с соавт. [214] представили способы синтеза для регулирования структуры и улучшения селективности аналогов МСМ-41 к органическим веществам. Адсорбционная модификация кремнеземов углеводородами позволяет разделять неполярные и полярные соединения. Упорядоченные мезопористые кремнеземы демонстрируют превосходные характеристики (хорошую селективность, большую емкость и чрезвычайно высокую скорость адсорбции) [215]. Особенно важна возможность получения таких материалов с заданными свойствами, позволяющими регулировать соотношение электростатических, гидрофобных взаимодействий, а значит влиять на селективность к сорбируем веществам. Значительную сорбционную способность авторы [215] связывают с высокими значениями площади поверхности.

Сорбция органических веществ, в том числе токоферолов [216], зависит от состава раствора, природы растворителя, а также от поверхностных и объемных свойств мезопористых материалов (удельной площади поверхности, объема и диаметра его пор). Аналоги МСМ-41 и SBA-15 при сорбции органических веществ характеризуются более высокой емкостью вследствие развитой поверхности наноструктурированного кремнезема, доступности сорбционных центров и пор [216]. Анализ структурированности кремнеземов (широкое распределение пор по размеру для силикагеля и упорядоченность гексагональных мезопор для МСМ-41 и SBA-15) показал, что именно величина удельной площади поверхности ($S_{уд}$) кремнезема в значительной степени влияет на сорбционную емкость. Среди перечисленных материалов она максимальна для МСМ-41. Однако в эту закономерность не укладываются активированный уголь, имеющий сопоставимую с МСМ-41 величину $S_{уд}$. Несмотря на гидрофобность углей, для неупорядоченного сорбента с широким распределением пор по размеру отмечается меньшая сорбционная способность к α-токоферолу. В этом случае существенным является размер пор: наличие микропор в активированных углях ограничивает доступность центров для молекул сорбата.

Наноструктурированные кремнеземы адсорбируют как жирорастворимые витамины (например, [216]), так и аминокислоты [218, 219], белки [220, 221] и другие ФАВ. В работе [218] было изучена адсорбция аминокислот на мезопористых материалах типа SBA-15. Для кислой глутаминовой кислоты Glu и основного аргинина Arg, адсорбция на SBA-15 была в основном обусловлена электростатическим взаимодействием. Количество адсорбированных цвиттерлитов зависело от pH, ионной силы раствора и электростатического свойства мезопористых адсорбентов. Адсорбция нейтральных аминокислот (фенилаланин Phe, аланина Ala и лейцина Leu) на мезопористых материалах (МММ) была в основном обусловлена гидрофобным взаимодействием, и, следовательно, их сорбционную емкость можно повысить за счет увеличения гидрофобности мезопористых материалов.

Хорошо известно применение ионообменных материалов для разделения ФАВ [20, 30, 28, 222, 223]. С другой стороны, для таких целей предложены мезопористые материалы на основе тетраэтоксисилана [224]. Нельзя однозначно говорить о том, какой тип сорбента имеет однозначные преимущества. С одной стороны, важно учитывать кинетику сорбции, возможность управлять сорбционным процессом, воздействуя на доступность центров сорбции, изменяя условия синтеза и модификации. С другой стороны – равновесные параметры сорбции ФАВ полимерными ионообменниками и мезопористыми кремнеземами требуют детального изучения изотерм сорбции ФАВ, позволяющих влиять на сродство сорбентов к целевым компонентам.

Промежуточными по полярности являются полифенольные вещества – флавоноиды, малорастворимые как в воде, так и в гексане и других неполярных растворителях. Однако хорошая растворимость в спиртах как флавоноидов, так и жирорастворимых веществ и некоторых аминокислот затрудняет извлечение и разделение близких по свойствам соединений многокомпонентных экстрактов. Работы в указанном направлении малочисленны [225, 226]. Для адсорбции полифенольных веществ рассматриваются MCM-41, SBA-15. Кремнеземы применимы на стадиях выделения и концентрирования флавоноидов. Например, как указано Котеа [226] концентрацию кверцетина в растворе можно увеличить в 5000 раз при использовании SBA-15. Значительна адсорбция и катехинов [172] на мезопористом SBA-15. Авторы [172] отметили, что большая адсорбция флавоноида по сравнению с активированных углем обусловлена упорядоченностью SBA-15 и размерами наноструктурированных пор.

Наряду с преимуществами наноструктурированных аналогов MCM-41 и SBA-15 по сравнению с другими сорбентами в адсорбционной емкости, часто отмечается их применимость для сохранения биологических свойств веществ при длительном хранении [227, 228]. Контролируемое выделение веществ из мезопористого нанопространства обуславливает важное направление использования сорбентов и возможности доставки мембрано-непроницаемым ФАВ при их капсулировании внутри наноструктурированных кремнеземов. В последние годы значительно

возросло количество исследований, связанных с применением мезопористых материалов в биомедицинских целях [227]. Начиная с 2001 года, когда МСМ-41 впервые был предложен в качестве системы доставки лекарств, материалы на основе силикатов, такие как SBA-15 или МСМ-48, обсуждались как носители лекарственных средств и системы с контролируемым их высвобождением. Мезопористые материалы предназначены как для системных систем доставки, так и для имплантируемых локальных механизмов доставки. Последнее применение дает очень многообещающие возможности в области восстановления костной ткани из-за превосходного поведения этих материалов в качестве биокерамики.

1.1.3.2.2 Мезопористые упорядоченные сорбенты в ТФЭ и хроматографии

Ранее уже была отмечена возможность применения МСМ-41, его аналогов и их композитов в ТФЭ и хроматографии. Доступность мезопор для органических молекул позволяют говорить о применимости в процессах сорбционного извлечения, концентрирования и хроматографического разделения веществ в растворах их смесей. Возможность прививки органических монослоев модификатора, дает основание варьировать селективность материала к молекулам аналитов.

Первое упоминание хроматографического использования мезопористых материалов приведено в работе [229]. Преимуществом МСМ-41 по сравнению с традиционно используемыми силикагелями является возможность разделять вещества с основными, кислотными свойствами. МСМ-41 в качестве сорбента был использован в нормально-фазовой ВЭЖХ и эксклюзионной хроматографии [230]. Выявление особенностей структуры и пористости мезопористого материала подробно рассмотрено в работе [231].

Хорошо известно, что в ВЭЖХ в качестве обращенной фазы чаще всего применяют силикагели, модифицированные октадецилсиланами. Последнее время развивается направление создание фаз, специфичных к ФАВ. Особое значение имеют хиральные НФ и сорбенты для эксклюзионной хроматографии [232, 233]. В качестве сорбентов в хиральной хроматографии был использован МСМ-41 после модификации нафтилэтиламином и МСМ-48 [208]. Авторы отмечают трехкратное по сравнению с силикагелем увеличение факторов удерживания аналитов на МСМ-41, что соответствует соотношению величин удельной площади поверхности (S(МСМ-41)/S(SiO_2)= 1000($м^2$/г)/300 ($м^2$/г)). В работе [234] также показано, что более высокие коэффициенты емкости к разделяемым веществам по сравнению с силикагелями обусловлены высокой площадью поверхности упорядоченных кремнеземов аналогов МСМ-41. Кроме того, наноструктурированность мезопор МСМ-41 обуславливает большую и гомогенную диффузию органических молекул в твердой фазе, а, следовательно, это определяет большую эффективность

колонок по сравнению с силикагелями. Широкий выбор силилирующих агентов позволяет изменять специфичность взаимодействий и варьировать селективность фаз к разделяемым ФАВ. Важно учитывать размер органических молекул и их способность диффундировать в поры нанокомпозита [231].

В последние годы новые сорбционные материалы способствовали развитию технологий добычи и очистки, особенно в ТФЭ. Были предприняты большие усилия по совершенствованию и исследованию этих новых материалов с перспективными для решения соответствующих задач свойствами [235-238]. Среди них упорядоченные мезопористые кремнеземы (УМК) набирают все большую исследовательскую заинтересованность в подготовке проб, поскольку они представляют ряд желательных характеристик, таких как высокая площадь поверхности, большой объем пор, четко определенное распределение пор, контролируемый состав стенки и свойства модифицируемой поверхности [239]. Однако данные по сорбции органических веществ, в том числе ФАВ малочисленны и требуют более детального рассмотрения сорбции как в статических условиях – для использования в ТФЭ, так и в динамических – в жидкостной хроматографии.

1.2 Равновесные и кинетические параметры сорбции ФАВ полимерными и неорганическими материалами

Сорбционным процессам выделения, разделения и концентрирования физиологически активных веществ посвящено существенное количество работ [240-356]. В этом разделе будет рассмотрен вопрос моделирования кинетики и динамики сорбции органических веществ, что позволит в дальнейшем облегчить выбор условий сорбции ФАВ, в том числе на наноструктурированных материалах типа МСМ-41 и его композитах.

Изучению влияния равновесных и кинетических параметров на динамику сорбции органических ионов и молекул, посвящено большое количество работ, например [21, 55, 241-356]. Хроматографическое разделение физиологически активных веществ с использованием, в том числе ионообменных материалов, предполагает реализацию процесса в динамических условиях. Достаточно упомянуть процессы хроматографического разделения смесей ионов в растворах электролитов, деминерализацию воды [20, 21] и сорбционное извлечение токсичных веществ физиологических жидкостей, ценных компонентов из отходов промышленных производств. В динамических условиях, в отличие от статических, более полно используется сорбционная емкость. В случае ионообменной сорбции веществ это связано с удалением потоком жидкости продуктов ионообменной реакции, что приводит к смещению равновесия гетерогенного процесса в сторону поглощения сорбентом ионов из раствора. Одновременный учет вида изотерм сорбции и влияния диффузии может быть рассмотрен в рамках теории динамики сорбции, по отношению к которой динамика ионного обмена является частным случаем [78, 117-119].

Учет массопереноса веществ в сорбционной системе, как отмечено Рачинским [275], требует решения системы дифференциальных уравнений, характеризующих массоперенос вещества в контактирующих фазах с учетом гидродинамики, кинетики сорбции, а также других условий, влияющих на движение и распределение веществ в сорбирующей среде для любого момента времени. Важна возможность учета характера взаимодействий сорбата с функциональными группами сорбента. Решение прямой задачи динамики сорбции само по себе является сложной математической задачей и требует упрощения системы с соответствующими допущениями. Для хроматографии также важно решение обратной задачи, а именно нахождение исходного состава анализируемой смеси, концентрации аналитов, а также физико-химических параметров их сорбции (коэффициентов диффузии, коэффициентов распределения, параметров, характеризующих влияние внешней и внутренней диффузии на кинетику процесса сорбции и др.), зная экспериментальное распределение веществ в сорбционной системе.

В общем виде теория динамики сорбции, как показано в [275], должна учитывать следующие основные стороны этого сложного физико-химического процесса: а) баланс масс веществ в процессе движения и распределения в сорбционной среде; б) кинетику сорбции веществ; в) статику сорбции веществ; г) гидродинамику процесса; д) зависимость между термодинамическими параметрами состояния среды; е) баланс тепла и теплопередачу в процессе сорбции и движения в сорбционной системе.

Для нахождения искомых функций распределения веществ в сорбирующей среде часто используют феноменологические методы, устанавливающие функциональные зависимости между величинами, характеризующими физическое явление с макроскопической точки зрения. При этом процесс динамики сорбции считают непрерывным, а сорбент рассматривается как проницаемая для подвижной фазы среда, в которой непрерывно и равномерно распределен сорбат. Как показано в [275], сорбция веществ в динамических условиях описывается дифференциальными уравнениями первого и второго порядка. Решение таких уравнений, учитывающих баланс масс, кинетику сорбции, равновесные параметры распределения и является предметом дифференциального и интегрального исчисления математической физики.

Сложность математического описания и представления численных решений связано с использованием моделей, которые записываются в виде дифференциальных уравнений в частных производных. Очевидно, для описания сорбции сложных молекул ФАВ наноструктурированными материалами типа МСМ-41 необходимо рассмотрение существующих моделей и их модификация для учета особенностей массопереноса и адсорбции молекул новыми сорбентами. Также важен выбор условий реализации сорбционно-хроматографических процессов выделения, концентрирования и разделения ФАВ с целью получения аналитических решений, дающих возможность получить соответствующие аналитические приближения.

1.2.1 Изотермы сорбции

Изотермы сорбции определяют равновесное распределение (адсорбцию) вещества между раствором и сорбентом при фиксированной температуре. Эксперименты по сорбции веществ могут быть использованы для определения равновесных параметров сорбции благодаря их простоте. Если устанавливается равновесие сорбции в аппарате периодического действия, баланс масс может быть записан как (1.1)

$$\bar{q}_e = \bar{q}_0 + \frac{V}{V_m}(c_0 - c_e) \qquad (1.1)$$

Величину q_e для построения изотермы сорбции (зависимость q_e от c_e) определяют расчетным путем исходя из убыли концентрации контактирующего раствора c_0 до равновесного значения c_e, так как напрямую измерить эту величину сложно. Проведение серии экспериментов при варьировании концентрации контактирующего с сорбентом раствора позволяет построить изо-

терму сорбции [310-315]. Изотерма сорбции как зависимость количества сорбированного вещества при варьировании исходной концентрации или соотношения V/V_m может быть получена любым удобным способом (периодического – методом ограниченного объема (batch) или непрерывного потока методом тонкого слоя (fixed bed)).

1.2.1.1 Линейные изотермы

В случае линейной изотермы соотношение между концентрациями во внешнем растворе и в сорбенте имеют наиболее простой вид:

$$\bar{q}_e = kc_e, \tag{1.2}$$

где k – константа равновесия (константа Генри Γ).

Как показано Рачинским [275] в условиях динамики сорбции при линейной изотерме происходит размывание фронта концентрации с учетом уравнений

$$f'(c) = \Gamma = \frac{\bar{q}_0}{c_0} = \frac{1}{h}, \tag{1.3а}$$

где $h = \frac{c_0}{q_0} = \frac{c_0}{f(c_0)}$ – распределительное соотношение, позволяющее характеризовать скорость движения концентрационных точек размытого фронта при линейной изотерме:

$$\upsilon = \frac{u}{1 + f'(c)} = u\frac{h}{1+h} \quad [275]. \tag{1.3б}$$

Хотя все концентрации вдоль фронта имеют постоянные скорости v, размытие происходит за счет кинетических факторов и пропорционально $\sqrt{t}$.

1.2.1.2 Вогнутые изотермы

Вогнутая изотерма, как отмечено в работе [275], является фактором размытия фронта динамики сорбции, вытекающего из закона Викке:

$$f'(c_1) < f'(c_2) \text{ при } c_1 < c_2 \text{ [275]}. \tag{1.3в}$$

В зарубежной литературе (например, [321]) такой вид изотерм обозначают как "unfavorable" – "неблагоприятная", использование которой в динамических процесса ограничено значительным размыванием фронта сорбции. Рачинский [275] характеризует при этом ширину фронта как

$$\delta_x = x_{C_1} - x_{C_2} = \left[\bar{\varphi}(c_1) - \bar{\varphi}(c_2)\right] - \left(\upsilon_{C_1} - \upsilon_{C_2}\right)t, \tag{1.3г}$$

т.е. ширина фронта увеличивается пропорционально времени процесса.

1.2.1.3 Выпуклые изотермы

Выпуклые изотермы в зарубежной литературе напротив характеризуют как "favorable" – "благоприятные". Как отмечено в работе [275], выпуклые изотермы, в противоположность вогну-

тым, способствуют сжатию фронта динамики сорбции, что является следствием выполнения закона Викке:

$$f'(c_1) > f'(c_2) \text{ при } c_1<c_2. \quad (1.3д)$$

Область действия закона Викке ограничивается областью деформации размытого фронта. Рачинский [275] показал, что продвижение фронта динамики сорбции происходит со скоростью

$$\upsilon = u\frac{c_0}{c_0 + \bar{q}_0} \text{ [275]}, \quad (1.3е)$$

которая показывает, что скорость движения фронта с единственной концентрацией $c=c_0$, c – постоянная величина (при $u=const$). С момента исчезновения размытия фронта начинается стационарная стадия движения обрывного фронта с постоянной скоростью (1.3е).

Типичные выпуклые, в широком диапазоне концентрации раствора, изотермы описываются в математической форме с помощью хорошо известного уравнения Ленгмюра [316] (1.4):

$$\bar{q}_e = \frac{\bar{q}_m b c_e}{1 + b c_e}, \quad (1.4)$$

где $\bar{q}_m$ – максимальная емкость, b – константа.

Два регулируемых параметра $\bar{q}_m$ и b обеспечивают хорошую гибкость при сопоставлении изотерм сорбции веществ на материалах различной природы, в том числе кремнеземах [315]. Модель Ленгмюра часто успешно используется в многочисленных исследованиях сорбции органических веществ для сопоставления свойств материалов различной природы. Как часто отмечают, уравнение Ленгмюра является эмпирическим инструментом представления сорбционных данных, а его параметры имеют только формальный характер.

Для описания более сложных изотерм, особенно при адсорбции веществ из жидких сред могут использоваться уравнения (Фрейндлиха, БЭТ и др.) [315]. Любое уравнение изотермы с участием более чем двух параметров обеспечивают большую гибкость представления сорбционных данных, чем уравнение Ленгмюра [310].

С другой стороны, изотерма может быть приближенно представлено как ***прямоугольная*** изотерма или изотерма ***необратимой сорбции*** (1.5):

$$q_e = q_m. \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) показывает, что q_e не зависит от концентрации раствора и имеет резко возрастающий характер от начала координат до q_m и затем переходит в горизонтальный вид. Многие изотермы сорбции, опубликованные в литературе, действительно могут быть приближены к прямоугольным с незначительной погрешностью. С математической точки зрения эти две предельные формы изотерм позволяют представлять аналитические приближения строгих моделей сорбционного процесса.

1.2.2 Кинетические модели сорбции

1.2.2.1 Диффузионное лимитирование скорости сорбции веществ. Модели диффузионной неселективной и селективной кинетики сорбции

Сорбция объемных органических молекул, рассматриваемых в настоящей работе, может быть медленным процессом, скорость которого лимитируется как диффузией в фазе контактирующего раствора, так и в сорбенте. Различные кинетические модели разработаны для сферических, пористых адсорбентов [315], таких как активированный уголь и ионообменные смолы [241]. В принципе, эти модели могут быть применены для описания кинетики сорбции физиологически активных веществ пористыми материалами. Далее будут рассмотрены модели, широко рассматриваемые в литературе [21, 83, 241, 244, 290-298, 309 и др.], учитывающие диффузию в порах, однородную поверхностную диффузию и обратимые реакции второго порядка. Существуют асимптотические решения для предельных случаев или аналитические решения кинетических и динамических задач, что значительно облегчает проектирование сорбционно-хроматографических процессов и упрощает анализ экспериментальных данных выделения, концентрирования и разделения ФАВ.

Механизм любого сорбционного процесса можно представить в виде ряда параллельно и последовательно протекающих процессов конвективно-диффузионного переноса сорбтива в межгранульном пространстве, молекулярно-диффузионного переноса веществ в фазе сорбента [83]. В связи с этим кинетика сорбционного процесса может лимитироваться скоростью чисто диффузионных стадий (внешне- и внутридиффузионных), а также скоростью химической стадии. Чаще всего, как отмечается в [55, 83, 240, 241], акт обмена или сорбционный акт закрепления сорбтива на активном центре предполагается быстрым, не вносящим вклад в суммарную скорость процесса. Ниже будет рассмотрено наиболее общие представления по кинетике сорбции ионов и молекул ионообменными материалами.

Кинетика сорбционных процессов подчиняется общим закономерностям кинетики гетерогенных процессов; при сорбции веществ необходимо рассматривать, по меньшей мере, две контактирующие фазы. В этом случае важно учитывать транспортные процессы: массоперенос сорбата из раствора к активным центрам твердой фазы. При сорбции веществ в основе таких процессов (в том числе при ионном обмене) лежит диффузионный перенос. Ионный обмен представляют в виде ряда стадий [240-243]: 1) доставка сорбируемого иона из раствора к границе раздела фаз (совместно диффузия и конвекция); 2) массоперенос сорбата к сорбционному центру (функциональной группе); 3) акт ионного обмена (сорбции); 4) массоперенос обменявшегося противоиона к поверхности гранулы; 5) отвод иона в объем раствора.

Стадии 1 и 5 – это массоперенос к сорбционному центру, стадии 2 и 4 – массоперенос вещества от него, 3 – химическая стадия. Оценка вклада каждой стадии при описании ионного обмена предполагает запись соответствующего количества уравнений с переменными в ходе процесса сорбции физико-химическими параметрами (коэффициенты диффузии, коэффициенты распределения, активность ионов и молекул, длина свободного пробега молекул, концентрация веществ во внешнем и во внутреннем растворе и др.). Учет всего многообразия параметров трудно осуществим, поэтому обычно прибегают к упрощениям, используя известный кинетический принцип лимитирующей стадии [242]. В этом случае описывают кинетику в квазиоднофазной системе. Гетерогенность процесса при этом учитывается при помощи граничных условий.

Кинетику сорбции веществ можно рассматривать с классических позиций, предполагая квазиравновесный характер сорбции и неравновесность процесса, в ходе которого важно учитывать наличие термодинамической движущей силы процесса. Если сорбцию рассматривать в рамках неравновесной термодинамики, то соотношение между плотностью потока J_i и термодинамическими движущими силами (X_j), можно записать как:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (j = A, B, ..., E) \tag{1.6а}$$

Потоки веществ А, В, Е могут быть обусловлены градиентами температуры, химического потенциала (концентрации), градиентами электрического потенциала.

Термодинамические силы, обуславливающие диффузию *i*-го компонента:

$$X_i = -\text{grad}\ \mu_i . \tag{1.6б}$$

Здесь $grad\mu_i$ – градиент химического потенциала, который является движущей силой процесса. При диффузионном лимитировании сорбцию описывают с использованием первого закона диффузии Фика (1.7):

$$J_i = -D_i\ \text{grad}\ c_i . \tag{1.7}$$

Силой, вызывающей диффузию разноподвижных ионов, является градиент электрохимического потенциала:

$$X_i = -\text{grad}\ \tilde{\mu}_i , \tag{1.8}$$

где $\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF\varphi$ - электрохимический потенциал.

На диффузионные потоки отдельных веществ (ионов) влияют не только градиенты собственных химических потенциалов (концентраций), но и других компонентов сорбционной системы, в том числе и растворителей:

$$J_i = -D_{ii}\ \text{grad}\ c_i - D_{ij}\ \text{grad}\ c_j \tag{1.9}$$

Необходимо учитывать взаимное влияние сорбируемых ионов и растворителей введением матрицы диффузионных коэффициентов D_{ij} в уравнения потоков сорбатов. Реально D_{ij} является величиной переменной, характеризующей кинетическую сторону сорбционного процесса.

Очевидно, что нелинейные выражения зависимости плотности потока от градиента концентрации сложно учитывать при решении кинетических и динамических задач. Выбор линейных начальных и граничных условий позволяет облегчить получение аналитического решения.

Результаты изучения кинетики сорбции больших органических ионов [83] показывают, что скорость процесса с их участием определяется процессами межфазного массопереноса: конвективно-диффузионный перенос ионов и молекул в слое раствора на границе раздела контактирующих фаз (*внешняя* диффузия) и молекулярно-диффузионный перенос сорбтива в фазе сорбента (*внутренняя* диффузия). В связи с этим часто используются диффузионные модели кинетики сорбции: *внешнедиффузионной* (*пленочной*), *внутридиффузионной* (*гелевой*), а также *смешанно-диффузионной*, в которой совместно учитываются оба транспортных процесса.

1.2.2.1.1 Внешнедиффузионная кинетика

При внешнедиффузионном лимитировании кинетические модели предполагают постоянство толщины δ диффузионного слоя, достаточно малой по сравнению с размерами сорбента. Коэффициент диффузии сорбата в растворе D_i считается постоянным; равновесие на границе раствор-сорбент устанавливается мгновенно. В этих условиях плотность потока вещества через пограничный слой описывается уравнением (1.10):

$$J_i = \frac{D_i}{\delta}(c_i - c_i^*), \tag{1.10}$$

где c_i – концентрация в объеме раствора; c_i^* – концентрация раствора у поверхности сорбента.

Модель диффузии в пленке жидкости может быть получена в предположении, что в адсорбционной системе жидкость/твердое вещество скорость накопления сорбата в твердой фазе равна скорости передачи растворенного вещества через жидкую пленку. Уравнение внешнедиффузионной (пленочной) кинетики для сферических частиц выражается следующим образом [257]:

$$\frac{dc_b}{dt} = -k_f \beta'(c_0 - c_S), \tag{1.10а}$$

где β' – константа, зависящая от плотности сухого сорбента в воздухе, его радиуса, массы и объема раствора. Все параметры, связанные с β', принимаются постоянными. Меняется лишь начальная концентрация сорбата, что не влияет на β'. Таким образом, в предположении, что концентрация адсорбата на поверхности частицы (c_S) незначительна при $t \to 0$ по сравнению с концентрацией в объеме жидкости (c_0), уравнение. (1.10а) записывают как:

$$\lim\left(\frac{\partial(c_t / c_0)}{\partial t}\right)_{t\to 0} = -k_f \beta'. \tag{1.10б}$$

Построив зависимость c_t/c_0 от t, значение k_f определяют по наклону зависимости при малых интервалах t. Коэффициент массообмена в пленке (k_f) может определяться также интегри-

рованием уравнения (1.10б) [258] и построением зависимостей (c_t/c_0) - t, как угол наклона при малых значениях времени.

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -k_f \beta' t \,. \qquad (1.10в)$$

Коэффициенты диффузии, рассчитываемые двумя методами, основанными на уравнениях (1.10б) и (1.10в), имеют различающиеся абсолютные значения из-за различного характера моделей, но подходы для расчетов схожи. При изучении адсорбции в ряде случаев отмечается также непостоянство коэффициентов k_f и β'. Поддержание постоянства указанных величин некоторыми авторами [256] достигается увеличением начальной концентрации сорбата. С увеличением начальной концентрации сорбата отмечается снижение коэффициента массопереноса k_f.

1.2.2.1.2 Внутридиффузионная кинетика

В основе большинства работ по теории кинетики ионного обмена [83, 240, 241, 244] лежит модель однородного (гелевого) ионита, разработанная Бойдом, Адамсоном и Майерсом [243, 245]. Зерно ионита представляется как однородная среда, окруженная тонкой неперемешиваемой жидкой пленкой, через которую осуществляется взаимодиффузия сорбирующихся веществ. Бойд с соавт. [243, 245] для математического описания обмена на ионитах предложили использовать уравнения диффузии в традиционной форме первого (1.7) и второго законов Фика (1.11):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\overline{D_i} div\,(\mathrm{grad}\, c_i)\,. \qquad (1.11)$$

Решение задачи кинетики сорбции записывают в виде функции степени завершенности процесса сорбции $F = \overline{q}_t/\overline{q}_0$ от времени t, где $\overline{q}_0 = E$ и $\overline{q}_t$ (ммоль/г) – предельное количество вещества $\overline{q}_0$, равное сорбционной емкости E и поглощенное ионитом к данному моменту времени $\overline{q}_t$.

При начальных и граничных условиях, соответствующих ионному обмену изотопов (более подробно рассмотрены в разделе 1.2.4) решение уравнения (1.11) для шара при постоянстве D имеет вид:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-Bt) \qquad (1.12)$$

,

где $Bt = \pi^2 F_0$, а $F_0 = \dfrac{\overline{D}t}{R^2}$, где R – радиус шара, $\overline{D}$ – коэффициент диффузии в фазе сорбента.

1.2.2.1.3 Диффузионные модели в описании кинетики сорбции веществ

В сложных сорбционных системах учет большого числа факторов, влияющих на ход процессов, приводит к чрезвычайному усложнению математической модели и вызывает затруднения при решении задач кинетики и динамики сорбции, требующих определенных допущений при анализе конкретных сорбционных систем. Например, часто предполагается постоянство ко-

эффициентов диффузии в жидкой и твердой фазах [78, 240]. Простым и общепринятым является распознавание лимитирующих стадий кинетики сорбции методом прерывания. Здесь мы в большей мере рассмотрим подходы определения лимитирующей стадии, на основе представления кинетических данных в виде функциональных зависимостей.

Построение экспериментальных кинетических кривых в функциональных координатах $Bt - t$ и $\ln(1-F) - t$ позволяет провести определение лимитирующей стадии сорбции [30, 78, 244]. В случае *внутридиффузионной* ("гелевой") кинетики зависимость функции Bt от t линейна [243]. Линейный вид в этом случае должны иметь и F от $\sqrt{t}$ при малых степенях заполнения [244]. В качестве критерия отнесения к *внешнедиффузионной* ("пленочной") кинетике часто рассматривают линейность зависимости $\ln(1-F)$ от времени t [20, 83, 244 и др.]. Представление в таком виде кинетических кривых позволяет оценить эффективные коэффициенты диффузии веществ.

Большинство моделей является идеализацией, не всегда применимой для реальных систем. Представленные физические и математические модели тождественны моделям, используемым в теории кинетики молекулярной адсорбции. Применение их для описания кинетики ионообменной сорбции возможно при отсутствии влияния электрического поля и при неизбирательной сорбции. Часто сорбция сопровождается изменениями объема сорбента при набухании, когда диффузия протекает в среде с нестационарными геометрическими и физическими параметрами [83]. Все перечисленные явления не всегда учитываются в кинетике сорбции веществ вследствие сложности математического описания при учете набухания и изменения объема сорбента. Применение диффузионных законов для описания скорости ионообменных процессов приводит к необходимости ряда допущений [30, 243]: а) рассмотрение фазы сорбента как квазигомогенного геля; б) отсутствие конвективного массопереноса; в) отсутствие градиентов коэффициентов; г) постоянство индивидуальных коэффициентов диффузии; д) выполнение на участке поверхности условия локального равновесия "ионит-раствор". Фактически же указанные предположения реализуются в сильно идеализированных условиях (например, при обмене изотопов ионов). Экспериментально же необходимо учитывать возможное изменение объема ионообменника до 1.5 раз, особенно при сорбции органических молекул.

Впервые обратили внимание на то, что в модели однородного ионита не учитываются различия в подвижности ионов, Адамсон и Гроссман [246]. Вскоре Туницкий [247, 248] и Гельферих [241, 249-251] независимо предложили модель, позволившую описать обмен разноподвижных ионов. Было показано, что в результате различий в подвижностях ионов возникает поле, тормозящее ион с большей подвижностью и ускоряющее более медленный ион.

В работе [252] было показано, что в случае внутридиффузионной кинетики можно приближенно описать зависимость F от t, используя модель с эффективным коэффициентом диф-

фузии, являющимся усредненной диффузионной характеристикой ионита. В реальных полимерных системах возникает вопрос о постоянстве коэффициентов диффузии, который является сложной функцией ряда параметров, и в первую очередь, концентрации.

Одна из первых попыток построить теорию кинетики сорбции при переменном коэффициенте диффузии содержится в работах П.П. Золотарева [253, 254], рассматривающего реальные сорбенты как существенно геометрически и физически неоднородные. Макромоделью кинетики сорбции является модель, использующая понятие о бипористой структуре зерен сорбента. Модель включает два коэффициента - D_I и D_A, которые представляют собой эффективные коэффициенты диффузии в транспортных порах и микропористых гелевых участках [255]. Указанная модель учитывает влияние коэффициента распределения веществ (при линейной изотерме сорбции). Таким образом, кинетика сорбции, как показано в работе [255], определяется двумя характерными временами, обусловленными двумя процессами в системе – диффузии сорбата в транспортные поры и микрогранулы. Представленные в [255] аналитические зависимости характерных времен от радиуса зерна сорбента хорошо согласуются с экспериментальными данными, и позволяют рассчитать время диффузии сорбата внутрь микрозерна и коэффициент диффузии сорбата внутрь транспортных пор. Как и в модели однородного тела [255], остается ряд допущений, которые ограничивают описание реальных сорбционных процессов, особенно это касается органических веществ с дифильной структурой (с гидрофобной углеводородной частью и полярной "головой" – функциональной группой). Предполагается, что коэффициент самодиффузии каждого из обменивающихся ионов постоянен и не зависит от других параметров системы, что фактически не выполняется для сложных процессов транспорта органических веществ.

При описании процессов в водно-органических растворах необходимо рассматривать не только транспорт сорбата, но и растворителя, его влияние на набухание сорбента и изменение коэффициентов диффузии веществ в обеих контактирующих фазах. В указанных условиях сорбцию веществ можно рассматривать как многокомпонентную систему, в которой диффундирует не только сорбат (полифенол, аминокислота или другое ФАВ), но и растворитель.

1.2.2.1.4 Смешанно-диффузионная кинетика

Как указано в работах по кинетике ионообменной сорбции [21, 83, 240, 241, 244] реальный процесс характеризуется смешанно-диффузионной кинетикой, причем в ходе процесса вклад внешней и внутренней диффузии меняется. Преобладание одного из них позволяет проводить расчет соответствующих кинетических параметров, удобных при моделировании сорбционного процесса и управлении процессами сорбционного разделения и концентрирования целевых ионов и молекул.

Гельферих и Хуанг [241] показали, что простым критерием отнесения к *внешне-* или *внутридиффузионной* кинетике является величина Не, характеризующая скорости двух процессов: внешней и внутренней диффузии.

$$He = \frac{\bar{q}_0}{c_0}\frac{\overline{D}}{D}\frac{\delta^*}{r}(5 + 2\alpha_{AB}), \tag{1.13}$$

где D – коэффициент диффузии во внешней среде, δ^* – толщина диффузионного пограничного слоя Нернста (пленки на поверхности зерна), α_{AB} – бинарный фактор разделения.

Равенство *He=1* достигается, когда времена, соответствующие полупериоду диффузии [55] ($t_{1/2}$), контролируемые *внутренней* и *внешней* диффузией, равны между собой. При *внешнедиффузионной кинетике* при сорбции на сферических зернах решение закона Фика (1.7) необходимо рассматривать с учетом соотношения объемов контактирующих фаз и содержания в них сорбата. С учетом этого:

а) при $cV >> \bar{q}V_m$ (постоянство концентрации контактирующего раствора), зависимость степени завершенности процесса F от времени контакта t описывается уравнением [241]:

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{3Dc_0}{R\delta^*\bar{q}_0}t\right), \tag{1.14а}$$

что позволяет авторам [347] указать, что время полупериода диффузии:

$$t_{1/2} = \frac{R\delta^*\bar{q}_0}{6\overline{D}c_0} \cong 0{,}03\frac{R^2}{\overline{D}}. \tag{1.14б}$$

С учетом (1.14б) критерий отнесения к внешнедиффузионной кинетике [347]:

$$\frac{6\overline{D}\bar{q}_0\delta^*}{Dc_0R} \geq 1, \tag{1.14в}$$

а к внутридиффузионной кинетике:

$$\frac{6\overline{D}\bar{q}_0\delta^*}{Dc_0R} \leq 1; \tag{1.14г}$$

б) при $cV > qV_m$ зависимость F от t описывается уравнением:

$$F(t) = \frac{cV}{\bar{q}V_m}\left[1 - \exp\left(-\frac{3DV_mt}{R\delta^*V}\right)\right], \tag{1.14д}$$

при времени $t \geq t_e$, достаточном для установления равновесия $F(t) = 1$. Здесь

$$t_e = \frac{R\delta^*\bar{q}}{3Dc}\ln\frac{cV}{cV - \bar{q}V_m}. \tag{1.14е}$$

Авторами [241] указано, что $t_{1/2}$ для постоянного состава контактирующих фаз жидкость-твердое тело при внешнедиффузионном лимитировании скорости определяется как [241]:

$$t_{1/2} = 0{,}23R\delta^*\frac{\bar{q}_0}{\overline{D}c_0}. \tag{1.14ж}$$

При *внутридиффузионной кинетике* при сорбции на сферических зернах зависимость F от t описывается уравнением (1.15), аналогичным выше приведенному уравнению (1.12):

$$F = \frac{\bar{q}}{\bar{q}_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^2}\exp\left(-\frac{k^2\pi^2\overline{D}t}{R^2}\right). \quad (1.15)$$

При лимитировании скорости внутренней диффузией, как отмечено Гельферихом в работе [241], $t_{1/2}$ для постоянного состава контактирующих фаз жидкость-твердое тело

$$t_{1/2} = \frac{R^2}{\overline{D}}. \quad (1.16)$$

При He>>1 скорость процесса контролируется *внешней* диффузией в пленке, а при He<<1 скорость процесса лимитируется *внутренней* диффузией в сорбенте. Равенство $He \approx 1$ означает, что оба процесса диффузии влияют на общую скорость сорбции.

В качестве критерия, характеризующего соотношение *внешней* и *внутренней* диффузии используется также безразмерный параметр δ', который при $\alpha_{AB} << 1$ определяется как:

$$\delta' = \frac{1}{He} = \frac{1}{5}\frac{k_f R}{D_S}\frac{c_0}{\bar{q}_0}. \quad (1.17)$$

В различных источниках кинетический коэффициент уравнения (1.17) обозначается как k_f [241, 321, 322 и др.] или β [21, 55, 298, 309]. Критерий Гельфериха, выражаемый уравнением (1.13), может быть записан в выражениях (1.16) и (1.17):

$$\delta = \frac{k_f}{k_p}\frac{c_0}{\bar{q}_0}. \quad (1.18)$$

В работе [322] коэффициент k_p записывается в виде:

$$k'_p = \frac{15\overline{D}_S}{R^2}. \quad (1.19)$$

При условии квазистационарной диффузии через пленку $\left(c_0 V >> \bar{q}_0 V_m\right)$, при $0 \le t < t_e$:

$$F(t) = \frac{3Dc_0 t}{R\delta * \bar{q}_0}, \quad (1.20)$$

при времени, достаточном для установления равновесия $t \ge t_e$ $F(t) = 1$:

$$t_e = \frac{R\delta\bar{q}_0}{3Dc_0}. \quad (1.21)$$

Учитывая соотношения (1.20) и (1.21), можно получить формулу:

$$\delta' = \frac{3Dc_0}{R\delta * \bar{q}_0} \Big/ \frac{15\overline{D}}{R^2} = \frac{1}{5}\frac{Dc_0 R}{\overline{D}\delta * \bar{q}_0}. \quad (1.22)$$

Принимая во внимание выражения (1.13)-(1.22) можно представить физический смысл критерия *He, Bi, δ*. Каждый из указанных критериев определяет вклад *внешней* и *внутренней* диффузии. Критерий Гельфериха представляет собой отношение полупериодов диффузии ($t_{1/2}$), которые характеризуют как массоперенос сорбата в двух контактирующих фазах, так и сродство сорбента к сорбату, определяемое соотношением c_0/q_0. Критерий *Био* вводится, исходя из представлений о переходном пограничном слое, на границе сорбент-внешний раствор. Вообще говоря, эти критерии применимы при постоянных коэффициентах.

На кривой зависимости концентрации от координаты в точке, соответствующей поверхности твердого тела, наблюдается излом. Кокотовым и Пасечником показано [55], что перегиб исчезает при замене пограничного слоя в растворе δ^* эквивалентным по характеристикам пограничным диффузионным слоем l, состоящим из того же материала. При этом

$$\frac{D}{\delta^*} = \frac{\overline{D}}{l} \text{ и } l = \frac{\overline{D}\delta^*}{D} = \frac{\overline{D}}{\beta} = \frac{\overline{D}}{k_f}. \quad (1.23)$$

Становится понятным и физический смысл безразмерного параметра δ, который авторы [55] называют критерием *Био*. Для сорбирующей среды, в которой выполняется закон Генри (случай линейной изотермы) критерий *Био* представляют в виде [55, 309]:

$$Bi = \frac{\beta R^2}{\overline{D}\Gamma}, \quad (1.24)$$

а для нелинейной изотермы с учетом уравнений (1.18), (1.19) [83]

$$Bi = \frac{DR}{\overline{D}\delta^* K_d} = \frac{DR\overline{q}_0}{\overline{D}\delta^* c_0} = \frac{k_f}{k_p}\frac{c_0}{\overline{q}_0} \equiv \delta. \quad (1.25)$$

Здесь K_d – коэффициент распределения сорбируемого вещества, определяемый тангенсом угла наклона секущей, соединяющей начало координат с точкой (q_0,c_0) на изотерме сорбции.

1.2.2.2 Кинетические диффузионные модели адсорбции

Кинетику сорбции ФАВ можно рассматривать с использованием диффузионных и адсорбционных моделей. Как показано в работе [256], адсорбция ионов Hg(II) неорганическими адсорбентами типа MCM-41, как и при ионном обмене (например, [243]), может быть представлена в виде суперпозиции трех основных этапов: 1) диффузии через пограничный слой раствора вокруг сорбента для доступа к поверхности сорбента (внешняя диффузия); 2) диффузии в порах сорбента к доступным активным центрам (внутренняя диффузия); 3) адсорбции адсорбата на активных центрах (физическая адсорбция или хемосорбция). Третья стадия, как и при ионном обмене, считается быстрой, и редко являются лимитирующей.

Модели внутренней диффузии при описании кинетики адсорбции

Модель внутридиффузионной кинетики, рассмотренная в разделе 1.2.2.1.2, применяется для анализируемых процессов, так как в рамках описанных ниже кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядка невозможно определить механизм диффузии. Из-за сильного перемешивания частиц скорость сорбции не может быть ограничена массопереносом из объема жидкости к поверхности сорбента. При рассмотрении адсорбции веществ пористыми материалами, кроме классических моделей [240-245], стоит рассмотреть три диффузионные модели, используемые в литературе при описании адсорбции веществ с учетом внутридиффузионного лимитирования [258-260]: 1) модель Вебера-Морриса, 2) модель Думвальда-Вагнера, 3) однородная модель твердофазной диффузии (HSDM).

Модель Вебера-Морриса [259] при малых t описывается уравнением:

$$\bar{q}_t = k_{id} t^{1/2} + c\,, \tag{1.26}$$

где k_{id} (мг г$^{-1}$ мин$^{-1/2}$) – константа скорости внутренней диффузии; c (мг г$^{-1}$) – константа при данной концентрации вещества в растворе c_0. Общее количество сорбируемых ионов $\bar{q}_t$ изменяется пропорционально $\sqrt{t}$. Значения k_{id} могут быть получены из наклона кривой $\bar{q}_t$ от $\sqrt{t}$ при соответствующих концентрациях.

Модели внутридиффузионной кинетики не всегда могут быть использованы для адекватного определения лимитирующей стадии сорбции, например, как показано в [256] при изучении сорбции ионов ртути на мезопористом материале типа MCM-41 в форме Zn^{2+}. Модель Вебера-Морриса, как отмечено в работе [256], позволяет учитывать изменение толщины слоя раствора на поверхности неподвижной твердой фазы. Когда величина c равна нулю, толщина пограничного слоя пренебрежимо мала и лимитирующей стадией можно считать внутреннюю диффузию. При увеличении толщины пограничного слоя (рост параметра c), вклад внутридиффузионной составляющей снижается, в то время как возрастает роль "пленочной" кинетики. Увеличение начальной концентрации сорбата способствует росту c, что указывает на усиление сопротивления массопереноса через пограничный слой. Авторами [256] отмечено, что константа скорости увеличивается с ростом концентрации растворенного вещества, что демонстрирует некоторое влияние вклада диффузии через пограничный слой. В связи с этим часто отмечается, что внутренняя диффузия не может быть единственной лимитирующей стадией и другие кинетические механизмы могут способствовать изменению скорости массопереноса сорбата.

В некоторых случаях, как показано в работе [260], для описания кинетики сорбции можно использовать **модель Думвальда-Вагнера,** в рамках которой скорости сорбции описывается уравнением:

$$F = \frac{\bar{q}_t}{\bar{q}_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 K t\right), \tag{1.27}$$

где K – константа скорости сорбции, учитывающая диффузию сорбата. При этом рассматривается более сложная степенная зависимость:

$$\lg(1 - F^2) = -\frac{K}{2.303} t\,. \tag{1.28}$$

Не всегда удается достигнуть линейности зависимостей (1.10в), (1.26) и адекватно определить тип кинетики и рассчитать соответствующие кинетические параметры сорбции.

В некоторых случаях для определения коэффициента диффузии ионов и молекул в фазе пористых материалов с известным распределением пор по размерам применима **модель однородной твердофазной диффузии (МОТД-HSDM)** [256]. Такую модель удобно использовать для структурированных материалов типа MCM-41. В работе [256] представлены данные по определению кинетических параметров при сорбции ионов Hg (II) в порах $ZnCl_2$-MCM-41.

При сорбции сферическими частицами, имеющими один и тот же размер пор ($f_{ax} \to 1$; f_{a_x} – относительная доля частиц, имеющих один и тот же размер пор, которая определяется из анализа распределения частиц по размеру) при $t \to 0$:

$$\lim\left(\frac{\partial(\bar{q}_t / \bar{q}_e)}{\partial(\sqrt{t})}\right)_{t\to 0} = 6\sqrt{\frac{D_{app}}{\pi a^2}t}\ . \qquad (1.29)$$

где D_{app} – коэффициент диффузии.

Стоит отметить, что часто условие постоянства размера пор не выполняется для сорбентов с широким распределением пор по размеру, например, у силикагелей. Более того, для набухающих сорбентов (в том числе полимерных) размер пор может меняться в ходе сорбции. Напротив, для материалов с узким распределением пор по размеру и упорядоченным их расположением (например, для МСМ-41) такое условие более выполнимо.

Коэффициенты диффузии D_{app} могут быть определены по тангенсу угла наклона зависимости $\bar{q}_t / \bar{q}_e$ от $t^{1/2}$ экспериментальных участков, учитывая размеры частиц с использованием изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [256]. При увеличении t возрастает количество вещества, удерживаемого в порах адсорбента и, следовательно, уменьшается объем пор. При этом, как показывают авторы [256], может наблюдаться постепенное уменьшение наклона кривой. Таким образом, движение ионов и молекул в порах сорбента затрудняется, что приводит к снижению коэффициентов диффузии. Это связано, прежде всего, со снижением градиентов концентраций сорбата в зерне.

Необходимо сделать вывод, что диффузионное лимитирование может оказывать значительное влияние на скорость сорбции ионов и молекул в материалах типа МСМ-41. Однако благодаря особенностям структуры сорбента лимитирование процесса может быть обусловлено и химической стадией. Кроме этого, существенна роль смешанно-диффузионной кинетики сорбции, значительного вклада скорости адсорбции (предполагающей многостадийное конкурентное вытеснение сорбатом молекул растворителя).

1.2.3 Кинетические реакционные модели адсорбции

В данном разделе рассмотрены кинетические модели, широко используемые при описании адсорбции ионов и молекул. Кинетика адсорбции имеет большое значение для оценки эффективности того или иного адсорбента, а также выявления механизмов удерживания веществ. В последние десятилетия наряду с диффузионными получили развитие адсорбционные модели. Обе группы моделей применяются для описания кинетики адсорбции. Однако они совершенно различны по своей природе. Диффузионные модели адсорбции строятся на основе трех последовательных диффузионных стадий, описанных выше в разделе 1.2.1.3. Реакционные же модели адсорбции, использующие представления формальной химической кинетики, в целом не

учитывают деления на стадии, указанные выше. Уравнение скорости на основе химической кинетики иногда неоправданно используется для описания адсорбции органических веществ на неполярных полимерных адсорбентах. По сути, как отмечено в [261], это процесс физической адсорбции. Кроме того, модель Лагергрена [262] широко применяется для моделирования кинетических данных, хотя никаких адсорбционных механизмов не рассматривает.

1.2.3.1 Модель кинетики адсорбции псевдопервого порядка

Одной из наиболее ранних моделей, рассматривающих скорость адсорбции, является модель кинетики псевдопервого порядка. Лагергрен (1898) [263] представил уравнение первого порядка для описания кинетики процесса жидко-твердофазной адсорбции щавелевой и малоновой кислот на угле, что, как полагают Киу [261] и Лоу [262], является самой ранней моделью кинетики, Чтобы отличить кинетические уравнения, основанные на адсорбционной емкости от уравнений, учитывающих концентрации адсорбата в растворе, Хо и Маккей [264, 265] обозначают эти уравнения псевдопервого порядка. Описание кинетики в рамках модели [256] можно представить с учетом протекания адсорбции молекул сорбата *M* на адсорбционных центрах *A*:

$$A + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AM \quad , \tag{1.30}$$

где *A* – активные центры на поверхности сорбента, *M* – сорбтив в растворе и *AM* – сорбат, связанный с активным центром; k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции и десорбции соответственно.

Сорбция из жидкой среды может быть описана в виде:

$$\frac{d\bar{q}_t}{dt} = k_{p_1}(\bar{q}_e - \bar{q}_t), \tag{1.31}$$

где $\bar{q}_e$ и $\bar{q}_t$ – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия и в момент времени *t*, соответственно (ммоль/г); k_{p1} – константа скорости псевдопервого порядка (мин$^{-1}$). При интегрировании уравнения (1.31) с граничными и начальными условиями $\bar{q}_t = 0$ и $\bar{q}_t = Q_t$ для $t = 0$ и t выражение имеет вид (1.31a) [263]:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg(Q_e) - \frac{k_1}{2{,}303}t \quad . \tag{1.31a}$$

Эти уравнения широко используются для описания адсорбции веществ, таких как красители, из сточных вод с использованием различных материалов [266-270]. Построение кривых в координатах $\lg(Q_e\text{-}Q_t)$ от *t* позволяет провести анализ экспериментальных данных в рамках модели кинетики псевдопервого порядка. Описание кинетики в рамках этой модели позволяет говорить о характере и преобладании взаимодействий сорбат-сорбент или сорбат-сорбат.

1.2.3.2 Модель кинетики адсорбции псевдовторого порядка

В 1998 году Хо и Маккей [271] представили описание кинетического процесса адсорбции ионов двухвалентных металлов торфом. Удерживание ионов происходит за счет образования химической связи с полярными карбонильными, карбоксильными и спиртовыми функциональными группами торфа. Реакция описывается уравнением:

$$2A^- + M^{2+} \leftrightarrow A_2M \quad . \tag{1.32}$$

Основным допущением в работе [271] является использование вышеуказанного уравнения с учетом того, что адсорбция описывается уравнением кинетики второго порядка, а скоростьопределяющая стадия – адсорбция с электростатическими взаимодействиями функциональных групп торфа с ионами металла. Изотерма адсорбции при этом должна описываться уравнением Ленгмюра [271]. Интегральная форма уравнения скорости псевдовторого порядка [271, 272] для зависимости количества сорбированного вещества Q_t во времени t имеет вид:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}}, \tag{1.32a}$$

где k_2 – константа скорости сорбции псевдовторого порядка (г·(ммоль·мин)$^{-1}$); t – время (мин).

Уравнение (1.32а) не требует определения эффективного параметра Q_e, как в модели кинетики псевдопервого порядка. Применимость модели кинетики псевдовторого порядка для описания сорбционного процесса часто демонстрируют линейностью зависимости в координатах $t/Q_t - t$. По тангенсу угла наклона и свободному члену прямой вычисляют Q_e и k_2 [271].

Однако, как показано Р.Х. Хамизовым с соавт. [272], описание экспериментальных данных, полученных в кинетических экспериментах в ограниченном объеме с использованием моделей псевдопервого и псевдовторого порядка, связано с возможностями математических приближений и преобразований и не может быть использовано для интерпретации кинетических механизмов.

1.2.3.3 Модель Еловича

Уравнение Еловича часто используется при описании кинетики адсорбции веществ с учетом количества сорбированного вещества Q, (сорбционной емкости). Экспоненциальное уменьшение скорости сорбции с увеличением количества адсорбированного газа показано в работе Зельдовича [273] при адсорбции на оксиде марганца (II) оксида углерода (II). Также эта зависимость известна как уравнение Еловича:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t}, \tag{1.33a}$$

где Q_t – количество сорбированного вещества в момент времени t (ммоль/г), α – начальная скорость сорбционного процесса (г·(ммоль·с)$^{-1}$), β – константа уравнения Еловича (г·ммоль$^{-1}$). Указанная модель, находит применение при описании кинетики сорбции веществ материалами ти-

па МСМ-41 и других мезопористых материалах [256-258]. Чен и Клейтон [274] для упрощения уравнения Еловича приняли, что при высокой доступности сорбционных центров, при большой скорости сорбционного процесса α и константе уравнения Еловича β выполняется неравенство $\alpha\beta t >> 1$. Интегральная форма уравнения (1.33а) при граничных условиях $Q_t = 0$ при $t = 0$ и $Q_t = Q_t$ при $t = t$, может быть записана в виде:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) . \qquad (1.33б)$$

Константы адсорбции и десорбции, а также их соотношение могут быть определены из линейной зависимости Q_t от ln$t$ [274]. Кинетические параметры определяются при построении кривых в координатах Q_t от $\lg(t + t_0)$.

Уравнения (1.33а) и (1.33б) часто описывают лучше сорбцию ионов и молекул мезопористыми аналогами МСМ-41, чем уравнения других моделей [256]. При этом предполагают, что общая скорость процесса сорбции определяется скоростью стадии адсорбции (в том числе, учитывающей поверхностную диффузию). Если активные центры мезопористого сорбента (например, МСМ-41) доступны при размере пор адсорбента и сорбтив свободно перемещается в порах, отсутствует необходимость учета диффузии вдоль поры, а вклад стадии адсорбции может быть сопоставим с диффузионной составляющей [256-258].

В настоящее время появляются работы, учитывающие механизм удерживания ионов металлов, токсичных веществ и красителей [256-258]. Данные же по сорбции ФАВ неорганическими сорбентами со значительным вкладом как химической, так и диффузионной кинетики малочисленны. Практически отсутствуют кинетические параметры таких процессов, весьма необходимые при моделировании динамического процесса при сорбционном концентрировании аналитов и их хроматографическом разделении с использованием материалов типа МСМ-41.

1.2.4 Численные и аналитические методы решения кинетических и динамических задач

Известно большое количество моделей [327-335], описывающих массоперенос сорбатов в полимерных материалах (ионообменники) со сферической формой гранул и пористых сорбентов (силикагели, пористый углерод и др.), учитывающие тип кинетики (внешне- или внутридиффузионный) и вид изотермы (линейная [327-332], нелинейная [333-335]). Отсутствие данных о кинетике сорбции ФАВ материалами типа МСМ-41 и системного анализа применимости адсорбционных и диффузионных моделей при описании сорбции в динамических условиях требует рассмотрения соответствующих моделей кинетики и динамики сорбции ФАВ наноструктурированными материалами и сопоставления с полимерными сорбентами. Ниже будут рассмотрены модели *гомогенной поверхностной диффузии*, *диффузии в порах* и модель *кинетики обратимой реакции второго порядка*. В рамках указанных моделей можно получить аналитические решения задачи динамики сорбции, в том числе асимптотические выражения. Это может

облегчить выбор условий использования сорбентов при извлечении, концентрировании и разделении веществ в динамических условиях.

Современные компьютеры в сочетании с пакетами программ для решения дифференциальных уравнений значительно снижают потребность в аналитических решениях. Однако с точки зрения предварительного проектирования процесса, а также для выбора эффективных сорбентов и условий сорбционного выделения, разделения и концентрирования веществ более удобно использовать аналитические выражения. Применимость математических моделей для описания сорбции новыми сорбентами требует экспериментальной проверки.

Начальные и граничные условия

Множество частных решений дифференциальных уравнений, описывающих сорбцию веществ, в том числе органических (физиологически активных), неорганическими и полимерными материалами выбирают с помощью краевых условий, которые подразделяются на временные (*начальные*) и пространственные (*граничные*) [55].

Как указано в работе [55], следует различать *четыре* группы граничных условий:

1. *I рода* – определяют концентрацию на поверхности, как функцию времени и координат точки поверхности. Наиболее часто, как указано в [55], используют граничные условия, предполагающие равенство концентрации диффундирующего вещества на границе области нулю или постоянство (при быстром обтекании сорбента потоком раствора с постоянной концентрацией диффундирующего вещества).
2. *II рода* - задают поток диффундирующего вещества через элемент поверхности области, как функцию координат точки поверхности и времени.
3. *III рода* - связывают поток вещества через поверхность тела с концентрацией вещества во внешней среде с помощью закона массопередачи [55];

- при внешнедиффузионном лимитировании выражается уравнением (1.10);
- при массопереносе в двух контактирующих фазах граничное условие *III рода* часто записывают как:

$$\beta(c_S - c_0) - \overline{D}\left(\frac{\partial \overline{q}}{\partial n}\right)_S = 0, \qquad (1.34а)$$

где $\overline{D}$ и $\overline{q}$ – коэффициент диффузии и концентрация вещества в сорбенте; n – нормаль к поверхности тела (при одномерной диффузии по x – соответствующая координата).

Первое слагаемое выражения (1.34а) является записью закона сохранения массы вещества и характеризует поток из внешней среды к поверхности (в том числе через пленку раствора при внешнедиффузионной кинетике), а второе – диффузионный поток через поверхность.

4. *IV рода* - описывают условия перехода вещества через границу между двумя областями (I) и (II), когда движение вещества осуществляется только за счет диффузии (уравнение (1.34б)).

$$\overline{D}_I\left(\frac{\partial \overline{q}_I}{\partial n}\right)_S = \overline{D}_{II}\left(\frac{\partial \overline{q}_{II}}{\partial n}\right)_S, \qquad (1.34б)$$

Рассмотрим наиболее общие модели, решение кинетических и динамических задач, учитывающие особенности массопереноса объемных органических молекул в сорбционной среде.

Методы изучения кинетики и динамики сорбции

Метод *тонкого слоя* удобен при изучении кинетики в динамическом режиме реализации сорбционного процесса. Он состоит в пропускании раствора с большой скоростью через слой "в одно зерно" (в англоязычной литературе "fixed bed") [21], что упрощает описание кинетики с использованием уравнения $\overline{q} = f(t)$. Метод является весьма трудоемким, так как количество сорбированного вещества $\overline{q}$ определяется по результатам его количественного определения при последующей десорбции. Для увеличения эффективности сорбционного концентрирования и снижения потерь сорбата необходимо достижение максимальной степени извлечения аналита из сорбента.

При построении кинетической кривой каждая точка зависимости $\overline{q} = f(t)$ находится из независимого опыта. Соблюдение требования постоянства концентрации сорбтива реализуется пропусканием больших объемов раствора, что, в отличие от *метода ограниченного объема*, позволяет избегать наличия градиентов концентрации внешнего раствора в объеме.

Метод ограниченного объема (в англоязычной литературе "batch processes") широко используется при изучении кинетики сорбции благодаря простоте реализации. Для выполнения условия постоянства концентрации контактирующего раствора необходимо использовать приемы, восполняющие поглощенное сорбентом количество вещества и уменьшение объема за счет отбора проб. Для выравнивания концентрации вещества в растворе используют энергичное перемешивание суспензии. Периодические процессы наиболее удобны для использования при работе с малыми концентрациями веществ, контактирующих с сорбентом.

Типичная задача проектирования предполагает оценку количества сорбента, необходимого для обработки, учитывая объем и концентрацию аналита в растворе. В этом случае наиболее простое описание возможно для систем, в которых достигается состояние равновесия. Однако многие процессы сорбции, особенно "больших" органических молекул лимитируются массопереносом в гранулах сорбентов.

При наличии времени, достаточного для установления равновесия описание сорбции-десорбции может быть осуществлено на основе соблюдения баланса массы и термодинамических равновесных соотношений. Баланс массы может быть записан в виде (1.35)

$$V(c_0 - c_e) = V_m(\bar{q}_e - \bar{q}_0), \qquad (1.35)$$

где c_0 и c_e – начальная и равновесная концентрации сорбата в объеме раствора, q_0 и q_e – исходная и равновесная концентрация вещества в сорбенте, V – объем раствора, и V_m – объем сорбента.

Недостатком метода является непостоянство состава контактирующего раствора $(c \neq const)$. Как указано Гельферихом [347], при предположении квазистационарной диффузии может быть получена зависимость степени завершенности процесса F от времени t при следующих условиях:

1) $cV >> \bar{q}V_m$ (постоянство c):

а) $F(t) = \frac{3Dct}{R\delta * \bar{q}}$ при $0 \le t < t_e$; б) F=1 при $t \ge t_e$.

В этом случае F имеет **линейную зависимость от времени** t**.** Здесь $t_e = \frac{R\delta * \bar{q}}{3Dc}$ – время установления равновесия.

2) при $cV > \bar{q}V_m$ $t_e = \frac{R\delta * q}{3Dc} \ln \frac{cV}{cV - \bar{q}V_m}$

а) $F(t) = \frac{cV}{\bar{q}V_m}\left[1 - \exp\left(-\frac{3DV_m t}{R\delta * V}\right)\right]$ при $0 \le t < t_e$ и б) $F(t) = 1$ при $t \ge t_e$,

3) при $cV < \bar{q}V_m$ $F(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{3DV_m t}{R\delta * V}\right)\right]$.

Таким образом, вид зависимости степени завершенности во времени может значительно меняться, что требует более детального анализа с учетом условий реализации сорбционного процесса (в том числе в рамках существующих диффузионных моделей).

Гельферихом отмечено [347], что достижению равновесия соответствует определенное время t_e (строго говоря, $t_e \to \infty$). При внешнедиффузионном контроле это происходит при $cV > qV_m$. При внутридиффузионном лимитировании скорости $t \ge t_e$ $F(t) = 1$ возможно при $cV < qV_m$ [347]. Для сорбентов с высокой доступностью сорбционных центров, как это предполагается для МСМ-41, можно ожидать более быстрого достижения равновесия со значительно меньшими t_e по сравнению с традиционными сорбентами.

Метод выходных кривых

При реализации метода ограниченного объема часто возникают неопределенности изменения концентрации сорбтива при варьировании концентрации контактирующего раствора. Их можно избежать при сорбции в динамическом режиме (при рассмотрении сорбции *методом выходных кривых*.) При этом используют колонки с определенной высотой слоя сорбента, при условии формирования фронта сорбции в режиме параллельного переноса (для ионообменников 10-20 см [21]). При этом получают выходную кривую в виде зависимости $F=c/c_0$ как функ-

цию объема пропущенного раствора V (в безразмерных величинах V/V_0, отнесенного к объему сорбента $V_0=V_m$). Как отмечено в работе [21], метод выходных кривых удобен для установления вкладов внешней и внутренней диффузии по асимптотическим уравнениям динамики сорбции.

1.2.4.1 Численные и аналитические решения кинетических и динамических задач с использованием различных моделей

При описании кинетики и динамики сорбции веществ мезопористыми материалами часто используют адсорбционные модели [256-258]. При моделировании динамики адсорбции веществ в колонке с неподвижным слоем сорбента, необходим учет следующих уравнений:

1. Уравнения материального баланса.
2. Уравнения кинетики, в том числе внешне-, внутридиффузионной (сопротивление в пленке и внутри гранул сорбентов), квазихимической и адсорбционной.
3. Уравнения равновесия.

Рассмотрим основные модели, учитывающие факторы, оказывающие влияние на вид выходных кривых: 1) модель гомогенной поверхностной диффузии и 2) модель диффузии в порах.

Очевидно, следует придерживаться единой терминологии*: внешняя, внутренняя, смешанная диффузия. В работах* [321, 327-329, 330-335] «модель гомогенной твердофазной диффузии» («homogeneous-solid diffusion model»), учитывает диффузионное сопротивление в пленке жидкости *(внешняя диффузия)*, образующейся на поверхности сорбента. В соответствии с этим адсорбция вещества происходит на внешней поверхности гранул с последующей диффузией адсорбированной фазы в гранулах *(внутренняя диффузия)*. Другая модель, так называемая "модель диффузии в порах" («pore diffusion model») [321, 336-346] характеризует диффузию в жидкой фазе *(внешняя диффузия)* с адсорбционным распределением вдоль стенок пор *(внутренняя диффузия)*. Однако стоит отметить, что модели учитывают внешнюю и внутреннюю диффузию, а, следовательно, учитывают смешанную диффузию. Для сохранения аутентичности будем рассматривать указанные модели с использованием авторской терминологии.

Сравнение модели однородной твердофазной диффузии и модели диффузии в порах

Обе модели включают: (1) описание диффузионных процессов внутри адсорбента; (2) баланс массы адсорбата во внешней жидкой фазе (в межгранульном пространстве) и (3) уравнение связи между концентрацией вещества в жидкой фазе и на поверхности гранулы адсорбента (рис.1.1 а и 1.1б). Различия в моделях состоят в описании диффузионного процесса внутри гранул. Кинетические модели для описания этого процесса рассмотрены ранее в разделах 1.2.2, 1.2.3.

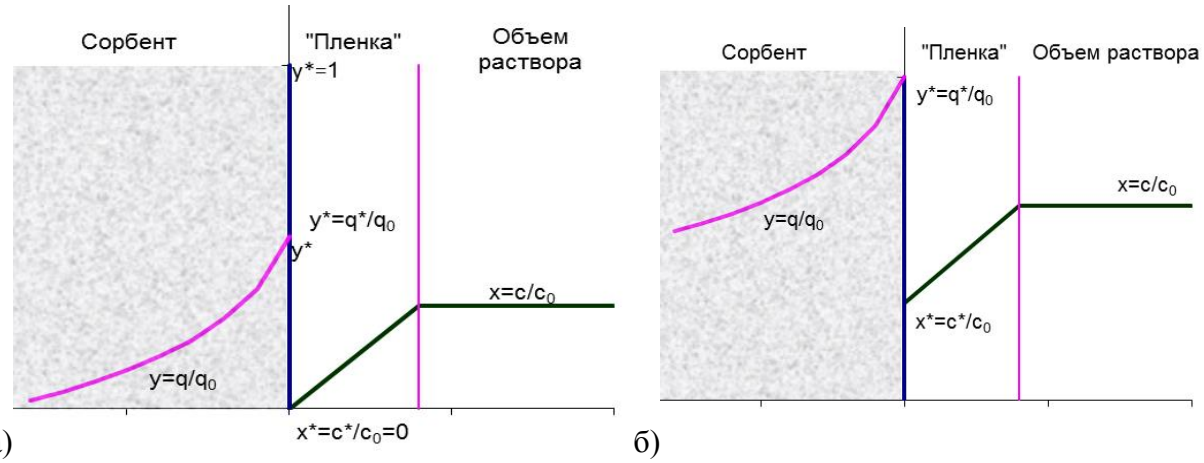


Рис.1.1 Концентрационные профили на границе раздела сорбент-раствор. а) при малых *t*; б) при времени достаточном для достижения поверхностного насыщения $q^*=q_0$ или при $y^*=q^*/q_0=1$.

Анализ литературных данных [321-348] показывает, что модель однородной диффузии используется реже по сравнению с моделью диффузии в порах.

С физической точки зрения, как отмечено в работе [321], обе модели (*однородной твердофазной диффузии* и *диффузии в порах*) существенно различаются. Несмотря на это, обе модели могут привести к идентичным выходным кривым при определенных условиях, которые учитывают: 1) характеристику *геометрических параметров*; 2) вид *изотерм*; 3) выражения, полученные на основе сравнения *уравнений диффузии* и уравнений связи *массопереноса в сорбенте и растворе*; 4) у*равнения баланса масс*.

Как отмечено Вебером с соавт. [321, 342], пористость влияет на соотношение доли внешнего объема раствора ε и доли внутреннего объема сорбента, заполняемого раствором α.

Второе условие часто рассматривают в упрощенном виде, предполагая *линейную изотерму* (постоянство *K*), как в работе Розена [328, 329]. На основе сочетания второго и третьего условий Вебером с соавт. [321, 342] показано, что может выполняться соотношение (1.36):

$$D = \frac{D_p + D_S(K-1)}{K}. \qquad (1.36)$$

Если предположить, что для поверхностной диффузии D_S=0, то $D=D_p/K$, и наоборот, если диффузия в порах нивелирована (D_P=0):

$$D = \frac{D_S(K-1)}{K}. \qquad (1.36.1)$$

При компьютерном моделировании в работе [342] были учтены геометрия слоя, доля внутренних и внешних пустот фракций, плотность слоя, удельная площадь внешней поверхности частицы и условия пропускания через колонку раствора.

Общий вид уравнений моделей однородной твердофазной диффузии и диффузии в порах

Более подробно необходимо рассмотреть четвертую группу – у*равнения баланса масс*, используемые при описании моделей. Уравнения баланса масс записываются с учетом особенностей модели.

Модель однородной поверхностной диффузии описывает процесс адсорбции, происходящий на поверхности с последующей диффузией вещества в адсорбированном состоянии. Не исключается [328, 329] возможность использования этой модели для частиц, фактически обладающих существенной пористостью, хотя частица считается однородной. Для сферических сорбентов используют уравнение диффузии [244, 318]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right]. \qquad (1.36а)$$

Модель диффузии в порах характеризует гранулы, включая поры малого размера. Существует три пути разделения суммарного объема слоя сорбента:

а) доля внешнего объема ε, б) доля внутреннего объема сорбента, заполняемая раствором α, в) доля объема, приходящаяся на твердый сорбент $1-\varepsilon-\alpha$.

Часто предполагается, что адсорбат диффундирует в поры в жидкой фазе. В этом случае уравнение (1.36а) может быть расширено с учетом поверхностной диффузии. Вебер с соавт. [321, 342] показали, что уравнение диффузии выражается следующим образом:

$$\left[\rho + \frac{\rho_a}{\alpha}\frac{d\omega}{dx} \right]\frac{\partial x}{\partial t} = \left(\frac{\rho D_p}{1-x} + \frac{\rho_a D_S}{\alpha}\frac{d\omega}{dx} \right)\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2 \frac{\partial x}{\partial r} \right], \qquad (1.36б)$$

где D_p – коэффициент диффузии в жидкости, находящейся в порах, см^2/с; D_S – коэффициент диффузии на поверхности сорбента, см^2/с; $x = c/c_0$ – концентрация раствора в порах, в единицах молярной доли; ρ – молярная плотность жидкой фазы, г моль/см^3; ρ_a – объемная плотность адсорбента, масса абсолютно сухого адсорбента, приходящаяся на объем слоя г/см^3; ω – концентрация вещества в твердой фазе в пересчете на массу абсолютно сухого сорбента, моль/г.

Уравнение (1.36б) описывает накопление адсорбата в жидкой фазе (первое слагаемое в левой части уравнения), характеризует адсорбированное состояние вещества (второе слагаемое). С правой стороны первый член суммы учитывает диффузию адсорбата в жидкой фазе, а второй задает вклад поверхностной диффузии адсорбированных частиц [322].

Очевидно, в этом случае эффективный коэффициент диффузии не постоянен и имеет сложную нелинейную зависимость. Диффузия может быть описана в величинах единого эффективного коэффициента диффузии, если весь коэффициент в правой части уравнения (1.36б) является константой, а именно $d\omega/dx = dq/dx = \text{const}$ – при линейной изотерме адсорбции. Более того, сам процесс адсорбции должен происходить мгновенно.

В рассматриваемых моделях [328, 329], аналогично [330], предполагая, что жидкость проходит через слой сорбента, баланс масс представлен в виде выражения:

$$\upsilon\frac{\partial c}{\partial z}+\frac{\partial c}{\partial t}=-\frac{3h}{mb}\left(c-\bar{q}_S/K\right) \qquad (1.36в)$$

Для модели с учетом диффузии в порах [321] Вебером с соавт. представлено уравнение:

$$\upsilon\frac{\partial y}{\partial z}+\frac{\partial y}{\partial t}=-\frac{A}{\rho\varepsilon}\left(\frac{\alpha}{1-\varepsilon}\right)k_f\left(y-x_S\right) \qquad (1.36г)$$

Решения [328-330] представляются в виде соотношения трех безразмерных параметров:

$$X=\frac{3DKz}{m\upsilon b^2}=\gamma x\,, \qquad (1.36г.1)$$

$$Y=\frac{2D}{b^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right), \qquad (1.36г.2)$$

$$\nu=\frac{DK}{bh}=\gamma R_f \qquad (1.36г.3)$$

X – параметр длины слоя (эффективная длина слоя); Y – параметр времени контакта; ν – параметр сопротивления в пленке. Здесь b – радиус сферического зерна в модели Розена [328, 329], $b=R$, см; h – кинетический коэффициент массопереноса в модели Розена $h=\beta$, см/с; m – отношение объема внешнего раствора в межгранульном пространстве к объему сорбента (*void volume ratio*); $R_f=b/3h$ - эффективное поверхностное сопротивление пленки, с; υ – линейная скорость в межгранульном растворе, см/с; $x=z/m\upsilon$ – время, необходимое для преодоления жидкостью расстояния *z/m,* с; z – осевая координата по слою сорбента, см; $\gamma=3DK/b^2$, см$^{-1}$

Концентрация сорбата при "проскоке" на выходных кривых динамики сорбции при фиксированных значениях X, представляется в виде зависимости от отношения Y/X с отношением ν/X в качестве параметра. Отношение Y/X удобно рассматривать как безразмерное время $y/x=\left(2m/3K\right)\left(\upsilon t/z-1\right)$, а отношение ν/X интерпретируется как обратная величина сопротивления массопереноса в пленке, окружающей гранулу [321]

$$\nu/x=\frac{m\upsilon b}{3zh}=m\upsilon R_f/z\,. \qquad (1.36г.4)$$

Как отмечено в работе [321], ***выбор между этими двумя моделями не имеет значения, если изотерма линейна***. Более существенны различия в результатах расчетов в рамках двух моделей при *нелинейной изотерме*.

Влияние формы равновесных изотерм на вид выходных кривых

При анализе динамики адсорбции внимание часто сосредоточено на двух предельных формах равновесных изотерм: линейной и прямоугольной, так как для этих случаев можно получить аналитические выражения для выходной кривой [330-336]. В дополнение к качествен-

ному пониманию динамического поведения, такие решения часто обеспечивают адекватное количественное приближение для реальных систем.

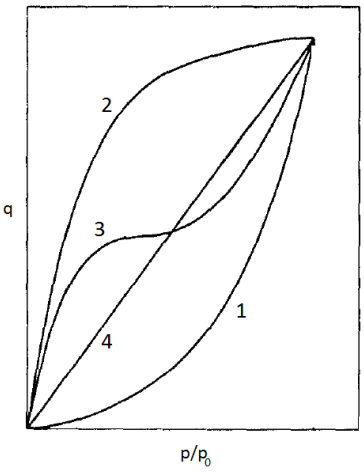


Рис. 1.2 Форма изотерм сорбции. 1 – вогнутая, 2 – выпуклая, 3 – S-образная, 4 – линейная.

В случае линейной изотермы широко известны аналитические решения и результаты численных расчетов [328-330, 335]. На примере модели гомогенной диффузии в работах [328, 329] показано, что наиболее существенные различия в аналитических и численных решениях, (а также отклонения от экспериментальных кривых) наблюдаются при линейных изотермах. Как отмечено в [321], приемлемым приближением можно считать численные решения, полученные для изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 1.3 а, б).

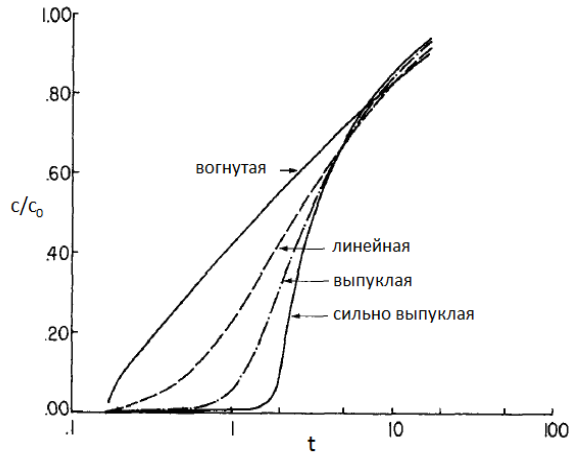


Рис. 1.3 а. Выходные кривые для 4 типов изотерм при использовании модели гомогенной диффузии [321].

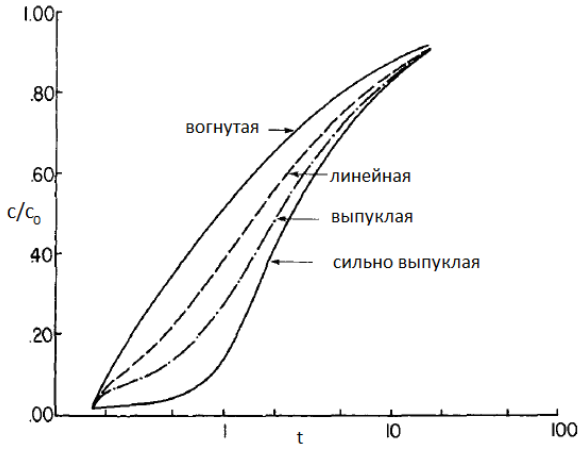


Рис. 1.3 б. Выходные кривые для 4 типов изотерм при использовании модели диффузии в порах [321].

Серия выходных кривых в координатах c/c_0 от t приведена на рис. 1.3а, 1.3б с учетом вида изотерм (рис. 1.2). При увеличении степени выпуклости кривых наблюдается более резкий "проскок" [321], соответствующий более быстрому движению концентрационных точек при большей концентрации в соответствии с законом Викке [275]. Формула скорости движения концентрационных точек предложена Вилсоном [275] для равновесной динамики сорбции при отсутствии диффузионных эффектов ($\overline{D} = 0$). В этом случае фронт вещества в колонке распространяется со скоростью υ с прямым обрывом $z = \upsilon t$. При $\overline{D} \neq 0$ координата $z = \upsilon t$ имеет характер особой точки, относительно которой происходит диффузное размывание фронта [275]. Сенявин с соавт. [335] показали, что в жидкофазных системах эффектом осевой дисперсии можно пренебречь с незначительной погрешностью. Величину D часто принимают равной нулю. Аналогичным подходом часто пользуются при рассмотрении динамики сорбции Куни

(Cooney D.O.) [320]. Однако часто такое приближение может приводить к существенным отклонениям экспериментальных и расчетных выходных кривых.

Сопоставление пар кривых, приведенных на рис. 1.3а и 1.3б, как указано Вебером с соавторами [321], позволяет показать, что выходная кривая, рассчитанная по модели однородной диффузии в начальные моменты времени, запаздывает по сравнению с аналогичной кривой, полученной с использованием модели диффузии в порах. Эта задержка существенно возрастает по мере увеличения степени выпуклости изотермы. С другой стороны, применение модели диффузии в порах [321] позволяет интерпретировать иммобилизацию молекул адсорбата в момент адсорбции. Таким образом, поверхностная диффузия проходит быстрее по сравнению с диффузией в порах, когда концентрация мала.

Приближение изотерм к предельным (необратимым) возможно по мере перехода изотерм к все более выпуклым. Аналитические решения для выходных кривых существуют для моделей, рассматривающих адсорбцию пористыми материалами (однородной твердофазной диффузии и модели диффузии в порах). Так как необратимые изотермы являются предельной формой выпуклых изотерм, поведение в режиме параллельного переноса, (*условие асимптотичности,* constant-pattern behavior) достигается, если, высота слоя сорбента велика. Из-за математической простоты, указанное предположение делается в большинстве процедур моделирования процессов сорбции.

1.2.4.2 Аналитические решения для выходных кривых в системах с прямоугольными изотермами

Общее решение для выходной кривой при сорбции веществ, в том числе на новых адсорбентах типа МСМ-41, требует учета всех параллельно протекающих процессов, каждый из которых может определять скорость сорбции в целом. Особенно это важно, если параметры являются взаимозависимыми, как это часто реализуется в открытых, с термодинамической точки зрения, системах. Многостадийность, как уже было отмечено, может быть учтена введением понятия лимитирующей стадии, которая будет определять общую скорость процесса. Однако в сорбционных и хроматографических процессах требуется учет взаимозависимости величин (например, концентраций), включая как сопротивление в пленке, так и внутридиффузионное сопротивление, а также скорость адсорбции или ионного обмена.

При анализе динамики сорбции внимание часто сосредоточено на двух предельных формах равновесных изотерм: *линейной* и *прямоугольной*, так как для этих случаев возможно получить аналитические выражения для выходной кривой. Такие решения часто обеспечивают качественное понимание динамического поведения сорбционных систем, для новых, ранее не изученных адсорбентов. Возможно также адекватное количественное приближение для реальных систем. Например, Вермеулен [338] показал, что для систем с *выпуклыми изотермами* при

константах сорбционного равновесия K>5 выходные кривые адекватно описывается простой моделью прямоугольной изотермы.

Иошида с соавт. [322] отмечено, что доступны аналитические решения для адсорбционной или ионообменной систем с прямоугольными изотермами для случаев массопереноса сорбата между раствором и сорбентом. В целом модель, учитывающая комбинацию сопротивления, включая массоперенос в "пленке" жидкости и твердофазное сопротивление обеспечивает полезное описание многих систем на практике. Аналитическое решение [322] представленное для более простой из моделей (пленка раствора, контактирующая с сорбентом) представляется интересным для рассмотрения сорбции веществ пористыми материалами типа MCM-41.

Дифференциальное выражение баланса масс в колонне, без учета продольной дисперсии, можно представить в виде известной формулы для сорбента с неподвижным слоем:

$$\upsilon\frac{\partial c}{\partial z}+\frac{\partial c}{\partial t}+\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}=0 \qquad (1.37а)$$

Согласованное изменение содержания вещества, как в сорбенте, так и в пленке раствора на поверхности сорбента можно представить как:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}=\gamma(\varphi(c)-\bar{q}), \qquad (1.37б)$$

где $\gamma(\varphi(c)-\bar{q})$ – функция, характеризующая скорость сорбции с учетом изменения концентрации вещества $\varphi(c)$ во внешней пленке раствора.

Влияние сопротивления массопереносу сорбата как в жидкости, так и твердой фазе авторами [322] представлено линеаризованными выражениями скоростей (линейной движущей силой скорости процесса):

$$\frac{\mathrm{d}\bar{q}}{\mathrm{d}t}=-k_f(c-c^*)-k_P(q^*-\bar{q}), \qquad (1.37в)$$

где c^* и q^* – концентрация сорбата на границе раствор-сорбент в контактирующем растворе и сорбенте соответственно.

Хорошо известно [275, 321, 334], что при прямоугольной изотерме, как только частица приходит в контакт с раствором сорбата, на поверхности сорбента немедленно достигается предельное насыщение. Такой вариант реализуется в случае существенного внутридиффузионного сопротивления. Решение задачи динамики сорбции в указанных условиях успешно рассмотрено в работе Иошида с соавт. [322]. В безразмерном виде уравнения (1.37а) и (1.37в) имеют вид:

$$\frac{\partial x}{\partial \xi}+\frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau}=0, \qquad (1.37г)$$

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau}=x-x^*=\frac{y^*-\bar{y}}{\delta}, \qquad (1.37д)$$

где $x=\frac{c}{c_0}$; $y=\frac{\bar{q}}{\bar{q}_0}$; $\delta=\frac{k_f c_0}{k_p \bar{q}_0}$; $k_f=\beta=\frac{3Dc_0}{\delta^* r_0 \bar{q}_0}$;

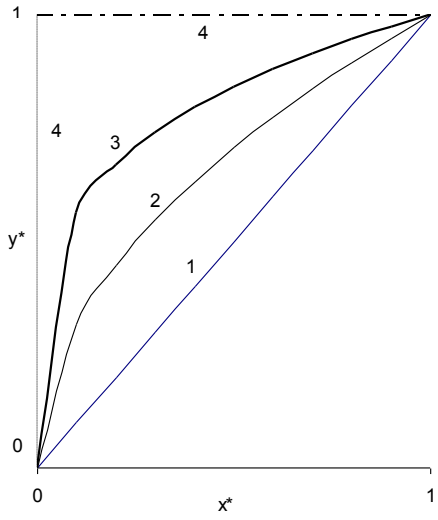
ξ – параметр длины слоя $\xi = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{k_f z}{\upsilon}$; τ – параметр времени $\tau = \frac{c_0}{\bar{q}} k_f \left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)$; $k'_p = \frac{15\bar{D}_S}{R^2}$;

k_p – эффективный коэффициент, характеризующий внутреннюю диффузию для однородной частицы или эффективный коэффициент поверхностной диффузии в пористой частице.

Решение уравнений (1.37г) и (1.37д) возможно с учетом начальных условий, предполагающих отсутствие сорбата в сорбенте (y = 0) при $\tau = 0$; граничные условия предполагают повышение концентрации сорбата до насыщения сорбата в носителе на входе в слой (x=1). Соотношение между безразмерными концентрациями в контактирующем растворе и сорбенте соответственно на границе раствор-сорбент x^* и y^*, предполагая прямоугольную изотерму, выражается формулами (1.37з) и (1.37и) [322].

(y, x) = (y^*, 0), – пунктирная линия (первая стадия) на рис. 1.2.1 (1.37з)

(y, x) = (1, x^*) – штрихпунктирная линия (вторая стадия) на рис. 1.2.1



На рис. 1.3.1 представлен профиль концентрации вблизи поверхности твердое тело/жидкость. В течение первого этапа x^*=0. Уравнение скорости описывается выражением (1.37д) [322], и сводится к уравнению (1.37и):

(первая стадия, рис. 1.3.1а). $\frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = x$. (1.37и)

Из этого уравнения следует, что скорость адсорбции контролируется диффузией в пленке; y^* определяется с учетом уравнения (1.37к).

$y^* = \delta x + \bar{y}$, (первая стадия). (1.37к)

Рис. 1.2.1 Изотермы сорбции: 1 – линейная; 2 – выпуклая; 3 – сильновыпуклая; 4 – прямоугольная (пунктирная линия – стадия 1, и штрихпунктирная линия – стадия 2).

Уравнение скорости адсорбции с учетом массопереноса через пленку жидкости выражается формулой:

(вторая стадия, рис. 1.3.1б): $\frac{\partial \bar{y}}{\partial \tau} = \frac{1-\bar{y}}{\delta}$. (1.37л)

Если скорость адсорбции контролируется диффузией внутри сорбента, то x^* описывается соотношением:

(вторая стадия): $x^* = x - \frac{1-\bar{y}}{\delta}$. (1.37м)

Существуют два предельных случая: $\delta = 0$ (контроль диффузии в пленке) и $\delta = \infty$ (внутридиффузионный контроль). В случае $\delta = 0$, из уравнения (1.37к) следует равенство y^*=y. При $\delta = \infty$, можно показать, что y^* = 1 и x^* = x по уравнению (1.37м).

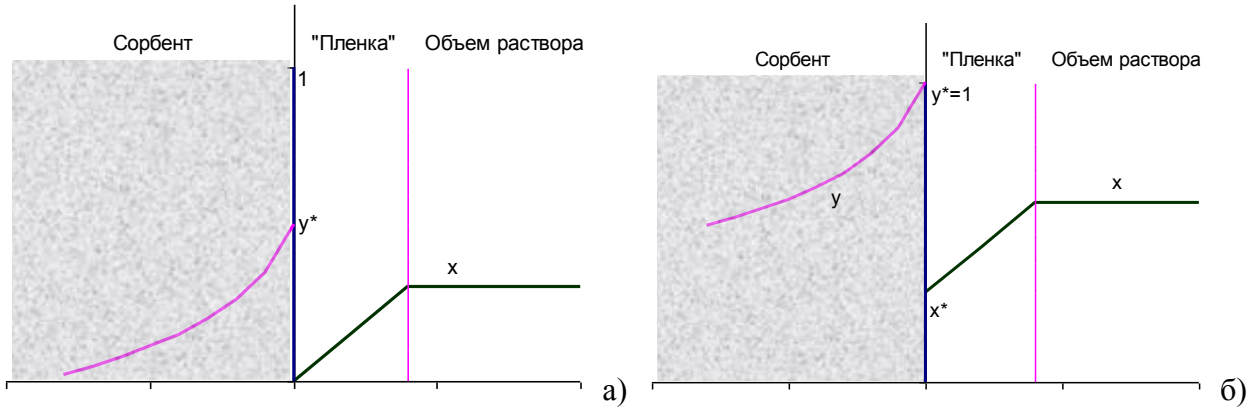


Рис.1.3.1 Концентрационные профили на границе сорбент-раствор. а) стадия 1; б) стадия 2.

Уравнение (1.37г) совмещено с уравнение (1.37и) на первой стадии и с уравнением (1.37л) на второй. Два различных решения для выходной кривой получаются в зависимости от $\delta \geq 1$ или $\delta \leq 1$. Иошида с соавт. [322] привели основные характеристики, разделяющие различные области решений.

В связи с тем, что такие уравнения могут быть широко использованы не только при прямоугольных, но и при выпуклых изотермах, в настоящей работе эти уравнения приведены в табл. 1.1. Когда ξ достаточно велико, уравнения (1.38а) – (1.38к) сводятся к шаблонным решениям для варианта параллельного переноса, описываемого формулами (1.38л-1.38о) [322]. Численное решение также было получено для внутридиффузионной составляющей с учетом сопротивления массопереноса в пленке внешней жидкости. При $\delta = 0$ и $\delta = \infty$ общие решения совпадают с предельными решениями, предоставленными Вермеуленом (Vermeulen) с соавт. [338] (контроль диффузии в жидкой фазы) и Купером (Cooper) [343] (контроль диффузии внутри сорбента), соответственно. Сравнение этих решений, представленное в работе [322] показало, что предельные решения могут обеспечивать адекватную аппроксимацию при $\delta < 0.2$ и $\delta > 10$. Отклонение между результатами расчетов в рамках двух моделей увеличивается с величиной внутридиффузионного сопротивления.

В работе [322] приведено сопоставление результатов расчета выходных кривых при постоянных условиях ("constant pattern conditions"), предполагающих более общие решения, с решениями, рассчитанными с использованием приближенной модели "твердой пленки" и моделью твердофазной диффузии. Как отмечено Иошида с соавт. [322], при $\delta < 1$ разница между аналитическими и численными решениями пренебрежимо мала. На первом этапе скорость массопереноса контролируется диффузией в пленке, и численное решение, следовательно, совпадает с аналитическим решением. При увеличении δ первая стадия становится короче, а разница между аналитическими и численными решениями возрастает.

Таблица 1.1. Краткое изложение аналитических решений динамики сорбции в модели однородной поверхностной диффузии [322].

Общие решения	Диапазон τ и ξ	
$\delta \geq 1$		
$x = 1 - \frac{\xi}{\delta}\exp(-\tau/\delta)\ \ \bar{y} = 1 - \exp(-\tau/\delta)$	$\tau \geq 0,\ 0 \leq \xi \leq \delta - 1$	(1.38а)
$x = \frac{1}{\delta}\exp(\delta - 1 - \xi)\ \ \bar{y} = \tau\exp(\delta - 1 - \xi)$	$0 \leq \tau \leq 1/\delta,\ \xi \geq \delta - 1$	(1.38б)
$x = \bar{y} = 1 - \left\{1 - \frac{1}{\delta}\exp(\delta - 1 - \xi)\right\}\exp\left\{\left(\frac{1}{\delta} - \tau\right)\Big/\delta\right\}$	$\tau \geq 1/\delta,$ $\delta - 1 \leq \xi \leq \delta - 1 + \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$	(1.38в)
$x = \bar{y} = 1 - \frac{1}{\delta}\exp\left(\tau - \xi + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right)$	$\frac{1}{\delta} \leq \tau \leq \xi - \delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$ $\xi \geq \delta - 1 + \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$	(1.38д)
$x = \bar{y} = 1 - \frac{\delta}{\delta+1}\exp\left[\left(-\tau + \xi - \delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{\delta-1}{\delta}\right)\right)\Big/\delta\right]$	$\tau \geq \xi - \delta + 1 - \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$ $\xi \geq \delta - 1 + \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$	(1.38е)
$\delta \leq 1$		
$x = \exp(-\xi),\ \bar{y} = \tau\exp(-\xi)$	$0 \leq \tau \leq 1,\ \xi \geq 0$	(1.38ж)
$x = \bar{y} = 1 - \{1 - \exp(-\xi)\}\exp\{(1-\tau)/\delta\}$	$\tau \geq 1,\ 0 \leq \xi \leq \ln(1+\delta)$	(1.38з)
$x = \bar{y} = \exp(\tau - \xi - 1)$	$1 \leq \tau \leq \xi + 1 - \ln(1+\delta)$ $\xi \geq \ln(1+\delta)$	(1.38и)
$x = \bar{y} = 1 - \frac{\delta}{\delta+1}\exp[(-\tau + \xi + 1 - \ln(\delta+1))/\delta]$	$\tau \geq \xi + 1 - \ln(1+\delta),$ $\xi \geq \ln(1+\delta)$	(1.38к)

Постоянная форма решения	Диапазон τ и ξ	
$\delta \geq 1$		
$x = \bar{y} = \frac{1}{\delta}\exp\left(\tau - \xi + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right)$	$\tau - \xi \leq -\delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$ $\xi \geq \delta - 1 + \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$	(1.38л)
$x = \bar{y} = 1 - \frac{\delta}{\delta+1}\exp\left[\left(-\tau + \xi - \delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{\delta-1}{\delta}\right)\right)\Big/\delta\right]$	$\tau - \xi \geq -\delta + 1 - \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{\delta+1}{\delta}\right)$	(1.38м)
$\delta \leq 1$		
$x = \bar{y} = \exp(\tau - \xi - 1)$	$\tau - \xi \leq 1 - \ln(1+\delta)$	(1.38н)
$x = \bar{y} = 1 - \frac{\delta}{\delta+1}\exp[(-\tau + \xi + 1 - \ln(\delta+1))/\delta]$	$\tau - \xi \geq 1 - \ln(1+\delta)$	(1.38о)
$\delta = 0$ решение Vermeulen с соавт. [338] Контроль диффузии в жидкой фазе		
$x = \exp(-\xi),\ \bar{y} = \tau\exp(-\xi)$ $x = \bar{y} = \exp(\tau - \xi - 1)$ $x = \bar{y}$	$0 \leq \tau \leq 1,$ $1 \leq \tau \leq \xi + 1$ $\xi + 1 \leq \tau$	(1.38п)
решение Купера [343]; внутридиффузионный контроль		
$x = 1 - \xi'\exp(-\tau'),\ \bar{y} = 1 - \exp(-\tau')$ $x = \bar{y} = 1 - \exp(-\tau' + \xi' - 1)$, где $\tau' = \tau/\delta$ и $\xi' = \xi/\delta$ $x = \bar{y} = 0$	$\xi' \leq 1,$ $1 \leq \xi' \leq 1 + \tau'$ $1 + \tau' \leq \xi'$	(1.38р)

В то же время Иошида с соавт. [322] отметили, что при $\delta \leq 5$, аналитическое решение обеспечивает хороший прогноз выходной кривой. Интересными выводами для настоящей работы, рассматривающей сорбцию ФАВ наноструктурированными материалами, являются заключения о влиянии вида изотерм на форму выходных кривых. В работе [322] на основе анализа экспериментальных данных адсорбции воды на активированном оксиде алюминия было показано, что для этой системы изотерма выпуклая, но не прямоугольная. Тем не менее, представленная в [322] модель обеспечивает достаточно хорошую аппроксимацию наблюдаемой выходной кривой. Сопоставления экспериментальных результатов и данных аналитического решения могут позволить оценить величину диффузионного критерия δ. Авторами [322] отмечено хорошее согласование экспериментальных точек с теоретическими линиями как для ионов с K'=40000, так и K'= 60.

Таким образом, как показано авторами [322], наиболее адекватным и простым с точки зрения математического описания является вариант сорбции с учетом как сопротивления массопереноса при внешней диффузии в пленке, так и при однородной диффузии внутри частицы. Аналитическое решение, полученное для выходной кривой для систем, описываемых прямоугольной изотермой, совпадает с численным решением, вытекающим из тех же самых базисных уравнений. В то же время такое решение может адекватно описывать сорбционные системы с выпуклыми изотермами, что особенно ценно при изучении сорбции на новых сорбентах типа МСМ-41. При $\delta > 10$, решение может быть аппроксимировано решением Купера [343] для контроля диффузии в сорбенте, а при $\delta < 0.1$ аппроксимируется решением Вермеулена с соавт. [338] (внешнедиффузионный контроль). Такие уравнения удобно использовать для изучения сорбции новыми материалами, при условии наличия экспериментальных данных по кинетике и динамике с учетом изотерм сорбции. Использование модели твердофазной диффузии при прямоугольной изотерме для описания сорбции с выпуклыми изотермами расширяет возможности ее применения. Это особенно важно для адсорбционных систем с выпуклыми изотермами сорбции, к которым относится сорбция ФАВ новыми наноструктурированными материалами типа МСМ-41.

1.2.4.3 Численные и аналитические решения кинетических и динамических задач при описании колоночной хроматографии с использованием различных моделей

Использование колонок при хроматографическом разделении, очистке веществ предполагает сорбцию материалами, механически устойчивыми и позволяющими достигать необходимой эффективности. Для оптимизации режимов сорбции требуется моделирование процесса с учетом *равновесных* и *кинетических* параметров. Вид кривой определяется формой равновесной *изотермы* и влиянием процессов массопереноса в колонке и в грануле сорбента. Наибольший практический интерес имеет варьирование условий проскока и насыщения сорбента при

изменении соответствующих параметров, таких как скорость потока, концентрация раствора и других, оказывающие влияние на сорбцию аналита в динамических условиях в колоночной хроматографии. Проскок на выходной кривой зависит от емкости сорбента при концентрации подаваемого в колонку раствора. В связи с этим фактический размер колонки, заполненной рассматриваемым сорбентом, определяется динамической емкостью и степенью использования полной сорбционной емкости "до проскока".

1.2.4.3.1 Модель с учетом скорости внешнего массопереноса

Моделирование сорбции вещества в динамических условиях в колонках с неподвижным слоем сорбента зависит от нахождения решения уравнения (1.23а) с соответствующим выражением скорости, которая связывает скорость поглощения вещества $\partial\bar{q}/\partial t$ с концентрацией *c* или $\bar{q}$. Различные модели [275,278,283,287,288,290-294,298,309,320] сформулированы на разных уровнях сложности. Количественное описание моделей адсорбции в динамических условиях приведено в работах Рубинштейна и Веницианова [278], Рутвена (Ruthven D.M.) [310]. Краткий обзор моделей, описывающих процесс сорбции неподвижным слоем, представлен на основе трех кинетических моделей (модель диффузионной кинетики в порах, модель однородной поверхностной диффузии и модель обратимой реакции второго порядка).

Следует отметить, что применимость таких моделей ограничена случаями, когда можно пренебречь диффузией в фазе сорбента. Для материалов с пористой структурой, к которым относится МСМ-41, сорбция не всегда может быть адекватно описана при предположении внешнедиффузионного лимитирования. При сорбции мезопористыми материалами часто следует учитывать и внутридиффузионное лимитирование, а также и поверхностную диффузию при адсорбции [550-562].

1.2.4.3.2 Модель однородной поверхностной диффузии

Модель однородной поверхностной диффузии, описанная ранее в разделе 1.2.4.3.1, позволяет описывать сорбцию веществ в колоночном варианте. Нелинейность равновесной изотермы приводит к необходимости численного решения, что неудобно для практического использования. Йошида (Yoshida) с соавт. [322] было получено аналитическое решение уравнений (1.36а) при условии прямоугольной изотермы с учетом продольной диффузии (осевой дисперсии). Это решение можно представить как комбинацию вариантов при учете вклада внешней или внутренней диффузии (по параметру δ) и при соответствующих граничных условиях:

1) при $\delta \geq 1$ для $\tau - \xi \leq -\delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\delta}\exp\left(\tau - \xi + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right), \qquad (1.41)$$

для $\tau-\xi \geq -\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\tau+\xi-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right]\right) \quad (1.42)$$

2) при $\delta<1$.для $\tau-\xi \leq 1-\ln(1+\delta)$

$$\frac{c}{c_0}=\exp(\tau-\xi-1), \quad (1.43)$$

для $\tau-\xi \geq 1-\ln(1+\delta)$

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\tau+\xi-\delta+1-\ln(1+\delta)\right]\right) \quad (1.44)$$

Параметры δ, τ и ξ определяются по уравнениям (1.45), (1.46) , (1.47):

$$\delta=\frac{1}{5}\frac{k_f R}{D_S}\frac{c_0}{q_0}, \quad (1.45)$$

$$\tau=\frac{3k_f}{R}\frac{c_0}{q_0}\left(t-\frac{L}{\upsilon}\right), \quad (1.46)$$

$$\xi=\frac{3k_f}{R}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{L}{\upsilon}. \quad (1.47)$$

Приведенные аналитические выражения получены с учетом уравнения (1.36а) с линейной движущей силой [322]. Уравнения (1.45)-(1.47) при известных концентрации контактирующего раствора (c_0), линейной скорости (υ), радиусе зерна (R), длине колонки (L), и порозности слоя (ε) обеспечивают предсказание выходных кривых после того, как будет определена равновесная емкость q_m. Коэффициент k_f, учитывающий внешнюю и внутреннюю диффузию, может быть оценен на основе корреляционных соотношений с использованием уравнения (1.45).

В связи с новизной наноструктурированных материалов (в том числе МСМ-41) применимость указанной модели для описания сорбции ионов и молекул в динамических условиях практически не рассматривалась. В главах 4 и 6 будет представлен анализ динамики сорбции полифенольных веществ полимерными ионообменниками и структурированными кремнеземами при сопоставлении расчетных (по формулам (1.41)-(1.44)) и экспериментальных выходных кривых ФАВ и ограничения использования аналитических решений в рамках диффузионных моделей. Моделирование и анализ процессов сорбции ионов и молекул в адсорбционных колоннах с неподвижным слоем предполагает использование полуэмпирических или упрощенных методов [240, 278, 323]. В литературе часто отмечается, что эти модели проще при рассмотрении сорбции на ранее не изученных сорбентах. С вычислительной точки зрения они более эффективны, чем строгие и математически более сложные модели. Полуэмпирический подход, однако, требует более детального экспериментального исследования динамики сорбции.

1.2.4.3.3 Модель обратимой реакции второго порядка (Модель Томаса)

Для материалов с пористой структурой, к которым относится МСМ-41, сорбция не всегда может быть адекватно описана при предположении внешнедиффузионного лимитирования скорости процесса. При сорбции мезопористыми материалами часто следует учитывать поверхностную диффузию при адсорбции [550-562]. Дополнительно необходимо рассмотреть модели, базирующиеся на предположении квазихимической кинетики. Здесь рассмотрены две полуэмпирические модели: модель обратимой реакции второго порядка и квазихимическая кинетическая модель. В модели обратимой реакции второго порядка сорбция ионов и молекул часто предполагается согласно следующей обратимой реакции:

$$R + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} R \cdot A \tag{1.48}$$

где R – функциональная группа сорбента, А – сорбирующееся вещество, $R•A$ – комплекс функциональная группа-сорбат, k_1 – константа скорости второго порядка для прямого процесса, k_2 – константа скорости первого порядка обратного процесса. Скорость сорбции для указанной реакции (1.48) может быть записана как (1.49):

$$\frac{\mathrm{d}\,\overline{q}}{\mathrm{d}\,t} = -k_1 c(q_m - \overline{q}) - k_2 \overline{q}\,, \tag{1.49}$$

Аналитическое решение уравнения (1.49), не учитывающее продольную диффузию (дисперсию), впервые получено Томасом (Thomas H.C.) [324] в виде:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{J(n/r_T, nT)}{J(n/r_T, nT) + \left[1 - J(n/r_T, nT)\right]\exp\left[(1-1/r_T)(n-nT)\right]}, \tag{1.50а}$$

где $r_T = 1 + bc_0$, $\quad n = \dfrac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\dfrac{q_m k_1 L}{\upsilon}$, $\quad T = \dfrac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}\dfrac{(1/b - c_0)}{q_m}\left(\dfrac{\upsilon t}{L} - 1\right)$, $\quad b = \dfrac{k_1}{k_2}$ – отношение констант скорости прямого и обратного процесса. Функция J определяется формулой (1.50б):

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x \exp(-y - \theta) I_0\left(2\sqrt{y\theta}\right) d\theta\,, \tag{1.50б}$$

где I_0 относится к нулевому порядку модифицированной функции Бесселя первого рода.

Решение является слишком сложным и мало используется на практике.

Правомерность использования асимптотических решений уравнений модели однородной поверхностной диффузии для описания динамики сорбции ограничивается тем, что они могут применяться при условии прямоугольной изотермы. Аналитическое решение (1.50а) предполагает возможность описания сорбции уравнениями изотермы типа Ленгмюра. Однако, основным недостатком использования указанного решения является то, что многие параметры, в том числе константа скорости k_1, являются сосредоточенными (подбираемыми) параметрами, включающими в себя влияние внутридиффузионной кинетики (массопереноса). Расчетные выходные кривые с использованием уравнений (1.50а) при учете значений k_1, оцененных из предварительных экспериментов в ограниченном объеме, не могут обеспечить хорошее соответствие

расчетных кривых экспериментальным, если скорость определяющие стадии различны в ограниченном объеме (*batch*) и в системе с неподвижным слоем (тонком слое) (*fixed bed*). Более распространенным является подход определения k_1 по экспериментальным выходным кривым (*fixed bed*). В этом случае следует отметить зависимость k_1 от скорости потока и концентрации контактирующего раствора.

1.2.4.3.4 Квазихимическая кинетическая модель (модель Бохарта-Адамса)

В этой модели предполагается, что взаимодействие сорбат-сорбент может быть представлено выражением скорости в рамках квазихимической кинетической модели:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_3 c(q_m - \bar{q}), \tag{1.51}$$

где k_3 – константа скорости. При равновесии между объемом жидкости и зерном сорбента ($\partial \bar{q}/\partial t = 0$) уравнение (1.51) может быть решено с учетом прямоугольной изотермы (1.51а):

$$(\bar{q} = q_e = q_m). \tag{1.51a}$$

Бохартом (Bohart G. S.) и Адамсом (Adams E. Q.) впервые получено аналитическое решение [325] уравнения (1.51) (пренебрегая продольной диффузией):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp(u)}{\exp(u) + \exp(\omega) - 1}, \tag{1.52}$$

где $u = k_3 c_0 \left(t - \frac{L}{\upsilon} \right)$, $\omega = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{q_m k_3 L}{\upsilon}$.

Константа скорости $k_3 \approx k_{BA}$ часто рассматривается как подбираемый регулируемый параметр, который можно оценить путем сопоставления экспериментальных выходных кривых с теоретически рассчитанными по уравнению (1.52) при использовании колонки с неподвижным слоем. Величина этого параметра, очевидно, зависит от скорости потока раствора.

1.2.4.3.5 Сравнение модели Бохарта-Адамса и модели Томаса и их использование

Квазихимическая кинетическая модель [325], развитая Бохартом и Адамсом при изучении адсорбции хлора углями, является одной из наиболее часто используемых при описании сорбционных процессов с лимитированием стадией химической реакции. Упрощенный вариант, часто применяемый при описании выходных кривых при сорбции веществ в динамических условиях, может быть представлен в виде (1.53) [489]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{BA}}{Q} (q_m m - c_0 V) \right]}, \tag{1.53}$$

а его линеаризованная форма

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = \frac{k_{BA}}{Q} (q_m m - c_0 V), \tag{1.54}$$

где c (моль/дм^3) – концентрация адсорбата в элюате объема V (дм^3); c_0 (моль/дм^3) – концентрация адсорбата во внешнем растворе (концентрация на входе в колонку); m (г) – масса сорбента в колонке; k_{BA} – константа (коэффициент) Бохарта-Адамса; Q (см^3/мин.) – объемная скорость подвижной фазы; q_m (ммоль/г) – максимальная концентрация сорбата при насыщении из растворов с концентрацией c_0.

Уравнение (1.54), вследствие простоты, наиболее удобно использовать для определения кинетического коэффициента и оценки сорбционной емкости, что особенно важно при рассмотрении сорбции ранее не изученными материалами, в том числе при рассмотрении сорбции ФАВ сорбентами различной структурированности, чему будет уделено внимание в главах 4 и 6. Однако, являясь феноменологическим, выражение (1.54) не дает возможности судить о механизме сорбции и выявлять стадии, существенно влияющие на динамику сорбции.

Модель Бохарта-Адамса (квазихимическая кинетическая модель) [325] иногда называют моделью Томаса (модель обратимой реакции второго порядка) [324]. Сравнение возможности моделирования с их помощью, проведенное в работах [326, 542], продемонстрировало, что эти два выражения относятся к отдельным и независимым моделям. В работе [542] изложены характерные особенности модели Бохарта-Адамса и модели Томаса, и показано, что они в действительности математически эквивалентны друг другу, и их параметры взаимозаменяемы. Основное различие между моделью Бохарта-Адамса и моделью Томаса лежит в форме предполагаемой изотермы сорбции. Первая модель предполагает прямоугольную (необратимую) изотерму, в то время как последняя предполагает изотерму Ленгмюра (выпуклую). В работе [542] также показано, что модель Томаса сводится к модели Бохарта-Адамса, когда изотермы сорбции являются сильно выпуклыми. При условии $k_2 \langle\langle k_1$

$$k_2 \bar{q} \langle\langle k_1 c\left(q_m - \bar{q}\right),$$

в выражении скорости модели Томаса (1.49) можно пренебречь вторым слагаемым:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_1 c\left(q_m - \bar{q}\right) - k_2 \bar{q} \rightarrow \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \approx k_1 c\left(q_m - \bar{q}\right). \qquad (1.55)$$

Сравнение с уравнением скорости квазихимической кинетической модели (уравнение (1.53)) [326] показывает, что два выражения эквивалентны при условии, что выполняется равенство $k_1 = k_3$. Аналогичным образом, уравнение Ленгмюра, используемое в модели Томаса, сводится к прямоугольной изотерме при тех же условиях:

$$k_2 \langle\langle k_1 \rightarrow bc_e = \frac{k_1}{k_2} c_e \rangle\rangle 1,$$

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \rightarrow q_e \approx q_m, \qquad (1.56)$$

Чу (Chu K.H.) [542] показал, что уравнения (1.53) и (1.54) идентичны уравнениям (1.57) и (1.58) и часто некорректно (как показано в [542]) могут быть отнесены к модели Томаса:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\exp\left[\frac{k_{BA}N_0L}{u} - k_{BA}c_0t\right]}, \quad (1.57)$$

а его линеаризованная форма может быть записана в виде

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right) = \frac{k_{BA}N_0L}{u} - k_{BA}c_0t, \quad (1.58)$$

где N_0 (моль/дм^3) – максимальная концентрация сорбата, отнесенная к единице объема слоя сорбента (сорбционная емкость N_0=E); L (см) – высота слоя сорбента в колонке; k_{BA} – константа (коэффициент) Бохарта-Адамса; u (см/мин.) – линейная скорость подвижной фазы.

С учетом замен $u = \frac{Q}{S}$, при выражении взаимосвязи объемной и линейной скорости ПФ и $N_0LS = q_m m$ и, принимая во внимание, что константа (коэффициент) Томаса совпадает с коэффициентом Бохарта-Адамса ($k_{Th} = k_{BA}$), можно получить выражения, используемые в литературе и представляемые как уравнения Томаса:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\exp\left[\frac{k_{Th}q_m m}{Q} - k_{Th}c_0t\right]}, \quad (1.59)$$

а его линеаризованная форма

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right) = \frac{k_{Th}q_m m}{Q} - k_{Th}c_0t. \quad (1.60)$$

Как отмечается в литературе [326, 489, 542], для случаев, когда изотермы Ленгмюра близки к прямоугольным, модель Томаса [324] будет давать результаты, идентичные модели Бохарта-Адамса [325].

Хорошо известный подход рассмотрения "*полноты использования слоя во времени*" (*bed depth service time* – BDST) при проектировании колонн непрерывного действия основан на уравнении модели Бохарта-Адамса. При этом

$$c_0t = \frac{q_m m}{Q} - \frac{1}{k_{BA}}\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right). \quad (1.61)$$

Как отмечено в работе [489], построение зависимостей $\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)$ от t может быть важным инструментом для сравнения колон, работающих в различных условиях, а также при сравнении сорбционных свойств материалов (в том числе полимерных ионообменников и наноструктурированных кремнеземов). Применение модели Бохарта-Адамса при рассмотрении сорбционных данных, которые не описываются уравнениями прямоугольной изотермы, может приводить к несоответствию расчетных и экспериментальных выходных кривых. Изменение некоторых условий (высоты слоя, скорости подвижной фазы или pH) влияет на адекватность использования рассматриваемых моделей. Другое несоответствие, которое часто отмечается при модели-

ровании сорбционного процесса в динамических условиях, состоит в том, что *квазихимическая кинетическая модель* (модель Бохарта-Адамса) и *модель обратимой реакции второго порядка* (модель Томаса) предполагают симметричный вид выходных кривых, что не всегда выполняется на практике. Параметры, используемые в расчетах, часто получаются из линеаризованного уравнения, а затем "предсказанные" авторами значения применяют в выражениях, предполагающих применение нелинейных зависимостей.

Таким образом, при моделировании сорбции ионов и молекул наноструктурированными кремнеземами в динамических условиях оправданным является рассмотрение динамики сорбции в рамках диффузионных и адсорбционных моделей (в том числе, моделей Бохарта-Адамса и Томаса). Отсутствие же данных о кинетике и изотермах сорбции физиологически активных веществ новыми наноструктурированными материалами не позволяет прогнозировать вид выходных кривых сорбции. Выбор модели и проверка адекватности их использования будут рассмотрены в главах 4 и 6. Получение выходных кривых *a priori* возможно, если известны коэффициенты, характеризующие сорбционное равновесие, а также кинетические параметры (коэффициенты диффузии, константы химических реакций) и другие константы. Только при таком подходе возможно надежное использование результатов модельных систем для их применения в сорбционных процессах, при выделении, концентрировании и хроматографическом разделении близких по природе веществ, в том числе полифенольных ФАВ. Однако равновесие, кинетика и динамика сорбции органических веществ (полифенолов, фосфолипидов, жирорастворимых витаминов) структурированным кремнеземом МСМ-41 и его аналогами не изучено вследствие новизны материалов. Наибольшие неопределенности в описании сорбционных процессов, реализуемых в динамических условиях, могут возникнуть при использовании мезопористых материалов, сорбционные свойства которых в достаточной степени не изучены. Наноструктурированность МСМ-41 и его аналогов и отмеченные в работах [214-221, 551-562] особенности сорбции органических веществ позволяют говорить о потенциальных преимуществах в доставке молекул сорбата к сорбционному центру по сравнению с традиционными полимерными и неорганическими сорбентами. Очевидно, необходимо учитывать варьирование механизма массопереноса и удерживания целевого компонента материалами типа МСМ-41. Особенно важно, что рассмотренные модели кинетики и динамики сорбции предполагают установление равновесия в сорбционной системе, что не всегда выполняется для традиционных цеолитов и полимерных ионообменников. Реальные сорбционные системы могут быть далеки от состояния равновесия. В этом случае требуется рассмотрение моделей, учитывающих неравновесность процессов. Не менее важно изучать сорбцию ФАВ материалами различной природы с различной степенью структурированности для определения условий, при которых могут реализовываться равновесные процессы в рассматриваемых системах для увеличения эффективности примене-

ния сорбентов при выделении, концентрировании и хроматографическом разделении близких по физико-химическим свойствам ФАВ.

Таким образом, использование новых сорбентов типа МСМ-41 предполагает необходимость проведения систематического исследования сорбции веществ, в том числе ФАВ, в динамических условиях с детальным рассмотрением кинетики и равновесия сорбции веществ наноструктурированными материалами. Особенно это касается объемных органических молекул, для которых стерические ограничения обуславливают медленный массоперенос в системе мезопор. Упорядоченная гексагональная структура МСМ-41 и его аналогов позволяет говорить о б*о*льшей доступность сорбционных центров. Следовательно, можно говорить о снижении среднего времени диффузии, описываемого уравнением (1.75) и более быстрому достижению регулярного режима, характерного для квазиравновесной сорбции. Однако до настоящего времени исследования с использованием аналогов МСМ-41 и сравнение с неструктурированными силикагелями и полимерными материалами в этом направлении не проводились и будут рассмотрены в главе 6, 7.

1.2.4.4 Численные и аналитические решения кинетических и динамических задач при описании динамического сорбционного концентрирования веществ

Сорбция в динамических условиях находит применение как в технологических процессах, так и в аналитических целях. Необходимы разработки чувствительных и селективных методов определения микрокомпонентов [122, 298-303]. Как отмечено в [298], цель динамического концентрирования состоит в достижении максимального коэффициента концентрирования $K_к$ за минимальное время, что соответствует наибольшей эффективности сорбционного процесса.

Если в статическом варианте сорбции указанный параметр зависит от коэффициента распределения вещества K_d, то в динамике сорбции коэффициент концентрирования, масса вещества и степень извлечения взаимосвязаны и определяются кинетическими параметрами, рассмотренными в разделах 1.2.1-1.2.3. Широкий набор параметров требует проведения оптимизации сорбционного концентрирования. Для этих целей, как указано в [298], требуется:

- выбор и обоснование феноменологических моделей динамики сорбции с учетом конкретных физико-химических параметров с учетом уравнений кинетики и изотермы сорбции;

- постановка серии экспериментов для верификации модели и ее параметризации;

- постановка и решение обратной задачи динамики сорбции для расчета сорбционных параметров модели;

- постановка и решение задачи оптимизации при выборе сорбентов, подвижных фаз, оптимальных условий динамического процесса.

Рассмотрим более подробно этапы оптимизации в указанных процессах. Динамическое сорбционное концентрирование представляет собой ряд параллельно и последовательно проте-

кающих стадий в контактирующих фазах: в межгранульном пространстве, в фазе сорбента. Необходимо рассматривать комбинацию уравнений материального баланса и кинетики сорбции, принимая во внимание диффузию вещества через слой раствора на поверхности сорбента.

Как уже было отмечено в разделе 1.2.4.1, описание сорбции веществ в динамических условиях (при сорбционном концентрировании и хроматографическом разделении веществ) предполагает рассмотрение уравнений материального баланса, кинетики и равновесного распределения между контактирующими фазами с у четом начальных и граничных условий.

Массоперенос сорбата при сорбционном концентрировании может рассматриваться с учетом его **материального баланса,** который в зависимости от условий, может описываться уравнениями (1.36а), (1.36б),(1.37а), (1.39). Учет соответствующих начальных и граничных условий, требует изучение кинетики сорбции с использованием уравнений в рамках моделей, описанных в разделах 1.2.2., 1.2.3, а именно при лимитировании скорости сорбционного процесса одной или совокупностью диффузионных стадий (внешне- и внутридиффузионных), а также скоростью химической стадии.

Влияние формы равновесных изотерм на вид выходных кривых («проскока») существенно в условиях сорбционного концентрирования и рассмотрено в разделе 1.2.4. Следует отметить, что описание сорбции в динамических условиях чаще всего сосредоточено на линейных и прямоугольных изотермах (уравнения (1.62), (1.62а)), для которых удобно получить аналитические выражения. Именно с этих позиций сорбционное концентрирование рассмотрено в ряде работ (например, [298-303]).

$$q = K_d c\,, \tag{1.62}$$

В случае линейной изотермы (Генри)

$$K_d \varepsilon = \Gamma = const\,, \tag{1.62а}$$

Γ – безразмерный коэффициент распределения сорбируемого компонента, ε – насыпная плотность сорбента, г/см^3.

В работе [298] указано, что для описания сорбции наиболее выгодно использование коэффициентов распределения, при линейной изотерме не зависящих от концентрации. Условие постоянства K_d, очевидно, не выполняется при выпуклых изотермах.

Наиболее подробно моделирование динамического сорбционного концентрирования описано в работах [298, 300], с учетом лимитирующей стадии. На основании теории подобия авторами вводятся безразмерные характеристики масштаба времени – τ и длины ξ: для внешнедиффузионной кинетики, $\tau_e = \dfrac{\Gamma}{\beta}$, $\xi_e = \dfrac{\upsilon}{\beta}$ и для внутридиффузионной: $\tau_i = \dfrac{R^2}{\overline{D}}$, $\xi_i = \dfrac{\upsilon R^2}{\overline{D}\Gamma}$. Здесь υ (см/с) – линейная скорость раствора через слой сорбента; R (см) – радиус гранул сорбента.

Для выявления лимитирующей стадии применимы соотношения характеристических масштабов времени – критерий Био (1.23-1.25), (1.75):

$$Bi(H) = \frac{\tau_i}{\tau_e} = \frac{\beta R^2}{\overline{D}\Gamma}. \quad (1.63)$$

Лимитирующей принимается стадия с наибольшим характеристическим масштабом времени.

Для уменьшения количества независимых параметров системы авторами [297] используются безразмерные концентрации в растворе $C = \frac{c}{c_0}$, в сорбенте $Q = a / K_d c_0$, на поверхности $Q^{(S)} = a^{(s)} / K_d c_0$, а также безразмерный параметр радиуса $\rho = r / R$, координаты $X = x / \chi$ и времени $T = t / \tau$.

В случае внешнедиффузионной кинетики ($Bi \to 0$) при масштабе времени $\tau = \Gamma / \beta$ и длины $\chi = \upsilon / \beta$ безразмерные переменные времени T и координаты X записывают как

$$X = x / \chi = \frac{x\beta}{\upsilon}, \quad (1.64)$$

$$T = t / \tau = \frac{t\beta}{\Gamma}; \quad (1.65)$$

Для внутридиффузионной кинетики ($Bi \to \infty$) масштабы длины $\chi = \frac{\upsilon R^2}{\overline{D}\Gamma}$ и времени $\tau = \frac{R^2}{\overline{D}}$, а безразмерные переменные времени T и координаты X

$$X = x / \chi = \frac{x\overline{D}\Gamma}{\upsilon R^2}, \quad (1.66)$$

$$T = t / \tau = \frac{t\overline{D}}{R^2}. \quad (1.67)$$

Для смешанно-диффузионной кинетики можно выбирать внешнедиффузионные масштабы аргументов [298]. Для каждого значения параметра Bi требуется набор кривых в координатах T и X. Однако такие кривые требуют привлечения численных расчетов и не являются общедоступными.

Здесь безразмерная длина $X_i = x / \chi = \frac{x\beta}{\upsilon}$ записывается аналогично (1.64); безразмерное время $T_i = t / \tau_i = \frac{\beta_i}{K_{di}}\left(t - \frac{\kappa L}{\upsilon}\right)$ учитывает долю свободного сечения κ; L – длина слоя сорбента; υ – линейная скорость подвижной фазы в пересчете на свободное сечение колонки.

Соответствие между физической длиной слоя сорбента x_0 и обобщенной длиной X находят, как указано в [298], соответствием экспериментальной кривой динамики сорбции и одной из теоретических, рассчитанных при данном кинетическом механизме.

Верификация моделей динамики сорбции с учетом кинетики, вида изотермы, как отмечено в [298], предполагает проведение серии экспериментальных работ с решением прямой и обратной задач динамики сорбции. Наряду с решением прямой задачи динамики сорбции, а именно – нахождения концентрации в ходе динамического процесса, важно и решение обратной задачи, так как она позволяет в рамках выбранной модели определить кинетические (β, D) и

равновесные ($Г$, K_d) параметры сорбции. Одним из простых и эффективных методов решения обратной задачи динамики сорбции является совмещение теоретических и экспериментальных выходных кривых в билогарифмических координатах. Искомые сорбционные параметры находят, пользуясь формулами:

$$\beta = \frac{X\upsilon}{x_0}, \tag{1.69}$$

$$Г = \frac{\beta t_0}{T}, \tag{1.70}$$

где x_0 и t_0 – длина слоя и полное время сорбции соответственно.

Процедура оптимизации любого процесса, в том числе сорбционного концентрирования ФАВ с использованием полимерных и наноструктурированных сорбентов, предполагает выбор соответствующего критерия. В качестве обобщенного критерия оптимизации в работе [298] представлена эффективность концентрирования *CE*. Физический смысл *CE* состоит в увеличении аналитического сигнала за счет концентрирования в единицу времени. *CE* определяется с учетом площади сечения колонки *S*, линейной скорости υ и длины слоя сорбента x_0 , Эффективность концентрирования связана с коэффициентом концентрирования K_K (1.71), который достигается при количественном извлечении концентрируемого компонента в единицу времени на заданной длине слоя сорбента. Величина *CE*, как указывают авторы [298], характеризует производительность сорбционного концентрирования и не определяет истинную величину K_K.

$$K_K = \eta K_d . \tag{1.71}$$

При динамическом концентрировании важно использование двух ограничений, накладываемых на решение задач оптимизации [298]:

1) доля использованной емкости сорбционного слоя в момент прекращения потока η, рассчитывается по уравнению(1.72);

2) "потери" целевого компонента χ (1.73).

$$\eta = \int_0^l \frac{a(x,t)}{K_d C_0} dx , \tag{1.72}$$

$$\chi = \frac{Q_b}{Q_0}, \tag{1.73}$$

где Q_b (г) – количество "проскока"; Q_0 (г) – количество поступившего в слой компонента.

Как отмечено в работе [278], величина η может быть рассчитана как функция безразмерных X и T. Для случая внешней, внутренней и смешанной диффузии разработаны программы для ЭВМ, однако, как уже было выше отмечено, требуется набор кривых в координатах T и X, не являющихся общедоступными. Для определения длины слоя и полного время сорбции, соответствующих оптимальным значениям при динамическом сорбционном концентрировании η представляют в виде изолиний в плоскости X и T [278]. С учетом соотношения (1.71), максимальные значения коэффициента концентрирования равны коэффициенту распределения. Осо-

бенно это важно при сорбции органических веществ (K_d~100) в условиях медленной кинетики процесса. В этом случае сложно ожидать больших значений K_K из-за неполного использования сорбционной емкости. Очевидно, для концентрирования необходимо использовать сорбенты, для которых K_d достигал бы максимальных значений, а для достижения максимального значения η кинетика сорбции позволяла бы наиболее полно использовать сорбционную емкость.

Второе ограничение, позволяющее провести оптимизацию динамического сорбционного концентрирования, связано с уровнем "потерь" χ (1.73) – определенной доли количества вещества от всего поступающего в слой (10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} и др.). Функции χ и η стоят в виде изолиний в плоскости X и T. Если заданы метрологические требования в виде конкретных значений χ и η, то, как отмечено в [298], можно найти оптимальные значения $X_{опт}$ и $T_{опт}$ графическим совмещением в одной плоскости двух зависимостей X и T при заданных χ и η. Таким образом можно получить единственное решение для безразмерной длины $X_{опт}$ и времени сорбции $T_{опт}$. Функция χ может быть рассчитана, как отмечено в [298-300], из решения задач динамики сорбции и для одного из типов кинетики с учетом типа изотермы. В работах [298-300, 543] представлены теоретические зависимости при линейной изотерме. Размерные выражения для x_0 и t_0 при внешнедиффузионной кинетике определяют как

$$x_0 = \frac{X_{опт}\upsilon}{\beta}, \tag{1.74}$$

$$t_0 = \frac{T_{опт}K_d}{\beta}. \tag{1.75}$$

Величина критерия оптимальности CE оказывается связанной с коэффициентом распределения K_d и определяется как

$$CE = \frac{T_{опт}K_d}{X_{опт}t_0}. \tag{1.76}$$

Эффективность динамического процесса концентрирования при рассматриваемых условиях тем выше, чем меньше размер фракции сорбента и больше линейная скорость [298]. Это приводит к дополнительным ограничениям, известным в хроматографии, связанными с перепадом давления в колонке. В реальных сорбционно-хроматографических процессах *a priori* определены либо дисперсность сорбента, либо длина колонки. Однако авторы [298] указывают, что в этом случае строго выполняются ограничения на η – долю использованной сорбционной емкости в момент прекращения потока и "потери" χ целевого компонента, а, следовательно, достигается оптимальное значение CE.

Заключение по главе 1

Представленное в литературе описание процессов сорбции ионов и молекул ионообменниками предполагает детальное изучение равновесия и кинетики сорбции физиологически активных полифенольных веществ для их выделения, концентрирования и хроматографического

разделения. Рассмотрение динамики сорбции органических веществ материалами различной степени упорядоченности не ограничивается наиболее простыми и широко применяемыми в литературе моделями *внешнедиффузионного* лимитирования при линейной изотерме. Для выделения и концентрирования веществ в динамических условиях используется широкий круг полимерных ионообменников и неорганических кремнеземов. Следует принимать во внимание возможность *внутридиффузионного* лимитирования, а также важен учет стадии адсорбции, в том числе при адсорбционной и *(квази)химической* кинетике. Появление новых наноструктурированных мезопористых материалов (МСМ-41 и его аналогов) предполагает накопление экспериментальных данных по сорбции ионов и молекул и теоретический анализ особенности сорбции органических веществ мезопористыми сорбентами. Ограниченность работ в данном направлении связана с очевидными сложностями процессов математического описания, моделирования и оптимизации сорбционных процессов и обусловливает актуальность настоящей работы.

Учет особенностей массопереноса (диффузии) веществ, доступности сорбционных центров для снижения внутри- и внешнедиффузионного сопротивления, увеличения скорости адсорбции, обосновывает интерес к наноструктурированным материалам. Развитость поверхности МСМ-41, упорядоченное расположение силанольных групп в мезопорах, позволяет предполагать снижение вклада диффузионного лимитирования скорости процесса. Очевидно, следует ожидать, с одной стороны, упрощения математического описания кинетики и динамики сорбции за счет более быстрого установления равновесия и отсутствия необходимости рассмотрения нелинейных уравнений (как в случае рассмотрения диффузии в соответствие с законом Фика). Появляется возможность использовать линейные выражения для кинетических уравнений, что также упрощает запись постановки задачи динамики сорбции, выбор начальных и граничных условий и возможность получения численных и аналитических решений. С другой стороны, очевидное стремление регулировать селективность рассматриваемых материалов обуславливает необходимость рассматривать более сложные (с точки зрения математического описания) модели с учетом как диффузионного (внешне-, внутри-, смешанно-диффузионного) лимитирования, принимая во внимание модели *адсорбционной* и *(квази)химической* кинетики. Кроме этого, нелинейные изотермы сорбции, хорошо известные для адсорбентов, не всегда позволяют получить аналитические решения задач динамики сорбции. Аналитические выражения, характеризующие динамику сорбции вещества при сорбционном концентрировании, выделении и хроматографическом разделении веществ, весьма важны, особенно на начальных этапах исследования новых материалов. Решение обратной задачи динамики сорбции для определения равновесных и кинетических параметров сорбции целевого компонента, аналита дает ценную информацию как о сорбционных свойствах используемых сорбентов, так и могут характеризовать

структуру и природу материала. Появляется возможность рассматривать влияние наноструктурированности на физико-химические свойства, а также судить о направлениях применения для различных аналитических, препаративных задач выделения, концентрирования, разделения веществ, в том числе физиологически активных.

Сорбенты, применяемые для сорбционно-хроматографического разделения, определения органических веществ (неорганические и полимерные материалы) обладают рядом преимуществ, которые активно используются в экстракции и хроматографии. Несомненным достоинством жесткой структуры кремнеземов является их широкое использование в хроматографии высокого давления. Отсутствие набухания гранул, не свойственное оксиду кремния, является очевидным преимуществом, не характерным для полимерных сорбентов.

Однако, как демонстрирует анализ литературных данных, такие сорбенты как силикагели, при невысокой степени упорядоченности, характеризуются значительным диффузионным сопротивлением, обусловливающим медленную кинетику процесса. Как следствие, с одной стороны, существенно размывается сорбционный фронт, что ухудшает условия хроматографического разделения веществ. С другой – очевидна невысокая сорбционная емкость, которая может приводить к быстрому проскоку веществ, и не дает возможность достигать удовлетворительного разделения компонентов. Низкая сорбционная емкость не позволяет использовать такие материалы в процессах сорбционного концентрирования.

Для полимерных материалов (ионообменники, неионогенные сорбенты), напротив, характерна высокая сорбционная емкость, что обусловливает перспективность их использования при извлечении и концентрировании веществ. Однако неупорядоченность матрицы, зависимость массопереноса веществ и их удерживания от набухания приводит к ухудшению транспорта веществ как в условиях их сорбции, так и десорбции. Медленная кинетика процесса на полимерных материалах приводит к существенному размыванию выходных кривых, а также неполной (длительной) десорбции веществ из фазы сорбентов, что обусловливает как значительные потери целевого компонента, так и увеличение расхода растворителей и вытесняющих веществ.

Таким образом, указанные материалы обладают рядом уникальных преимуществ, с учетом которых каждый из них может использоваться на определенном этапе сорбционного процесса: пробоподготовки, разделения, концентрирования, анализа. Общей тенденцией аналитических методов, с учетом физико-химических основ сорбции, является уменьшение количества стадий анализа, что предполагает появление новых материалов, совмещающих преимущества уже существующих сорбентов.

Исходя из этого, актуальным является разработка направлений по получению композитных сорбентов, комбинирующих преимущества неорганических жестких матриц, с одной стороны, их инертность, возможность регулирования гидрофобно-гидрофильного баланса поли-

мерных материалов. С другой стороны, в перспективе – увеличение эффективности сорбции при более полном использовании сорбционной емкости и меньшее размывание фронта сорбции аналита, что может позволить значительно расширить круг анализируемых систем и уменьшить количество стадий анализа. Таким образом, требуется **разработка способов синтеза высокоэффективных наноструктурированных мезопористых кремнеземов и их органофункционализированных композитов с учетом кинетики, равновесия и динамики сорбции для выделения, концентрирования и хроматографического разделения полифенольных веществ.**

Синтез наноструктурированных мезопористых материалов является перспективным направлением для получения эффективных сорбентов для ТФЭ и хроматографии. Механическая и термическая стабильность, жесткость матрицы (отсутствие набухания) определяют существенные преимущества по сравнению с традиционно используемыми сорбентами. Гексагональная структура мезопор, высокие значения удельной площади поверхности, возможность регулировать условиями синтеза и модификации диаметр и объем пор обуславливают уникальность таких материалов, позволяющих существенно повысить эффективность хроматографического процесса. В качестве такого наноструктурированного пористого материала с диаметром пор от 2 до 10 нм и удельной площадью поверхности около 1000 $м^2/г$ могут быть использованы аналоги МСМ-41. При этом поверхность мезопор может быть модифицирована органосиланами (для увеличения гидрофобности сорбентов) и функциональными органосиланами (например, аминопроизводными) при необходимости введения протоноакцепторных групп.

В литературе, в связи с новизной наноструктурированных материалов, немногочисленны данные сорбции органических веществ, таких как жирорастворимые молекулы витамина Е и полифенольных веществ, отсутствуют данные о механизме их удерживания. Практически не изучены сорбционные свойства нанокомпозитов, в том числе по отношению к молекулам ФАВ. В литературе отсутствуют данные о применении МСМ-41 и его аналогов для сорбционного выделения, концентрирования флавоноидов в динамических условиях, а также их хроматографического разделения. **Актуальной задачей является разработка способов регулирования сорбционных свойств нанокомпозитов на основе МСМ-41 с учетом преимуществ полимерных ионообменников в селективности к полифенольным веществам и быстроты массопереноса веществ в системе упорядоченных мезопор.**

Отмеченные особенности влияния кинетики и равновесия сорбции физиологически активных веществ влияют на реализацию их извлечения, концентрирования и хроматографического разделения сорбатов в динамических условиях. Это требует расширения как экспериментальной, так и теоретической базы по кинетике, равновесию и динамике сорбции флавоноидов, жирорастворимых веществ упорядоченными композитами на основе МСМ-41, принимая во

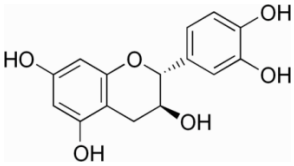
внимание преимущества полимерных ионообменников. Все выше сказанное в представленной работе предполагает необходимость **оптимизации (рационализации) концентрирования, хроматографического разделения ФАВ с учетом их массопереноса, удерживания близких по природе объемных молекул полифенольных веществ с использованием наноструктурированных материалов.**

Изучение кинетики, равновесия и динамики сорбции веществ позволит **разработать и усовершенствовать способы разделения, концентрирования флавоноидов, неполярных витаминов групп A, D, E на полимерных и наноструктурированных мезопористых сорбентах различной природы и степени упорядоченности материалов, при варьировании сродства к сорбатам и растворителям, а также механизмов удерживания аналитов в условиях фронтальной хроматографии. В настоящей работе будет рассмотрено использование полимерных ионообменников и мезопористого материала типа МСМ-41, его композитов с ионогенными и неионогенными органо-функционализированными группами, мезопористых наноструктурированных сорбентов с молекулярными отпечатками аналитов.**

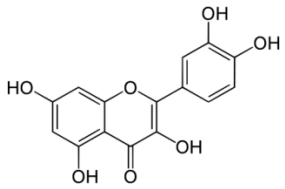
Глава 2 Объекты исследования

2.1 Характеристика физико-химических свойств сорбатов

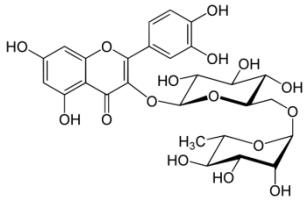
В качестве объектов исследования были выбраны физиологически активные вещества, различающиеся по полярности. Рутин, нарингин, кверцетин и (+)-катехин, относятся к разным подгруппам флавоноидов, хорошо растворимы в полярных растворителях (этанол, этилацетат, ацетонитрил). Жирорастворимые вещества – ретинол, холекальциферо́л, α-токоферол и β-ситостерол (рис. 2.1), напротив, растворимы в неполярных растворителях. Интерес к разным классам органических соединений обусловлен возможностью варьировать механизм удерживания, применимостью как нормально-фазового (НФ), так и обращенно-фазового (ОФ) вариантов хроматографии и твердофазной экстракции.



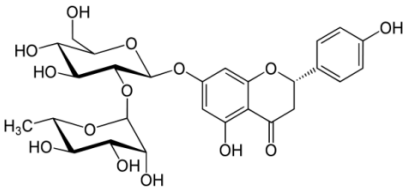
(+)-Катехин ((2R,3S)-2-(3,4-дигидроксифенил)-3,4-дигидро-2H-хроман-3,5,7-триол)



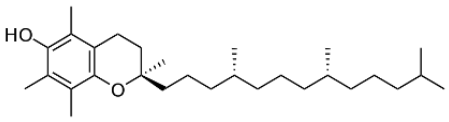
Кверцетин (2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-4H-хроман-4-он)



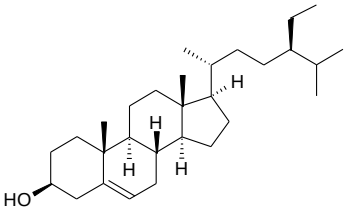
Рутин (2-(3,4-дигидроксифенил)-5,7-дигидрокси-3-[α-L-рамнопиранозил-(1→6)-β-D-глюкопироанозилокси]-4H-хроман-4-он)



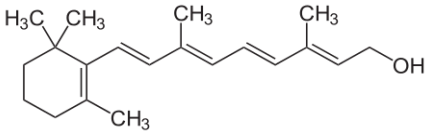
Нарингин (7-[[2-O-(6-деокси-α-L-маннопиранозил)-β-D-глюкопиранозил]]окси]-2,3-дигидро-5-гидрокси-2-(4-гидроксифенил)-4H-1-бензопиран-4-он)



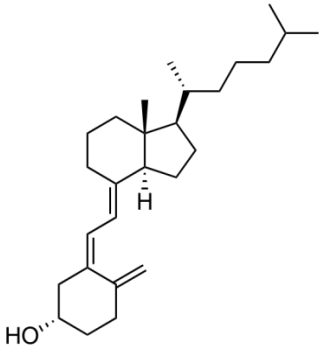
α-токоферол ((2R) -2,5,7,8-тетраметил-2 - [(4R, 8R) -4,8,12-триметилтридецил] -3,4-дигидрохромен-6-ол)



β-ситостерол (17-(5-этил-6-метилгептан-2-ил)-10,13-диметил-2,3,4,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидро-1H-циклопента[a]фенантрен-3-ол)



Ретинол (витамин А, транс-9,13-Диметил-7-(1,1,5-триметилциклогексен-5-ил-6)-нонатетраен-7,9,11,13-ол))



Холекальциферо́л (Витамин D_3, (3β,5Z,7E)-9,10-Секохолеста-5,7,10(19)-триен-3-ол)

Рис. 2.1 Структурные формулы некоторых флавоноидов, и жирорастворимых витаминов.

Указанные вещества, извлекаемые из растительного сырья в виде многокомпонентных смесей, обладают близкими физико-химическими свойствами, что вызывает необходимость их разделения при совместном определении. При неселективном извлечении веществ из растительного сырья наряду с полифенольными веществами экстрагируются жирорастворимые витамины групп A, D, E, фитостеролы, фосфолипиды, сапонины и др. Изучение механизма сорбции с определением кинетических и равновесных параметров необходимо для разделения близких по физико-химическим свойствам веществ. Различные по природе сорбенты активно используются на стадиях извлечения, концентрирования полифенольных веществ. Наибольшее распространение получают модифицированные силикагели с привитыми октадецильными группами С18.

2.1.1 Общая характеристика полифенольных веществ

Интерес к флавоноидам, способам их извлечения из растительного сырья, концентрирования и разделения для количественного определения связан с их высокой антиоксидантной активностью, как антимутагенных, радиопротекторных, противомикробных и противоопухолевых веществ [1, 357-363]. Сорбционные методы выделения и концентрирования, а также хроматографические методы разделения и определения флавоноидов находят широкое применение в анализе растительных объектов. Для сорбционного концентрирования, в том числе в динамических условиях применяют широкий круг сорбентов, в том числе НФ и ОФ силикагели, полиамиды, полимерные ионообменные смолы, и др. [358-367].

В растениях флавоноиды представляют собой обширную группу веществ с высокой антиоксидантной активностью. Наличие фенольных гидроксилов позволяют их отнести к группе полифенолов [18, 357, 368]. В свою очередь полифенольные соединения существуют в свободном состоянии (агликоны) и в виде гликозидов с содержанием в растительном сырье до 0.1 –

7% [12, 369-375]. Содержание отдельных полифенолов в растениях определяет их окраску [376].

Флавоноиды как производные хромана или 2-фенилхромана (флавана) (рис.2.2) представляют наиболее многочисленную группу полифенолов, в основе которых лежит углеродный скелет C_6-C_3-C_6 [15].

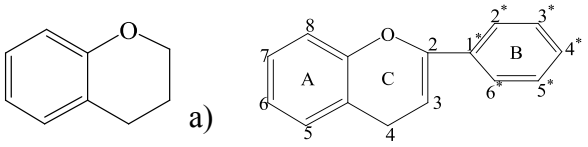


Рис. 2.2 Структурные формулы хромана (а) и флаван (б)

В работах [9, 16] приведена классификация флавоноидов с учетом деления их на подгруппы (рис. 2.3), принимая во внимание степень окисленности (восстановленности).

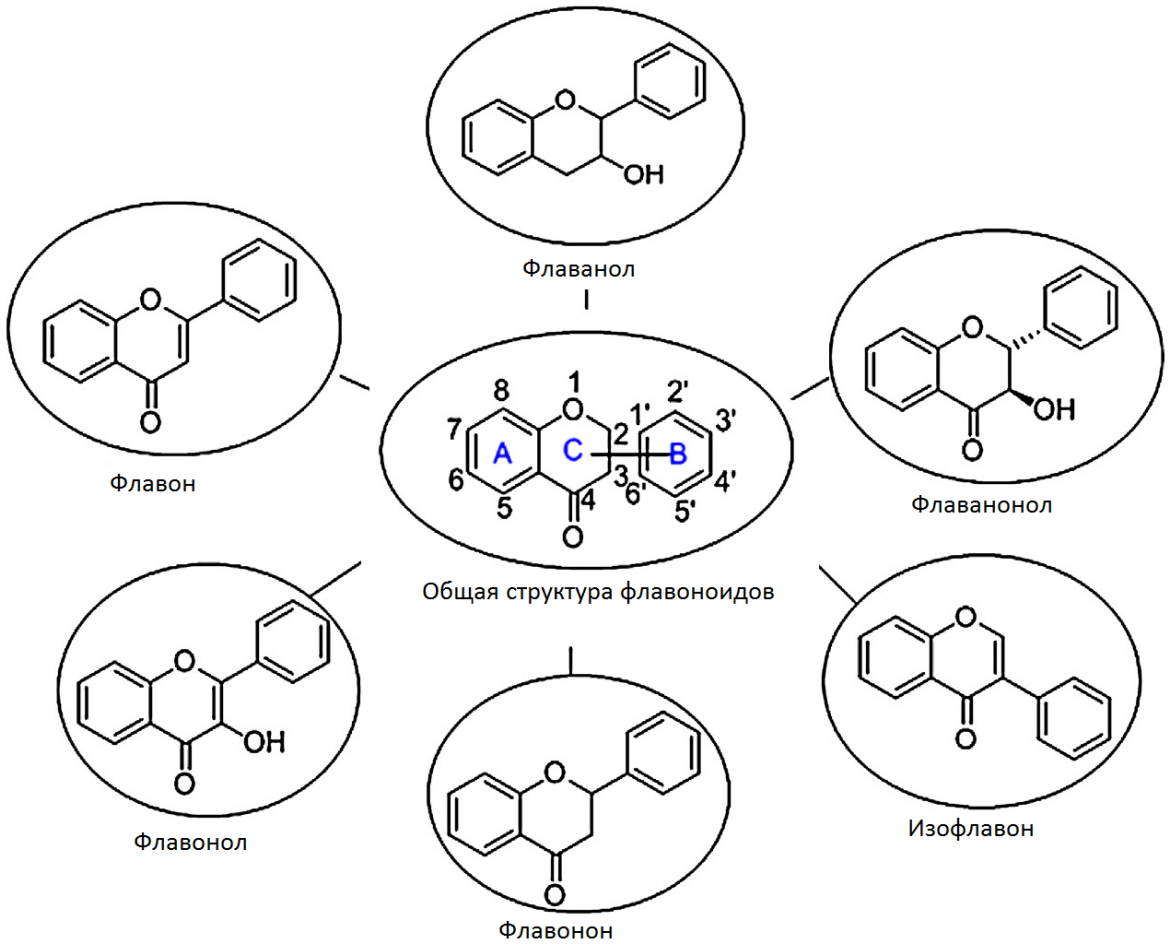


Рис. 2.3а Структурные формулы основных подгрупп флавоноидов

Наиболее восстановленными соединениями считаются флаван-3-олы (катехины), существуют в виде изомеров и рацематов [7, 360]. Наиболее распространенными в растениях являются (+)-катехин и (-)-эпикатехин. Катехины способны образовывать димеры, конденсированные соединения (процианидины), образующиеся при окислительной конденсации [6].

В противоположность катехинам, в ряду флавоноидов наиболее окисленными соединениями являются флавонолы, отличающиеся наличием гидроксильной группы при C_3. Многообразие флавоноидов связано с их способностью к окислению и замещению водорода на -ОН или -CH_3-группы. Одними из наиболее распространенных представителей флавонолов в природе являются кверцетин и его гликозид рутин [15]. Возможность взаимных превращений (под действием ферментов) агликонов друг в друга обусловливает их одновременное присутствие в растительных объектах. Большой набор углеводов, участвующих в образовании гликозидов, конфигурация гликозидных связей [15, 371, 372] дополняет многокомпонентность состава флавоноидов, извлекаемых из растительного сырья.

Широкое использование флавоноидов, сложность составов экстрактов при многообразии производных полифенольных веществ, требуют разработки экспрессных методов анализа с включением сорбционного извлечения, концентрирования веществ и их разделения на селективных сорбентах при высокой эффективности сорбции.

2.1.2 Методы выделения и разделения полифенолов растительного сырья

Извлечение флавоноидов из большого многоообразия растительных объектов - одна из важнейших стадий их определения. Из-за взаимного влияния компонентов способы выделения флавоноидов, представленных в растениях в виде смесей веществ, относящихся к разным группам соединений [360, 373], не могут быть унифицированы.

Основными стадиями определения полифенолов в растительном сырье могут быть следующие:

- извлечение группы близких по физико-химическим свойствам веществ;
- сорбционная или экстракционная очистка от сопутствующих веществ;
- хроматографическое (препаративное) разделение;
- идентификация;
- количественное определение.

Выбор метода пробоподготовки весьма важен, так как важна полнота извлечения флавоноидов, а также возможна значительная их потеря. Для выделения флавоноидов используют методы твердофазной, жидкостной, сверхкритической флюидной экстракции [356-368], а также, экстракцию водяным паром [369]. Большинство полифенольных веществ растворимо в воде, спиртах (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол), кетонах (ацетоне), эфирах (этиловом эфире уксусной кислоты). Некоторые агликоны растворимы в диэтиловом эфире, ацетонитриле [374].

Наряду с флавоноидами в экстрактах могут присутствовать алкалоиды, воски, каротиноиды, липиды, сапонины, терпены, хлорофилл, смолы, и др., которые не растворимы в некото-

рых неполярных растворителях (бензол, гексан, дихлорэтан петролейный эфир толуол, трихлорметан, четыреххлористый углерод) они нерастворимы [6, 357, 368].

Для извлечения катехинов часто используют воду, ацетон, этанол, этилацетат и даже метанол [1, 5, 11, 12, 362]. Простота окисления катехинов [7] обусловливает существенные сложности их выделения, концентрирования, а также количественного определения. Использование экстракционных методов ограничено низким выходом, не превышающим 5%. Длительность жидкостной экстракции на стадии пробоподготовки может привести к снижению количества целевых веществ. Поэтому для увеличения эффективности разделения, уменьшения количества примесных веществ, могут быть использованы сорбционные и хроматографические методы.

2.2 Общая характеристика токоферолов и фитостеролов

2.2.1 Общая характеристика α-токоферола и β-ситостерола

В природе находят широкое распространение токоферолы, отличающиеся степенью метилирования (α-, β-, γ-, ζ-, δ-, ε-) и образующие группу витаминов Е [375, 376]. Токоферолы выполняют в живых тканях роль биологических антиоксидантов. Все они относятся к производным хромана (рис. 2.2) и токола. В настоящей работе в качестве модельного вещества для изучения адсорбции мезопористыми материалами был выбран α-токоферол (рис. 2.1). Наличие в молекуле токоферолов длинной боковой изопреноидной цепочки определяет нерастворимость в воде. Напротив, витамины Е растворимы в неполярных органических растворителях (гексан, петролейный эфир трихлорметан). Хуже токоферолы растворимы в ацетоне и этаноле [376].

Фитостеролы (β-ситостерол, кампестерол, брассикастерин, стигмастерол, авенастерол) относятся к группе алициклических спиртов (стероидам), присутствующих в природных объектах. β-Ситостерол (β-ситостерин) – один из наиболее распространенных фитостеролов (рис. 2.1). β-Ситостерол хорошо растворим в гексане, этаноле, трихлорметане и не растворим в воде [376]. Фитостеролы могут использоваться в виде пищевых добавок для профилактики, предотвращения возникновения рака [377].

2.2.2 Методы выделения и концентрирования токоферолов и фитостеролов

Извлечение токоферолов и фитостеролов из растительных объектов – одна из стадий их определения в сложных многокомпонентных матрицах (маслах и их дистиллятах) [378-385]. При небольшом содержании целевых компонентов требуется предварительное концентрирование токоферольной и стерольной фракций. К методам концентрирования токоферолов относят:

1) омыление с экстракцией неомыляемой фракции, содержащей токоферолы и стеролы;

2) экстракция неполярным растворителем [384].

Омыление необходимо по нескольким причинам:

1) разрушение ассоциатов, в образовании которых могут участвовать токоферолы и фитостеролы;
2) исключение влияния не растворимых в органических растворителях протеинов, углеводов, ненасыщенных жирных кислот.

Для предотвращения окисления жирорастворимых ФАВ в процессе омыления добавляют антиоксиданты, требующие последующего разделения. При отсутствии необходимости омыления токоферолы и фитостеролы из растительных объектов, экстрагируют ацетонитрилом, диэтиловым эфиром или смешанными растворителями, например трихлорметан – метанол (2:1).

При экстракции с аппаратом Сокслета используют растворители на основе гексана: гексан – этанол, гексан – этилацетат, гексан – диизопропиловый эфир.

Стадии извлечения и определения компонентов растительных масел могут быть совмещены [386]. Определение возможно после мембранного извлечения аналитов с помощью силиконовых непористых мембран, соединенных непосредственно с хроматографической системой. Как и в случае полифенольных веществ выбор растворителей весьма широк, что обусловлено их универсальностью с одной стороны, а с другой требует дополнительные стадии разделения аналитов. В качестве экстрагентов выступают: н-гексан [387-398], н-гептан и смесь н-гептан-диэтиловый эфир [389], смесь н-гексан–пропанол-2 [394, 394], этанол [391], при изократических и градиентом элюировании, смесь гексан – этилацетат [391], 2-пропанол или тетрагидрофуран [392, 395] и ряд других.

Одним из используемых способов выделения токоферолов является твердофазную экстракцию (ТФЭ) [398-408] и сверхкритическую флюидную экстракцию (SFE) [409,410]. Из всех этих методов твердофазная экстракция, по-видимому, является наиболее подходящей методикой для извлечения токоферолов, поскольку она использует небольшое количество органического растворителя и в то же время является очень хорошим методом очистки образцов и концентрации целевых компонентов. Материалы, используемые в качестве ТФЭ носителя для токоферолов, ограничены. Обычно для токоферолов используют картридж с силикагелями с привитыми группами октилсилана С-8 [402], циклогексил [402], С-18 [403, 404], диол [404], силикагель [400, 405, 407], XAD-2 [398]. Применяются также и полимеры с молекулярными отпечатками (MIP) [406]. Эффективность экстракции токоферолов пористыми полимерами и силикагелями при твердофазной экстракции из растительных масел значительно различается.

Можно полагать, что силикагели и их химические аналоги – мезопористые материалы типа МСМ-41 могут использоваться как на стадиях пробоподготовки (извлечения, очистки, концентрирования), так и в аналитических целях при разделении смеси близких по природе неполярных компонентов. Широкий выбор сорбентов [401] способствуют возрастанию интереса к данному методу анализа. Одними из наиболее распространенных сорбентов для ТФЭ и хрома-

тографии можно считать кремнеземы с привитыми органосиланами. Разделение и концентрирование ФАВ с использованием полимерных сорбентов, неорганических кремнеземов, в том числе упорядоченных мезопористых сорбентов [408], обуславливает значительный интерес к сорбционно-хроматографическим методам и получил широкое применение в последнее время. Требуется детальное изучение вопросов выбора сорбентов, обусловленное трудностями, связанными с размыванием сорбционных фронтов, малоизученностью механизмов взаимодействия сорбента, сорбата и влияния растворителей на массоперенос веществ, влиянием сорбентов на антиоксидантную активность аналитов.

2.3 Общая характеристика фосфолипидов

2.3.1 Фосфатидилхолин

Фосфолипиды обладают способностью к мицеллообразованию в водных растворах и неполярных средах; растворимы в гексане, трихлорметане и его смесях с метанолом; плохо растворимы в ацетоне и не растворимы в петролейном эфире. В настоящей работе использовали одним из самых распространенных в природе фосфолипидов– фосфатидилхолин ((1,2-диацил-sn-глицеро-3-фосфохолин), 95% L-α-phosphatidylcholine «Sigma-Aldrich» (Германия), выделенный из соевых бобов. Структура и кривая распределения фосфатидилхолина (ФХ) по ионным формам представлены на рис. 2.4 и 2.5.

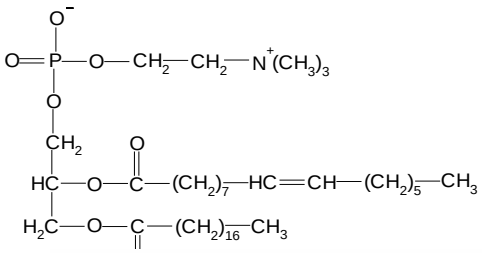


Рис. 2.4. Биполярная форма фосфатидилхолина.

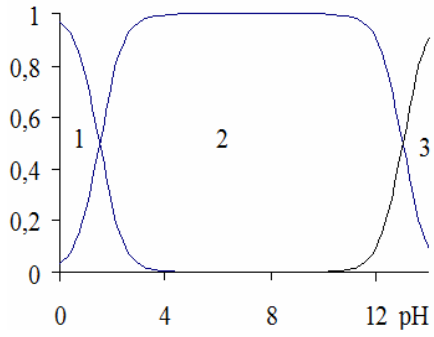


Рис. 2.5. Кривая распределения ионных форм ФХ при варьировании pH:
1 – однозарядный катион, 2 – биполярный ион,
3 – однозарядный анион.
pK (R≡P–OH)=1.5 [574], pK (R-$N^+(CH_3)_3$)=13.0 [574]

ФХ, содержащий остатки фосфорной кислоты и азотистого основания, является сложным эфиром глицерина с двумя жирными кислотами. Кривые распределения ионных форм при варьировании кислотности среды представлены на рис. 2.5. Фосфатидилхолин, выделенный из соевых бобов, содержит в своем составе пальмитиновую, стеариновую; олеиновую; линолевую (до 60-70%); линоленовую жирные кислоты.

2.3.2 Методы выделения, разделения и определения фосфолипидов

Выделение фосфолипидов (ФЛ) осложнено значительньной потерей целевых компонентов. Ключевыми при качественном и количественном анализе являются методы пробоподготовки. Для извлечения ФЛ из сырья используют экстракционные [575-579], сорбционные, хро-

матографические [580-585] и электрофоретические [например, 586] методы. Среди экстракционных наиболее популярны жидкостная, твердофазная и сверхкритическая флюидная экстракция. Фракционирование фосфолипидов проводят сорбционными методами на оксиде алюминия, ионообменных (например, диэтиламиноцеллюлозе ДЕАЕ) и молекулярных ситах. В качестве элюентов применяют смеси неполярных и полярных растворителей.

Разделение фосфолипидов проводят методом ионообменной хроматографии на анионитах DEAE- или TEAE-целлюлозе [581, 582]. Управление разделение методами плоскостной и колоночной хроматографии проводится с учетом возможности ФЛ участвовать в образовании с неподвижной фазой водородных или ионных связей. Важен учет и состава элюента. Нейтральные липиды часто элюируют трихлорметаном, а холинсодержащие ФЛ – смесью с метанолом. Для оценки качественного и количественного состава фосфолипидов часто применяется *тонкослойная хроматография*. В современных исследованиях ТСХ, как один из эффективных и универсальных методов анализа применяется при определении липидов и позволяет провести быстрый скрининг. Для разделения фосфолипидов в различных вариантах хроматографии используются силикагели [583, 584]. Ограниченная применимость *газовой хроматографии* (ГХ) в анализе объектов, содержащих фосфолипиды, связана с лимитированной их термической стабильностью.

Наибольшее применение в липидном анализе приобрела *высокоэффективная жидкостная хроматография:* для разделения на классы липидов - нормально-фазовая (НФ) и для разделения липидов в соответствии с жирнокислотным составом - обращенно-фазовая (ОФ) ЖХ – [583, 585]. Многообразие липидных классов, сложность их идентификации и количественной оценки обусловливает необходимость применения многомерной хроматографии, в том числе методов ГХ-ГХ, ЖХЖХ, ЖХ-ГХ, капиллярного электрофореза [586], а также комбинировать с сорбционными методами пробоподготовки. Однако эффективность традиционных материалов не всегда позволяет достигать требуемой эффективности хроматографического разделения.

Глава 3 Экспериментальная часть

3.1 Синтез наноструктурированных мезопористых материалов

Для синтеза и модификации органо-неорганических сорбентов использовали следующие химические реактивы: коллоидный раствор силиката (Ludox-HS-40 – 40% «Sigma-Aldrich», США), бромид цетилтриметиламмония (бромид N-цетил-N,N,N-триметиламмнония – ЦТАБ, CTAB, 99%, «Panreac», Испания), NaOH (х.ч.), NaCl (х.ч.). Синтезированный мезопористый материал сравнивался с оксидом кремния типа MCM-41 (Süd Chemie AG, Clariant, Germany), обладающим упорядоченными мезопорами. В настоящей работе методом золь-гель синтеза были синтезированы аналог MCM-41 по методике [177] (далее по тексту материал обозначается - ММС-1) и аналог SBA-15 с бимодальной микро- и мезопористостью, по методике [166] (далее - MMS-1).

Для модификации органо-неорганических сорбентов использовали триметилхлорсилан (chlorotrimethylsilane) – ТМХС («Sigma-Aldrich»), диметоксидиметилсилан (dimethoxydimethylsilane) (ДМОДМС) («Aldrich»), триметоксиоктилсилан (octyltrimethoxysilane) (ОТМОС) («Aldrich») и дихлорометилфенилсилан (ДХМФС) («Sigma-Aldrich»), 50% раствор хлорида N-триметоксисилилпропил N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС) в метаноле (Merck).

В качестве растворителей использовались: трихлорметан (х.ч.), дихлорметан (ч.д.а., «Aldrich»), дихлорэтан (ч.д.а., «Aldrich»), толуол (ч.д.а., «Sigma-Aldrich»), метанол (ч.д.а., «Sigma»), этанол (96% с добавкой петролейного эфира 0,05%, «Sigma-Aldrich»).

При сульфировании композитов MCM-41 с привитыми органосиланами в качестве сульфирующего агента использовали 98% H_2SO_4, 98% $ClSO_3H$, уксусную кислоту (ч.д.а., Aldrich), уксусный ангидрид (ч.д.а., Aldrich).

3.1.1 Синтез мезопористых аналогов MCM-41

Синтез мезопористых материалов, аналогов MCM-41, SBA-15 и MSU-1 и др. проводился с использованием методик [166, 177, 180, 200, 209]. Для синтеза мезопористых сорбентов типа MCM-41 готовили реакционную смесь, характеризующуюся мольным соотношением: 1,0 Na_2O 1.0: SiO_2:1.0 CTAB : 100.0 H_2O.

В качестве источника силикатной основы использовался щелочной раствор *Ludox* HS-40, который выдерживался при непрерывном перемешивании при температуре 348 К в течение 1 ч. В качества темплата использовался раствор бромид гексадецилтриметиламмония (*CTAB*). После смешивания раствора Ludox HS-40 с раствором темплата реакционная смесь термостатировалась в статических условиях при температуре 373 К во фторопластовой емкости в автоклаве в течение 24 ч. После для формирования наноструктурированной матрицы поддерживалось pH 9-10. Регулирование pH осуществлялось уксусной кислотой или 25% водным раствором аммиака.

Спустя 24 ч. добавлялось 0.05 моль NaCl и проводился гидротермальный синтез в автоклаве при температуре 373 К в течение 24-196 часов.

Впоследствии темплат экстрагировался дистиллированной водой. После термостатирования при температуре 333-353 К проводили экстагирование 0.1 М раствором NH_4NO_3 в 96%-ом этаноле (0.2 $дм^3$) оставшегося количества темплата. Полученный твердофазный материал кальцинировался при температуре 823 К в течение 2 ч. для полного удаления ПАВ.

3.1.2 Модификация мезопористых аналогов МСМ-41

3.1.2.1 Силилирование коммерческого мезопористого материала МСМ-41

Исходным образцом являлся мезопористый материал МСМ-41, предоставленный Sued-Chemie или Clariant (Germany) или его аналоги, синтезированные по методике, представленной в работе [200]. Предварительно проводили кальцинирование мезопористого материала, как описано в [231] проводя нагревание образца со скоростью 2К/мин. до 813 К (выдерживание при указанной температуре в течение 1 часа).

В качестве силилирующих агентов часто используются органосиланы (моно-, ди-, и триалкокси- или хлоросиланы). Модификацию мезопористого материала осуществляли органосиланами (табл.3.1) по схеме (3.1) и (3.2).

Серия 1. Силилирование мезопористого материала МСМ-41 дихлорометилфенилсиланом (ТМХС) (образец MMet):

5.0 г МСМ-41 (активированного при 130°С в протоке азота в течение 13 часов (0.025 моль ОН-групп), 0.4225 г имидазола было добавлено к 200 $см^3$ дихлорметана, содержащего 0.025 моль ТМХС. Реакция протекает при 298 К в течение 12-36 часов в потоке азота. Затем систему промывали 200 $см^3$ дихлорметана.

Серия 2. Силилирование мезопористого материала МСМ-41 диметоксидиметилсиланом (ДМОДМС) (образец MC2):

5.0 г МСМ-41 (активированного при 130 °С в протоке азота в течение 13 часов), было добавлено к 150 $см^3$ толуола, содержащего 0.01 моль ДМОДМС. Реакция протекает при 383 К в течение 12-36 часов в потоке азота. Затем систему промывали 200 $см^3$ толуола.

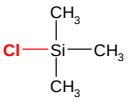
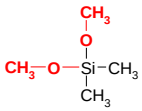
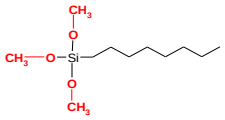
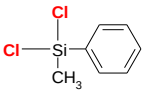
Серия 3. Силилирование мезопористого материала МСМ-41 диметоксидиметилсиланом (ОТМОС) (образец MC8):

5.0 г МСМ-41 (активированного при 403 К в протоке азота в течение 13 часов), было добавлено к 150 $см^3$ толуола, содержащего 0.01 моль ОТМОС. Реакция протекает при 383 К в течение 12-36 часов в потоке азота. Затем систему промывали 200 $см^3$ толуола.

Серия 4. Силилирование мезопористого материала МСМ-41 дихлорометилфенилсиланом (ДХМФС) (образец MDC):

5.0 г МСМ-41 (активированного при 403 К в протоке азота в течение 13 часов (0.025 моль ОН-групп), 0.4225 г имидазола было добавлено к 200 см^3 дихлорметана, содержащего 0.0125 моль; 0.025 моль; 0.05 моль ДХМФС. Реакция протекает при 298 К в течение 12-36 часов в потоке азота. Затем систему промывали 200 см^3 дихлорметана.

Таблица 3. Органосиланы, используемые при силилировании МСМ-41

Органосилан	Триметил-хлорсилан (ТМХС)	Диметокси-диметилсилан (ДМОДМС)	Триметокси-октилсилан (ОТМОС)	Дихлорометил-фенилсилан (ДХМФС)
Формула				
Обозначение	MMet	MC2	MC8	MDC

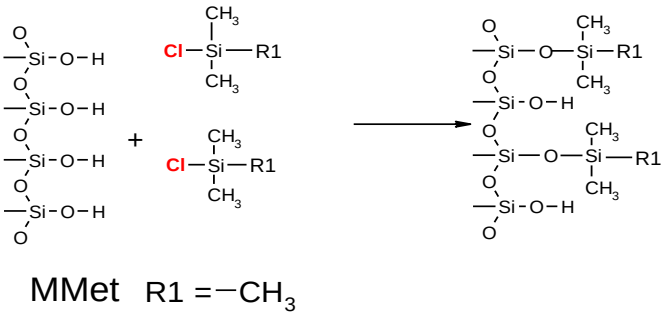


Схема 3.1.

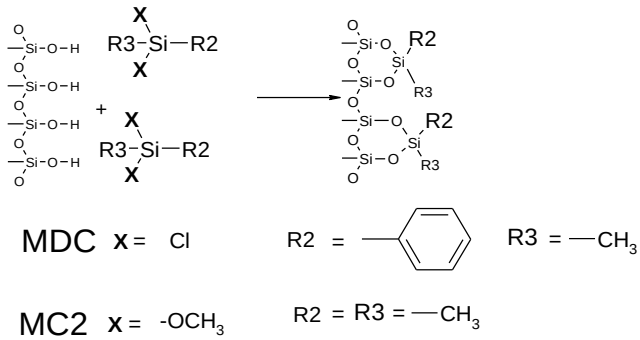


Схема 3.2. Силилирование МСМ-41

Степень прививки групп модификатора рассчитывалась с использованием следующего уравнения [191, 192]:

$$S = \frac{\Delta W\% \cdot N_A}{M \cdot S_{BET}} \cdot 10^{-20}, \quad (\text{нм}^{-2}) \qquad (3.1)$$

где S - число привитых групп органосилана на 1 нм^2, ΔW % - увеличение массы после силилирования (%), N_A - число Авогадро, M – молярная масса групп органического модификатора (для ХТМС M=72 г/моль), и S_{BET} - площадь поверхности BET (м^2/г), предполагая, что каждая группа органического модификатора занимает цилиндрический объем 0.43 нм. При этом предполагается, что внешние площади поверхности незначительны [192].

3.1.2.2 Сульфирование силилированного композита на основе МСМ-41

Серия 1.

Сульфирование. Вариант 1-3 (образцы MP15S, MP3S, MP10S, MP10SG). К 2.0 г силилированного образца добавляли 50-60 см^3 трихлорметана и 1) 0.35 см^3 98% H_2SO_4 ($6.0\cdot10^{-3}$ моль). 2) 0.70 мл 98% H_2SO_4 ($1.2\cdot10^{-2}$ моль). 3) 2.1 см^3 98% H_2SO_4 ($3.6\cdot10^{-2}$ моль). Реакция протекает при температуре 298 К в течение 3 часов. После реакции промывали 100 см^3 дихлорэтана и 200 см^3 воды.

Вариант 4-5 (образцы MP15C, MP10C). К 2.0 г силилированного образца добавляли 50-60 см^3 трихлорметана и 4) 0.40 мл ($6.0\cdot10^{-3}$ моль) 98% $ClSO_3H$. 5) 2.5 мл ($4.0\cdot10^{-2}$ моль) 98% $ClSO_3H$. Реакция протекает при температуре 298 К в течение 3 часов. После реакции промывали 100 мл дихлорэтана и 200 мл воды.

Вариант 6-7 (образцы MP15C, MP10C). К 2.0 г силилированного образца добавляли 6) 50-60 см^3 дихлорметана 7) 50-60 см^3 уксусного ангидрида и 0.40 см^3 98% $ClSO_3H$. Реакция протекает при температуре 275 К в течение 3 часов. После реакции промывали 100 см^3 дихлороэтана и 200 см^3 воды.

Вариант 8 (образцы MP1MS). К 2.0 г силилированного образца добавляли 50-60 см^3 трихлорметана и 6.0 см^3 1М H_2SO_4 ($6.0\cdot10^{-3}$ моль). Реакция протекает при температуре 298 К в течение 6 часов. После реакции промывали 100 см^3 дихлорэтана и 200 см^3 воды.

Серия 2.

Вариант 1-2 (образцы MDC15S, MDC10S). К 2.0 г силилированного образца добавляли 50-60 см^3 трихлорметана и 1) 0.35 см^3 98% H_2SO_4 ($6.0\cdot10^{-3}$ моль). 2) 2.1 см^3 98% H_2SO_4 ($3.6\cdot10^{-2}$ моль). Реакция протекает при температуре 298 К в течение 3 часов. После реакции промывали 100 см^3 дихлорэтана и 200 см^3 воды.

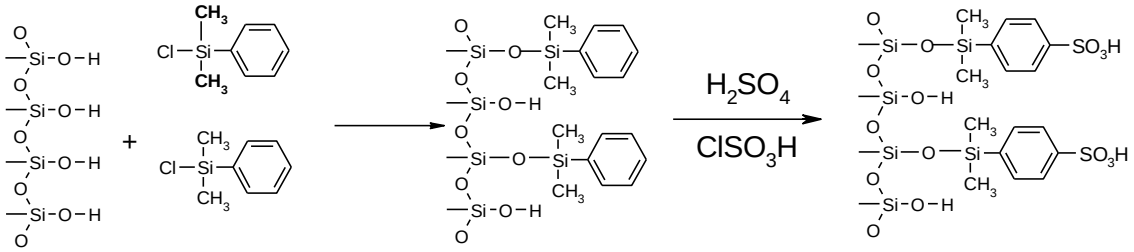


Схема 3.3. Сульфирование мезопористого композита МСМ-41

3.1.2.3 Аминирование МСМ-41 хлоридом триметоксисилилпропилтриметиламмония

Прививка аминосилана к поверхности МСМ-41 проводилась по методике, представленной в работах [411, 412]. Неорганическую матрицу предварительно активировали при T=403 K (12 часов). В качестве модификатора использовали 50% раствор в метаноле хлорида N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС). Масса МСМ-41 составляла 1,0

г. Количество модификатора составляло 4 - 8 ммоль, (1.1 и 2.2 $см^3$ раствора модификатора), время реакции – 1-4 часа. Температуру реакции варьировали от 298 до 383 K в зависимости от требований полноты прививки аминосилана. После реакции модификации материал промывали 100 $см^3$ растворителя, в среде которого проводилась реакция (вода, метанол или толуол) с последующим промыванием в динамических условиях гексаном (V=100 $см^3$ при использовании вакуумного насоса. В работе композиты МСМ-41 после прививки ТМТМАС в воде обозначаются как MNW, MNT – в толуоле и MNM – в метаноле соответственно. Индекс "1" (MNM1) при температуре 298 K и концентрации модификатора 4 ммоль/г и "2" (MNM2) - 8 ммоль/г; MNT2 - MCM-41 (Clariant, Germany), модифицированный в толуоле при температуре 383 K.

3.1.3 Синтез аналогов МСМ-41 в присутствии флавоноидов

Синтез мезопористых аналогов МСМ-41 с молекулярными отпечатками флавоноидов проводился с использованием методик [200, 209]. Для синтеза готовили реакционную смесь, с мольным соотношением: 1.0 Na_2O : 1.0 SiO_2 : 1.0 CTAB : 100 H_2O. В реакционную смесь добавлялся раствор С, который представлял собой водный раствор флавоноида (кверцетина или (+)-катехина) с массовой долей от $3.0 \cdot 10^{-3}$ до 0.1 %.

В качестве источника силикатной основы, как и при синтезе мезопористого материала использовался щелочной раствор Ludox HS-40. В качества темплата использовался раствор бромид гексадецилтриметиламмония (CTABr). Синтез материала проводили в условиях, аналогичных приведенным в разделе 3.1.1.

В результате получали реакционную смесь с мольным соотношением: 1.0 Na_2O : 1.0 SiO_2 : 1.0 CTAB : 100 H_2O : $1.0 \cdot 10^{-5}$($1.0 \cdot 10^{-4}$) кверцетин (Quercetin) – далее в работе MQ1 (MQ2) или 1.0 SiO_2 : 1.0 Na_2O : 1.0 CTAB : 100 H_2O : $1.0 \cdot 10^{-5}$($1.0 \cdot 10^{-4}$) (+)-катехин – МК1 (МК2).
Индекс "1" C= $1.0 \cdot 10^{-5}$ M; Индекс "2" C= $1.0 \cdot 10^{-4}$ M.

3.2 Анализ структуры и свойств кремнеземов и полимеров

Описаны методики изучения структуры мезопористого МСМ-41 и его композитов по данным низкотемпературной (T=77 K) адсорбции/десорбции азота (раздел 3.2.1), рентгенофазового анализа (раздел 3.2.2), ИК-спектроскопии (раздел 3.2.3). Определение термической стабильности, гидратации и удельной плотности силанольных групп на поверхности кремнеземов проводили на анализаторе TGA/SDTA-851e (Mettler-Toledo GmbH, Германия) при нагревании 5 К/мин в атмосфере N_2 или O_2 в интервале температур 303-1273 K (раздел 3.2.4). Изучение гидрофобности (способности адсорбировать полярные и неполярные молекулы) проводили по данным конкурентной адсорбции толуола и воды (раздел 3.2.5).

3.2.1 Изотермы адсорбции/ десорбции азота

Определение распределения пор по размерам, удельной площади поверхности ($S_{уд}$), объема пор (V_p) и их диаметра (d_p) проводили по изотермам низкотемпературной (T=77 K) адсорбции/десорбции азота при в интервале относительных давлений p/p_0 10^{-4} – 0.99 на анализаторе Autosorb-5 (Quantochrom, USA. Предвариательно проводилась дегазация в течение 20 часов метилированных композитов при T=393 K и аминированных MNM при T=338 K. Удельную площадь поверхности $S_{уд}$ рассчитывали по уравнениям Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ, BET) [75, 585], распределение пор по размерам – методом Баррета-Джойнера-Халенда (БХД, BJH) [413, 587].

3.2.2 Твердофазный рентгенофазовый анализ (XRD)

Для изучения структрурированности материалов их изменений в процессе модификации спектры рентгеновской дифракции с применением CuKα-излучения (λ= 1.540 Å) регистрировались с помощью дифрактометра ARL XTRA.

3.2.3 ИКС с Фурье преобразованием с приставкой диффузного отражения (DRIFT)

Структуру и гидратацию аналогов MCM-41, термическую стабильность композитов изучали на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Bruker Equinox 55 с приставкой диффузного отражения (DRIFT). Схема установки представлена на рис. 3.4. Для удаления адсорбированной воды, а также установления структурных изменений материала использовали приставку для *in situ* нагревания PURGED PRAYING MANTIS DRP-XXX (HARRICK).

Перед проведением анализа образец и диспергирующие материалы (бромид калия (ОСЧ, for IR spectroscopy, Merck) растирали до размера частиц менее 5 мкм. Для стандартизации условий регистрации и отвода продуктов десорбции и разложения материала спектры DRIFT регистрировались в атмосфере азота (60 $см^3$/мин).

Изучение структуры кремнеземов проводили при *in situ* нагревании (ступенчатое изменение температуры при T=373, 523, 673 K. Время выдерживания образца при каждой температуре составляло 90 минут.

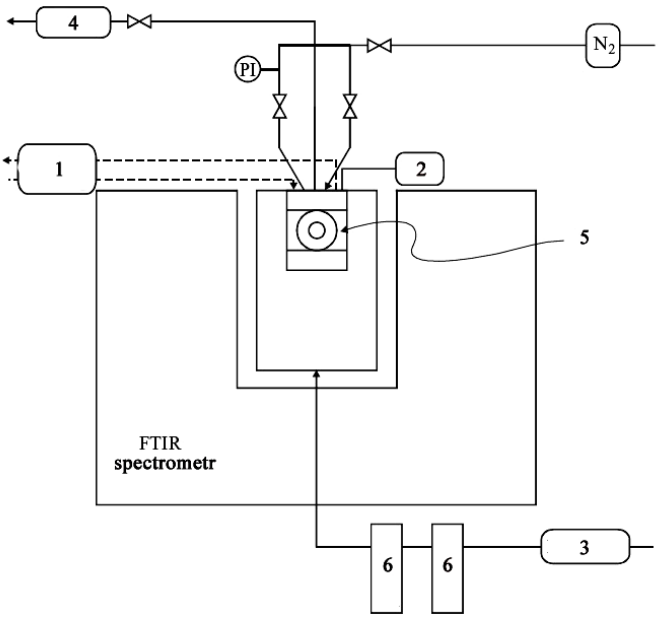


Рис. 3.4 Схематический общий вид аппаратуры DRIFT 1 – система охлаждения; 2 – терморегулятор; 3 – соединение для продувки воздухом, 4 – сброс газов; 5 – приставка для продувки газами и контролированного *in situ* нагрева образца. 6 – осушитель для воздуха (металлические колонки, заполненные цеолитом)

В качестве аналитического сигнала использовали отношение величин оптических плотностей при соответствующем волновом числе полос анализируемого материала (S_i) к величине оптических плотностей полос материала сравнения (S_{MCM-41}).

3.2.4 Термогравиметрический анализ (TGA)

Термостабильность, гидратация, степени модификации и удельная плотность силанольных групп на поверхности кремнеземов оценивали по данным термогравиметрии (ТГ) - на анализаторе TGA/SDTA-851e (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария) в диапазоне температур 303 – 1273К при скорости нагревания 5К/мин в атмосфере кислорода или азота.

Долю адсорбированной воды оценивали по формуле:

$$m(H_2O) = (m_{303} - m_{433})/m_{1273}, \quad (3.2)$$

где $m(H_2O)$ – масса воды, мг; m_{303} – масса пробы при 303 К; m_{433} – масса пробы при 433К; m_{1273}– масса пробы при 1273 К.

Количество адсорбированной воды:

$$\nu_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad (3.3)$$

где ν_{H_2O} (моль) – количество воды; M_{H_2O} (г/моль) – молярная масса воды,

Количество удельной плотности силанольных ОН-групп кремнезема [414] рассчитывали как:

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{2(W_{T_0} - W_{T_{fin}})}{100 \cdot M_{H_2O}}, \quad (3.4)$$

где $W_{T_0} - W_{T_{fin}}$ – потеря массы, %; n_{OH} – количество ОН-групп, моль.

Количество адсорбированной воды и ОН-групп (N) на единицу поверхности 1 нм^2 оценивали по формуле [414]:

$$N = \frac{n \cdot N_A \cdot 10^{-18}}{S_{уд}}, \quad (3.5)$$

где n (моль/г) – количество воды или ОН-групп, в пересчете на единицу массы сорбента; N_A (моль$^{-1}$) – число Авогадро; $S_{уд}$ (м^2/г) – удельная площадь поверхности.

3.2.5 Способ оценки гидрофобности материалов. Конкурентная адсорбция воды и толуола

Изучение адсорбции полярных молекул (воды) и неполярного адсорбата (толуола или октанола) описан для мезопористых материалов (МСМ-41 и его аналогов) в работах Вейткампа с соавт. [171, 469]. Способ состоит в изучении адсорбции полярного и неполярного вещества из газовой фазы и оценке индексов гидрофобности по отношению количества (массы) конкурентно адсорбируемого компонента (воды и толуола) в пересчете на единицу массы адсорбента. Предварительно образцы кремнезема (МСМ-41 , аналогов или модифицированных композитов) активировали при Т=383 К в потоке N_2 в течение 13 ч. При активации предполагается термическое удаление адсорбированной воды, растворителей, используемых в процессе модификации, а также других адсорбированных на активных центрах веществ. Температурная схема активации и установки по изучению адсорбции полярного и неполярного веществ в газовой фазе представлены на рис. 3.5 – 3.6.

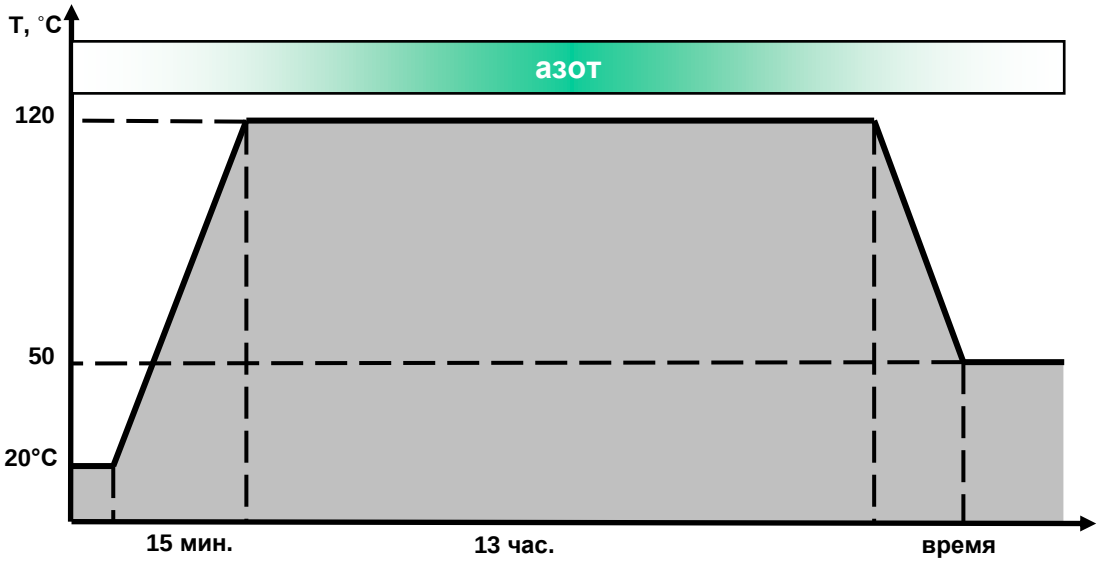


Рис. 3.5 Термическая активация адсорбента

На основе количеств (масс) адсорбированных молекул воды и толуола из газовой фазы оценивали индекс гидрофобности. Количество воды и толуола рассчитывалась с учетом относительного давления паров толуола (p_m=3.82 кПа) и воды (p_w = 3.13 кПа) в потоке азота (после образования азеотропной смеси) в пересчете на массу сорбента (m, г), через которую в динамических условиях проходит азот, насыщенный парами воды и толуола со скоростью потока 11.0 см^3/мин. Температура при которой изучалась адсорбция газов поддерживалась постоянной при T= 328.0±2.5 К. Схема установки включает четырехходовой кран, позволяющий в автоматическом режиме каждые 3 минуты проводить отбор пробы (V=1.0 см^3) и проводить газохроматографическое разделение и количественное определение воды и толуола в газовой фазе. Элюат (газ, прошедший через колонку с изучаемым адсорбентом), анализировали на хроматографе HP-5890 с капиллярной колонкой и катарометром в качестве детектора.

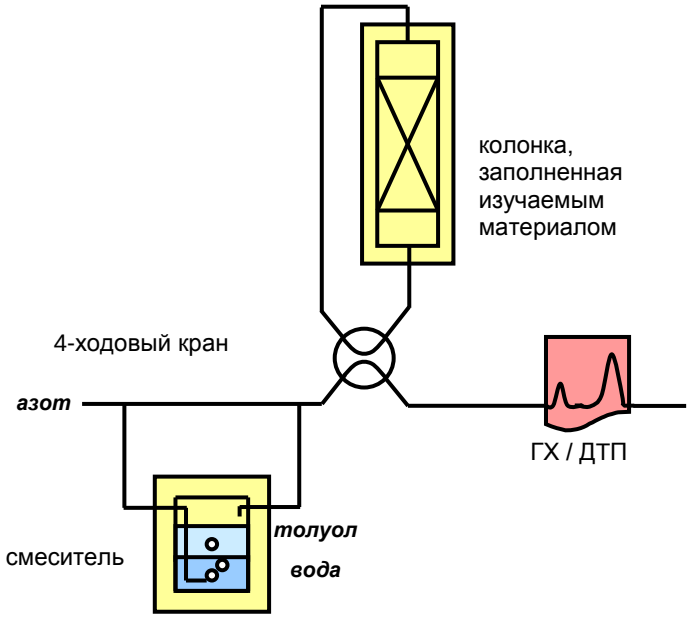


Рис. 3.6 Схема установки по изучению конкурентной адсорбции воды и толуола

Массу и количество толуола и воды, адсорбированных изучаемым материалом, оценивали по выходным кривым:

$$m_T^a = \upsilon \cdot t \cdot (m_T^0 - m_T^t), \quad (3.6)$$

$$m_W^a = \upsilon \cdot t \cdot (m_W^0 - m_W^t), \quad (3.7)$$

где m_T^a и m_W^a (г) - масса адсорбированных толуола и воды соответственно; υ (см^3/мин) - объемная скорость газа-носителя; t (мин.) - время между пробоотбором; m_T^0 и m_W^0 (г) - масса толуола и воды соответственно, прошедших через реактор за время t (3 мин.); m_T^t и m_W^t (г) - масса адсорбированных толуола и воды за время t.

Массу толуола и воды рассчитывали с учетом коэффициента чувствительности (k_i) детектирования веществ по результатам холостых опытов (без адсорбента). Коэффициенты k_i рас-

считывали по средней площади десяти (n_i=10) хроматографических пиков воды и десяти пиков толуола (по пять пиков до пропускания через адсорбент и по пять пиков после достижения выходных кривых "насыщения" при конкурентной адсорбции полярного и неполярного адсорбтивов). С учетом k_i, рассчитывали массу адсорбата по формуле (3.8) [569]:

$$m_i^a = \upsilon \cdot t \cdot k_i \sum_n \Delta S_i \quad (3.8)$$

где i – индекс вещества; $\Delta S_i = S_i^0 - S_i^t$ - разность площадей пиков адсорбтива в пробе в холостом режиме S_i^0 и после адсорбции изучаемым материалом S_i.

По данным конкурентной адсорбции рассчитывали массовый $HI(m)$ и мольный $HI(n)$ индексы гидрофобности как отношение масс и количеств веществ полярного и неполярного адсорбата соответственно согласно формулам:

$$HI(m) = m_T / m_W \quad (3.9)$$

$$HI(n) = n_T / n_W \quad (3.10)$$

где m_T, m_W и n_T, n_W - массы (m_i, г) и количество (n_i, моль) адсорбированных толуола и воды, соответственно.

3.2.6 Тест гидротермальной стабильности

Оценку гидротермостабильности выполняли по методике [415, 569]. Исследуемый материал (m=0.75 г) диспергировали в деионизированной воде (V=60 см^3) и термостатировали в автоклаве при 368 К в течение 18 часов. Далее образцы последовательно промывали на фильтре Шотта (Класс 2, 40-100 мкм) деионизованной водой и 96%-ным этанолом, высушивали в вакуумном шкафу при Т=373 К.

Для описания поверхностных свойств после гидротермальной обработки использовали методы низкотемпературной физической адсорбции/десорбции азота (раздел 3.2.1), рентгенофазового анализа (раздел 3.2.2), структурных изменений – методы ИК-спектроскопии с нагреванием *in situ* (раздел 3.2.3), данные термогравиметрии (раздел 3.2.4) и конкурентной адсорбции воды и толуола (раздел 3.2.5).

3.3 Методы контроля структуры, физико-химических свойств, концентрации аналитов

3.3.1 Оптические методы определения органических веществ

3.3.1.1 Количественное определение флавоноидов в растворе методом спектрофотометрии

Определение концентрации полифенолов (рутина, нарингина, (+)-катехина и кверцетина) в растворах проводили спектрофотометрически с использованием метода градуировочного графика. В качестве растворителей использовали 96%-ный этанол или ацетонитрил («Sigma-Aldrich»).

Основной стандартный раствор с концентрацией флавоноида $c^0_i=1.00\cdot10^{-3}$ М готовили по навеске с точностью 0.0002 г. Из основного раствора готовили серию градуировочных растворов с концентрацией $(6.0\div20)\cdot10^{-4}$ М для (+)-катехина, $(5.0\div40)\cdot10^{-5}$ М для кверцетина. Спектрофотометрическое определение проводили при длинах волн, соответствующих максимум оптической плотности соответствующего флавоноида [522] на спектрофотометрах СФ-56 (Россия), UV-1800 («Shimadzu», Япония), UV-2450 («Shimadzu», США), с использованием кювет с l=0.30 и 1.00 см.

Для снижения погрешности определения флавоноидов в многокомпонентных растворах концентрацию (+)-катехина в растворе рассчитывали по данным спектрофотометрии в видимой области спектра. В качестве специфического реагента на катехины использовали ванилиновый реактив (1%-ый раствор ванилина в конц. HCl). Ванилин с катехинами образует комплекс с максимумом поглощения при λ=500 нм.

Серию градуировочных растворов в интервале $(7.0\div50)\ 10^{-4}$ М готовили разбавлением основного водного раствора (+)-катехина с концентрацией $1.00\cdot10^{-3}$ М, добавляя в мерные колбы (V=10.00 $см^3$) ванилиновый реактив (V= 2.00 $см^3$).

3.3.1.2 Количественное определение α-токоферола в растворе методом спектрофотометрии

Определение концентрации α-токоферола в растворах проводили спектрофотометрически методом градуировочного графика. В качестве растворителей использовали 96%-ный этанол или н-гексан («Sigma-Aldrich»). Основной стандартный раствор с концентрацией α-токоферола $c^0_i=2.80\cdot10^{-4}$ М готовили по навеске с точностью 0.0002 г. Из основного раствора готовили серию градуировочных растворов с концентрацией $(0.7\div2.3)\cdot10^{-4}$ М жирорастворимого витамина. Для предотвращения его окисления емкости парафинировали. Фотометрирование растворов проводили аналогично описанному в разделе 3.3.1.1.

3.3.1.3 Экстракционно-флуориметрическое определение концентрации додецилсульфата натрия (ДДС Na) в водных растворах

Количественное определение ДДС Na проводилось экстракционно-флуориметрическим методом, сущность которого заключается в связывании ПАВ акридиновым жёлтым красителем в окрашенный комплекс, с дальнейшей экстракцией в органическую фазу, в роли которой был использован трихлорметан. Измерение величины флуоресценции органической фазы проводили на флуориметре Флюорат 02-3.

Экстракцию ПАВ проводили в делительной воронке объемом 100 $см^3$, предварительно промытой трихлорметаном. Для этого смешивали 4 $см^3$ дистиллированной воды, 5 $см^3$ раствора ПАВ, 1 $см^3$ раствора индикатора, 1 $см^3$ HCl (0,1н), 10 $см^3$ трихлорметана и интенсивно

встряхивали в течение 1 минуты. Небольшое количество трихлорметана сливается, для предотвращения попадания воды в кювету первую порцию органической фазы с экстрагированным комплексом ПАВ и акридиновым желтым отбрасывали. Оставшимся количеством заполнялась кювета с толщиной слоя *l*=10,0 мм и фотометрировали с использованием светофильтра № 1 в канале возбуждения и светофильтра № 3 в канале регистрации. После этого незамедлительно проводится измерение величины флуоресценции.

Определение содержания ДДС Na в водных растворах проводили методом градуировочного графика. Основной стандартный образец (СО) с концентрацией 2.0 мг/дм^3 готовили по навеске с точностью 0.0002 г. Из основного раствора готовили серию градуировочных растворов с концентрацией 0.20·- 2.0·мг/дм^3. Линейный вид зависимости величины флуоресценции от концентрации ПАВ в растворе даёт возможность проведения количественного анализа. Неопределенность в условиях повторяемости определения не превышала 0.25% при доверительной вероятности P=0.95. Неопределенность внутрилабораторной прецизионности не превышала 2-5% при доверительной вероятности P=0.95.

3.3.1.4 Определение структуры и гидратации аналитов по данным ИК-спектроскопии

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометрах «ФСМ 1201» и «VERTEX-70» в диапазоне волновых чисел 400-4000 см$^{-1}$. Регистрация ИК-спектров адсорбентов после контакта с растворами аналита предполагает 2 варианта пробоподготовки:

- диспергирование в бромиде калия с последующей регистрацией ИК-спектров пропускания;

- регистрация ИК-спектров отражения мелкодисперсного образца с приставкой НПВО.

В обоих случаях предварительно подготовку образцов для изучения их методом ИК-спектроскопии проводили по следующей методике. Образцы сорбентов после контакта с растворами кверцетина отфильтровывались, а затем высушивались при температуре 333 К. Высушенные образцы ионообменников растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния.

Для регистрации ИК-спектров в режиме пропускания аналиты, а также сорбенты до и после контакта с растворами аналитов растирали до размера 1-5 мкм с последующим диспергированием в KBr. Бромид калия (ОСЧ, Merck, Германия) растирали в агатовой ступке и высушивали в термостате при 423-433 К [417] до постоянной массы. Подготовленный KBr хранили в бюксе с крышкой в эксикаторе. Для регистрации спектров в таблетках кремнеземы или полимерные сорбенты смешивали с подготовленным бромидом калия в соотношении 1:100. Для этого навеску образца массой 0,0025 г тщательно перемешивали в агатовой ступке в течение 10 минут с 0.25 г подготовленного бромида калия. Для прессования таблетки взвешивали 0,20 г полученной смеси и переносили в пресс-форму. Время прессования – 10 минут, давление – 220 кг/см^2.

Второй режим регистрации ИК-спектров предполагает использование приставки для изучения оптических свойств в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и позволяет регистрировать ИК-спектры без длительной пробоподготовки.

Для проведения полуколичественного анализа ИК-спектры изучаемых образцов, полученные в режиме НПВО, обрабатывали методом базисной линии с последующей нормировкой на интенсивность спектральной линии A_{2924}, характеризующей колебания С-Н связи в CH_2 группах матрицы ионообменника. Спектры представляли в координатах A_λ/A_{2924} от волнового числа υ, $см^{-1}$.

3.3.2 Хроматографические методы определения качественного и количественного состава смесей органических веществ

3.3.2.1 Газовая хроматография: определение концентрации органических веществ с предварительной дериватизацией

Методика позволяет проводить определение неполярных веществ α-токоферола и β-ситостерола, а также агликонов флавоноидов: кверцетина и (+)-катехина при совместном присутствии. В качестве растворителя при дериватизации использовали пиридин («Sigma-Aldrich»). Основной стандартный раствор с концентрацией аналита (α-токоферола и β-ситостерола или кверцетина и (+)-катехина) 30 мг/$см^3$ готовили по навеске с точностью 0.0002 г. Из основного раствора готовили серию градуировочных растворов с концентрацией 0.050÷6.0 мг/$см^3$.

Далее отбирали аликвоту каждого градуировочного раствора объемом 50 $мм^3$ и добавляли 50 $мм^3$ реагента дериватизации для перевода определяемых веществ в летучее состояние. Реагент дериватизации состоял из N,O-бис(триметилсилил)тетрафторацетамид – хлортриметилсилан – триметилсилилимидазол (3:2:3). Раствор помещали в мешалку на 1 минуту при скорости 400 об./мин и оставляли на 20 минут при комнатной температуре. Объем дериватизированной пробы составил 100 $мм^3$. Количественное определение кверцетина и (+)-катехина проводили на газовых хроматографах Кристалл 2000М или Helwett-Packart 5890 (II), с детектором ионизации в пламени (ПИД). Разделение веществ проводили на капиллярных колонках Zebron™ ZB-5 GC Columns (Phenomenex™) или HP 5 ("Agilent") с НФ 95% диметил-, 5% дифенилполисилоксан. Хроматографическое разделение рассматриваемых веществ проводили при программировании температуры: T_0 = 493 К - исходная температура колонки; на втором этапе программирования осуществляли нагрев колонки до 543 К со скоростью 5 К/мин и выдерживание указанной температуре в течение 5 минут. Температура инжектора – 563 К, температура детектора – 603 К.

Другие условия:

- газ-носитель - азот (p_0 = 360 кПа);

- давление газа-носителя на входе в капиллярную колонку p=20 кПа;

- объемная скорость ПФ υ= 1 $см^3$/мин;

- давление сопутствующих газов

водород p=280 кПа,

воздух p=240 кПа.

При изучении сорбционного разделения образцы агликонов флавоноидов (кверцетина и (+)-катехина), а также α-токоферола и β-ситостерола отбирали в градуированные на 1.0 $см^3$ виалы. Пробы представляли собой раствор ФАВ в этилацетате или ацетонитриле для флавоноидов и в гексане для α-токоферола и β-ситостерола. Далее растворители испаряли досуха в сушильном шкафу при температурах испарения соответствующего растворителя, сухой остаток растворяли в 50 $мм^3$ пиридина (этилацетата для флавоноидов) и добавляли дериватизирующую смесь объемом 50 $мм^3$ и пробы хроматографировали.

3.3.2.2 Разделение смесей ФАВ и их полуколичественное определение методом ТСХ

3.3.2.2.1 Полуколичественное определение флавоноидов методом ТСХ

Хроматографирование смеси полифенольных веществ модельных смесей, экстрактов растительного сырья, а также лекарственных форм, содержащих полифенольные вещества, проводили по стандартной методике [417]. Объем анализируемой пробы составлял 1.0 $мм^3$.

Основной стандартный раствор с концентрацией флавоноида $c^0_i=1.00\cdot10^{-2}$ М готовили по навеске с точностью 0.0002 г. Из основного раствора готовили серию градуировочных растворов с концентрацией $(2.5\div50)\cdot10^{-3}$ М для (+)-катехина, $(3\div8)\cdot10^{-3}$ М) для кверцетина.

Пластинку с нанесенными на нее веществами помещали в хроматографическую камеру [418]. Разделение полифенолов осуществляли восходящим методом, завершая процесс при достижении фронта растворителя 80% высоты слоя сорбента.

Идентификацию флавоноидов проводили по величинам относительной хроматографической подвижности R_f . Для визуализации зон полифенольного вещества применяли специфические реагенты. В качестве универсальных проявителей полифенолов использовали 25% раствор аммиака, а также раствор свежеприготовленной диазотированной сульфаниловой кислоты [417].

Качественное и полуколичественное определение полифенолов проводили с помощью программы «Sorbfil Videodensitometer» 1.8 (ЗАО «Sorbpolymer», Россия).

Характеристику эффективности разделения проводили по следующим параметрам:

- N - число теоретических тарелок,

- H (мм) - высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ),

- α - селективность разделения [418, 419].

3.3.2.2.2 Расчет параметров эффективности и селективности сорбента в ТСХ

Относительную скорость перемещения (R_f) использовали как параметр удерживания, характеризующий относительную подвижность вещества в хроматографической системе (фактор замедления). R_f рассчитывали по формуле:

$$R_f = \frac{l}{L}, \tag{3.11}$$

где l (мм) - расстояние от линии старта до зоны вещества с максимальной концентрацией; L (мм) – расстояние, пройденное элюентом.

Число теоретических тарелок (N) оценивали, как это указано в [418]:

$$N = 16\left(\frac{l}{w}\right)^2 = 16\left(\frac{LR_f}{w}\right)^2, \tag{3.12}$$

где l (мм) – расстояние от стартовой линии до центра зоны вещества, w (мм) – расстояние от нижней до верхней границы хроматографической зоны.

Расчет высоты, эквивалентной теоретической тарелке H (ВЭТТ), проводили по формуле [419]:

$$H = \frac{L}{N} = \frac{w^2}{16R_f L} \tag{3.13}$$

Для характеристики степени разделения хроматографических зон использовали *разрешающую способность*, которую определяли следующим образом [419]:

$$R = \frac{2\Delta X}{w_1 + w_2} \tag{3.14}$$

где ΔX (мм) - расстояние между центрами зон; w_1 и w_2 (мм)- ширина соответствующих зон (w_i - расстояние от нижней до верхней границы $_i$-го вещества).

Селективность разделения (α) двух веществ [418, 419] рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{1 - R_{f2}}{1 - R_{f1}} \cdot \frac{R_{f2}}{R_{f1}} \tag{3.15}$$

При разделении веществ методом жидкостной хроматографии существенное значение имеет состав и *полярность ПФ.* Для расчета полярности ПФ использовали индекс полярности Снайдера (P') [420]:

$$P = \Sigma \varphi_i P_i, \tag{3.16}$$

где P_i – элюирующая сила i-го компонента ПФ, φ_i – его объемная доля.

3.3.2.3 Колоночная жидкостная хроматография (КЖХ, ВЭЖХ)

3.3.2.3.1 Определение концентрации жирорастворимых веществ методом ОФ ВЭЖХ

Концентрации витаминов в метанольных элюатах и контрольном растворе исходной модельной смеси определяли методом ОФ ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Accela» (Thermo Fisher Scientific, США) с поливолновым детектированием на фотодиодной матрице. Хроматографирование модельной смеси жирорастворимых витаминов осуществляли на колонке Hypersil GOLD 50 x 2.1 mm 1.9 μm (Thermo Fisher Scientific, США) в изократическом режиме разделения при 298 K. Состав ПФ: ацетонитрил – вода (95:5), объемный расход ПФ 400 мкл/мин.; объем вводимой пробы 10.0 мкл. Детектирование веществ проводили при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения электромагнитного излучения:1 – витамин А (ретинол), λ_{max}=325 нм; 2 – витамин D_3 (холекальциферол), λ_{max}=265 нм; 3 –α-токоферол, λ_{max}=292 нм.

3.3.2.3.2 Разделение и определение содержания катехинов методом ОФ ВЭЖХ

Разделение и определение концентрации катехинов после их выделения методом тонкослойной хроматографии проводили методом ОФ ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Аквилон» с УФ-фотометрическим детектированием. Хроматографирование этанольного экстракта катехинов с поверхности пластинки ТСХ проводили с использованием колонки LUNA C_{18} (Phenomenex, США) в изократическом режиме разделения при 298 K. Состав ПФ: ацетонитрил-1% фосфорная кислота (15:85).

3.4 Изучение сорбционных свойств полимерных ионообменников и композитных материалов

3.4.1 Сорбция органических веществ полимерными ионообменниками и композитными сорбентами в статических условиях

3.4.1.1 Сорбция флавоноидов в статических условиях

Для работы использовали полимерные ионообменники АВ-17-2П, АВ-17-6М, АВ-17-8, а также мезопористый материал МСМ-41 (исходный и композит на его основе). Сорбенты предварительно фракционировались (0.1÷0.25 мм). Мезопористые кремнеземы МСМ-41, его аналоги и композиты на их основе активировались при 403 К в течение 2 часов. В статических условиях оценивали равновесные параметры сорбции полифенолов методом переменных концентраций [20]. Навеску сорбента (m= 0.3500±0.0002 г) приводили в контакт с рабочими растворами флавоноида с концентрацией $(0.1\text{-}2.0)\cdot 10^{-3}$ М в условиях термостатирования растворов при Т = 298.0±0.2 К. После установления равновесия в системе сорбент-раствор флавоноида (время определялось в предварительных экспериментах по кинетике сорбции веществ) определяли

равновесные концентрации спектрофотометрически (раздел 3.3.1.1). Данные представляли в виде зависимости Q (ммоль/г) от c_e (моль/дм^3). Количество сорбированного вещества Q вычисляли по формуле:

$$Q = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \cdot 1000, \quad (3.17)$$

где c_0 (моль/дм^3) – начальная концентрация раствора сорбата; c_e (моль/дм^3) – равновесная концентрация сорбата в растворе; V (дм^3) – объём раствора, контактирующего с НФ; m (г) – масса навески воздушно-сухого сорбента.

Степень извлечения R (%) вещества из раствора рассчитывали по формуле [120]:

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100. \quad (3.18)$$

Связь степени извлечения R и коэффициента распределения может быть представлена в виде [120]:

$$R,\% = \frac{D}{D + V_{p-ра} / V_a} \cdot 100, \quad (3.18)$$

где $V_{р\text{-}ра}$ (см^3) – объем контактировавшего с сорбентом раствора; $V_а$ (см^3) – объем адсорбента; D (дм^3/г) – коэффициент распределения [120]:

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m}. \quad (3.19)$$

3.4.1.2 Сорбция α-токоферола и β-ситостерола в статических условиях

Сорбцию полифенолов, α-токоферола и β-ситостерола изучали методом переменных концентраций, для чего готовили серию стандартных растворов. Сорбцию α-токоферола и β-ситостерола из в гексановых растворов изучали в интервале концентраций $1.0 \cdot 10^{-1}$-10 мМ. Предварительно сорбенты активировали, высушивали в течение 12 часов при температуре 403 К.

Навеску сорбента (0.20 ± 0.01 г) приводили в контакт с анализируемым раствором. Для предотвращения окисления α-токоферола колбы с раствором плотно закрывали и парафинировали. Сорбцию проводили при перемешивании (300 об./мин.) при температуре 398 К в течение времени, необходимого для достижения равновесия в сорбционной системе.

Для контроля количества сорбированного вещества отбор проб объемом 0.20 см^3 проводили калиброванным дозатором. Для количественного определения α-токоферола, вещество дериватизировали после испарения растворителя. Количественное определение проводили методом газожидкостной хроматографии (ГХ – ПИД) (раздел 3.3.2.1).

Количество сорбированного вещества Q (ммоль/г) рассчитывали по убыли концентрации α-токоферола и β-ситостерола в равновесном растворе по формуле (3.17).

3.4.2 Кинетика сорбции органических веществ сорбентами

3.4.2.1 Сорбция флавоноидов анионообменником АВ-17-8 и мезопористыми материалами во времени

Сорбцию флавоноидов во времени изучали методом ограниченного объема [244]. Концентрация сорбируемого и десорбируемого ионов (молекул) в растворе меняется в процессе эксперимента. Равномерное распределение сорбата в объеме раствора достигалось при интенсивном перемешивании (более 200 об./мин). Кроме этого, условием проведения сорбционных экспериментов является значительное превышение объема контактирующего раствора по сравнению с объемом сорбента: $V_{р\text{-}ра} >> V_a$ ($V_{р\text{-}ра}$ =50.0 см^3 V_a = 0,2-1 см^3).

Диффузионное лимитирование скорости сорбционного процесса предполагало постоянство концентрации внешнего раствора на границе раздела плёнка-сорбент; внешнедиффузионное лимитирование – переменная концентрация контактирующего раствора на границе плёнка-сорбент.

Для определения кинетических параметров сорбции ФАВ навеску сорбента (m=0.4000±0.0002 г), заливали рабочим раствором сорбтива известной концентрации. При использовании анионообменника в ОН-форме сорбент предварительно переводили в набухшее состояние. Отбор проб (V=0.10 см^3) проводили через промежутки времени, позволявшие изучать сорбцию во времени. В начальные моменты пробоотбор проводился с интервалом 10-15 секунд, при длительном контакте – несколько минут). Количественное определение сорбтива в растворе осуществляли методом спектрофотометрии с предварительным разбавлением пробы до концентрации, соответствующей соблюдению закона Бугера-Ламберта-Бера (раздел 3.3.1.1). Экспериментальные данные представляли в виде зависимости (Q, ммоль/г) от времени (t, мин).

3.4.2.2 Сорбция α-токоферола и β-ситостерола мезопористыми аналогами МСМ-41 во времени

Сорбцию α-токоферола и β-ситостерола во времени изучали методом ограниченного объема (раздел 3.4.2.1) из растворов в гексане с концентрацией 0.-3.5 мМ. Навески (m=0.2000±0.0002 г) мезопористых кремнеземов (МСМ-41 и его композитов) предварительно в течение 12 часов активировали в потоке азота при T=403 K. Отбор проб (V=0.10 см^3) проводили через промежутки времени, позволявшие изучать сорбцию во времени. В начальные моменты пробоотбор проводился с интервалом 10-15 секунд, при длительном контакте – несколько минут). После каждого отбора емкость с раствором, контактировавшим с сорбентом, закрывали и парафинировали.

Для количественного определения α-токоферола и β-ситостерола в растворе проводили их дериватизацию после испарения растворителя. Количественное определение проводили ме-

тодом газожидкостной хроматографии (ГХ – ПИД) (раздел 3.3.2.1). Для контроля количества сорбированного вещества отбор проб объемом 0.20 см^3 проводили калиброванным дозатором.

Количество сорбированного вещества Q (ммоль/г) рассчитывали по убыли концентрации α-токоферола и β-ситостерола в равновесном растворе по формуле (3.17). Кинетические кривые сорбции представляли в виде зависимости (Q, ммоль/г) от времени (t, мин).

3.4.3 Сорбция веществ мезопористыми материалами в динамических условиях

3.4.3.1 Сорбция ФАВ ионообменниками в динамических условиях

Изучение сорбции физиологически активных веществ на анионообменниках АВ-17, силикагеле, мезопористых материалах типа МСМ-41 и композитах на его основе проводили в режиме фронтальной хроматографии. Для получения выходных кривых раствор смеси флавоноидов или жирорастворимых веществ пропускали через колонку с сорбентом. Масса и высота слоя сорбента варьировалась в зависимости от используемого сорбента, природы и состава растворителя, природы анализа. Низкое давление в сорбционной системе при использовании ионообменных материалов позволяло применять слой сорбента с массой $m_{сорб}$ =2.000±0.002 г и высотой слоя h~7 см, при регулируемой скорости потока раствора υ=1.0 см^3/мин. Фракции элюата, используемые для построения выходных кривых, отбирали объемом V=10.00 см^3. Для определения концентрации органических веществ в элюате раствор разбавляли до концентрации, соответствующей соблюдению закона Бугера-Ламберта-Бера (раздел 3.3.1.1). Пропускание растворов через слой сорбента завершали при равенстве концентраций в исходном растворе и фильтрате. Выходные кривые веществ при их сорбции строили в координатах $c/c_0 – V/V_0$, *где* V_0 – объем колонки.

3.4.3.2 Сорбционное концентрирование и разделение полифенольных веществ в динамических условиях

Изучение концентрирования флавоноидов, а также разделения смеси полифенольных веществ в присутствии β-ситостерола на мезопористых аналогах МСМ-41 и их композитах проводили в режиме фронтальной хроматографии. Выходные кривые получали при пропускании раствора смеси флавоноидов (c_0(кверцетин)=0.36·10^{-4} М, c_0(катехин)=1.6·10^{-4} М) через колонку с сорбентом (аналог МСМ-41 или композит на его основе), Для построения выходных кривых и теоретического рассмотрения сорбции в динамических условиях использовали колонки с диаметром $d_{кол}$=1.3 см, высотой h=2.5 см. Масса сорбента в колонке составляла $m_{сорб}$=0.3500±0.0002 г; объемная скорость раствора поддерживалась постоянной в интервале υ=0.3-1,0 см^3/мин. Объем фракции элюата составлял V=2.00 см^3. Для определения концентрации ФАВ в элюате раствор разбавляли до концентрации, соответствующей соблюдению закона Бугера-Ламберта-Бера (раздел 3.3.1.1).

Определение концентрации кверцетина и (+)-катехина в растворе их смеси проводили методом Фирордта. Построение выходной кривой завершали при равенстве концентраций полифенола в растворе элюата *c* и в исходном растворе c_0. Выходную кривую флавоноидов при их сорбции строили в координатах $c/c_0 – V/V_0$.

Десорбцию веществ осуществляли после насыщения сорбента полифенолами и достижения степени завершенности процесса (c/c_0=1.0). Извлечение сорбата из фазы мезопористого материала осуществляли 96%-ным этанолом с добавлением 0.05% CH_3COOH. Фильтрат собирали фракциями объемом по 2.00 см^3. Для определения концентрации ФАВ методом спектрофотометрии раствор разбавляли до концентрации полифенолов, соответствующей соблюдению закона Бугера-Ламберта-Бера.

Количество десорбированного вещества (Q_d, ммоль/г) и *степень десорбции α* рассчитывали по формулам (3.20) и (3.21) соответственно:

$$Q_d = \frac{\sum c \cdot V \cdot 1000}{m}, \qquad (3.20)$$

где *c* (моль/дм^3) – концентрация десорбированного вещества; *m* (г) – масса сорбента; *V* (дм^3) – объем фракции.

$$\alpha = \frac{Q_d}{Q} \cdot 100\%. \qquad (3.21)$$

3.4.3.3 Сорбционное концентрирование и хроматографическое разделение полифенольных веществ, α-токоферола и β-ситостерола в динамических условиях

Изучение сорбции БАВ в динамических условиях проводили на хроматографической установке (рис. 2.1). Насос для ВЭЖХ позволял поддерживать постоянство скорости ПФ. В настоящей работе использовалась препаративная колонка с диаметром *d*= 0.5 см и длиной (высотой слоя) *h*=4.0 см. Объемная скорость ПФ поддерживалась постоянной и варьировалась в зависимости от условий динамического концентрирования или разделения в диапазоне υ=0.3-1.0 см^3/мин. Для учета эффективности хроматографической системы и расчета эффективных коэффициентов диффузии в работе использовалась фракция сорбента с диаметром d=200-315 мкм. Предварительно мезопористые кремнеземы активировали в течение 12 часов при T= 403 K - для MCM-41 и его аналогов; при T=373 K для композитов MMet, MC2, MC8, MDC, модифицированных алифатическими и ароматическими органосиланами; при T=343 K для композитов MNM, модифицированных аминосиланом с четвертичными аммониевыми группами. Навеску кремнезема (m=0.20±0.01 г) помещали в колонку и промывали в течение 20 минут соответствующим растворителем (96%-ным этанолом, ацетонитрилом или гексаном) при объемной скорости ПФ υ=1.0 см^3/мин.

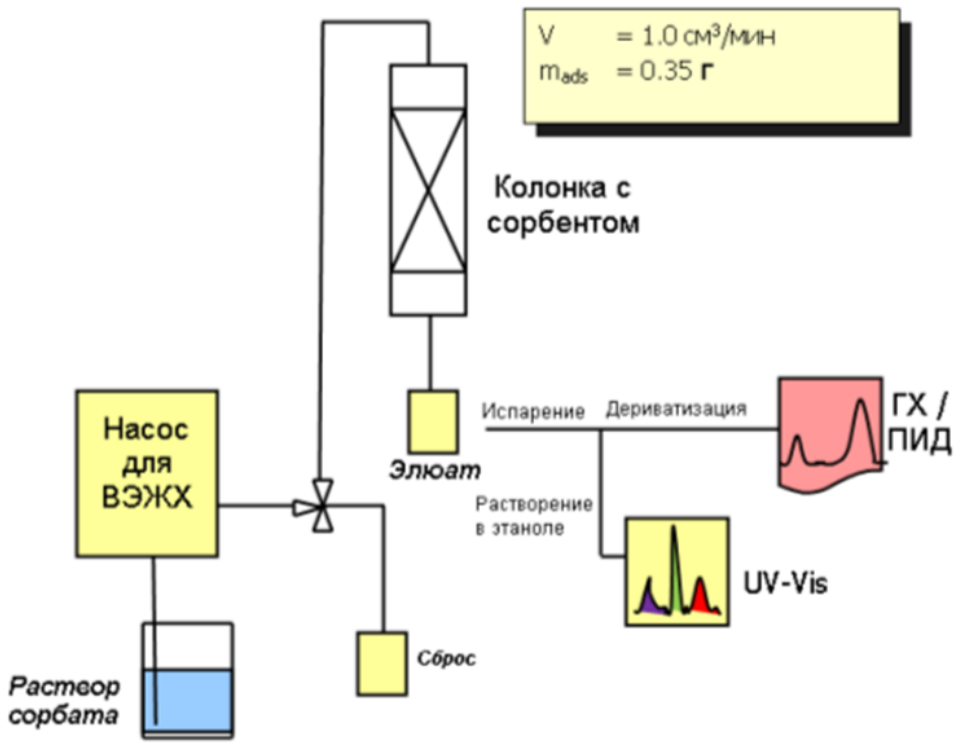


Рис. 3.8 Установка для изучения сорбционного концентрирования и хроматографического разделения ФАВ в динамических условиях.

Сорбционное концентрирование и разделение смеси полифенольных веществ и β-ситостерола в растворах изучали методом выходных кривых в режиме фронтальной хроматографии. Колонку заполняли одним из рассматриваемых сорбентов. Элюат раствора, пропущенного через рассматриваемый сорбент собирали в градуированные виалы объемом V=1.0 см^3. Количественное определение флавоноидов, α-токоферола проводили спектрофотометрически (раздел 3.3.1.1, 3.3.1.2). В зависимости от концентрации флавоноидов, растворы фотометрировали в кюветах с толщиной поглощающего слоя l=0.30 см или l=1.00 см на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800, Shimadzu UV-2450. Обработку спектров по методу базисной линии проводили с использованием программы Shimadzu UV-Probe. При относительно высоких концентрациях флавоноидов в растворах, превышающих верхний предел линейности градуировочного графика, допускалось разбавление пробы. Неопределенность в условиях повторяемости определения не превышала 0.5% при доверительной вероятности P=0.95. Неопределенность внутрилабораторной прецизионности не превышала 2-5% при доверительной вероятности P=0.95.

В условиях высокой селективности сорбентов по отношению к аналитам контроль концентрации флавоноидов, α-токоферола и β-ситостерола в элюате проводили методом газовой хроматографии (раздел 3.3.2.1). Растворители испаряли досуха в сушильном шкафу при температурах испарения соответствующего растворителя, сухой остаток растворяли в 50 мм^3 пиридина с последующим добавлением 50 мм^3 дериватизирующей смеси (раздел 3.3.2.1).

Глава 4 Упорядоченные мезопористые силикаты как сорбенты в хроматографии и ТФЭ

Развитие направлений получения и использования нового класса мезопористых наноструктур привлекательно в анализе (хроматографии, в качестве сенсоров), в катализе, биологии (структур для связывания, распознавания), медицине, полупроводниковой промышленности и других направлениях науки о материалах. История развития наноструктурированных аналогов МСМ-41, начиная с момента появления первых работ по синтезу [159-169], насчитывает менее 30 лет. Интерес к упорядоченным мезопористым материалам с каждым годом возрастает, о чем свидетельствуют десятки тысяч публикаций как по синтезу новых аналогов МСМ-41, SBA-15, их модификации под конкретные задачи с приданием им заданных свойств, так и их использованию. Рассмотрению упорядоченных мезопористых материалов (ММ) со структурой "наносот" посвящено значительное количество обзоров [172-174, 444]. ММ с гексагональной структурой используются как сорбенты, наноструктурные соединения «хозяин-гость», материалы для пролонгированного выделения веществ с физиологической активностью. Как неоднократно отмечалось, узкое распределение пор по их размеру может вызывать существенный интерес к мезопористым материалам группы МСМ-41 как к модельным адсорбентам. Благодаря значительной площади поверхности и высокой упорядоченности данные материалы характеризуются высокой адсорбционной емкостью, способность селективно удерживать органические вещества [159, 170, 171]. Развитие направления синтеза высокоупорядоченных мезопористых материалов послужило толчком изучения их сорбционных свойств [175, 176, 445-449]. Мезопористые материалы характеризуются не только доступностью сорбционных центров для участия в формировании надмолекулярных образований, но и возможностью контроля функциональности и варьирования геометрии пор материалов типа МСМ-41.

Особый интерес вызывают сорбционные свойства материалов на основе МСМ-41, возможность их использования в НФ и ОФ вариантах ТФЭ, хроматографии. Жесткая мезопористая структура неорганической матрицы, доступность поверхности пор для адсорбции объемных молекул органических веществ, а также возможность прививки органо- и функциональных органосиланов в качестве модификатора, позволяют варьировать селективность сорбента.

Наноструктурированность с унифицированным диаметром пор (на уровне 3-10 нм [159]) позволяет говорить о широком использовании не только исходных кремнеземов, но и композитов на их основе. Гексагональная структура аналогов МСМ-41 обуславливает упрощенную возможность управления процессами модификации, учет полноты поверхностной прививки органосилано (в том числе функционализированного, например, с аминогруппами). В широких пределах можно варьировать сорбционные свойства, регулируя доступность сорбционных центров и их гидрофобность.

Все вышесказанное демонстрирует широкие возможности использования наноструктурированных аналогов МСМ-41 в процессах сорбционного выделения, концентрирования вещества (методами ТФЭ), а также хроматографического разделения близких по природе и физико-химическим свойствам веществ. Малочисленность экспериментальных данных и теоретических представлений о характере изменения сорбционных свойств упорядоченных мезопористых материалов обуславливает актуальность проводимой работы. В данном разделе будут рассмотрены основные направления получения, модификации и использования мезопористых высокоупорядоченных материалов в качестве эффективных сорбентов для концентрирования веществ (на примере полифенолов, компонентов жирорастворимых витаминов), их разделения.

4.1 Синтез упорядоченных мезопористых материалов

Синтез мезопористых материалов типа МСМ-41 можно проводить гидротермальным методом с использованием жидкокристаллических темплатов, как это описано в многочисленных работах, в том числе "пионерских" [159-171]. В процессе формирования упорядоченной структуры на наноуровне получаются материалы с трехмерными порами с размером в нанометровом диапазоне (3-10 нм) [450]. Большие значения удельной площади поверхности (более 1000 $м^2/г$), объема (до 1.5 $см^3/г$) и узкое распределение пор по размерам позволяют использовать их в качестве эффективных сорбентов. Следует отметить значительные преимущества ММ по сравнению с другими силикатными материалами в сорбционных свойствах, вследствие высокой упорядоченности. В работах [172, 176, 217, 446-452, 567, 568] отмечено, что размеры пор характеризуются не только доступностью функциональных групп надмолекулярных образований, включающих координированные комплексы, но и, кроме того, возможностью варьирования геометрии пор. Неоднократно показана принципиальная возможность сорбции минеральных, комплексных ионов [557, 558], токсикантов [551-553, 555, 556, 559-561], ФАВ: сорбция полярных ФАВ - аминокислот, белков, лекарств против рака на основе ДНК [218-220, 554], полифенольных веществ [209, 225, 524, 525], неполярных веществ - витамина Е [216, 456-457], фосфолипидов [526, 548, 563].

Получение наноструктур, аналогичных МСМ-41, возможно при использовании молекулярных отпечатков веществ (полифенолов [209]), при использовании в качестве темплатов фосфолипидов (лецитина) [568]. Так как по химической природе мезопористый материал МСМ-41 идентичен силикагелю, при его использовании необходимо учитывать:

- каталитическую активность материала по отношению к молекулам аналитов;
- адсорбцию растворителя силанольными группами МСМ-41, снижение сорбционной емкости к аналитам и ухудшение условий разделения;

- органические вещества (в том числе флавоноиды), включающие в свою структуру полярные группы, способны участвовать в диполь-дипольных взаимодействиях, образовывать водородные связи с группами мезопористого материала МСМ-41. Все это может приводить как к необратимой адсорбции, так и к снижению мобильности аналитов, и ухудшению условий хроматографического разделения. В литературных данных такая информация практически отсутствует.

По своей химической природе часто отмечают идентичность МСМ-41 и силикагелей. Однако, как будет показано ниже, меньшая удельная плотность поверхностных ОН-групп, с одной стороны и большая энеретическая их однородность, с другой, приводит к изменению не только физических, но и химических свойств. Варьированию pK_a групп ОН способствует пространственное расположение силанольных групп, существование "свободных", геминальных, а также групп, участвующих в образовании водородных связей с ближайшим окружением.

Наличие силанольных групп на поверхности МСМ-41 и простота учета методами ИКС и ТГ их поверхностной плотности, с одной стороны, позволяют влиять на процесс поверхностной модификации мезопористых кремнеземов [412], а с другой - дают возможность варьировать адсорбцию растворителя (воды) на поверхности ММ [171, 453]. Следовательно, удается влиять на сопротивление массопереноса сорбтива в фазе кремнезема при изменении конкурентной адсорбции растворителя.

Часто отмечается [169], что молекулы воды могут способствовать разрушению матрицы кремнезема. Особенно это существенно в условиях гидротермальной обработки. Для экранирования силикатной матрицы от молекул растворителя, а значит, для сохранения упорядоченной структуры неорганического материала, как это было показано в работе [192], может быть использована поверхностная прививка гидрофобных органосиланов (например, ТМХС, С8 или С18). Применение таких сорбентов расширяет возможности сорбционных методов в ТФЭ и хроматографии при анализе водно-органических смесей ФАВ при варьировании pH. Однако характер изменения сорбционных свойств при варьировании структуры сорбента и его модификации предполагает более детальное изучение поверхностных и объемных свойств (пористости, распределения пор по размерам и пр.), устойчивости матрицы к гидротермальному воздействию.

Влияние природы модификатора, условий прививки органосиланов на поверхностные и объемные свойства, модифицированных кремнеземов мало изучено [454]. В данном разделе будет рассмотрено изменение термо- и гидротермостабильности органо-неорганических композитов МСМ-41 при силилировании производными моно-, дихлоро-, а также диметоксиорганосиланов: триметилхлорсиланом (ТМХС) , диметоксидиметилсиланом (ДМОДМС) и дихлорометилфенилсиланом (ДХМФС) по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции N_2, рентгенофазового анализа (XRD). При модификации поверхности кремнезема изменяется гидрофоб-

ность материала, что особенно важно для их использования в качестве высокоэффективных хроматографических сорбентов. Прививка групп органосиланов меняет сродство кремнеземов к полярным молекулам флавоноидов по сравнению с существующими аналогами (нормальными (НФ) и модифицированными (ОФ) силикагелями С8, С18, и др.). Наряду с текстурными характеристиками новых мезопористых материалов по данным просвечивающей электронной микроскопии необходимо учитывать поверхностную плотность силанольных групп и модификатора, гидратацию кремнеземов по данным термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и различных адсорбционных методов, которые будут рассмотрены ниже.

4.2 Силилирование мезопористого материала типа МСМ-41

4.2.1 Пробоподготовка и выбор условий модификации

Существенную роль в изменении сорбционных свойств материалов играет их гидрофильно-гидрофобный баланс. Прививка к неорганической поверхности кремнеземов органосиланов (хлоро- или алкоксисиланы), позволяет изменять количество полярных силанольных групп на поверхности, и, как следствие, влияет на конкурентную адсорбцию молекул растворителя, снижающих сорбционную емкость по отношению к молекулам аналитов. Варьирование количества силанольных групп на поверхности и в объеме кремнезема широко применяется в ТФЭ и хроматографии для аналитических и препаративных целей. В таких случаях в качестве обращенно-фазовых сорбентов используют силикагели с привитыми октильными (C_8), октадецилсильными (C_{18}), фенильными и др. группами. При этом сорбенты разных производителей отличаются по типу и концентрации органического модификатора, а также количеству оставшихся после прививки силанольных групп на поверхности силикагеля. Степень покрытия поверхности силикагеля модификатором обычно составляет 10-60% [130]. Для уменьшения числа силанольных групп проводят "эндкеппинг", дополнительно обрабатывая сорбенты триметилхлорсиланом. Для получения гидрофобных сорбентов на основе МСМ-41 прививка октадецильных групп (C_{18}) нецелесообразна, что связано со сравнительно малым диаметром пор МСМ-41 (d_p=2-4 нм), для SBA-15 (d_p=6-10 нм) [166,548, 563].

В работах [172, 176, 193, 217, 447] были рассмотрены различные способы модификации силикагелей и МСМ-41. Большое внимание уделяется пористости получаемых композитов и их структуре. Пористость, поверхностные и объемные свойства ($S_{уд}$, d_p, V_p) оказывают значительное влияние на сорбционные свойства. Очевидно, гидрофобность материала в значительной степени определяется доступностью матрицы кремнезема для молекул воды, плотностью "остаточных" силанольных групп и степенью прививки. Все это зависит от условий модификации: природы растворителя, способа, продолжительности модификации, условий предварительной подготовки кремнезема (например, температура кондиционирования). В свою очередь, все это

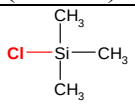
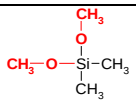
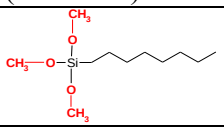
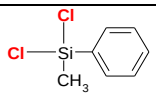
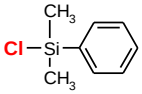
способно повлиять на структуру нанокомпозита, его сорбционные свойства, обуславливать сродство материалов к органическим веществам различной природы.

Нами в работах [412, 455-457] уже были предложены способы варьирования селективности к α-токоферолу и β-ситостеролу композитов МСМ-41. Сродство кремнеземов по отношению к сорбирующимся ФАВ может меняться в широких пределах в зависимости от природы модификатора (наличие функциональных, например, аминогрупп) и условий прививки органосилана. Наряду с неполярными ФАВ (фосфолипиды, жирорастворимые витамины группы Е) существенно могут меняться сорбционные свойства мезопористых наноструктурированных материалов и их композитов по отношению к флавоноидам [524, 525] и другим полярным веществам, что будет более подробно осуждаться в главах 5- 7.

В настоящей работе МСМ-41 и его аналоги модифицировали органосиланами (табл. 4.1). Обозначение полученных композитов МСМ-41 с привитыми группами органосиланов также приведено в табл. 4.1

Таблица 4.1

Органосиланы, используемые при силилировании МСМ-41

Органосилан	Триметил-хлорсилан (ТМХС)	Диметокси-диметилсилан (ДМОДМС)	Триметокси-октилсилан (ОТМОС)	Дихлорометил-фенилсилан (ДХМФС)	Хлородиметил-фенилсилан (ХДМФС)
Формула					
Обозначение	MMet	MC2	MC8	MDC	MP

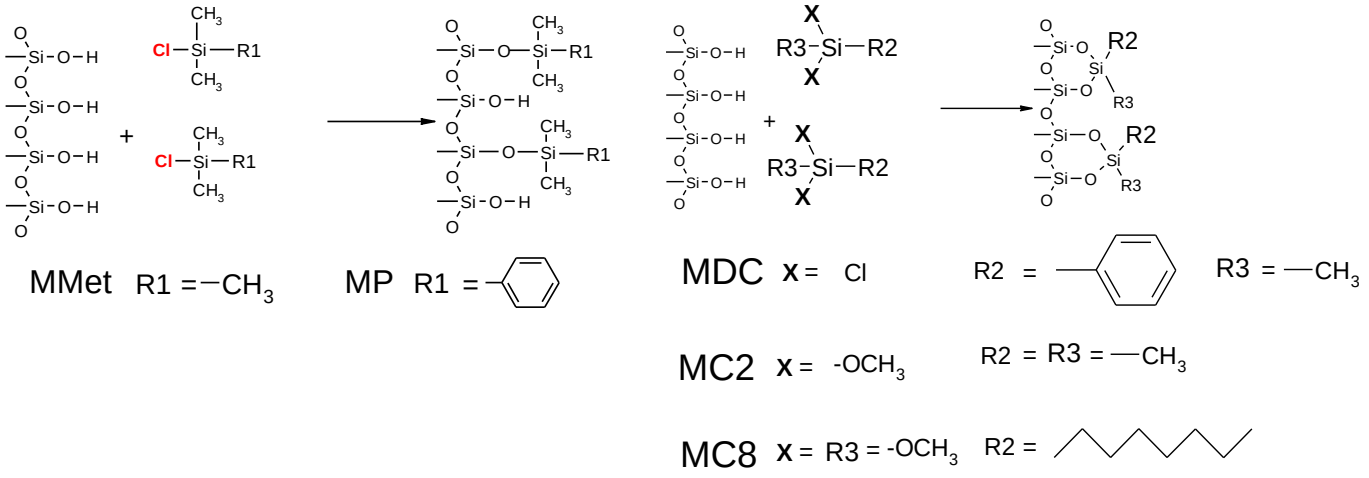


Схема 4.1 Схема 4.2

Рис. 4.1 Схемы модификации МСМ-41

Предварительный расчет количества силилирующего агента с учетом поверхностной плотности силанольных групп МСМ-41 позволяет регулировать степень прививки органосиланов. Удельная плотность Si-OH групп (на единицу поверхности мезопористого МСМ-41, как отмечено в работе [231], составляет 2.5-3.0 ОН групп/нм^2. Значительно больше эта величина для НФ силикагеля (5.0-8.0 ОН групп/нм^2). Оценить удельное количество ОН-групп, способных

участвовать в реакциях силилирования можно с учетом величины $S_{уд}$ – удельной площади поверхности материала. Наиболее адекватные данные о $S_{уд}$ для мезопористых материалов типа МСМ-41 получают на основе низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (с применением уравнений изотермы БЭТ – $S_{БЭТ}$). Для силикагеля, с площадью поверхности 360 м^2/г удельная плотность ОН-групп, как указано нами в работе [529, 530], может составлять 2.9-4.6 ммоль/г. Для МСМ-41 $S_{БЭТ}$=1000-1250 м^2/г, что соответствует 5-6 ммоль/г ОН-групп [529, 530]. Для наиболее полной поверхностной прививки органосиланов на поверхности МСМ-41 необходимо эквивалентное количество модификатора в пересчете на удельную плотность поверхностных свободных силанольных групп.

В работе [231] по данным ИК-спектроскопии было показано, что не все 100% силанольных групп участвуют в прививке силилирующего агента, так как сохраняются полосы силанольных групп в области 3200-3600 см$^{-1}$, хотя и меньшей интенсивности. Для силилирования остаются недоступными SiOH группы, связанные водородными связями, о чем свидетельствует смещения максимума в область меньших волновых чисел при 3200-3400 см$^{-1}$. В меньшей степени в модификации способны участвовать силанольные группы, стабилизированные водородными связями (1.8-2.3 ОН групп /нм^2) [530]. Стоит отметить, что в реакции силилирования участвуют в основном только свободные силанольные группы, находящиеся на поверхности мезопористого материала. Это подтверждается на основе данных оценки количества ОН-групп, участвующих в прививке органосиланов и соответствует изменению удельной плотности SiOH-групп, равное 0.7 групп/нм^2. Максимальная степень прививки, определенная в работе [191], составляет приблизительно 85%, что соответствует числу привитых групп триметилсилана, равному 1.9 на 1 нм^2.

Ниже будут описаны результаты оценки изменения структуры, сорбционных свойств мезопористых кремнеземов после химической модификации триметилхлорсиланом (MMet), диметоксидиметилсиланом (MC2), триметоксиоктилсиланом (MC8), дихлорометилфенилсиланом (MDC) (см. также раздел 3.1.2.1).

4.2.2 Характеристика композитов по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

4.2.2.1 Изотермы адсорбции /десорбции азота

В последние годы существенные успехи достигнуты в синтезе и описании структуры упорядоченных микро- и мезопористых материалов. При использовании темплата и процедуры формирования упорядоченной структуры на наноуровне (жидкокристаллический темплат) возможно синтезировать материалы с трехмерным расположением хорошо упорядоченных пор различных размеров. Микропоры располагаются в этом случае в стенах между большими по

размеру мезопорами. Таким образом, есть возможность их объединения [например, 450]. Однако дифференцировать и охарактеризовать количество и тех и других пор достаточно сложно. Точная структурная характеристика мезопористых материалов важна для того, чтобы применять такие материалы в оптимальных условиях. Например, оценка пористости и доступной для молекул сорбата удельной площади поверхности значима в процессах сорбционного концентрирования при необходимости увеличения сорбционной емкости. Доступность же самих центров сорбции, быстрота доставки аналита и его отвод в раствор определяет применимость указанных материалов для хроматографического разделения близких по природе веществ.

Газовая адсорбция (физическая адсорбция) является одним из наиболее доступных экспериментальных методов описания свойств пористых материалов [458]. Среди этих методов адсорбция газа – самая популярная, потому что это позволяет оценивать широкий диапазон размеров пор (от 0.35 нм до 100 нм), включая полный спектр микро- и мезопор и даже макропоры. Кроме того, методы газовой адсорбции удобны для использования и не очень дорогостоящие**.** Метод изучения физической адсорбции и десорбции азота является одним из самых полезных инструментов, для описания поверхностных свойств и пористости мезопористых материалов.

Размер, форма и распределение пор по размеру отражается в форме или типе изотермы адсорбции. В соответствии с классификацией IUPAC [91] различают шесть типов адсорбционных изотерм. Классифицировать поры по их внутренней ширине можно как микро- (<2 нм), мезо- (от 2 до 50 нм) и макропоры (>50 нм). Ширина поры определяется как диаметр в случае цилиндрической поры и как расстояние между противоположными стенами в случае поры разреза.

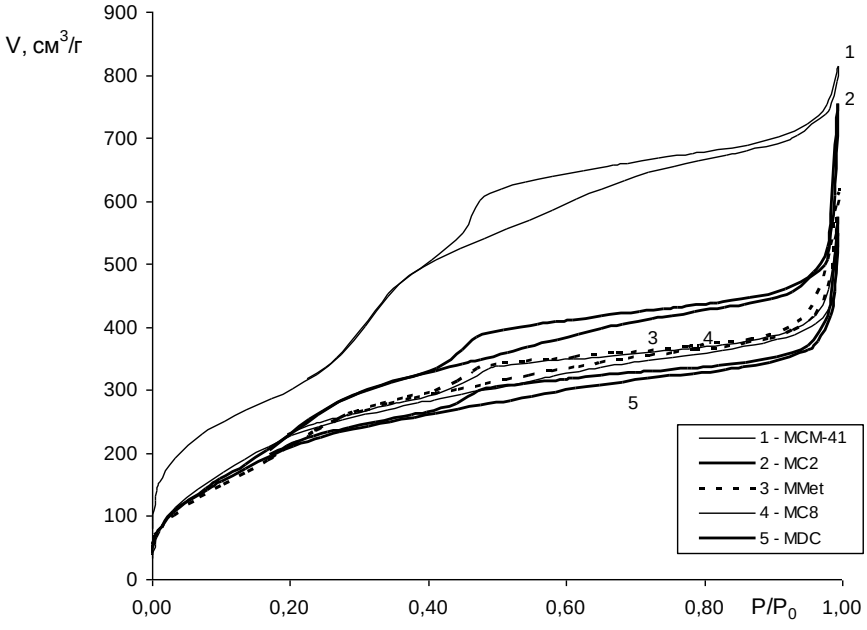


Рис. 4.2 Изотермы адсорбции/десорбции азота мезопористым MCM-41 (1) и его композитами: MC2(2), MMet(3), MC8 (4) и MDC (5).

Анализ поверхностных и объемных свойств наноструктурированных кремнеземов в работе проведен на основе изотерм низкотемпературной (T=77 K) адсорбции/десорбции азота (рис. 4.2). Пробоподготовка сорбента включала его кондиционирование при 373 K с последующим вакуумированием в течение 4-12 часов по стандартной процедуре *Quantachrome Quadrasorb*. Для образцов MCM-41 до и после силилирования (рис. 4.2) характерен сложный вид изотерм с участком в области P/P_0=0.2-0.4, соответствующим изотермам IV типа по классификации IUPAC. Указанный вид изотерм

типичен для мезопористых материалов с гексагональной структурой, как это описывается в литературе [450, 459, 461, 463] для материалов типа МСМ-41. Как видно из рис. 4.2, общий вид кривых не меняется, что указывает на сохранение структуры МСМ-41 при силилировании. Скачек на изотерме адсорбции N_2 для исходного МСМ-41 наблюдаемый при P/P_0=0.3 (капиллярная конденсация азота в мезопорах), смещается при прививке органосиланов до P/P_0=0.17-0.25, (рис. 4.2, кривые 2-5). Для силилированных образцов кривые, характеризующие капиллярную конденсацию, не имеют резкого подъема как на изотерме МСМ-41, что указывает на уменьшение свободного объема в порах МСМ-41 за счет химической прививки групп органосилана. Для композитов характерно общее снижение интенсивности «адсорбционных порогов».

Определение площади поверхности, размера поры, объема пор, распределения пор по размеру, и др. проводили с использованием теоретических моделей [191, 192, 458-461], описывающих изотермы адсорбции (в том числе азота), учитывающих структурные особенности мезопористых материалов типа МСМ-41. Одним из методов определения пористости мезопористых материалов является метод Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) [75, 587] с использованием уравнения (4.1). Такой подход позволяет рассчитывать площадь поверхности материала $S_{уд}$($S_{БЭТ}$), а также диаметр d_p, объем его пор V_p и другие параметры, о которых пойдет речь далее.

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right), \qquad (4.1)$$

где W – масса адсорбированного газа при относительном давлении P/P_0; W_m – масса азота в монослое на поверхности исследуемого материала; C - константа БЭТ, характеризующая взаимодействия адсорбат-адсорбент и энергию адсорбции в первом слое.

Константы, входящее в уравнение (4.1), могут быть определены при построении зависимости $\frac{1}{W((P_0/P)-1)}$ от P/P_0 в области ее линейности (P/P_0 =0.05-0.35) по стандартной процедуре расчета (multipoint БЭТ) в соответствующей области относительного давления N_2. Подробно процедура расчета $S_{уд}$, d_p, V_p описана в работах [74, 450, 463].

Пористость материала может быть охарактеризована при определении полного объема пор и распределения пор по размеру, которые в свою очередь характеризуются с привлечением данных адсорбционно-десорбционного *гистерезиса*. Хорошо известно, что существует корреляция между формой пор, распределением пор по размеру, геометрией и текстурой мезопористого адсорбента и *гистерезисом* [463]. Как отмечено в работе [463], сорбционный гистерезис зависит от термодинамического состояния жидкости в порах и от текстуры адсорбента, сети пор. Капиллярное испарение адсорбата имеет место при более низком относительном давлении по сравнению с его капиллярной конденсацией, что и приводит к гистерезису.

Объем пор был рассчитан при P/P_0=0.94, принимая полное насыщение поверхности исследуемого материала азотом. Распределение пор по размеру было оценено, используя модель BJH [413], по модифицированному уравнению Кельвина. Кривые распределения пор по размеру были также рассчитаны по изотерме адсорбции азота при 77 К в цилиндрических порах силикатов с использованием DFT модуля [463]. Уравнение Кельвина, как отмечено в [450, 463], не в состоянии правильно описать состояние адсорбата в порах и форму гистерезиса.

Развитие модели мезопористых кремнеземов (например, материалы M4lS, SBA-15) продемонстрировало применимость метода BJH. Диаметр пор таких образцов вследствие высокой степени упорядоченности может быть получен независимыми методами (*XRD, ПЭМ* и др). Однако, метод BJH, как указано в [450], может недооценить размер пор на 20-30 % меньших, чем 10 нм, если отсутствуют необходимые корректировки уравнений.

Расчет размера и объема пор по данным рентгенофазового анализа позволяет усовершенствовать подход де Боера [466], калибровать уравнение Кельвина, используя серию экспериментальных данных, как это сделано для MCM-41 с известным диаметром пор [450, 463]. Эти данные используются для калибровки и получения исправленного эмпирического уравнения Кельвина для диаметра пор в диапазоне 2-7 нм [92, 415, 464, 467, 468]. 2-10 нм [458]. Однако подходы, основанные на калибровке, действительны только в ограниченном диапазоне размера пор.

Как отмечено в работе [450], присутствие петли гистерезиса приводит к значительным сложностям оценки размера пор. Современный метод NLDFT (Non Local Density Functional Theory), основанный на микроскопических подходах, учитывает точный анализ размера поры по полному спектру микро- и мезопор. Он применяется для изучения пористости материалов и способен качественно и количественно предсказать уплотнение пор и вид гистерезиса для упорядоченных материалов с микро/мезопорами [461].

Поверхностные и объемные свойства, наноупорядоченность может быть охарактеризована по виду гистерезиса, учитывая классификацию петель гистерезиса IUPAC [74] и де Боера [466]. Мезопористый материал MCM-41 имеет гексагональную структуру и по виду кривых де Боера его можно отнести к материалам с цилиндрическими порами [450]. Гистерезис типа H1, указывающий на сеть цилиндрических пор и каналов MCM-41, или отсутствие типа H2, характерного для неупорядоченных силикагелей, свидетельствуют о строгой определенности формы MCM-41, дальнем порядке в его структуре пор. Для всех рассматриваемых мезопористых материалов и композитов на их основе на изотерме адсорбции/десорбции азота (рис.4.2) присутствует петля гистерезиса типа H1. Наличие органической части в модифицированных материалах (рис. 4.2) приводит к варьированию размера и формы пор. Структурированность же матрицы сорбента при этом не меняется. Однако стоить отметить присутствие и второй петли, указы-

вающей на то, что коммерчески доступный материал типа МСМ-41 имеет значительное количество щелевидных пор.

В случае гидротермальной обработки (рис. 4.6, кривая 2), а также при синтезе аналогов МСМ-41 с варьированием условий получения наноструктуры (см. раздел 4.4.2, рис. 4.21, 4.22) на изотермах адсорбции/десорбции азота возможен гистерезис типа Н3, характерный для пластинчатых частиц, дающих начало порам щелевидной формы. Все это указывает на возможность частичной деструкции стенок пор при гидротермальной обработке МСМ-41; существенное влияние на формирование матрицы кремнезема оказывают примесные компоненты. Как отмечено в работе [191], гистерезис типа Н3 соответствует капиллярной конденсации азота в межчастичном пространстве. Наличие гистерезиса при относительных давлениях выше P/P_0=0.42 указывает на наличие некоторых примесных фаз с щелевидной структурой, часто получаемых темплатным синтезом,.

Вид кривых распределения пор по размерам (рис. 4.3, кривые 2-5) указывает на изменение пористости мезопористых материалов при модификации. При этом снижается количество адсорбированного азота и уменьшается размер пор. При силилировании (рис. 4.3) для МС2 и ММet диаметр пор уменьшается на 0.60 нм (максимум распределения пор при 4.4 нм), а для МС8 и MDC на 0.8-1.0 нм (максимум при 3.0 нм). Отмеченные изменения в поверхностных свойствах обусловлены природой и размером силилирующего агента.

Рост молекулярной массы модификатора, а также его геометрических размеров (длины) способствует снижению доступности силанольных групп кремнезема. Больший же размер модификатора приводит к уменьшению размера пор. Меньший размер органосилана при сохранении относительно большого размера пор с d_p =3.4 нм позволяет достигать более высокой степени прививки, что подтверждается данными термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

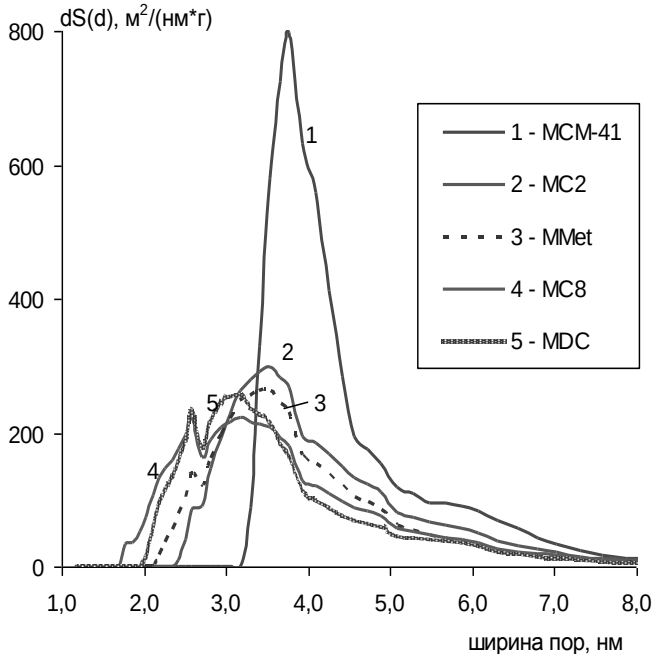


Рис. 4.3 Кривые распределения пор по размеру по данным низкотемпературной адсорбции азота мезопористым МСМ-41 (1) и его композитами: МС2(2), ММet(3), МС8 (4) и MDC (5).

Таблица 4.2

Характеристика адсорбентов на основе МСМ-41. Расчет по изотермам адсорбции-десорбции азота по уравнениям [464].

Параметр	МСМ-41	МС2	ММet	МС	MDC
$S_{БЭТ}$, м²/г	1240	895	1075	950	890
V_p, см^3/г	1.26	0.79	0.96	0.85	0.89
d_p, нм	4.5	3.5	3.5	3.6	4.0

Размер пор и степень прививки могут варьироваться при изменении температуры кондиционирования, условий силилирования и природы силилирующего агента (ММet, МС2, МС8, MDC) (табл. 4.2). Удельная площадь поверхности, размер и объем пор в ходе модификации закономерно уменьшаются. Площадь поверхности, рассчитанная на основе изотерм используя модель БЭТ [74, 75], мало меняется при силилировании МСМ-41 (ТМХС), (1240 м^2/г и 1075 м^2/г для МСМ-41 и ММet соответственно). Более существенное снижение площади поверхности по БЭТ [587] наблюдается при модификации ДМОМС – МС2 (до 900 м^2/г), при прививке ОТМОС – МС8 (до 950 м^2/г) и при силилировании дихлорометилфенилсиланом – MDC (до 890 м^2/г). Наибольшее снижение $S_{БЭТ}$ достигается при модифицировании ДХМФС, способного экранировать поверхность силикатной основы мезопористого материала, а наименьшее при прививке триметилхорсилана. При силилировании не происходит повреждения гексагональной структуры композитов на основе МСМ-41. Удельная площадь поверхности, как и диаметр и объем пор, уменьшаются в ряду МСМ-41>ММet>МС8>МС2>MDC (1240, 1075, 950, 900 и 890 м^2/г соответственно). Наибольшее снижение площади поверхности достигается при модификации кремнезема дихлорметилфенилсиланом, который способен экранировать поверхность мезопористого материала.

Объем пор при силилировании варьируется в ряду МСМ-41>ММet>MDC>МС8>МС2 в достаточно широких пределах: (1.26, 0.96, 0.90, 0.85, 0.79 см^3/г соответственно). Наименьшее снижение объема пор для ММet характерно в случае модификации органосиланом с минимальным эффективным размером. Более значительное снижение V_p отмечено для МС2. что может быть объяснено с участием двух силанольных групп [139] при силилировании диметоксиорганосиланами. Аналогично $S_{уд}$ и V_p изменяется и величина среднего диаметра пор d_p: 4.5 нм - МСМ-41, 4.0 нм - MDC и 3.5 нм - ММet, МС2 и МС8.

4.2.2.2 Влияние температуры активации на объемные свойства композитов МСМ-41

Модификация МСМ-41 зависит от условий предварительной активации материала. Силилирование проводилось при активации с нагреванием при 403 К и 673 К. Нагревание исходного материала при температуре 400-713 К приводит к удалению адсорбированной воды, о чем свидетельствуют данные термогравиметрии, что облегчает доступ молекул модификатора к поверхностным силанольным группам. Независимо от выбранных температур нагревания прививка триметилхлорсилана приводит к уменьшению общего объема пор и снижению количества адсорбирующегося азота (кривые 2 и 3).

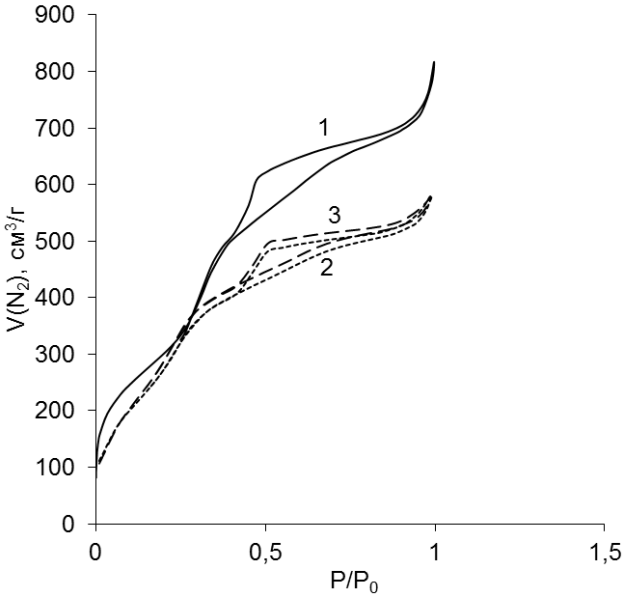


Рис. 4.4 Изотермы адсорбции/десорбции азота на МСМ-41 (1), и его композите ММet при температуре активации 403 К (2) и 673 К (3)

При этом сохраняется вид изотермы, идентичный исходному МСМ-41. Обращает на себя внимание значительно уменьшение объема пор (табл. 4.3). Можно полагать, что при более высокой температуре практически полностью десорбированы молекулы воды и это способствует более высокой степени модификации.

Таблица 4.3

Поверхностные и объемные свойства исходного МСМ-41 и ММet с активацией при варьировании температуры

Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	V_P, $см^3/г$	d_p, нм
МСМ-41	1240	1.25	4.5
ММet (T_a=403 К)	1140	0.87	2.1
ММet (T_a=673 К)	1220	0.8	2.0

Нагревание при более высоких температурах способствует изменению пористости и степени упорядоченности материала, что отмечалось в работе [192] и связано с дегидратацией материала и уменьшением поверхностной плотности силанольных групп. Сорбенты с привитыми группами триметилсилана характеризуются удельной площадью поверхности более 1000 $м^2/г$ (табл. 4.3). Для всех образцов сохраняется наноструктурированность с узким распределением пор по размеру (рис. 4.5), однако максимум распределения смещается в область меньших диаметров пор, а само распределение расширяется.

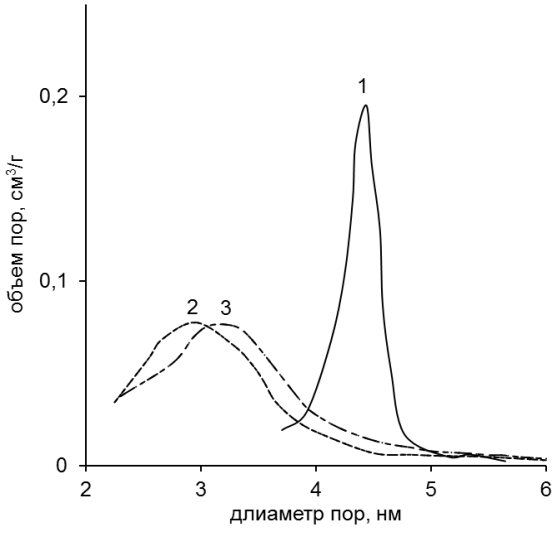


Рис. 4.5 Распределение пор по размерам МСМ-41 (1), и композита ММet при предварительной активации Т=403 К (2) и 673 К (3).

Как и степень прививки, распределение пор по размерам также мало зависит от температуры активации. Для рассматриваемых условий модификации максимум распределения пор по размеру сдвигается в сторону меньших диаметров пор по сравнению с исходным МСМ-41. Такой размер пор (2.5-3.5 нм) позволяет использовать материал для сорбционного выделения и концентрирования полифенольных веществ, что будет обсуждено в главе 6.

4.2.2.3 Влияние гидротермальной обработки на структуру и свойства композитов MCM-41

Воздействие полярных молекул воды, в том числе агрессивных сред, может приводить к уменьшению толщины и даже полному разрушению стенок пор упорядоченного кремнезема [192]. Увеличение термостабильности может быть достигнуто при прививке триметилсилана [192]. Для рассмотрения химической и гидротермальной стабильности в настоящей работе проведено изучение изменения структуры и свойств упорядоченных аналогов MCM-41 и их композитов после гидротермальной обработки. Соответствующий тест был выполнен нами [454] согласно методике (раздел 3.2.7), представленной в работе [231]. Выдерживание MCM-41 при температуре 373 К в автоклаве в условиях гидротермального теста приводит к значительным изменениям структуры мезопористого материала (табл. 4.4).

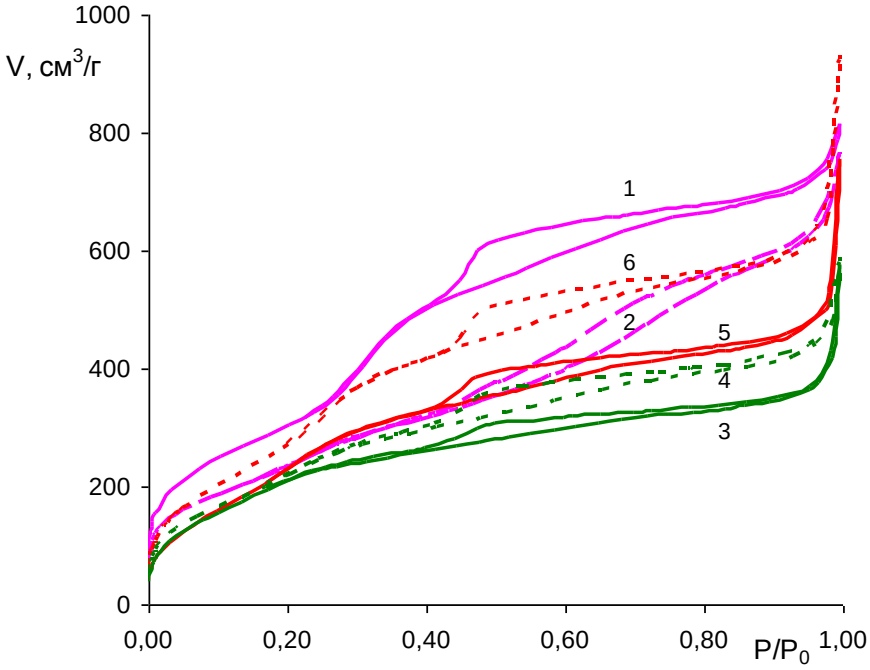


Рис. 4.6 Изотермы адсорбции/десорбции N_2 (77К) на MCM-41 (1, 2), MDC (3, 4), MC2 (5, 6) до (сплошные линии 1, 3, 5) и после (пунктирные линии 2, 4, 6) гидротермальной обработки с индексами «h»

После гидротермального воздействия изотерма исходного MCM-41 (IV тип), изменяется, приобретая для MCMh вид изотермы III типа по классификации IUPAC (рис. 4.6). Петля гистерезиса, соответствующая адсорбционному подъему в области p/p_0=0.2-0.4 исчезает, и появляется петля гистерезиса при относительных давлениях азота 0.5-0.7, характерная для щелевидных пор, что указывает на частичную деструкцию матрицы с уменьшением упорядоченности структуры. Кривые распределения размера пор по размеру (расчет по уравнениям BJH [413]) указывают на появление пор с размером 6-10 нм (рис. 4.7). Уменьшается при этом объем пор (табл. 5.4). Очевидно, гидротермальное воздействие влечет за собой повреждение стенок материала, структура мезопористого кремнезема претерпевает изменения. Адсорбирующиеся молекулы воды вызывают гидролиз соседних связей Si-O-Si, приводящих к частичному (хотя и в незначительной степени) разрушению стенок мезопор MCM-41.

Таблица 4.4

Характеристика адсорбентов до и после гидротермальной обработки

Параметр	MCM-1	MCMh	MC2	MC2h	MDC	MDCh
$S_{БЭТ}$, м²/г	1240	960	900	1040	890	990
V_p, см^3/г	1.26	1.19	0.79	1.01	0.8	0.91
d_p, нм	4.5	4.9	3.5	3.9	4.0	3.6

Изотермы силилированных материалов при прививке органосиланов (MC2, MC8, MMet, MDC) до и после гидротермальной обработки принципиально не меняются (рис. 4.6). Увеличение гидрофобности поверхности возможно при образовании силосановых групп, или при стерическом экранировании органосиланами связей Si-O-Si, что препятствует адсорбции воды и защищает их от гидролиза и приводит к существенному росту гидротермальной стабильность.

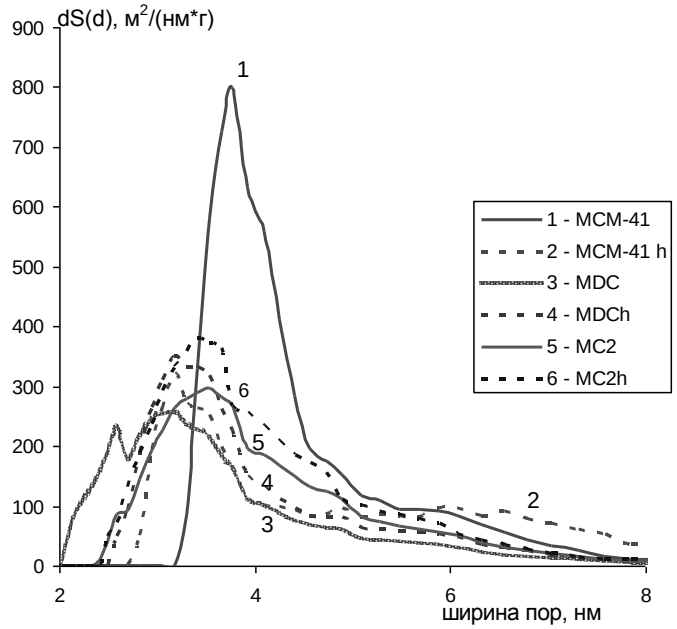


Рис. 4.7 Распределение пор по размерам для MCM-41 (1), (2), и композитов MDC (3), (4) и MC2 (5), (6). Сплошные линии (1), (3), (5) - до гидротермальной обработки и пунктирные линии (2),(4),(6) - после (с индексами «h»)

Анализ данных таблицы 4.4 показывает, что для силилированных материалов после гидротермального воздействия $S_{БЭТ}$ увеличивается для MDCh по сравнению с MDC с 890 до 990 м^2/г, а для MC2h с 900 до 1040 м^2/г для MC2 (табл. 4.4). Можно полагать, что рост удельной площади поверхности при гидротермальном воздействии связано с частичной деструкцией слоя модификатора и его удалением из фазы мезопористого материала.

Аналогичные закономерности проявляются и для объема (V_p) и диаметра пор (d_p). Увеличение V_p для MDCh по сравнению с MDC незначительно (0.89 - 0.91 см^3/г). Более существенный рост объема пор до и после гидротермальной обработки отмечается для MC2 (0.78 и 1.01 см^3/г соответственно). Устойчивость к воздействию воды при высоких давлении и температуре может быть связанф с большей степенью экранирования модификатором поверхности мезопористой матрицы. В результате гидротермального воздействия величина среднего диаметра пор d_p для MCM-41 увеличивается с 4.5 нм до 4.9 нм, что может быть связано с повреждением некоторых стенок мезопористого материала (уменьшением их толщины). Для композита MDC (MCM-41, модифицированный дихлорометилфенилсиланом) d_p напротив снижается от 4.0 до 3.7 нм (рис. 4.7 и табл. 4.4).

Таким образом, на основе данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота можно полагать, что прививка органосиланов делает структуру мезопористого кремнезема MCM-41 более устойчивой к длительной гидротермальной обработке по сравнению с исходным MCM-

41. Различия между MC2 и MDC в процессе гидротермального воздействия могут быть вызваны различием в гидрофобности композитов и измененными поверхностными свойствами, включая уменьшение степени поверхностной прививки органических групп. Для более детального изучения процесса модификации и роли силилирования органосиланами наноструктурированных материалов необходимо привлечение данных методов анализа структуры (ПЭМ, XRD) и свойств мезопористых кремнеземов MCM-41, его аналогов и композитов (ИК-спектроскопии, ТГ, адсорбционных методов).

4.2.3 Изучение структуры композитных материалов по данным рентгенофазового анализа

Структурные изменения MCM-41 и композитов на его основе, были изучены методом рентгенофазового анализа. На дифрактограмме MCM-41 присутствует пик с рефлексом 2.4 *2Θ* (отражение (100)) с двумя менее интенсивными пиками при 4.0 *2Θ* (110) и 4.4 *2Θ* (200), характерные для мезопористых материалов с гексагональной структурой типа MCM-41 [231]. Жао с соавт. [231] отмечено, что если при пробоподготовке не меняется структура упорядоченного материала, то и удельная площадь поверхности, и полный объем пор не претерпевают существенных изменений. Однако, интенсивность рефлексов (100) при рентгенофазовом анализе (рис. 4.8) может уменьшаться, внутренний объем пор при этом снижается. Силилирование приводит к уменьшению $S_{уд}$, V_p, и d_p (табл. 4.1).

После удаления темплата при синтезе аналогов MCM-41 интенсивность пика (100) увеличивается (рис. 4.8), а положение пика смещается в область меньших значений *2Θ*, что указывает на снижении величины диаметра пор и соответствует выводам об изменении поверхностных свойств, сделанным по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (раздел 4.2.2). Уменьшение размера пор может быть связано с уплотнением силанольных групп (изменением удельной плотности SiOH) и большей упорядоченностью структуры MCM-41.

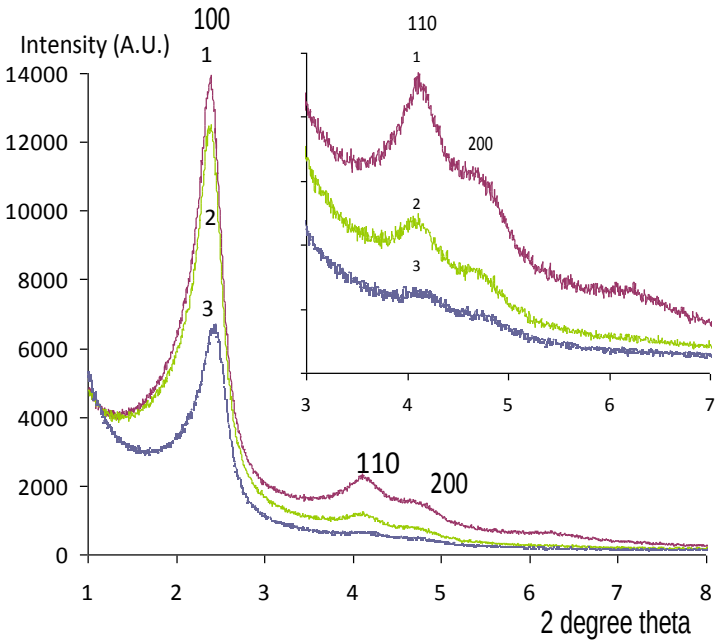


Рис. 4.8 Рентгеновские дифрактограммы MCM-41 (1), MC2 (2), MDC (3)

Смещение рентгеновских рефлексов обусловлено влиянием групп модификатора (метил- или метилфенилсилильных групп). В большей степени эффект влияния модификатора характерен для материала силилированного дихлорметилфенилсиланом (MDC) и в меньшей - диметоксидиметилсиланом (MC2).

Структура кремнеземов после гидротермальной обработки по данным XRD

Анализ изменения (сохранения) упорядоченной гексагональной структуры мезопор исходного МСМ-41 и его силилированных композитов до и после гидротермальной обработки был проведен с привлечением данных метода рентгеновской дифракции. Для МСМ-41 после гидротермального воздействия (MCMh) отмечено существенное изменение структуры (рис. 4.9), что подтверждается отсутствием рефлексов при углах *2Θ* = 4.0 (110) и *2Θ* =4.4 (200). Данный вывод полностью согласуется с результатами анализа адсорбции/десорбции азота (рис. 4.6, 4.7). Значительные структурные изменения связаны с частичным разрушением силикатной матрицы при воздействии паров воды при высоких давлениях. Силилированные же материалы после гидротермального воздействия (рис. 4.9) напротив сохраняют структуру, рефлексы на рентгенограммах при углах *2Θ* 4.0 и 4.8 сохраняются.

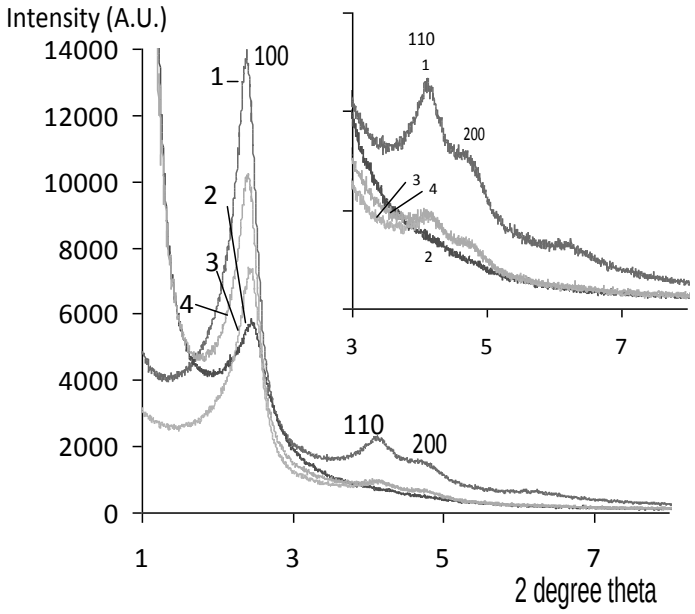


Рис. 4.9 Рентгеновские дифрактограммы мезопористых материалов до и после гидротермальной обработки.
1 - исходный МСМ-41;
2 - МСМ-41 после обработки (MCMh);
3 - MDC после обработки (MDCh);
4 - MC2 после обработки (MC2h).

Модификация МСМ-41 фенилсиланом, как и при модификации ТХМС, способствует сохранению матрицы высокоупорядоченного материала. Силилирование диметоксидиметилсиланом (МС2) недостаточно экранирует матрицу кремнезема. В жестких условиях (при температуре 368 К в автоклаве) воздействие молекул воды все же приводит к частичному разрушению стенок силикатной основы мезопористого материала. Для МС2 на рентгенограммах наблюдается снижение интенсивности рефлексов при углах *2Θ* 4.0 и 4.8.

Таким образом, методами адсорбции/десорбции азота, рентгенофазового анализа установлено существенное увеличение стабильности матрицы наноструктурированного материала типа МСМ-41 в условиях прививки органосиланов (для МС2, МС8, ММеt, MDC). Более детально термостабильность композитов МСМ-41 может быть изучена методом ИК-спектроскопии с нагреванием *in situ*.

4.2.4 ИК-спектроскопия силилированных образцов

Эффективность использования нормально- и обращеннофазовых силикагелей в жидкостной хроматографии и твердофазной экстракции веществ зависит от знания механизма

удерживания целевых компонентов, а также взаимодействий в системе растворитель-сорбат-сорбент. Механизм сорбции ионов и молекул зависит от природы взаимодействий с участием растворителей, сольватации адсорбционных центров. Прививка групп органосиланов к ОН-группам силикагелей (кремнеземов) может существенно влиять на количество адсорбированной воды (растворителя), а также энергию взаимодействий. Воспроизводимость результатов сорбции ФАВ такими материалами требует стандартизации влагосодержания и учет конкурентной адсорбции компонентов подвижной фазы.

Одним из наиболее подходящих для изучения механизмов сорбции и гидратации материалов, а также простых методов с точки зрения пробоподготовки является ИК-спектроскопия. Современные варианты диффузного отражения (DRIFT), нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-ATR) значительно расширяют возможности ИК-спектроскопии, не только как метода качественного (структурно-группового) анализа, но и позволяет оценивать количественно изменения в структуре и свойствах сорбентов. Варианты ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (регистрация интенсивности прошедшего (FTIR), и диффузно отраженного ИК-излучения DRIFT), позволяют изучать структуру матрицы кремнезема, его сольватацию, природу силанольных групп. Полуколичественный контроль свободных SiOH-групп и участвующих в образовании водородных связей особенно важен при рассмотрении адсорбции растворителей, механизма модификации и других структурных изменений [107, 465-468].

Сложность интерпретации перекрывающихся полос иногда приводит к декларативному характеру рассмотрения ИК-спектров, а также некорректному отнесению полос. Облегчение интерпретации ИК-спектров может быть достигнуто использованием дополнительных приставок, в том числе привлечение техники нагревания *in situ*, отвода продуктов десорбции и деструкции образца при непрерывной вентиляции кюветного отделения инертным газом. При изучении модификации силикатной матрицы метод ИК-спектроскопии может давать объективную информацию об изменении гидрофильности адсорбента при введении групп органосиланов.

Таким образом, появляется возможность детально рассматривать процессы взаимодействий сорбата с сорбентом, а также учитывать вклад растворителя в процесс удерживания веществ [107]. В данном разделе акцент будет сделан на рассмотрении сольватации МСМ-41 и его композитов в водно-ацетонитрильных и водно-этанольных растворах.

Структура и гидратация МСМ-41 по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения с нагреванием in situ

Как уже было отмечено, анализ ИК-спектров МСМ-41 и композитов на его основе позволяет рассматривать особенности гидратации силанольных групп при прививке органофункциональных фрагментов, природу адсорбционных центров на поверхности кремнезема (свободные SiOH или участвующие в образовании водородных связей, в том числе при сольватации). По ИК-спектрам (рис. 4.10) мезопористого материала МСМ-41 на поверхности микро- и мезопор можно дифференцировать свободные силанольные группы (полоса 3734 $см^{-1}$ – $\nu_{он}$ [465-467]), ассоциированных ОН-групп в Si-OH (3626 $см^{-1}$) а также Si-OH, участвующие в образовании водородных связей (широкая полоса валентных колебаний ОН-групп 3500-3100 $см^{-1}$). Указанные предположения подтверждаются присутствием в спектрах полос при 1626 $см^{-1}$ и 954 $см^{-1}$, характерных деформационным и внеплоскостным «ножничным» колебаниям ОН-групп соответственно. Полосы при 1000-1200 $см^{-1}$ могут быть отнесены к валентным колебаниям Si-O-Si.

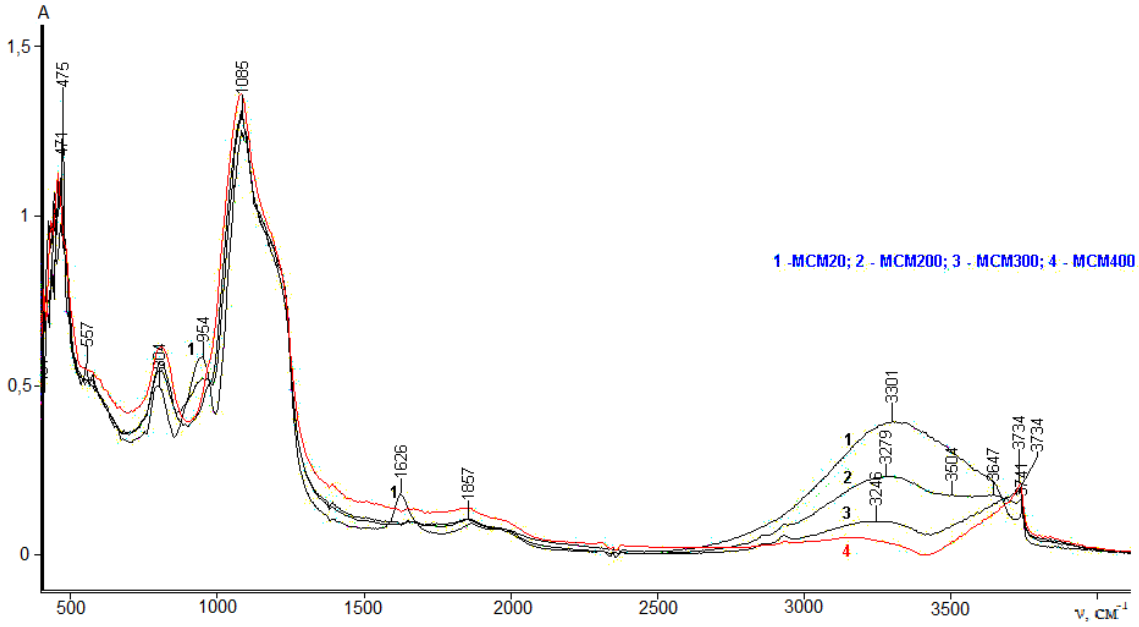
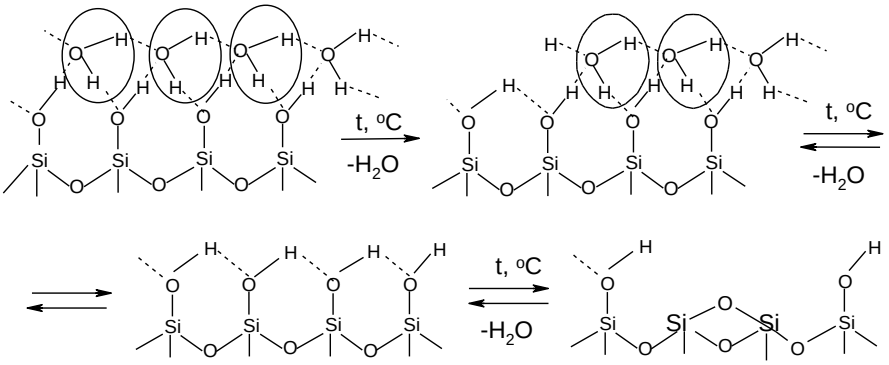


Рис. 4.10 DRIFT-спектры МСМ-41 с *in situ* нагреванием*; 1 - 293 К, 2 - 473 К, 3 - 573 К, 4 - 673 К.*

Схема 4.3



Нагревание образца *in situ* до температур 473-673 К (рис. 4.10) приводит к уменьшению интенсивности полос 300-600$см^{-1}$, 954 $см^{-1}$, 1626 $см^{-1}$ и 3100-3500 $см^{-1}$, что свидетельствует о дегидратации образца и перестройке структур, включающих силанольные группы (схема 4.3). Интенсивность полосы при 3734 $см^{-1}$, напротив, растет, что связано с уменьшением количества Si-OH-групп, участвующих в образовании водородных связей. Наряду со снижением абсорбцион-

ности наблюдается смещение широкой полосы в область меньших волновых чисел (максимум смещается от 3300 (T=293 K) до 3246-3220 $см^{-1}$(T=673 K)) вследствие десорбции молекул воды.

Структура и гидратация модифицированных мезопористых материалов

Аналогично ИК-спектрам МСМ-41, в спектрах композитов, в том числе материалов, синтезированных с добавками кверцетина (более подробно будут рассмотрены в разделе 4.5), присутствуют полосы колебаний групп OH- в Si-OH (3734 $см^{-1}$ – валентные колебания свободных силанольных групп), гидратированных OH-групп, участвующих в образовании водородных связей (полоса 3500-3100 $см^{-1}$). Широкая полоса 3500-3000 $см^{-1}$ в области валентных колебаний OH-групп обусловлена наличием гидратной воды в фазе мезопористого сорбента [530, 546].

Сходство в структуре МСМ-41 и сорбента, полученного с молекулярными отпечатками флавоноида, подтверждается полосами при 1626 $см^{-1}$ и 954 $см^{-1}$ (деформационные и внеплоскостные «ножничные» колебания OH-групп). Интенсивные максимумы при 3734 $см^{-1}$ и 3626 $см^{-1}$ (валентные колебания свободных и ассоциированных OH-групп в Si-OH соответственно) демонстрируют сходство в химической природе синтезируемых материалов. Основные различия между кремнеземами состоят в изменении относительной интенсивности полос силанольных групп и адсорбированной воды. Это может быть связано с варьированием удельной плотности SiOH групп на поверхности мезопористых материалов и, как следствие, изменение сродства к растворителю, различие в его адсорбции. Снижение интенсивности полос 3500-3000 $см^{-1}$ и 3736 $см^{-1}$ при синтезе мезопористого аналога МСМ-41 в присутствии кверцетина (MQ3) (раздел 3.1.3) указывает на уменьшение относительного количества свободных силанольных групп в мезопористом материале (рис. 4.11. спектр 2, табл. 4.5), что коррелирует с данными ТГА (разд. 4.4.5).

При модификации кремнеземов основные изменения ИК-спектры претерпевают в области колебаний OH-групп адсорбированной воды (γ_{OH} – 900-980 $см^{-1}$, δ_{OH} – 1550-1650 $см^{-1}$, ν_{OH} – 3300-3500 $см^{-1}$). На рис. 4.11, 4.12 представлены ИК-спектры диффузного отражения мезопористого силиката МСМ-41, а также материалов, модифицированных с использованием дихлорометилфенилсилана (ДХМФС) и диметоксидиметилсилана (ДМОДМС), хлорида N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС) (см. также раздел 4.4).

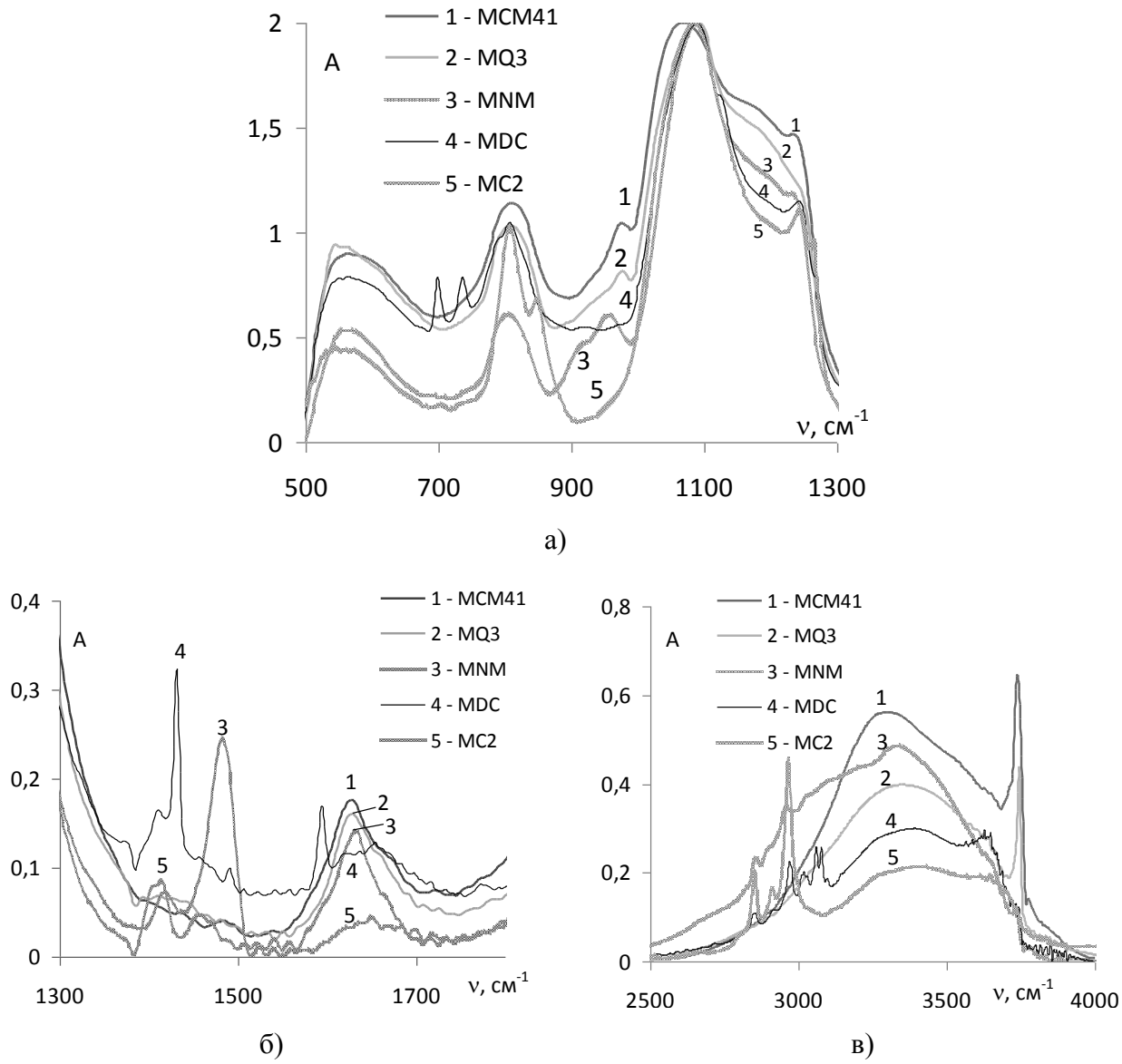


Рис. 4.11 DRIFT-спектры MCM-41 (1), MQ3 (2), MNM(3), MDC (4) и MC2(5);
а) в интервале волновых чисел 500-1300 $см^{-1}$, б) 1300-1800 $см^{-1}$, в) 2500-4000 $см^{-1}$

Можно полагать, что в модификации в первую очередь участвуют свободные ОН-группы. Обращает на себя внимание незначительное изменение интенсивности полос в области валентных колебаний ОН-связей при нагревании *in situ*. При нагревании композитов интенсивность поглощения в области 3300-3500 $см^{-1}$, снижается, что может быть результатом десорбции воды с поверхности или из объема мезопор нанокомпозита.

Химическая модификация MCM-41 при прививке групп ароматического органосилана ДХМФС (рис 4.11, спектр 4) подтверждается наличием в спектре MDC полос 1430 $см^{-1}$ (νC-H в Si-C_6H_5), 1590 $см^{-1}$ (валентные колебания C=C в -C_6H_5), а также 3020, 3056, 3070 $см^{-1}$ (валентные колебания C-H в -C_6H_5). Прививка групп ДМОДМС (рис. 4.11, спектр 5) сопровождается появлением абсорбционных максимумов при 2963 и 3700 $см^{-1}$, соответственно. Авторы работы [231] полагают, что полоса 3700 $см^{-1}$ может быть отнесена также к одной из геминальных ОН-групп, не участвующих в силилировании.

Таблица 4.5

Относительные интенсивности $S_i/S_{(MCM-41)}$ полос поглощения электромагнитного излучения мезопористыми композитами

Образец	$S_i/S_{(MCM-41)}$*100%					
	899-977 $см^{-1}$	1550-1650 $см^{-1}$	2400-3766 $см^{-1}$	2400-3100 $см^{-1}$	3300-3500 $см^{-1}$	3683-3766 $см^{-1}$
MCM-41	100	100	100	100	100	100
MQ3	78	85	72	90	74	51
MNM	59	64	93	208	86	22
MDC	50	46	61	100	59	29
MC2	17	20	47	92	40	29

* - относительные единицы площади

В настоящей работе проведена оценка интегральных интенсивностей полос в диапазоне 900-977 $см^{-1}$, 1546-1650 $см^{-1}$, 2400-3766 $см^{-1}$ (табл.4.5). Более детально рассмотрены интегральные интенсивности полос при 2400-3100 $см^{-1}$ (область валентных колебаний С-Н в -C_6H_5), 3100-3300 $см^{-1}$ (ν_{OH} молекул гидратной воды, участвующих в образовании двух водородных связей), 3300-3500 $см^{-1}$ (ν_{OH} силанольных групп и молекул воды, образующих между собой водородную связь), 3500-3683 (ν_{OH} SiOH групп, участвующих в образовании водородных связей), 3683-3766 $см^{-1}$ (ν_{OH} силанольных свободных групп) в связи с существенным перекрыванием указанных полос [588].

Представленные результаты (рис. 4.11, табл. 4.5) указывают на то, что силилирование протекает при связывании, в основном, свободных SiOH групп [530, 588], о чем свидетельствует уменьшение в большей степени интенсивности полосы 3730-3740 $см^{-1}$ (ν_{OH} силанольных свободных групп [231]) (рис. 5.12). Силанольные же группы, стабилизированные водородными связями, практически не участвуют в силилировании. Значительно (до 20-30%) уменьшается интенсивность колебаний, соответствующих свободным силанольным группам для всех рассматриваемых модификаторов и соответствующих им композитов на основе МСМ-41 по сравнению с ИК-спектром исходного МСМ-41 (табл. 4.5). Для композитов на основе МСМ-41 можно отметить 1.5-2.5 кратное уменьшение интенсивности полос 950, 1650 3300-3500 $см^{-1}$ (табл. 4.6). Для MNM, MDC и MC2 снижение интенсивности в областях 900-977 $см^{-1}$ (до 59%, 50% и 17%), 1546-1650 $см^{-1}$ (до 64%, 46% и 20%), обусловлено уменьшением количества адсорбированной воды (рис.4.11, табл. 4.6). Следует отметить, что уменьшение количества адсорбированной воды при модификации МСМ-41 органосиланами достоверно можно контролировать в большей мере в интервале волновых чисел 900-977 $см^{-1}$. В этом случае на ИК-спектрах отсутствует (минимально) перекрывание полос ОН-групп с группами органического модификатора. В интервале же 1546-1650 $см^{-1}$ необходимо учитывать интерференцию полос 1590 $см^{-1}$ ($\nu_{C=C}$ в -C_6H_5) и 1600-1650 $см^{-1}$ (δ_{OH} групп воды).

Для образца МС2 (после силилирования диметоксидиметилсиланом) наблюдается еще более значительное уменьшение интегральной интенсивности полос 900-977 $см^{-1}$ (до 16%), 3100-3300 $см^{-1}$ (29%), 3300-3500 $см^{-1}$ (36%), 3500-3683 $см^{-1}$ (41%), 3683-3766 $см^{-1}$ (23%), указывающее на существенное увеличение гидрофобности мезопористого композита. Можно полагать, что прививка групп органосилана снижает сродство кремнезема к молекулам воды, уменьшает ее адсорбцию.

Особенности изменения структуры сорбента в зависимости от условий модификации по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения

Одним из наиболее интересных является изучение прививки триметилсилильных групп при модификации МСМ-41 (рис. 4.12). При избытке модификатора в зависимости от соотношения количества модификатора и количества силанольных групп кремнезема интенсивность спектрального максимума при 3740 $см^{-1}$ (ν_{OH} силанольных свободных групп) значительно уменьшается или практически полностью исчезает. Для МСМ-41 до и после модификации интенсивность абсорбционной полосы в интервале 3200-3500 $см^{-1}$ сохраняется, однако наблюдается смещение максимума от 3222 $см^{-1}$ до 3430 $см^{-1}$. Вместе с изменением профиля спектральных полос, в спектрах композита ММet появляются два новых абсорбционных максимума при 2963 и 3700 $см^{-1}$. Первая полоса соответствует прививке групп триметилхлорсилана (ТХМС) [588]. Авторы работы [231] полагают, что полоса 3700 $см^{-1}$ может быть отнесена к одной из геминальных ОН-групп, не участвующих в силилировании. Так же как и при модификации МСМ-41 органосиланами ДХМФС, ДМОДМС, прививка групп триметилхлорсилана протекает по свободным силанольным группам. Существенное преимущество МСМ-41 и наноструктурированных аналогов состоит в большей, по сравнению с традиционными силикагелями, доступности свободных силанольных групп, не участвующих в образовании водородных связей.

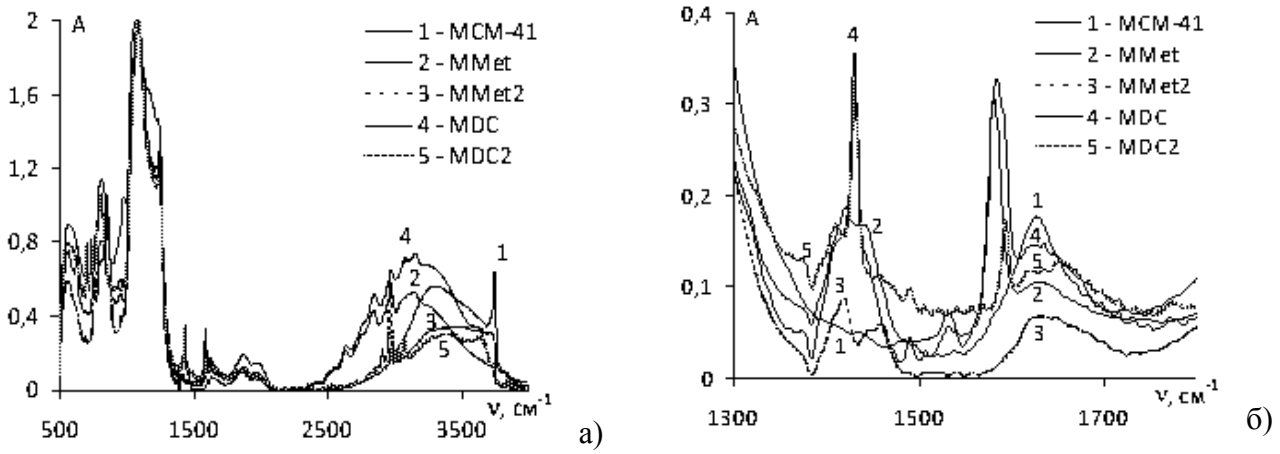


Рис. 4.12 ИК-спектры МСМ-41(1), ММet(2), (3), MDC(4), (5) до (сплошные линии 2 и 4) и после удаления модификатора дихлорметаном и метанолом (пунктирная линия 3 и 5);
а) в интервале волновых чисел 500-4000 $см^{-1}$; б) 1300-1800 $см^{-1}$

Обращает на себя внимание, что модификация МСМ-41, как это видно на примере прививки триметилсилана и дихлорометилфенилсилана (рис.4.12), приводит не только к химической прививке органосилана, но и адсорбции органического модификатора на мезопористом материале, на что указывает существенное различие ИК-спектров до и после промывания дихлорметаном и метанолом.

При пропускании метанола через колонку с композитом ММet (и дихлорметана через слой MDC) происходит десорбция химически несвязанного модификатора, о чем свидетельствует снижение интенсивности полос в области 2400-3100 $см^{-1}$. Еще более значительное падение интенсивности полос наблюдается в ИК-спектрах MDC в диапазоне волновых чисел 900-977 $см^{-1}$ (до 4 %), 1546-1712 $см^{-1}$ (до 42 %), 3100-3300 $см^{-1}$ (48%), 3300-3500 $см^{-1}$ (56%), 3500-3683 (65%). 3683-3766 $см^{-1}$ (29%). Аналогичная закономерность наблюдается и для образца ММet (рис. 4.12, спектры 2 и 3) для МСМ-41, силилированного триметилхлорсиланом с промыванием дихлорметаном.

Таким образом, на основе данных ИК-спектроскопии показана существенная роль модификации в изменении структуры и свойств (гидратации) мезопористого МСМ-41. Отмечено снижение адсорбции воды при силилировани МСМ-41 неполярными органосиланами. Меньшее сродство к полярным молекулам растворителя модифицированных композитов, в том числе материала с молекулярными отпечатками кверцетина, расширяет возможности их использования в ОФ ТФЭ и хроматографии, в том числе при работе с водно-органическими растворами. Для изучения структуры и сольватации материалов в условиях их модификации органосиланами необходим более детальный анализ с привлечением других методов физико-химического анализа.

4.2.5 Гидрофобность силилированных материалов по данным конкурентной адсорбции толуола и воды (по процедуре Вейткампа)

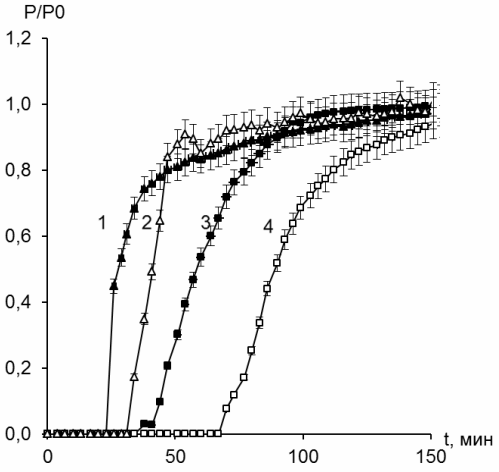
Полярность является основой выбора сорбентов для НФ и ОФ ТФЭ и хроматографии при концентрировании и хроматографическом разделения веществ. Особенно этот фактор играет большую роль в гидрофильной (HILIC) хроматографии. Очевидно, структура и наличие полярных (неполярных) групп на поверхности сорбентов в значительной степени будет сказываться на селективности сорбентов и на доступности для аналитов сорбционных центров.

Уникальная структура, поверхностные и объемные свойства мезопористых материалов МСМ-41, узкое распределение пор по размеру (рис. 4.3, 4.5) привлекают значительный интерес. В работе [170] отмечена высокая адсорбционная способность таких материалов по отношению к ряду органических соединений вследствие развитости поверхности ($S_{уд}$>1000 $м^2/г$). Конкуренцию органическим веществам при их сорбции могут составлять молекулы растворителя, влияющие на транспорт сорбтива в фазе сорбента. Необходимость учета природы взаимодей-

ствий между сорбатом, сорбентом и растворителем часто обуславливают значительные трудности в описании процесса сорбционного выделения и хроматографического разделения ФАВ.

В работах Вейткампа с соавт. [171, 463, 469, 470] предложен метод оценки гидрофобности кремнеземов по данным конкурентной адсорбции полярных и неполярных молекул (например, воды и толуола) из паровой фазы. Количественной мерой гидрофобности/гидрофильности было предложено использовать «индекс гидрофобности» (Hydrophobicity Index – *HI*), который определялся из выходных кривых адсорбции воды и толуола и рассчитываемый по формулам (3.9), (3.10). Для силикагелей с относительно высокой гидрофильностью сродство к воде больше, чем к толуолу, "проскок" ароматического углеводорода отмечается первым [469]. Аналогичная зависимость наблюдается и при конкурентной адсорбции воды и октанола.

В случае же МСМ-41 и его композитов (например, ММet, рис. 4.13, табл. 4.6) сначала отмечается "проскок" воды, что свидетельствует о меньшем сродстве материала по отношению к ней. Можно говорить о большей гидрофобности МСМ-41 по сравнению с неструктурированными силикагелями. Лишь для композита с привитыми группами аминосилана кривые адсорбции воды и толуола выходят синхронно (см. раздел 4.3).



При модификации сорбционная способность МСМ-41 уменьшается по отношению к обоим конкурирующим сорбтивам (табл.5.6). Последовательность выхода воды и толуола при их сорбции на МСМ-41 и композите ММet не изменяется (рис. 4.13).

Рис. 4.13 Выходные кривые воды (1), (3) и толуола (2), (4) при их адсорбции мезопористыми материалами:
ММet (1), (2) и МСМ-41 (3), (4).
Условия эксперимента представлены в разделе 3.2.5.

Таблица 4.6

Индексы гидрофобности при конкурентной адсорбции воды и толуола мезопористыми материалами МСМ-41 и ММet

Образец	m_w, мг/г	Q_w, ммоль/г	m_T, мг/г	Q_T, ммоль/г	HI_m, (m_T/m_W)	HI_Q, (Q_T/Q_W)
МСМ-41	64	3.56	612	6.65	9.5	1.87
ММet	43	2.37	306	3.33	7.2	1.41

На основе данных об адсорбции воды и толуола по формуле (4.2) нами рассчитаны индексы гидрофобности:

$$HI_m = m_T / m_w , \quad (4.2a)$$

$$HI_Q = Q_T / Q_w , \quad (4.2)$$

где m_T, m_W, и Q_T, Q_w – масса (мг/г) или количество (ммоль/г) адсорбированного толуола и воды в пересчете на единицу массы сорбента, соответственно.

Прививка групп триметилхлорсилана и уменьшение размера пор приводит к снижению в 1.5-2 раза (табл. 4.6) адсорбции веществ (для толуола - с 6.65 до 3.33 ммоль/г, для воды - с 3.56 до 2.37 ммоль/г). В большей степени снижается адсорбция толуола. Как было показано в работе [231], сорбционная емкость для паров воды и летучих органических соединений прямо пропорциональна объему пор материала. Кремнеземы, имеющие наибольший объем пор, обладают максимальной сорбционной емкостью. При насыщении объема пор сорбатом, как указывают Жао с соавт. [231], предполагается переход его в жидкое состояние (конденсация в порах). Объем органических молекул при насыщении сорбента может соответствовать заполнению всего объема пор конденсированной жидкой фазой сорбата.

Способ рассмотрения адсорбционных свойств и гидрофобности кремнеземов по данным конкурентной адсорбции воды и толуола позволяет отметить неоднозначное изменение сорбционной способности мезопористых материалов при прививке органосиланов (MMet). Адсорбция веществ (например, воды и толуола) значительно зависит от их природы, структуры, температуры. Стоит отметить, что присутствие в газовой фазе молекул воды негативно влияет на сорбционную способность «гидрофобных» сорбентов. В этом случае появляется необходимость удаления молекул воды, занимающих те же адсорбционные центры, что и органические соединения.

4.3 Композиты мезопористого материала с привитыми группами аминосилана

Среди сорбентов с привитыми функциональными группами в жидкостной хроматографии и ТФЭ часто используются материалы с привитыми нитрильными, аминными и спиртовыми группами. Широкое их распространение обусловлено возможностью получать поверхность необходимой полярности, доступностью кремнийорганических модификаторов и невысокой химической активностью. Особое место занимают аминопроизводные, позволяющие решать широкий круг хроматографических задач [122, 139].

Очевидно требованиям варьирования удельной площади поверхности, пористости с узким распределением пор по размеру, использования поверхностно-модифицированных материалов, способствующих изменению селективности по отношению к аналитам, удовлетворяют материалы на основе наноструктурированного мезопористого МСМ-41, что указывает на возможность его применения для аналитических целей. Поскольку материалы на основе оксида кремния типа МСМ-41 и SBA-15 с упорядоченными мезопорами являются новыми, то немногочисленны данные об их использование в качестве сорбентов [567,568]. Учитывая гексагональную структуру материалов типа МСМ-41, особенности расположения каналов, можно полагать, что сорбенты, с одной стороны, могут обладать диффузионными характеристиками, свойственными для мезопористых материалов, а с другой – должны иметь селективность, удовлетворительную

для разделения близких по природе веществ. Особенности структуры, облегченность контроля процессов модификации обуславливает перспективность создания сорбентов с регулируемой селективностью при введении различных модификаторов, функциональных групп, позволяющих учитывать природу взаимодействий групп аналитов, растворителей и сорбентов. Одним из направлений, которое уже получило свое развитие [411, 412, 455-457] для реализации данного подхода является химическая прививка органических аминосиланов к исходной матрице типа MCM-41 и SBA-15 [567,568].

Возможность прививки органосиланов с вторичными, третичными и четвертичными аминогруппами позволяет реализовывать модификацию исходя из стоящей аналитической задачи. Аминогруппы могут стабилизироваться в силикагелях, "замыкаясь" на остаточные силанольные группы [139]. При этом с одной стороны, может достигаться большая гидрофобность материала, а с другой – падение активности функциональных групп и увеличение неоднородности поверхности и снижение доступности аминогрупп. Для подавления химической активности и снижения возможности аминогруппам стабилизироваться силанольными группами в данной работе в качестве модификаторов применяли органосилан с четвертичными аминогруппами хлорид N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС) [411]. Как отмечено в работе [457], для увеличения доступности функциональных групп для молекул аналитов можно проводить модификацию мезопористых материалов органосиланами с четвертичными аминогруппами, для которых заряд на функциональной группе может препятствовать образованию водородных связей с силанольными группами матрицы.

На результат модификации кремнеземов оказывает влияние большое число факторов: температура активации материала [196, 472-475]; природа растворителя [471, 472]; мольное соотношение поверхностных групп неорганической матрицы, участвующих в модификации и групп модификатора [199, 476, 477]. Очевидно, все указанные факторы будут влиять на сохранение структуры материала, что особенно важно для упорядоченных мезопористых сорбентов типа MCM-41 [474]. Как уже было отмечено выше, для использования композитов в хроматографии важно контролировать распределение и концентрацию привитых функциональных групп по объему пор [478].

Рассмотрим особенности изменения свойств композита с привлечением современных физико-химических методов анализа с учетом перечисленных факторов, влияющих на структуру и свойства аминированных композитов. Влияние растворителя на свойства модифицированных материалов было рассмотрено методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, твердофазной ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, XRD, ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT) и термогравиметрии [139, 457].

Метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота позволяет получить данные о структуре, поверхностных и объемных свойствах: удельной площади поверхности $S_{БЭТ}$, объеме V_p и диаметре пор d_p, а также их распределении по размерам. В настоящей работе изотермы адсорбции/десорбции азота были получены на анализаторе поверхности *Quantachrome Quadrasorb SI* по методике, описанной в разделе 3.2.1. Предварительное кондиционирование образцов (oustgasing) проводили непосредственно перед измерениями при температурах и под вакуумом согласно методике 3.2.1 до полного удаления летучих компонентов.

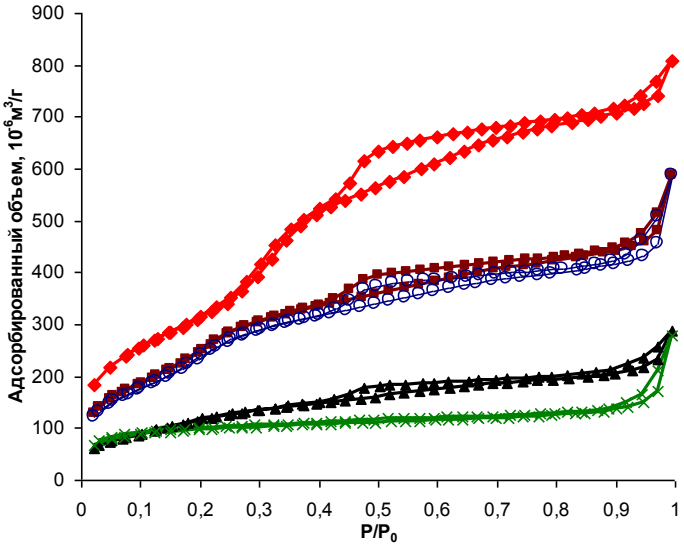


Рис. 4.14 Изотермы адсорбции/десорбции азота (♦) - MCM-41; (■) – MNM2; (○) – MNM1; (▲) – MNW; (X) – MNT

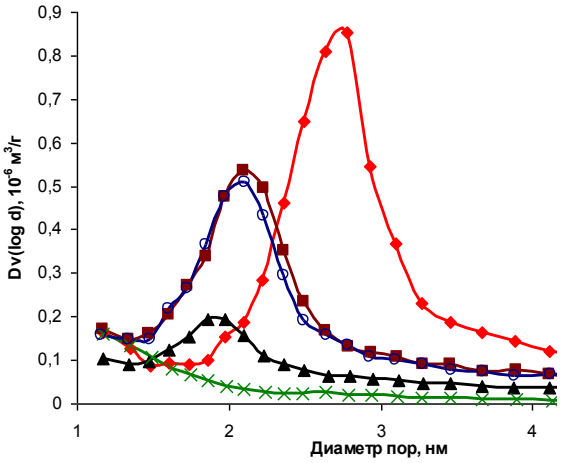


Рис. 4.15 Распределение пор по размерам

Для образцов MCM-41 и аминированных композитов, модифицированных в воде MNW, метаноле MNM1 и MNM2 (при варьировании соотношения модификатора к массе MCM-41, см. раздел 3.1.2.3), изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота до и после модификации (рис. 4.14) относятся к IV типу по классификации IUPAC, которые характерны для мезопористых материалов с гексагональной структурой типа MCM-41 (рис. 4.14). Однако для образцов, модифицированных в воде MNW и толуоле MNT, на изотермах адсорбции/десорбции азота не наблюдается конденсация в мезопорах и гистерезис, характерный для гексагональных пор в области p/p_0=0.2-0.4. Данный факт указывает на высокую степень заполнения пор модифицирующим агентом [198]. Как и следовало ожидать, при модификации наблюдается значительное уменьшение объема пор (табл. 4.7), сопровождающееся падением адсорбции азота. Следствием данного факта является значительное снижение удельной площади поверхности, объема и диаметра пор. Построение кривых распределения пор аминированных композитов по диаметру [412, 559] проводили аналогично силилированным материалам с использованием уравнений Баррета-Джойнера-Халенда (BJH) [413] (рис. 4.15). Как уже было отмечено ранее [34, 412, 559], исходный мезопористый MCM-41 характеризуется узким распределением пор по размерам. Для модифицированных сорбентов сдвиг максимума распределения пор по размерам

сопровождается уменьшением их объема. Это может указывать на объединение молекул модификатора в кластеры [529], т.е. на нестехиометрическое закрепление ТМТМАС в реакции конденсации гидроксилированных метоксигрупп. Согласно литературным сведениям [99], уширение кривой распределения пор по размерам для композитов может быть следствием, как высокой степени прививки модификатора, так и неравномерного заполнения пор органосиланом.

Таблица 4.7

Поверхностные и объемные свойства исходного и аминированных МСМ-41 в различных растворителях

Образец	$S_{БЭТ}$, м^2/г	V_p, см^3/г	d_p, Å
M M-41	1240	1.25	27
MNM1	1040	0.91	21
MNM2	90	0.91	21
MNT	450	0.44	19
MNW	210	0.43	12

Модифицирование кремнезема с присутствием даже небольшого количества воды в реакционной смеси приводит к негомогенному заполнению порового пространства аминогруппами [477]. Присутствие воды в реакционной смеси катализирует гидролиз метоксигрупп [481], что приводит к образованию ассоциатов, кластеров модифицирующих молекул [529], сопровождающееся стабилизацией модификатора на поверхности кремнезема через формирование ионной пары [Si-O$^-$…-N$^+$ R] (схема 4.5). Присутствие таких кластеров делает поры частично недоступными для дальнейшего проникновения молекул ТМТМАС, что является результатом негомогенного распределения привитых аминогрупп в материале [457].

Высокая концентрация ассоциатов имеет место преимущественно на входе в поры, что может приводить к полной их блокировке в сорбентах, модифицированных в толуоле и воде. Это находит отражение в резком уменьшении площади поверхности, объема пор и значительного уменьшения интенсивности максимума их распределения по размерам (рис. 4.15).

Варьирование $S_{БЭТ}$, V_p и d_p при модификации мезопористого материала МСМ-41 в воде и толуоле указывает на разную степень заполнения пор аминосиланом, что в большей степени определяется природой растворителя [198, 477]. Модификация в метаноле не приводит к значительному снижению как площади поверхности, так и объема пор. В этом случае требуется оценка количества прививаемых групп с использованием методов ЯМР-, ИК-спектроскопии, ТГА, что будет рассмотрено ниже. Можно полагать, что при модификации в метаноле сохранение вида изотерм адсорбции/десорбции N_2 указывает на отсутствие воздействий реакционной среды и модификатора на гексагональную структуру матрицы (ее сохранение при модификации), степень прививки аминосиланов меньше, а их расположение в объеме пор однороднее по сравнению с образцами, модифицированными в толуоле и воде [411, 412, 471, 478].

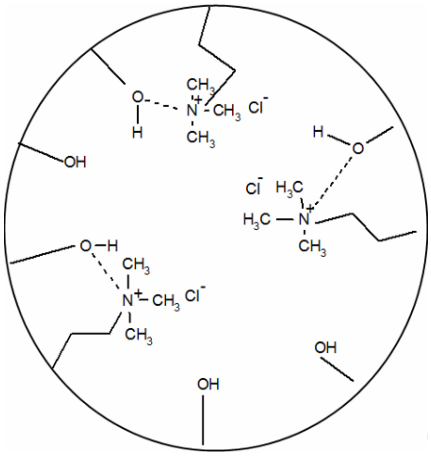


Схема 4.5 Формирование водородных связей между ТМТМАС и остаточными SiOH

Характеристика структуры привитого слоя, а также определение термостабильности полученных сорбентов становятся возможными с привлечением метода ИК-спектроскопии с нагреванием образца *in situ* [412,457,529]. На рис. 4.16 представлены ИК-спектры диффузного отражения для исходного и аминированных образцов.

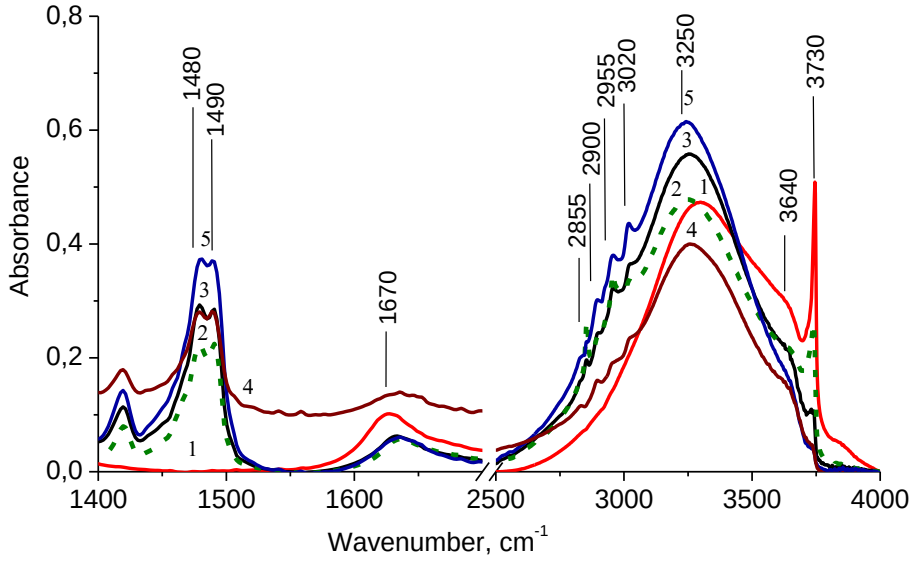


Рис. 4.16 ИК-спектры диффузного отражения MCM-41 (1); MNM1 (2); MNM2 (3); MNW (4); MNT (5). Регистрация спектров после выдерживания образцов в потоке азота при T=25 °C

Данные ИК-спектроскопии подтверждают вывод о большей степени прививки групп $N^+(CH_3)_3$-R- к силанольным группам при модификации в воде и толуоле. В этом случае полоса 3740 $см^{-1}$ (ν O-H в Si-OH) практически исчезает (рис. 4.16, спектры 4 и 5). В модификации в метаноле участвуют не все свободные ОН-группы, (сохранение интенсивной полосы 3740 $см^{-1}$, рис. 4.16, спектры 2 и 3). Протекание модификации мезопористого материала MCM-41 подтверждается появлением в ИК-спектрах диффузного отражения (рис. 4.16, спектры 4 и 5) полос валентных 2854, 2892, 2956, 3021 $см^{-1}$ (ν C-H в группах CH_2 и CH_3) и деформационных колебаний групп модификатора при 1475 и 1490 $см^{-1}$ (δ C-H в группах CH_3 [483], колебания в $N^+(CH_3)_3$ группах со связью C-N [484]). Изменение интенсивности полос при 1478, 1490 и 3740 $см^{-1}$ в модифицированном MCM-41 в зависимости от условий обработки хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония указывает на возможность взаимодействия между атомом азота четвертичной аминогруппы и атомом кислорода силанольной ОН-группы по схеме 4.5. Сделанные заключения согласуются с данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для образцов MNM1 и MNM2, для которых было высказано предпо-

ложение об изолированном расположении функциональных групп модификатора. Силанольные группы, связанные водородными связями, также участвуют в поверхностной модификации, что выражается в уменьшении интенсивности полосы поглощения при 3640 см$^{-1}$. Увеличение оптической плотности при 3250 см$^{-1}$ для модифицированных образцов по сравнению с исходным МСМ-41 объясняется формированием дополнительных водородных связей между ионными группами ТМТМАС и остаточными ОН-группами (схема 4.5) [139, 473].

Регистрация ИК-спектров диффузного рассеивания с приставкой, позволяющей проводить нагревание и регистрацию спектров *in situ* позволила интерпретировать спектральные максимумы с учетом возможности десорбции молекул растворителя. ИК-спектры изучали при нагревании *in situ* при 25, 150 и 250 ^{0}С. Наибольшие сложности в интерпретации полос возникают при 25 °С. Перекрывание полос поглощения, принадлежащих колебаниям С-Н связей с пиком в области 3200-3400 см$^{-1}$, затрудняет полуколичественную оценку степени прививки групп модификатора. Вид спектра и интенсивность полос поглощения мало изменяется при термостатировании образцов при температуре 150 °С (рис. 4.17).

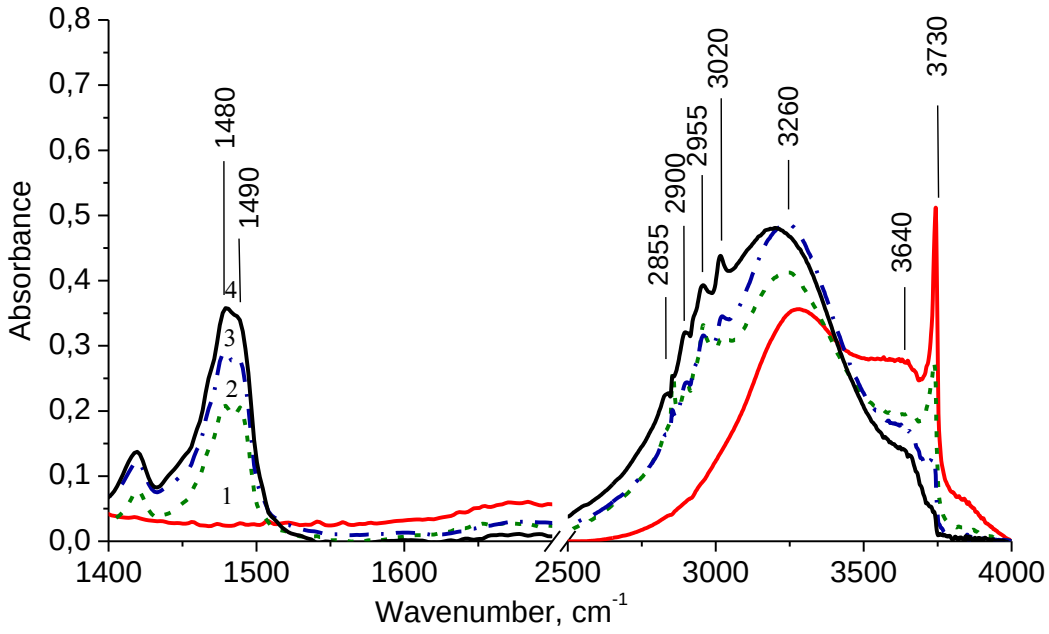


Рис. 4.17 ИК-спектры диффузного отражения МСМ-41 (1); MNM1 (2); MNM2 (3); MNT (4) при температуре *in situ* нагревания 150 °С

Отмечается снижение интенсивности полос поглощения 1670 и 3200-3400 см$^{-1}$, отвечающих колебаниям адсорбированной воды. Выдерживание образцов при 250 °С приводит к более существенным изменениям ИК-спектров (рис. 4.18). Отсутствие полосы поглощения при 1670 см$^{-1}$ и снижение интенсивности полосы в области 3400-3500 см$^{-1}$ говорят об удалении адсорбированной воды из образцов. На спектрах видно, что интенсивность последней достаточно высока по сравнению с исходным МСМ-41. Этот факт подтверждает сделанное выше предположение, что максимум при 3250 см$^{-1}$ может быть обусловлен образованием водородных связей

как между силанольными группами, так ОН-группами МСМ-41 с одной стороны и ионогенной группой модификатора с другой стороны.

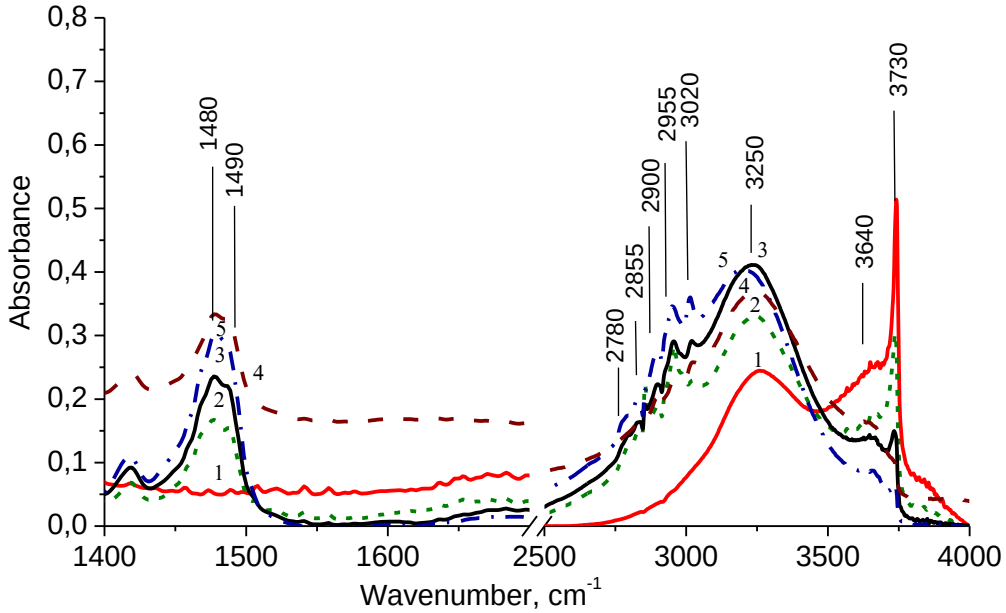


Рис. 4.18 ИК-спектры диффузного отражения МСМ-41 (1); MNM1 (2); MNM2 (3); MNW (4); MNT (5) при температуре *in situ* нагревания 250 °С

Нагревание образцов до 250 °С приводит к вырождению полосы при 1470-1490 $см^{-1}$, что можно отнести к частичной деструкции C-N связи. Такое разрушение обусловлено процессами деаминирования, то есть разложения функциональных групп по схеме 4.6 [485].

$$R—(CH_2)_3—N^+(CH_3)_3Cl^- \rightarrow R—(CH_2)_3—Cl + N(CH_3)_3$$

Схема 4.6 Деаминирование модификатора при нагревании до 250 ^{0}C, где R = $(SiO_2)_3$-Si-

При повышении температуры до 250 °С наблюдается рост интенсивности полос поглощения при 3740 $см^{-1}$ и снижение интенсивности полос при 3640 $см^{-1}$, что говорит об увеличении числа свободных силанольных групп [412,529] (рис. 4.16). Увеличение количества свободных силанольных групп может быть также связано с разрывом связи C-N (схема 4.6). В данном случае после отрыва $N(CH_3)_3$, оставшаяся привитая алифатическая часть не может участвовать во взаимодействии с атомом кислорода силанольной группы. При частоте 2780 $см^{-1}$ видно появления "плеча", что соответствует колебанию водородной связи между кислородом и азотом в комплексе $Si\text{-}O^-\ldots\text{-}N^+$ R [486] и подтверждает конфигурацию аминосиланов на поверхности МСМ-41. Относительная интенсивность полос поглощения, характерных для С-Н колебаний (за вычетом перекрывающихся полос), увеличивается при повышении температуры, так как в данном случае интенсивность пика при 3200 – 3400 $см^{-1}$ и наложение пиков проявляется в меньшей степени. Повышение температуры более 250 ^{0}C не позволяет получить полезную информацию о структуре композита, так как происходит дальнейшая деструкция органофункционализированного слоя, что подтверждают данные ТГА (рис. 4.19)

Ступенчатое изменение температуры при *in situ* нагревании образца при записи ИК-спектров не позволяет непрерывно контролировать термостабильность композита, что можно реализовать методом термогравиметрии. Более того, методом ТГА можно оценить количество летучих компонентов (в т.ч. адсорбировнной воды) и степень прививки. Запись термограмм проводили по методике 3.2.4. Дифференциальные термогравиметрические кривые, снятые в атмосфере азота, представлены на рис. 4.19, где наблюдаются три максимума потери массы.

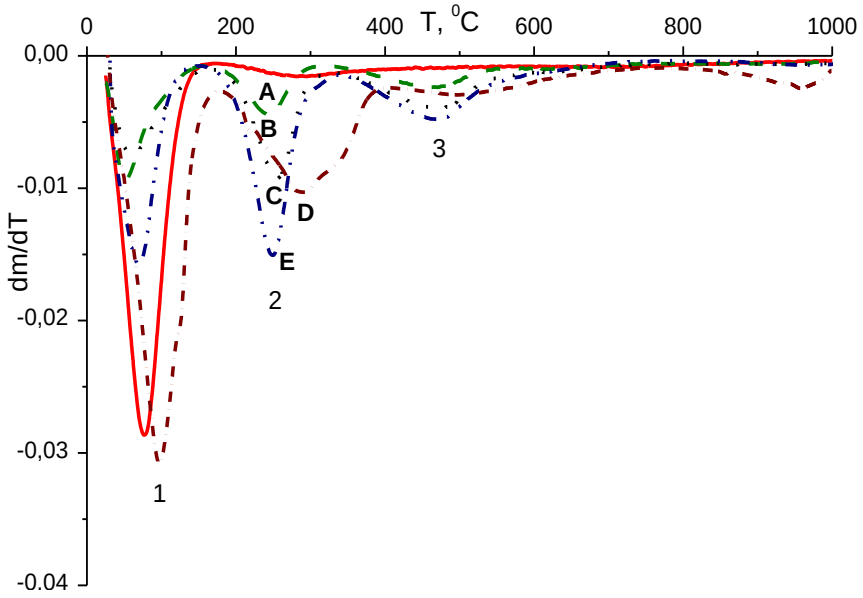


Рис. 4.19 Дифференциальные термогравиметрические кривые, полученные в атмосфере азота, для образцов МСМ - 41(A); MNM2 (B); MNM1 (C); MNW (D); MNT (E)

Первый пик с минимумом при температуре 55-110 °С отвечает удалению воды из образца, что коррелирует с данными ИК-спектроскопии (рис. 4.16-4.18). Сродство к молекулам воды (гидрофильность) аминированных сорбентов увеличивается, но не значительно, как можно было бы ожидать для сорбентов с четвертичными аминогруппами. Содержание воды в исходном МСМ-41, рассчитанное по результатам термогравиметрии, составляет 6.2%, в аминированных сорбентах 6.7-14.0% соответственно (табл. 4.8). На ИК-спектре, снятом при температуре 250 °С (рис. 4.18), наблюдается снижение интенсивности полос поглощения при 1630 и 3300-3500 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям ОН-групп воды.

Изменение интенсивности полос поглощения, отвечающих колебаниям CH_2, CH_3 и N-H групп, не происходит при температуре 150 °С (рис. 4.17), однако заметно при 250 °С (рис. 4.18) Указанные закономерности в ИК-спектрах позволяют интерпретировать второй пик на термограмме (рис. 4.19), который связан с отщеплением $N(CH_3)_3$ по схеме 4.6. Третий пик с минимумом при температуре 450 °С относится к дальнейшему разложению органической части привитого хлорида N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония. Таким образом, анализ ИК-спектров с применением приставки для *in situ* нагревания (рис. 4.16-4.18) и ТГА (рис. 4.19) подтверждают вышеуказанное утверждение о более высокой стабильности привитых групп орга-

нического аминосилана по сравнению с полимерными ионообменниками типа АВ-17 [485]. Для аминированных образцов на основе наноструктурированного МСМ-41 деструкция привитого модификатора начинается при 180 ºС и заканчивается при 550 ºС.

Результаты ТГА образцов, модифицированных в метаноле и толуоле, представленные нами в работах [412, 529], позволили рассчитать количество модификатора, приходящегося на единицу массы твердого материала (ν_{mod}) и на 1 моль ОН-групп ($\nu_{mod}/\nu OH$) (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Результаты ТГА мезопористых композитов на основе МСМ-41, модифицированных хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония

Образец	$\Delta m_i/m_0*100\%$			ν_{mod}, ммоль/г	ν_{mod}/ν_{OH}, моль/моль ОН
	25 – 135 °С	200 – 400 °С	25 – 700 °С		
МСМ-41	6.2	-	-	-	-
MNM2	6.7	8.9	19.1	0.34	0.057
MNM1	6.2	17.2	25.0	0.67	0.110
MNT	14.0	30.0	45.0	1.16	0.190

Удельное количество привитого модификатора зависит от типа растворителя и от концентрации модификатора в растворе (табл. 4.8) [529]. Наибольшая степень прививки модификатора реализуется при проведении реакции в толуоле для MNT, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ЯМР- и ИК-спектроскопии. Более того, увеличение концентрации раствора модификатора в образце MNM1 по сравнению с MNM2 позволяет варьировать его количество по отношению к количеству ОН-групп (табл. 4.8), что, в свою очередь, приводит к росту степени прививки органофункционализированного слоя. Однако большая степень прививки, вероятно, сопровождается частичной блокировкой пор МСМ-41.

В метаноле, наряду с удовлетворительной (хотя меньшей, чем в толуоле), степенью прививки, модификация приводит к получению материалов с сохранением больших величин удельной площади поверхности и объема пор (табл. 4.8), при изолированном расположении привитых функциональных групп. Степень прививки по ОН-группам составляет 0.057 – 0.190 моль модификатора, приходящихся на 1.0 моль ОН групп исходного МСМ-41.

Для уточнения схемы прививки ТМТМАС к МСМ-41 в метаноле и толуоле в работе [457, 529] использован метод ^{29}Si ЯМР-спектроскопии. Было показано, что модификация идет при участии силанольных групп и метоксигрупп силана, а не через образование ионной связи. Как показано в работе [480], в модификации МСМ-41 могут участвовать 2-3 метоксигруппы органосилана. При сравнении интенсивностей сигналов ЯМР-спектров [457, 480] было сделано аналогичное заключение, что модификация МСМ-41 четвертичным аминосиланом идет по 2-3 метоксигруппам модификатора. При применении модификатора, содержащего три функциональные группы, методом ЯМР-спектроскопии показано, что в прививке участвуют 2-3

ОН-группы поверхности МСМ-41. Таким образом, важным является доказательство того, что при прививке ТМТМАС в метаноле и толуоле исключаются химическая модификация с дезактивацией функциональной группы при формировании ионной связи [Si-O$^-$…-N$^+$ R].

С учетом этого реакция поверхностной модификации протекает по схеме 4.7 [412, 529].

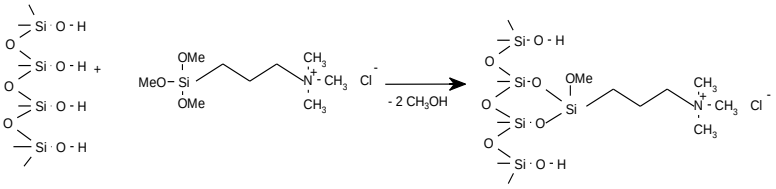


Схема 4.7 Модификация МСМ-41 хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-тримелиламмония в метанольной среде

Таким образом анализ данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ЯМР- и ИК-спектроскопии, ТГА, а также сопоставление с литературными данными [471-479] позволили рассматривать модификацию МСМ-41 четвертичными аминосиланами с учетом сольватации сорбционных центров, влияния природы растворителя на механизм модификации и поверхностную плотность привитых органосиланов. В настоящем разделе отмечена возможность регулировать степень прививки и распределение функциональных групп в сорбенте.

В неполярных растворителях эффект сольватации незначителен, а реакционная способность органосиланов с силанольными группами увеличивается, обеспечивая при этом высокую степень прививки, являясь причиной блокировки пор [477] при неравномерном распределении модификатора в порах МСМ-41 [412, 529].

Модификация МСМ-41 в таких полярных растворителях, как метанол, этанол и изопропанол, приводит к получению материалов с меньшей степенью прививки, чем при применении неполярных толуола, трихлорметана, тетрахлорметана. Наиболее подходящим для использования среды, в которой протекает модификация, является метанол, катализирующий гидролиз метоксисиланов, к которым относится ТМТМАС, что способствует модификации. Кроме того, метанол способен адсорбироваться ОН-группами МСМ-41 и сольватирует аминосиланы.

Полярные и неполярные среды по-разному влияют на способность органосиланов участвовать в образовании водородных связей с силанольными группами сорбента. Меньшая степень прививки и лучшая изолированность функциональных групп может достигаться при модификации в метанольной среде, способствующей образованию водородных связей.

Отмеченные в этом разделе особенности модификации МСМ-41, изменение степени прививки органосилана с аминогруппами позволяет выбирать условия модификации для дальнейшего использования композитов в качестве сорбента. Материал с привитыми аминогруппами, как и полимерные ионообменники, может быть применен при разделении не только аналитов сильно различающиеся по природе (например, полярные полифенолы и фитостеролы), но и даст возможность дифференцировать вещества, близкие по своей структуре и свойствам (например, флавоноиды – кверцетин, катехин, нарингин и др.). Очевидно, для целей концен-

трирования необходимо увеличивать доступность сорбционных центров для повышения коэффициента концентрирования, что может достигаться с использованием материала MNM, полученного в метанольной среде. Не стоит забывать и про пространственные ограничения и сложности в транспорте молекул в фазе сорбента. Меньшее сопротивление массопереносу при большей доступности функциональных групп важно и для хроматографического использования материала, что будет обсуждаться в главах 6 и 7.

4.4 Мезопористые материалы типа MCM-41 с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина

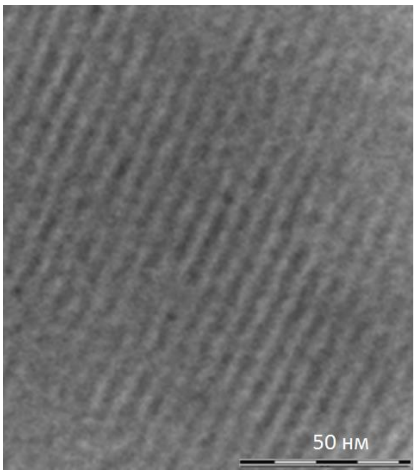
Одним из основных требований, предъявляемых к сорбентам, используемым для аналитических целей, является их универсальность или высокая селективность к определенному классу веществ. Как правило, задача повышения избирательности материала к молекулам аналитов решается путем введения функциональных групп. Синтез таких материалов является дорогостоящим, а в ряде случаев невозможно подобрать соответствующие функциональные группы для эффективной сорбции заданного вещества. Одним из вариантов может быть создание высокоселективных сорбентов на основе систем, «структурно настраиваемых» на целевой сорбат на наноуровне. К таким сорбентам можно отнести материалы с «молекулярными отпечатками», получаемые методом молекулярного импринтинга, предполагающих введение молекулярных шаблонов (темплатных молекул) на стадиях синтеза. В мезопористых материалах MCM-41 в качестве темплатов для формирования жесткой матрицы используют поверхностно-активные вещества, которые определяют размер пор. ПАВ образуют наноупорядоченные мицеллы, размеры которых превышают молекулярные и определяют геометрическую структуру мезопористых материалов типа MCM-41 [114]. Множество способов синтеза аналогов MCM-41 основано на развитой в работах Бека с соавт. [159] так называемого LCT-механизма (Liquid Cristal Templating mechanism). Формирование упорядоченной структуры было уже рассмотрено в главе 1. В настоящем разделе мы постараемся акцентировать внимание на получении материалов ,с большей селективностью сорбирующих полифенолы, и рассмотрению их структуры и свойств с использованием современных методов анализа. Наличие гексагональной структуры у MCM-41 и его аналогов и композитов подтверждается методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). рентгенофазового анализа; адсорбционные свойства будут изучены, используя технику конкурентной адсорбции воды и толуола, а также метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для изучения пористости, расчета удельной площади поверхности, диаметра и объема пор и распределения пор по размеру.

В качестве шаблонов могут быть использованы молекулы, встраивающиеся в структуру мицелл и определяющие наличие "молекулярных отпечатков" аналитов. Для улучшения сродства кремнезема к полифенольным веществам в главе 2.2.2 представлен способ получения вы-

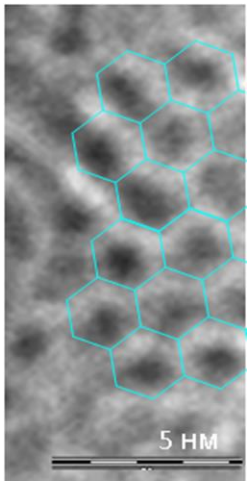
сокоупорядоченных мезопористых материалов с молекулярными отпечатками кверцетина (MQ) и (+)-катехина (МК). Для установления влияния структуры и концентрации флавоноида на текстурные характеристики материала были получены образцы при варьировании концентрации кверцетина и (+)-катехина в процессе темплатного синтеза, а также образец сравнения без добавки полифенолов.

4.4.1 Просвечивающая электронная микроскопия мезопористых материалов МСМ-41 с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина

Анализ синтезированных мезопористых материалов МСМ-41, MQ и МК, проведенный с использованием ПЭМ (рис. 5.20), подтверждает высокоупорядоченность материалов как в присутствии флавоноидов при синтезе, так и без таковых. На продольном срезе (рис. 4.20а) можно видеть «трубчатую» форму пор, указывающих на их ***упорядоченное, наноструктурированное*** расположение в синтезированных образцах. Гексагональная структура сорбентов видна на изображении поперечного сечения материала, полученного методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4.20б). Ниже будет показано, что результаты ПЭМ коррелируют с результатами изучения образцов методом XRD и согласуются с данными о аномально больших величинах удельной площади поверхности (~ 1000 $м^2$/г), объема пор более 1.0 $см^3$/г, полученных на основе интерпретации данных низкотемпературной адсорбции азота (разделы 4.4.2, 4.4.3). Узкое распределение пор по размеру, отмеченное указанным методом соответствует именно цилиндрической форме пор, диаметр которых строго определяется размером и формой темплата.



а



б)

Рис. 4.20 Микрофотографии продольного (а) и поперечного (б) срезов образца, синтезированного в присутствии кверцетина (MQ1), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии

4.4.2 Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота

Для подтверждения выводов, сделанных в предыдущем разделе о высокой упорядоченности материала, нами использован метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Методика измерений и расчетов соответствующих параметров описана в разделах 2.6.1 и 4.2.2. Как показано в работах [159, 231, 450, 463], изменение условий синтеза, соотношения темплата

и силикатной основы, наличие добавок, влияющих на процесс формирования матрицы материала, способны значительно изменить как структуру матрицы (образование материалов с ламеллярной, кубической, гексагональной структурой), так и сорбционные свойства.

Добавка различного количества кверцетина и (+)-катехина к реакционной смеси при синтезе мезопористого материала, очевидно, влияет на пористость, распределение пор по размеру, площадь поверхности (рис. 4.21, 4.22). Наряду с результатами изучения структуры синтезированных образцов методом ПЭМ, описанных в разделе 4.4.1, структура ММ подтверждается данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Изотермы IV типа по классификации IUPAC подтверждают гексагональную структуру мезопор материала типа MCM-41 для синтезированных образцов МК2 и MQ1 (рис. 5.21 кривые 1, 2; рис. 5.22 кривые 1, 2). Для МК1 и MQ2 синтезированных в присутствии (+)-катехина (рис. 4.21 кривая 3) и кверцетина, (рис. 4.22 кривая 2) добавка флавоноида приводит к изменению вида изотермы адсорбции/десорбции азота. Изотермы III типа указывают на то, что в процессе синтеза не формируется упорядоченная гексагональная матрица, структура сорбента имеет более низкую степень упорядоченности. Для материалов МК1 и MQ2 исчезает адсорбционный подъем в области p/p_0=0.2-0.4, характерный для мезопористых материалов типа MCM-41 с гексагональной структурой, а появляется петля гистерезиса при P/P_0=0.4-1.0, которая является признаком уменьшения степени упорядоченности структуры.

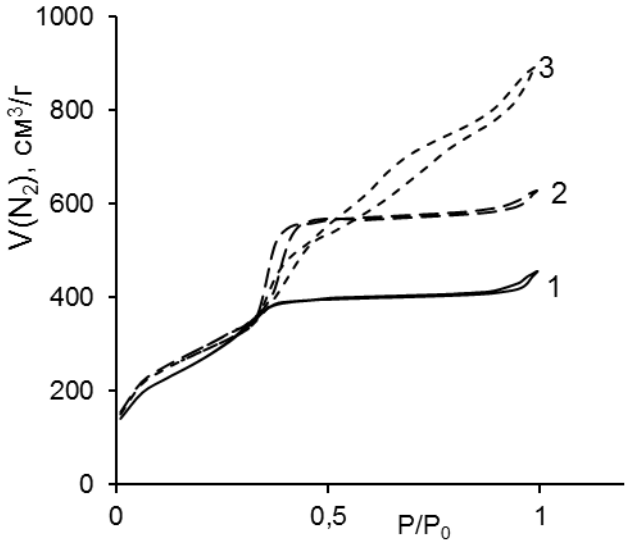


Рис. 4.21 Изотермы адсорбции/десорбции азота MCM-41 (1), МК2 (2), МК1 (3)

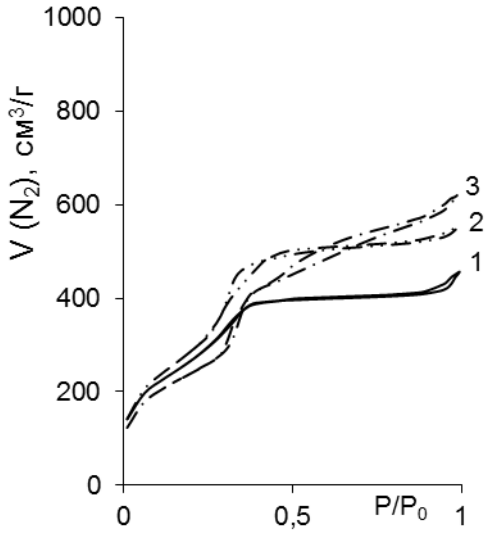


Рис. 4.22 Изотермы адсорбции/десорбции азота MCM-41 (1), MQ1 (2), MQ2 (3)

В работе [450] отмечено, что присутствие петли гистерезиса приводит к значительным осложнениям при анализе размера пор. Эмпирическая классификация петель гистерезиса была дана IUPAC [91] на основе классификации де Боэра [74, 462]. Гистерезис типа *H1*, наблюдаемый для синтезированных мезопористых материалов МК2 и MQ1 (рис. 4.21 кривые 1, 2; рис. 4.22 кривые 1, 2), указывает на однородно упакованные агломераты глобул, сходных по разме-

ру [450]. Гистерезис соответствует типу *H3* для МК1 (рис 4.21 кривая 3), MQ2 (рис. 4.22 кривая 3), синтезированных в присутствии флавоноидов с отличающимся содержанием полифенолов от МК2 и MQ1, что говорит об образовании щелевидных или плоскопараллельных частиц за счет увеличения дефектности мицелл темплата и увеличения степени неупорядоченности при варьировании концентраций полифенолов.

Таблица 4.9

Поверхностные и объемные свойства исходного и синтезированных материалов

Параметр	МСМ-41	МК1	МК2	MQ1	MQ
$S_{БЭТ}$, м²/г	1025	1020	1056	1166	904
$V_р$, см^3/г	0.70	1.36	0.96	0.85	0.95
$d_р$, нм	2.74	4.35	3.02	2.60	3.40

Объем пор для образцов, синтезированных с добавкой флавоноидов, увеличивается по сравнению с МСМ-41 (синтезированного по методике да Силва с соавт. [179]) (табл. 4.10). Максимум распределения размера пор для образцов МК1, МК2, MQ2 смещается в область больших значений, а для образца MQ1 напротив снижается (рис. 4.23). Добавка разных количеств (+)-катехина и кверцетина неоднозначно сказывается на изменении удельной площади поверхности и объема пор. Данные параметры зависят не только от концентрации модификатора, а также от его структуры, что связано с взаимодействиями в системе темплат-флавоноид-силикат на стадии формирования матрицы. Так, для образца МК1 удельная площадь поверхности практически не изменяется и составляет 1020 м^2/г и 1025 м^2/г (образец сравнения МСМ-41).

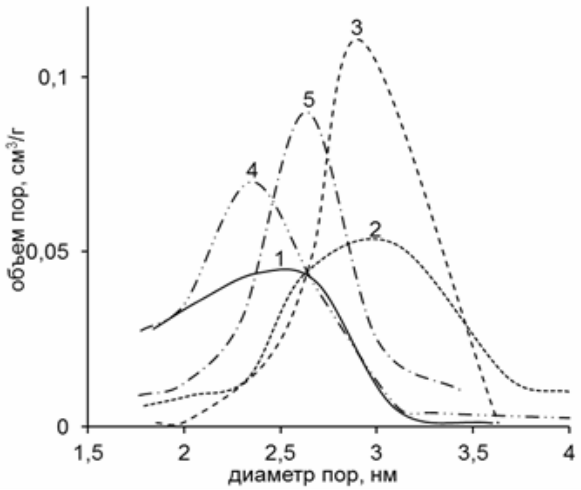


Рис. 4.23 Распределение пор по размерам:
аналог МСМ-41 (1), МК1 (2), МК2 (3), MQ1 (4), MQ2 (5)

При увеличении количества (+)-катехина для образца МК2 наблюдается увеличение $S_{уд}$ до 1056 м^2/г и более узкое распределение пор по размеру (рис. 4.23, кривые 2, 3). Для указанного материала наблюдается уменьшение объема и среднего диаметра пор (табл. 4.9.). Можно полагать, что большая величина среднего диаметра пор для МК1 обусловлено значительной долей щелевидных пор, что подтверждается гистерезисом *H3* (рис.4.21, кривая 3).

Для материала MQ1, синтезированного в присутствии кверцетина (добавка 10^{-4} М), удельная площадь поверхности возрастает до 1166 м^2/г (образец сравнения МСМ-41 $S_{уд}$=1025 м^2/г). Увеличение количества кверцетина при синтезе MQ2 приводит напротив к уменьшению $S_{уд}$ до 900 м^2/г. Объем и диаметр пор при этом растет по сравнению с исходным материалом (рис. 4.23). Указанная закономерность позволяет говорить об изменениях в структуре силиката, силанольные группы распределяются по поверхности неравномерно, что может

влиять как на гидрофобность поверхности, так и на сорбционные свойства получаемых материалов.

4.4.3 Структура образцов по данным рентгенофазового анализа

Формирование гексагональной структуры, аналогичной МСМ-41 для образцов, синтезированных в присутствии флавоноидов, подтверждено методом рентгенофазового анализа. В разделе 4.2.3 были приведены дифрактограммы исходного МСМ-41, указывающие по положению рефлексов на наличие у сорбентов упорядоченной гексагональной структуры. Интенсивность дифракции с пиком 2Θ=2.0-2.3° (100) увеличивается [231] после удаления темплата. Смещение положения пика в область малых углов указывает на отличие в размере пор для синтетических аналогов МСМ-41. Кальцинирование кремнезема приводит к сжатию пор из-за уплотнения силанольных групп. Высокая степень упорядоченности материала для образцов MQ2, MQ1, МК2, подтверждается наличием рефлексов при 2Θ=2.0-2.3°, 3.8-4.0°, 4.4-4.8° (из рис. 4.24). Существенное изменение дифрактограммы образца МК1, синтезированного в присутствии (+)-катехина – снижение интенсивности и смещение пиков в область больших 2Θ подтверждают сделанное на основе данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (раздел 4.4.2) предположение о щелевидности пор материала.

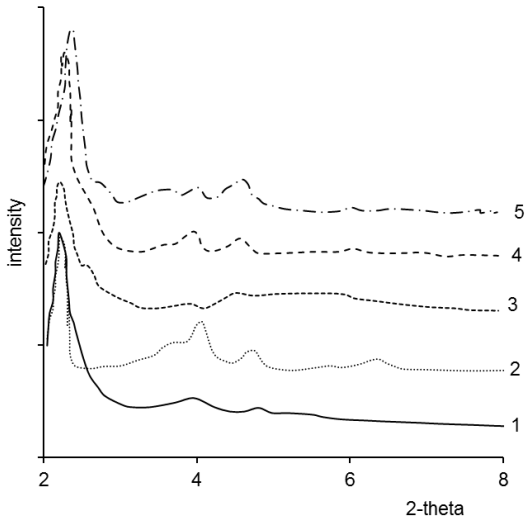


Рис. 4.24 Дифрактограммы образцов материала типа МСМ-41 (1), и его аналогов, синтезированных в присутствии флавоноидов
МК2 (2), МК1 (3), MQ1(4), MQ2 (5).

Данные рентгенофазового анализа показывают наибольшие изменения в структуре МК2, MQ1 и MQ2. Возможная бимодальность пористой структуры синтетических аналогов МСМ-41, вызванная добавками флавоноидов в реакционную смесь на стадии формирования мицелл темплата, подтверждается наличием рефлексов при 3.6°, появляющихся дополнительно к пикам 3.8-4.0°, 4.4-4.8° (рис. 4.24, кривые 2, 4, 5). В общем случае следует отметить высокую степень упорядоченности материалов, синтезированных в присутствии флавоноидов, с характерной для МСМ-41 гексагональной структурой.

4.4.4 Особенности структуры образцов по данным ИК-спектроскопии

Изменения в структуре мезопористых аналогов МСМ-41, отмеченные ранее (разделы 4.4.2, 4.4.3), подтверждаются и данными ИК-спектроскопии с привлечением литературных данных [450, 466-468, 482] для отнесения полос. Следует отметить наиболее существенное изменение природы сорбционных центров и их количества на поверхности кремнезема, что обу-

словлено как изменением геометрической структуры, так и доступности силанольных групп, в том числе для молекул воды. В литературе часто отмечается (например, [466]) способность силанольных групп существовать как в виде свободных SiOH-групп, так и участвующих в структурообразовании, в том числе с молекулами растворителей. Указанное предположение подтверждается привлечением данных термогравиметрии, как например это было показано в [466] для мезопористого кремнезема FSM-16 (аналога MCM-41).

Наличие свободных (несвязанных) силанольных групп SiOH в структуре мезопористых аналогов MCM-41, синтезированных в присутствии флавоноидов подтверждается наличием в ИК-спектрах полос в области 3740 $см^{-1}$ (рис.4.26). Следует отметить, что присутствие флавоноидов в реакционной смеси влияет как на общее количество силанольных групп, так и приводит к изменению количества силанольных групп, участвующих в образовании одной и двух водородных связей с поглощением ИК-излучения в соответствующем диапазоне длин волн (рис. 4.25). Разнообразие структур и энергетических состояний силанольных групп подтверждается присутствием на ИК-спектрах полос при 3715 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям геминальных групп (двух ОН-групп, связанных с атомом кремния) [482].

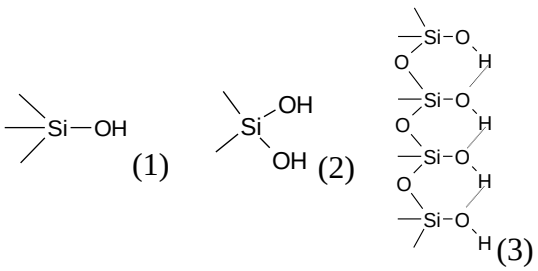
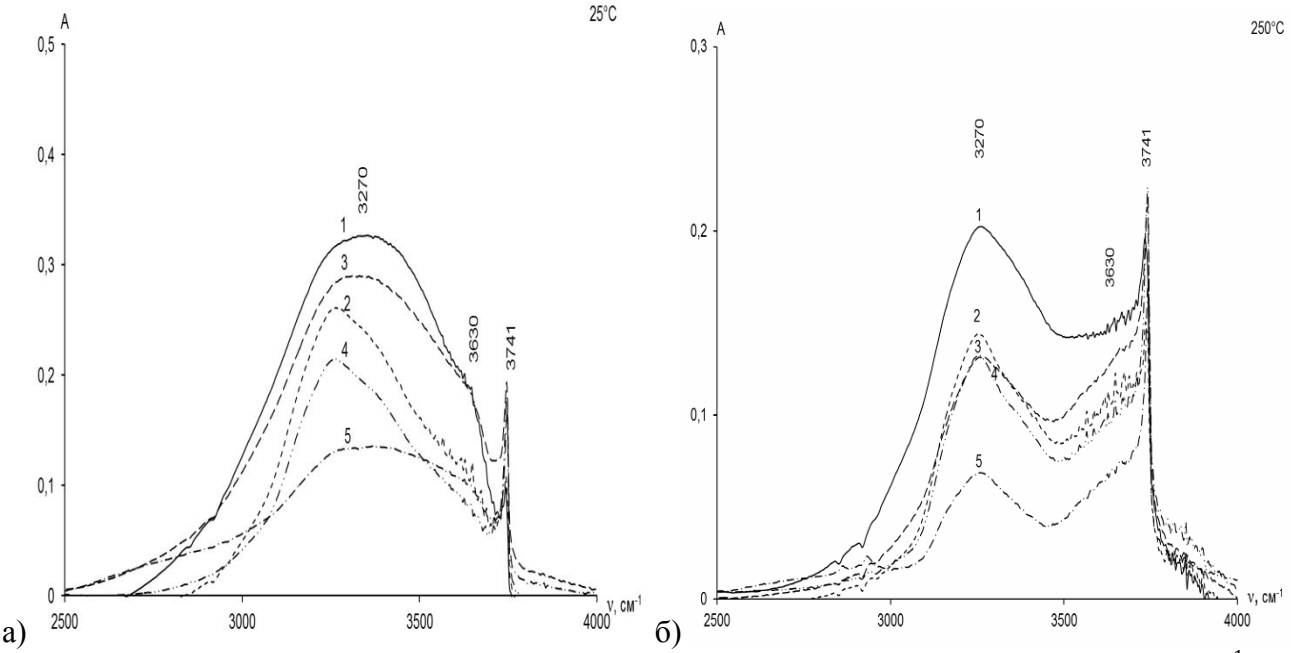


Рис. 4.25 Схема образования свободных и связанных силанольных групп

Часть ОН-групп участвует во взаимодействиях с адсорбированной водой [453]. Широкая абсорбционная полоса при 3100-3500 $см^{-1}$ соответствует наличию в структуре кремнеземов силанольных групп, образующих водородные связи с адсорбированной водой.

Сделанные предположения отнесения полос подтверждаются данными ИК-спектроскопии диффузного рассеивания (DRIFT), позволяющей увеличить правильность отнесения полос за счет нагревания *in situ* материала (например, до 250 °С). Особенностью указанного метода является возможность интерпретировать снижение интенсивности пиков в совокупности с данными термогравиметрии (см. раздел 4.4.5). Наибольшие изменения при нагревании до 250 °С для MCM-41 и его аналогов наблюдаются в диапазоне 4000-2500 $см^{-1}$ (рис. 4.26). При нагревании кремнеземов наблюдается закономерный рост интенсивности максимума 3741 $см^{-1}$(рис.4.26б), указывающая на рост количества свободных Si-OH групп [298-300] (рис. 5.25 схемы 1, 2) и 3630 $см^{-1}$ – для ассоциированных ОН-групп в Si-OH (рис. 4.25 схема 3). В то же время интенсивность полосы 3100-3500 $см^{-1}$ снижется вследствие десорбции воды, что коррелирует с данными термогравиметрии (раздел 4.4.5). Для образцов МК и MQ характерно увеличение доли неассоциированных силанольных групп, подтверждающих структурные изменения материала, а, следовательно, и варьирование их сорбционных свойств.

Анализ ИК-спектров (рис. 4.26) до и после нагревания *in situ* подтверждает как различную адсорбционную способность мезопористых материалов по отношению к молекулам воды, так и указывает на варьирование энергетической однородности сорбционных центров и изменение их расположения, а значит и доступности в мезопорах. Варьирование структуры материала приводит к тому, что меняется как поверхностная плотность силанольных групп, так и их способность адсорбировать молекулы воды, участвовать в образовании водородных связей.



а) б)

Рис.4.2.6 ИК-спектры диффузного отражения в интервале волновых чисел 2500-4000 $см^{-1}$ мезопористых материалов MCM-41 (1), MK1 (2), MK2 (3), MQ1 (4), MQ2 (5) а) при 25 °С б) с нагреванием *in situ* при 250 °С

Как следствие меняется гидрофобность материала, что и обуславливает различную сорбционную способность. Однако ИК-спектроскопия позволяет только на качественном уровне говорить о гидрофобности сорбента. Более детально изучить способности композитов адсорбировать молекулы воды, а также судить о структурных особенностях материала позволяет термогравиметрический анализ.

4.4.5 Термогравиметрический анализ

Подтверждение предположения о различной сорбционной способности материалов демонстрируют расчеты количества десорбируемой воды синтезируемыми образцами по данным термогравиметрического анализа. Дифференциальные термогравиметрические кривые, снятые в атмосфере азота, представлены на рис. 4.28. Наличие нескольких максимумов потери массы указывает на энергетическую неравноценность структур, в формировании которых участвуют молекулы воды. Первый пик при температуре 55-110 °С отвечает удалению из образца наименее прочно связанной воды (рис. 4.28), что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Общее количество силанольных групп, участвующих в адсорбции воды, рассчитывалось по потере

массы при нагревании образцов до 160-250 °С по формулам (3.2)-(3.5). В таблице 4.11 приведены результаты расчета количества адсорбированной воды и количества силанольных групп на поверхности мезопористого материала типа МСМ-41.

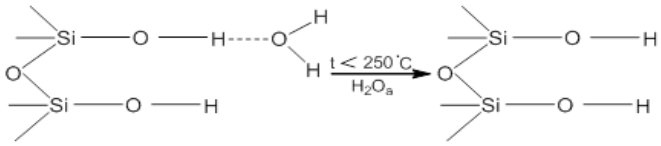


Рис. 4.27 Удаление воды при нагревании МСМ-41

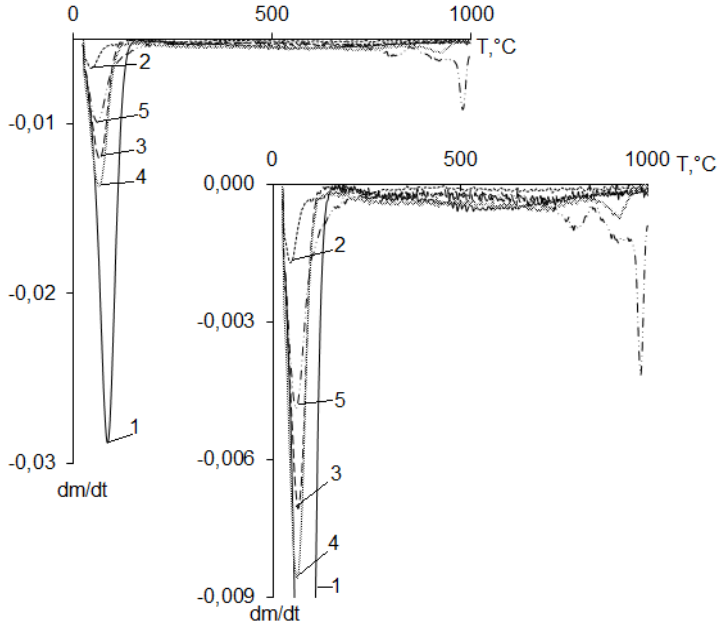


Рис. 4.28 Дифференциальные ТГ кривые, МСМ-41 (1), МК1 (2), МК2 (3), MQ1 (4), MQ2 (5) (нагревание в атмосфере азота со скоростью 5 ^{0}/мин).

Как показано данными ИК-спектроскопии (раздел 4.4.3) добавка кверцетина и (+)-катехина в процессе синтеза значительно меняет удельную плотность силанольных групп (N_{OH}, групп/нм^2), а, следовательно, и способность адсорбировать воду вследствие изменения структуру матрицы мезопористого материала, что коррелирует с данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (раздел 4.4.2) и рентгенофазового анализа (раздел 4.4.3). При этом происходит снижение сродства к воде в ряду МК1<MQ2<МК2<MQ1<МСМ-41, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (раздел 5.4.4) и конкурентной адсорбции воды и толуола (раздел 4.4.6).

Снижение сродства к молекулам воды мезопористых аналогов МСМ-41, синтезированных в присутствии кверцетина и катехина, указанное по данным ИК-спектроскопии (рис. 4.2.6) приводит к меньшим потерям массы в интервале температур 25-100 °С, которые составляют от 3.85% MQ2, синтезированного в присутствии кверцетина до 8.35% для образца МК2, синтезированного в присутствии (+)-катехина (табл. 4.11). Отмеченное снижение массы материала при его нагревании очевидно связано с удалением адсорбированной воды. Потеря массы для МСМ-41 в указанном интервале температур значительно выше и составляет 17.8%, что свидетельствует о большем сродстве МСМ-41 к воде (большей гиброфильности по сравнению с аналогами, полученными в присутствии полифенолов). Изменение гидрофобности материалов МК и MQ, а значит и количества десорбируемой при нагревании воды, связано с варьированием удельной плотности SiOH групп на поверхности мезопористых аналогов МСМ-41. В работе по формулам (3.2) - (3.5) (раздел 3.2.4) [330, 460, 487] проведена оценка количества воды, связанной с поверхностными силанольными группами.

Для материалов, синтезированных с добавками кверцетина (MQ) и (+)-катехина (МК) в ряду МК2>MQ1>МК1>MQ2 происходит уменьшение количества адсорбируемой воды и количества силанольных групп по сравнению с исходным МСМ-41. Следует отметить существенную роль полифенолов в изменении удельной плотности силанольных групп на поверхности кремнеземов, а именно снижение N_{OH}. Это может быть объяснено влиянием флавоноидов на возможность формирования свободных силанольных групп силикатной основы.

Таблица 4.10

ТГ анализ МСМ-41 и его аналогов

Образец	n_{H_2O}, ммоль/г	n_{OH}, ммоль/г	N_{H_2O}, молекул/нм^2	N_{OH}, групп/нм^2
МСМ-41	17.8	3.1	10.5	1.8
МК2	8.4	3.2	4.9	1.9
MQ1	5.8	2.8	3.2	1.6
МК1	5.0	2.4	2.8	1.4
MQ2	3.8	1.7	2.6	1.0

В то же время количество силанольных групп может быть мерой неупорядочивания (гидролиза силоксановых групп) тетраэдрической структуры (SiO_4) структуры матрицы кремнезема. Стоит отметить немонотонное изменение гидрофобности материала при варьировании массы флавоноида, добавляемого в реакционную смесь на стадии формирования мицелл темплата. Изменение количества модификатора позволяет варьировать удельную плотность силанольных групп (табл. 5.10), что может сказываться на сорбционной способности материалов с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина по отношению к флавоноидам.

4.4.6 Конкурентная адсорбция толуола и воды (по процедуре Вейткампа) кремнеземами с молекулярным импринтингом флавоноидов

Выявленные по данным ИК-спектроскопии (раздел 4.4.3), ТГА (раздел 4.4.4) закономерности изменения структуры и гидрофильности аналогов МСМ-41 приводят к изменению адсорбционных свойств в целом (с учетом данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота - раздел 4.4.2). В дополнение к сделанным ранее выводам для рассмотрения сорбционных свойств в этом разделе рассмотрена конкурентная адсорбция воды и неполярных молекул толуола. Как показано ранее (раздел 4.2.5), гидрофобность материала может характеризовать индекс гидрофобности, рассчитываемый по формуле (3.9), учитывая количество (массу) конкурентно адсорбированных твердой фазой толуола и воды из их азеотропной газовой смеси.

Добавление флавоноида (MQ1 - $1.0\cdot10^{-5}$ моль, MQ2 - $1.0\cdot10^{-4}$ моль, MQ3 - $3.0\cdot10^{-4}$ моль). при синтезе аналога МСМ-41 в реакционную смесь приводит к изменению как структуры, отмеченную в предыдущих разделах, так и общую сорбционную способность и гидрофобность материала. Независимо от количества добавки все рассматриваемые материалы, включая МСМ-41, имеют меньшее сродство к воде. Проскок на выходных кривых сорбции воды наблюдается раньше, чем для толуола (рис 4.30, 4.31).

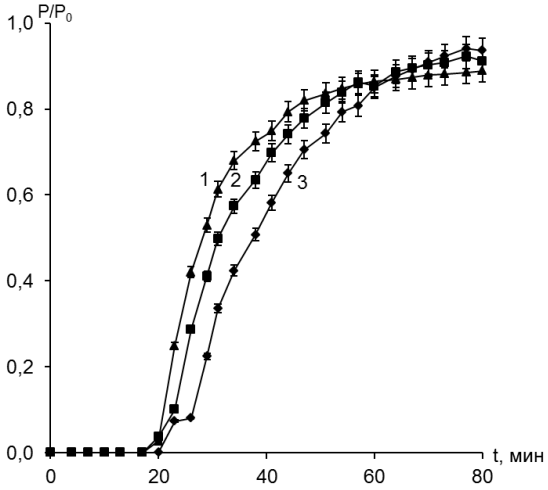


Рис. 4.29 Выходные кривые воды при ее конкурентной адсорбции с толуолом мезопористыми материалами MQ1(1), MQ2(2), MQ3(3)

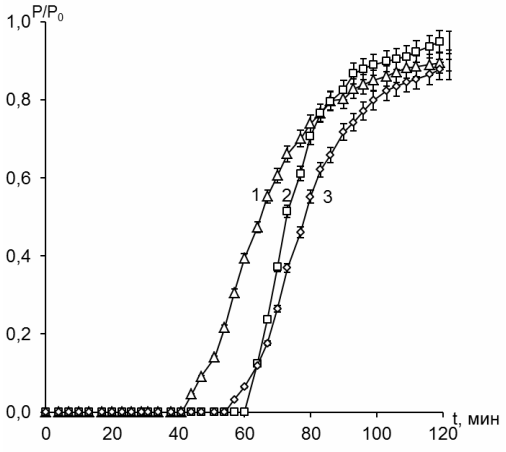


Рис. 4.30 Выходные кривые толуола при его конкурентной адсорбции с водой мезопористыми материалами MQ1(1), MQ2(2), MQ3(3)

Таким образом, синтезированные образцы, как и исходный МСМ-41, являются гидрофобными. С ростом количества модификатора увеличивается сорбционная способность материала к воде и толуолу (рис. 4.30, 4.31). При этом в большей степени увеличивается сорбционная способность по отношению к толуолу, т.е. увеличение количества модификатора, в данном случае кверцетина, приводит к росту гидрофобности.

Таблица 4.11

Индексы гидрофобности, количество адсорбированных толуола и воды при их конкурентной адсорбции мезопористыми материалами

Образц	m_W, мг/г	Q_W, ммоль/г	m_m, мг/г	Q_m, ммоль/г	HI_m, (m_T/m_W)	HI_Q, (Q_T/Q_W)
МСМ-41	64	3.6	612	6.7	9.5	1.9
MQ1	40	2.2	500	5.4	12.4	2.4
MQ2	47	2.6	525	5.7	11.1	2.2
MQ3	46	2.5	570	6.2	12.3	2.4

Анализ данных таблицы 4.11 показывает, что адсорбция воды среди рассматриваемых материалов наибольшая у МСМ-41 и значительно ниже для образцов серии MQ. Более того, адсорбция воды практически не меняется при варьировании количества кверцетина, добавленного при синтезе MQ. В большей степени меняется количество адсорбированного толуола. С ростом количества модификатора адсорбция толуола увеличивается с 5.4 ммоль/г до 6.2 ммоль/г. Синтез в присутствии флавоноидов (MQ и МК) приводят к уменьшению размера пор и общему снижению адсорбции веществ. Для всех рассматриваемых в работе материалов наибольшей сорбционной способностью как к воде, так и к толуолу обладает исходный МСМ-41. Однако стоит говорить об увеличении гидрофобности материалов в ряду МСМ-41<MQ2<MQ3<MQ1, соответствующему росту индекса гидрофобности (табл. 4.11).

Заключение по главе 4

Открытие упорядоченных материалов в девяностых годах XX века исследовательскими группами в Японии и США положило начало развитию материалов с упорядоченной неорганической структурой, высокой площадью поверхности. Несмотря на различие путей синтеза, общее в обоих подходах было использование источника диоксида кремния и алкиламмониевых поверхностно-активных веществ, как агентов структурирования и самосборки упорядоченной неорганической матрицы. Открытие этого нового вида материалов происходило на стыке поверхностных супрамолекулярных ансамблей, что привело к объединению усилий научных направлений в области химии твердого тела и химии поверхности. В свою очередь, уникальные свойства материалов, реализуемые при использовании указанных материалов, привлекли интерес исследователей в области сорбционных процессов, катализа, физиков, исследующих полупроводниковые свойства, биологов, работающих по решению вопросов получения лекарственных форм с программированным выделением физиологически активных веществ. Широко начинают использоваться методы описания свойств материалов, специфичные для соответствующих исследователей, что ранее не находило широкого распространения в других областях знаний. Для более полного анализа свойств материалов применяются такие методы анализа, как инфракрасная спектроскопия, твердофазный рентгенофазовый анализ, техника низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термогравиметрия и ряд техник, учитывающих специфические физико-химические особенности материалов, таких как конкурентная адсорбция воды и толуола (индексы гидрофобности по Вейткампу).

С этой точки зрения очевиден прогресс в области описания поверхностных свойств, структурных особенностей материалов. Рассмотренная в настоящей главе структура мезопористого материала МСМ-41, а именно упорядоченное, наноструктурированное гексагональное расположение пор, большие значения удельной площади поверхности (более 1000 $м^2/г$), указывают на возможность использования данного материала в качестве сорбента в ТФЭ и хроматографии с высокой сорбционной способностью. Следует отметить потенциальные преимущества наноструктурированных материалов в доступности сорбционных центров для сорбтивов и энергетической однородности поверхностных силанольных групп по сравнению с традиционно используемыми силикагелями. Упорядоченные мезопористые материалы на основе диоксида кремния не являются кристаллическими. Их стенки являются аморфными и присутствует большое количество силанольных групп, (2.5-3.0 группы/$нм^2$), что, с одной стороны, обуславливает значительное сродство к молекулам воды, хотя и значительно меньшее по сравнению с силикагелями. С другой стороны, это объясняет проявление каталитической активности по отношению к физиологически активным веществам и ограничивает использование настоящего материала в качестве эффективного сорбента для ТФЭ и хроматографии. Пожалуй, наиболее

важно – подавление каталитической активности материала, способного снижать антиоксидантную активность веществ, для разделения которых планируется в дальнейшем использовать композит на основе МСМ-41. Подавление активности ОН-групп может благоприятно сказаться на снижении как каталитической активности, недопустимой для применения материалов в анализе веществ, обладающих антиоксидантной активностью, а также их роли в удерживании полярных растворителей, конкурирующих за сорбционные центры с аналитами, что особенно важно учитывать в жидкостной хроматографии.

Отмечено, что большое количество силанольных групп можно с успехом использовать для прививки множества органических групп. Химия органосиланов предлагает большой выбор прививки органический функций для изменения свойств поверхности (полярности, гидрофобного/гидрофильного баланса) или варьирования конкретных свойств (в том числе сорбционных) объемного материала. Снижение удельной плотности поверхностных силанольных групп, а также возможность регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс в настоящей работе достигнуто двумя путями. Первый состоит в прививке к МСМ-41 органосиланов для уменьшения адсорбции молекул воды и полярных растворителей препятствующих удерживанию веществ мезопористыми композитами. Второй – в получении мезопористого материала со структурой, аналогичной МСМ-41, с молекулярными отпечатками полифенольных веществ.

При силилировании органосиланами (триметилхлорсиланом, диметоксидиметилсиланом, хлородиметилфенилсиланом и др.) удается, как и при силилировании силикагелей, достигать блокировки силанольной активности неорганической основы. Немаловажно для дальнейшего эффективного использования материалов в сорбционно-хроматографических процессах разделения и определения объемных органических молекул сохранение при модификации МСМ-41 упорядоченной структуры сорбента. Методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показано, что при силилировании неполярными органосиланами практически не меняется удельная площадь материала (1100-1200 $м^2/г$), сохраняется узкое распределение пор по размерам. Уменьшается лишь объем (до 0.9 $см^3/г$) и диаметр пор (до 2-3 нм). Поверхностное закрепление гидрофобных метильных, фенильных групп в упорядоченной гексагональной матрице МСМ-41 более равномерно и управляемо по сравнению с силикагелями. Гидрофобность образца при этом увеличивается в большей степени при прививке групп хлородиметилфенилсилана и дихлорометилфенилсилана, что подтверждается снижением адсорбции воды по данным ИК-спектроскопии и на основе анализа результатов конкурентной адсорбции воды и толуола (по Вейткампу). С другой стороны, более значительная прививка групп органосилана снижает проницаемость мезопористого материала для объемных молекул, что в свою очередь может способствовать снижению сорбционной способности.

Продемонстрировано увеличение гидротермостабильности композитов на основе МСМ-41 при прививке органосиланов. Регулирование степени прививки органосиланов позволяет варьировать объем пор, доступных для удерживания органических веществ полифенольной структуры. Если исходные сорбенты более пригодны для работы с неводными неполярными средами, что ограничивает круг рассматриваемых аналитов, то экранирование силикатной матрицы органосиланами позволяет увеличить ее гидротермальную стабильность и расширить круг изучаемых систем. А также позволяет рассматривать возможность применения указанных материалов в анализе как неполярных, так и более полярных веществ, таких как флавоноиды, аминокислоты и др.

Варьирование природы модификатора, условий прививки неполярных групп позволяет регулировать способность материалов адсорбировать молекулы растворителя, неоднозначно влияющих на способность сорбента удерживать органические молекулы. Отмеченная в главе 4 высокая избирательность сорбции полифенолов и других органических веществ ионообменниками обуславливает необходимость учета преимуществ ионообменных смол, увеличение селективности извлечения целевых компонентов ионогенными материалами при получении материалов с заданными свойствами. В этих условиях актуальной является проведенная функционализация мезопористых материалов для получения высокоупорядоченных ненабухающих аналогов ионообменных сорбентов с высокой селективностью по отношению к определяемым веществам, при варьировании сродства к молекулам аналитов и растворителя. Выбор условий аминирования при изменении природы растворителя (толуол, метанол, вода), температуры активации позволил в широких пределах варьировать как удельную площадь поверхности, так и объем пор, доступных для дальнейшего использования материала в качестве сорбентов для хроматографии и твердофазной экстракции.

Прививка функциональных органосиланов, придает мезопористым материалам ионогенные свойства, что позволило расширить возможности использования сорбентов с полярными средами, при извлечении, разделении, концентрировании и определении полярных физиологически активных веществ, таких как полифенолы. Аминирование мезопористой матрицы в широких пределах от 1000 до 250 $м^2/г$ позволило варьировать удельную площадь поверхности. Очевидно, при высокой степени прививки органических аминосиланов модификатор значительно снижает объем пор, доступный для проникновения аналитов, что может приводить к уменьшению сорбционной емкости мезопористых композитов и ухудшению транспортных характеристик. Это, как следствие, приводит к размыванию сорбционных фронтов аналитов и падению эффективности материала в условиях сорбционного извлечения и хроматографического разделения веществ, близких по физико-химической природе.

Второй подход, который ранее не был описан в литературе, представленный впервые в наших работах, позволил получать материалы с упорядоченными мезопорами, со структурой, аналогичной МСМ-41 и МСМ-48. На основе данных рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей микроскопии можно говорить о том, что добавка в реакционную смесь флавоноидов в процессе синтеза мезопористых материалов приводит к получению высокоупорядоченных материалов. При этом сохраняется общая упорядоченность материала, композит с молекулярными отпечатками кверцетина и (+)-катехина (MQ и МК) имеет гексагональную структуру, с удельной площадью поверхности 900-1200 $м^2/г$, узким распределением пор по размерам в интервале 2.0-4.5 нм. При этом в данной главе продемонстрировано, что сорбент имеет поверхностное распределение силанольных групп, отличающееся от МСМ-41. Как показано методом термогравиметрии, увеличение содержания флавоноида в реакционной смеси при синтезе композита обуславливает снижение удельной плотности Si-OH групп от 3.0 групп/$нм^2$ для МСМ-41 до 2.5-1,7 ОН групп/$нм^2$ в зависимости от условий синтеза. При этом структура полученных материалов зависит не только от природы добавленного флавоноида, но и от его концентрации. Очевидно, падение поверхностной плотности силанольных групп сопровождается снижением сродства к молекулам воды, что было показано данными ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Следовательно, достигается большая гидрофобность материала по сравнению с исходным мезопористым материалом МСМ-41, что было продемонстрировано в настоящей главе на основе данных конкурентной адсорбции воды и толуола по процедуре Вейткампа. Можно полагать, что MQ и МК характеризуются также высокой упорядоченностью, и аналогично МСМ-41, можно говорить о более быстром массопереносе сорбатов в системе мезопор упорядоченного материала по сравнению с полимерными материалами и неупорядоченными силикагелями, что более подробно будет рассмотрено в главах 5 и 6.

Химическая модификация МСМ-41 триметилхлорсиланом, а также добавка флавоноидов в процессе синтеза мезопористых материалов позволяют получить сорбенты с гидрофобной поверхностью, которые могут быть применены для сорбционного концентрирования полифенольных веществ. Вторая задача, решаемая синтезом мезопористых материалов с молекулярными отпечатками флавоноидов, состоит в том, что в процессе формирования матрицы силиката можно достигнуть снижения его каталитической активности. При синтезе материалов, предназначенных для сорбции полифенольных веществ, введение флавоноидов на стадии образования гексагональной структуры способствует дезактивации силанольных групп. Эффект подавления каталитической активности для материалов с молекулярными отпечатками полифенольных веществ будет более подробно рассмотрен в главе 6.

В настоящее время работы по изучению сорбционных свойств, влияния структуры на сорбционные свойства, применимость материалов в качестве твердофазных экстрагентов и эф-

фективных хроматографических материалов весьма малочисленны. Немногочисленные публикации по сорбции неполярных веществ (α-токоферола), аминокислот, компонентов вин мезопористыми материалами типа МСМ-41 и его мезопористыми аналогами, что обусловлено новизной упорядоченных мезопористых сорбентов, не дают возможности оценить заявленные в большом количестве работ потенциальные преимущества упорядоченных сорбентов в процессах сорбционного концентрирования, хроматографического разделения близких по природе веществ. Принципиально важным является рассмотрение изменения сорбционных свойств в условиях модификации, изменения гидрофильно/гидрофобного баланса и уменьшение влияния полярного растворителя на хроматографическое поведение сорбируемых веществ, что будет рассмотрено в главе 6.

Глава 5 Кинетика и равновесие сорбции полифенольных веществ наноструктурированными мезопористыми материалами

Одной из областей исследований физической химии является формирование и развитие физико-химических основ сорбционных процессов, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях. Изучение макрокинетики, механизмов сложных сорбционных процессов, рассмотрение связи сорбционной способности материалов с их строением и условиями осуществления позволяет решать актуальные задачи выделения, концентрирования физиологически активных веществ (ФАВ), их разделения, определения в различных объектах (физиологические жидкости, фармпрепараты, растительное сырье, продукты органического синтеза).

Изучение новых селективных сорбентов, в сравнении с традиционно используемыми, позволяет представить развитие физико-химических основ сорбционных процессов. Свойства новых материалов должны учитывать сродство к сорбатам (равновесные параметры сорбции) и особенности транспорта и удерживания сорбата (кинетика сорбции). Улучшение сорбционных свойств твердофазных материалов (в том числе кремнеземов) при изменении условий их синтеза и модификации должно позволить селективно выделять и определять близкие по природе и физико-химическим свойствам вещества, в особенности физиологически активные, содержащихся в растительном сырье, фармацевтических препаратах, физиологических жидкостях и др.

Для увеличения эффективности сорбционных процессов необходимо знание кинетических и равновесных параметров сорбции, а, следовательно, решение обратных задач кинетики и динамики сорбции для расчета коэффициентов распределения, коэффициентов диффузии и других параметров, определяющих массоперенос и удерживание сорбатов. Особенно важным является определение равновесных и кинетических параметров в сложных динамических системах. В этом случае предполагается рассмотрение массопереноса в контактирующих подвижной (раствор сорбата) и неподвижной (сорбент) фазах. Моделирование сорбционных процессов в рамках существующих теорий кинетики и динамики сорбции [275-278,291,322-351] требуется при оптимизации и выборе рациональных условий сорбционного выделения, концентрирования физиологически активных веществ и будет рассмотрено в главе 6 и 7. Также существенной задачей является выбор сорбентов и условий их использования с учетом кинетики и динамики сорбции для извлечения из многокомпонентных матриц, разделения близких по природе веществ (глава 7).

Описание сорбции в динамических условиях предполагает запись и решение уравнений материального баланса при начальных и граничных условиях [например, 275-278], а также тре-

бует рассмотрение кинетики процесса [275-278,287-295,320-325,331-351] с учетом вида изотерм [296-301,320-325,331-344].

Для характеристики новых сорбентов, их сорбционных свойств требуется сравнение с классическими материалами (полимерными ионитами и неупорядоченными силикагелями). Далее будет рассмотрена кинетика сорбции физиологически активных веществ (на примере флавоноидов) полимерными ионообменниками и наноструктурированными аналогами МСМ-41.

5.1 Кинетика сорбции ФАВ сорбентами различной степени структурированности

5.1.1 Кинетика сорбции полифенолов анионообменниками АВ-17

Изучение механизмов сложных химических процессов предполагает детальное рассмотрение кинетики процесса. Знание механизма позволяет выявлять лимитирующие стадии процесса, определять кинетические параметры сорбции и характеризовать условия массопереноса вещества в сорбционной системе. Изучение кинетики сорбции представляет неугасающий интерес [527-540], так как помимо информации, используемой при разработке сорбционно-хроматографических методов, дает возможность уточнить лежащие в основе теории представления о природе и механизме процессов, о свойствах сорбентов.

Наиболее распространенными и математически полно описанными являются кинетические модели, характеризующие сорбцию минеральных ионов ионообменниками [80, 240, 241, 243-246, 249, 250, 488, 527, 528, 530, 531, 535-537]. При этом описание скорости процесса возможно в условиях обоснования выбора лимитирующей стадии: внутри- ("гелевой") или внешнедиффузионной ("пленочной"). Сорбционный процесс может быть представлен как совокупность четырех стадий [241, 489]:

1) диффузия ионов и молекул в объеме раствора, контактирующего с сорбентом;

2) диффузия сорбата через поверхностных слой ("пленку") раствора;

3) диффузия внутри сорбента к сорбционному центру (функциональной группе);

4) акт взаимодействия сорбата с функциональной группой.

Скорость определяющей считается наиболее медленная стадия. Такой подход позволяет оценить кинетические коэффициенты и учитывать их при описании сорбции веществ. Очевидно, что диффузия в сорбенте может быть значительно медленнее, чем в фазе раствора. Этим обусловлено частое использование моделей внутридиффузионной кинетики при описании сорбции ионов и молекул. Если скорость внешне- и внутридиффузионной стадии сопоставимы, то сорбцию рассматривают с учетом смешанно-диффузионной кинетики [83, 240, 489].

При сорбции органических веществ полимерными материалами часто говорят именно о лимитировании скорости всего процесса стадией диффузии в фазе ионообменника (внутридиффузионная кинетика) или в пленке жидкости на поверхности твердой фазы (внешнедиффузион-

ный контроль). Медленный транспорт органических молекул при их сорбции материалами с неупорядоченной структурой (что характерно для большинства силикагелей, полимерных сорбентов, ионообменников) может приводить к существенным внутридиффузионным ограничениям. Для выявления лимитирующей стадии рассмотрим более детально кинетику сорбции ионообменниками одного из наиболее изученных полифенольных веществ - кверцетина.

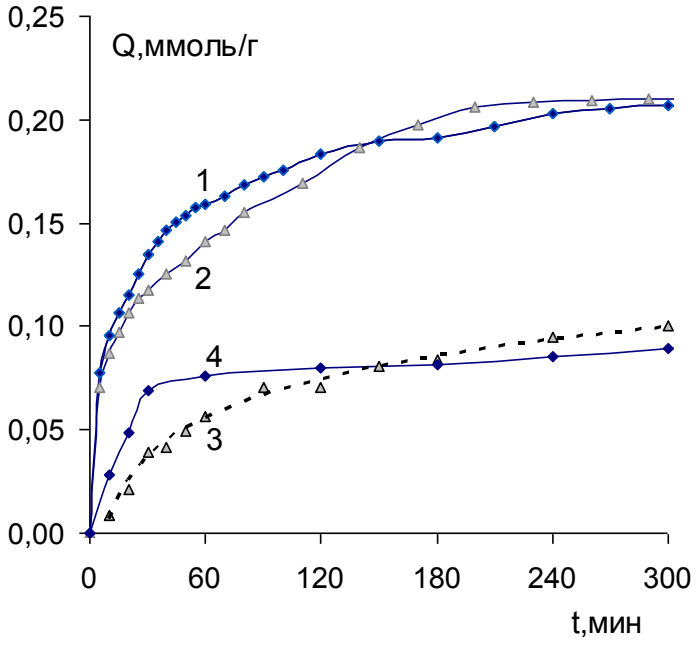


Рис. 5.1 Кривые сорбции кверцетина анионитами АВ-17-2П ОН-форма (1) АВ-17-6М ОН-форма (2) АВ-17-6М Cl-форма (3), АВ-17-2П Cl-форма (4) во времени.

На механизм удерживания флавоноидов в фазе ионообменника существенное влияние оказывают природа сорбата и сорбента. Нельзя не учитывать межмолекулярные взаимодействия групп сорбента, сорбата и их сольватацию. Анализ кинетических кривых (рис. 5.1) [13] показывает, что для всех рассматриваемых анионитов сорбционная емкость максимальна для более гидратируемой гидроксильной формы (E=0.2 ммоль/г). В то же время на анионообменниках АВ-17-6М и АВ-17-2П в хлоридной форме (с меньшей гидратацией) сорбционная способность составляет менее 0.1 ммоль/г. Сорбция кверцетина анионитами в ОН-форме протекает с большей скоростью, чем на Cl-форме. Наибольшее влияние на кинетику сорбции оказывает структура полимера (макропористая или гелевая). На макропористом анионите АВ-17-2П сорбция кверцетина протекает с б*о*льшей скоростью, особенно в начальные (до 50 минут) моменты времени контакта. Это может быть связано с достаточно высокой доступностью пористого пространства ионита для объемных молекул кверцетина. Для гелевых же анионообменников время установления равновесия в системе сорбент-раствор флавоноида значительно выше и максимальное поглощение полифенола наблюдается только через 400 минут с момента начала контакта ионообменников с растворами флавоноида (рис. 5.1).

При описании кинетики сорбции минеральных ионов наибольшее распространение получила модель Бойда [243]. Она также применима и для характеристики сорбции органических молекул во времени [30, 78, 83, 100, 252, 317, 356, 424, 430, 490]. Использование уравнений диффузии первого и второго законов Фика, как показано Бойдом с соавт. [243, 245], позволяет описывать обмен ионов на ионитах. При малых концентрациях раствора скорость массопереноса определяется диффузией иона через неподвижную пленку вокруг зерна сорбента и описывается первым законом Фика:

$$\overline{J_i} = -\overline{D_i} \cdot \text{grad}\ \overline{c_i}\,, \tag{5.1}$$

где $\overline{J_i}$ – плотность потока частиц i-ого сорта в молях в единицу времени через единицу поверхности; $\overline{D_i}$ – индивидуальный коэффициент диффузии иона i ($\overline{D_i}$ = const).

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

$$\frac{\partial \overline{c}_i}{\partial t} = -\overline{D}_i div(\text{grad}\,\overline{c}_i)\,. \tag{5.2}$$

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

Одним из наиболее эффективных приближенных методов решения задач кинетики и неравновесной динамики сорбции является метод получения асимптотических решений для больших и малых времен. Полученные этим методом решения в пределе сколь угодно мало отличаются от точного решения при стремлении обобщенного времени F_0 (функции Фурье) к бесконечности или к нулю соответственно. В большинстве случаев, таких асимптотических выражений достаточно для описания всего процесса в целом с максимальной ошибкой при средних значениях F_0, не выходящих, как правило, за пределы погрешности эксперимента [13].

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 F_0)\,, \tag{5.3}$$

где B_n – предэкспоненциальный множитель, зависящий от геометрической формы зерна, граничных условий и характеристических корней μ_n соответствующего трансцендентного уравнения, получаемого в процессе решения [21]; F_0 –обобщенное время (число Фурье), определяемое выражением:

$$F_0 = \overline{D}t/L^2\,, \tag{5.4}$$

L (см) – размер зерна сорбента, $\overline{D}$ (см^2/с) – коэффициент внутренней диффузии сорбтива, *t* (с) – время. Соответствующее решение уравнения (5.2) для шара имеет вид [21, 243]:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-Bt)\,, \tag{5.5}$$

где $Bt = \pi^2 F_o$;

$$F_o = \frac{\overline{D}t}{R^2}\,,$$

где *R* – радиус шара, $\overline{D}$ - коэффициент диффузии в фазе сорбента.

Для определения кинетических параметров сорбции часто используют эмпирическое выражение

$$F = 1.08\sqrt{Bt}\,. \tag{5.6}$$

Его применение оправдано с тех случаях, когда степень завершенности процесса *F* может быть записана как

$$F = Q/Q_\infty = 6/R\sqrt{\overline{D}t/\pi}\,. \tag{5.7}$$

где R (см) – средний радиус зерна сорбента; $\overline{D}$ (см^2/с) – эффективный коэффициент внутренней диффузии; t (с) – время; F – степень завершённости процесса; Q и Q_∞, (ммоль/г) – количество вещества, поглощенное ионитом к данному моменту времени и предельное, равное сорбционной емкости E, соответственно.

Уравнение (5.6), как указывают авторы [243, 244], может быть использовано для вычисления значения Bt до F = 0.05. Зависимость F от $t^{1/2}$ предполагается линейной до F=0.4 с погрешностью, удовлетворительной для ее практического использования. При этом удобно пользоваться приближённым выражением (5.6) для записи функции $F(t)$, полученной без учёта кривизны границы диффузионной области [31,39, 41]:

$$\overline{D} = \frac{F^2 \cdot R^2 \cdot \pi}{36 \cdot t}. \qquad (5.8)$$

В случае точного решения вида (5.3) асимптотическое решение, справедливое при больших значениях обобщенного времени F_0, получить особенно легко [83], поскольку экспоненциальный ряд (5.3) может быть с желаемой точностью аппроксимирован первым своим членом

$$F = 1 - B_1 \exp(-\mu_1^2 F_0) \qquad (5.9)$$

Такая аппроксимация соответствует так называемому регулярному режиму кинетики. Понятие о регулярном режиме широко используется в гидродинамике и теории теплопроводности. Под термином "большие времена" [83] подразумевают большие значения обобщенного времени F_0, определяемого выражением (5.4). Следовательно, регулярный режим может достигаться и при малых значениях реального времени, если велико отношение $\overline{D}/L^2$ (быстрая диффузия внутри сорбента, малый характерный размер гранул сорбента).

Массоперенос флавоноида в сорбционной системе сложно охарактеризовать в рамках классических представлений кинетики ионного обмена [30, 244, 430]. В большинстве работ по сорбции органических молекул ионообменными материалами [30, 78, 83, 244] отмечается ограниченность применения теоретических положений, разработанных для обмена ионов малого размера. Многие трудности в описании кинетики сорбции ФАВ вызваны очень малой скоростью достижения равновесия в таких системах. Поглощение органических молекул сопровождается рядом дополнительных взаимодействий, отмеченных ранее [244]:

- фаза ионита рассматривается как квазигомогенный гель;
- конвективный массоперенос отсутствует;
- постоянными предполагаются индивидуальные коэффициенты диффузии;
- предполагается установление локального равновесия между ионитом и раствором на участке поверхности;
- ассоциацией фиксированных ионов и противоионов пренебрегают;
- отсутствие изменения набухания в процессе обмена.

Если в сильнокислотных и высокоосновных ионообменниках при поглощении минеральных ионов межмолекулярные взаимодействия оказывают несущественное влияние, то при сорбции органических молекул их роль возрастает.

Следует говорить о нескольких параллельно протекающих процессах:

- протолитические равновесия, характерные для молекул сорбата,

- процессы сольватации и структурообразования с участием молекул растворителя, функциональных групп сорбента и сорбата.

Важно также принимать во внимание широкий круг взаимодействий по их природе:

- межмолекулярные гидрофобные;

- электростатические взаимодействия при ионном обмене.

Перечисленные эффекты рассматриваются только качественно, и количественно практически не учитываются. Часто это связано с недостатком экспериментальных данных. Отсюда вытекает, что коэффициент диффузии органических веществ $\overline{D}$, определенный из экспериментальных кривых F от t, имеет эффективный характер, а именно он не постоянен в отличие от индивидуального коэффициента диффузии. Кинетический коэффициент в этом случае зависит от процессов набухания ионообменника, протолиза и сольватации сорбата.

Нами отмечено, что при сорбции флавоноидов анионообменниками АВ-17 из водно-этанольных растворов для всех используемых сорбентов при малых степенях завершенности процесса имеет место линейная зависимость F от $t^{1/2}$, что является одним из признаков внутридиффузионной кинетики [244]. Критерий линейности зависимости F от $t^{1/2}$ при малых заполнениях ионообменника (F<0.05) не удобно использовать, особенно в процессах с высокой скоростью сорбции, как это будет отмечено при сорбции веществ наноструктурированными материалами (см. раздел 5.1.2). Для практического использования, как отмечено в работах [55, 244], можно рассматривать зависимости F от $(t)^{1/2}$ в более широком диапазоне степеней завершенности процесса при (F<0.40). Таким образом, эффективные коэффициенты диффузии могут быть рассчитаны в рамках модели Бойда [243, 245], по уравнениям (5.7), (5.8) [30, 244] при предположении "гелевой" кинетики сорбции флавоноидов полимерными ионообменниками АВ-17.

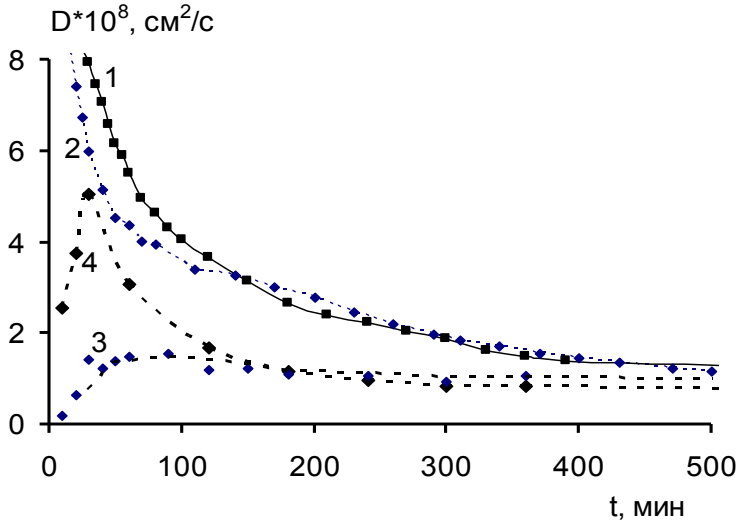


Рис. 5.1а Изменение эффективных коэффициентов диффузии кверцетина во времени при его сорбции на АВ-17-2П (1) и АВ-17-6М (2) в ОН-форме, АВ-17-2П (3) и АВ-17-6М (4) в Cl-форме.

Эффективные коэффициенты диффузии кверцетина на анионите АВ-17-2П (рис. 5.1а) не постоянны и имеют максимальное значение при малых степенях завершенности процесса сорбции. В первые минуты контакта раствора с ионообменником наблюдается значительное поглощение флавоноида. При насыщении анионита кверцетином массоперенос замедляется, что сопровождается общим уменьшением эффективных коэффициентов диффузии ($D_{эфф}$=10^{-8}-10^{-9} $см^2/с$).

Количество сшивающего агента в анионообменнике влияет на общую структуру полимера, пористость и доступность функциональных групп. Из кинетических кривых (рис. 5.1) и по виду зависимости F от $t^{1/2}$ и -ln (1-F) от t можно отметить, что внутридиффузионное сопротивление массопереносу флавоноида в меньшей степени проявляется для анионита АВ-17-2П, особенно на начальных этапах. Наличие в анионите АВ-17-2П макропор приводит к переносу кверцетина в фазу сорбента без заметного накопления, сопровождающегося кристаллизацией на границе раздела раствор-ионит. Можно полагать, что для анионита АВ-17-2П, имеющего наибольшую пористость и набухание, коэффициенты диффуузии кверцетина выше (10^{-8} $см^2/с$), чем для АВ-17-6М (10^{-9} $см^2/с$).

В фазе анионита с 6% сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ) транспорт сорбата затруднен, особенно в начальные момент времени, что определяет более низкие значения коэффициентов диффузии $\overline{D}$. Поглощение флавоноида анионитом АВ-17-6М сопровождается ростом коэффициента диффузии в начальные моменты (рис. 5.2, кривые 3,4). Подобная закономерность связана с изменением пористости сорбента. При набухании ионообменника происходит увеличение пор, что, как следствие, обуславливает рост коэффициентов диффузии флавоноида. При более длительном контакте (более 100 минут) насыщение флавоноидом протекает с приблизительно постоянной скоростью.

Полимолекулярная сорбция кверцетина, при которой молекулы сорбата взаимодействуют между собой, значительно усложняет интерпретацию кинетических экспериментов. При сорбции на ионите АВ-17-6М внутридиффузионное лимитирование обуславливает концентрирование вещества в приповерхностном слое и возможность кристаллизации вещества на поверхности сорбента, что подтверждают данные электронной микроскопии (рис. 5.2).

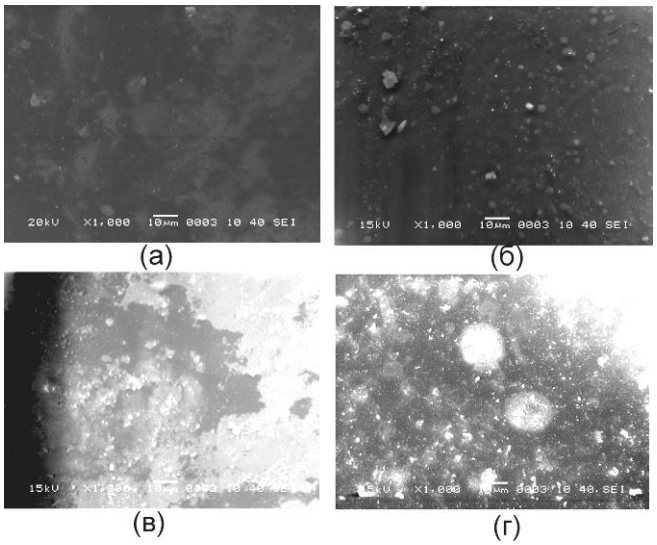


Рис. 5.2 Микрофотографии методом РЭМ анионитов АВ-17-2П и АВ-17-6М в ОН-форме до (а, б), и после (в, г) сорбции кверцетина. (Кратность увеличения 1000, разрешение 10 мкм).

Таким образом, необходимо учитывать значительный вклад сорбат-сорбатных взаимодействий, приводящих к формированию супрамолекулярных образований. В данных условиях очевидно, что необменная сорбция конкурирует, а иногда может преобладать над ионообменным поглощением органических веществ. При этом повышается роль кинетики процессов, обуславливающих необходимость учета не только диффузионной стадии сорбции.

Для уточнения механизма сорбции кверцетина образцы анионообменников АВ-17-2П и АВ-17-6М в ОН-форме до и после сорбции кверцетина были изучены методом растровой электронной микроскопии [13]. Электронные микрофотографии анионитов до сорбции (рис. 5.2 а, б) указывают на однородность поверхности рассматриваемых ионитов и отсутствие каких-либо дополнительных структурообразований. После контакта гранул ионообменника (1000-кратное увеличение) с растворами флавоноидов вид фотографий значительно меняется (рис. 5.2 в). Кверцетин после удаления растворителя распределяется по носителю неравномерно. Зонирование белых «пятен» на поверхности анионита АВ-17-6М (рис. 5.2 г) может указывать на формирование микрокристаллических или аморфных структур сорбата.

Следует отметить сложности использования коэффициентов диффузии, определенных на основе результатов кинетических экспериментов, при моделировании процессов в динамических условиях. Они связаны с непостоянством сорбционной емкости E полимерного материала при сорбции органических веществ. Предельное количество Q_∞ поглощенного ионитом *органического* вещества не является величиной постоянной для всех сорбентов и зависит от условий сорбции. Тем самым встает вопрос о правильности расчета коэффициентов диффузии по кинетическим кривым сорбции органических веществ.

Часто для двух сорбционных систем с различной сорбционной емкостью одному и тому же значению Q при более низкой сорбционной емкости Q_∞ соответствует большая степень завершенности процесса F. В связи с этим рассчитанные по диффузионным моделям Бойда коэффициенты диффузии имеют б*о*льшую величину. Однако, в действительности, сорбционная емкость может быть меньше вследствие малой доступности сорбционных центров, при значительном падении коэффициентов диффузии.

Набухание анионообменников АВ-17 в водно-этанольных растворах полифенолов

Набухание сорбентов является одной из существенных проблем использования ионообменных смол в хроматографических процессах, что связано с изменением объема неподвижной фазы, скорости потока подвижной фазы. Это значительно усложняет управление и оптимизацию условий сорбции. Состав растворителя особенно существенно может влиять на набухание ионообменника, доставку и удерживание сорбата активными центрами. Скорость набухания ионита АВ-17 зависит от содержания в контактирующем растворе воды и этанола.

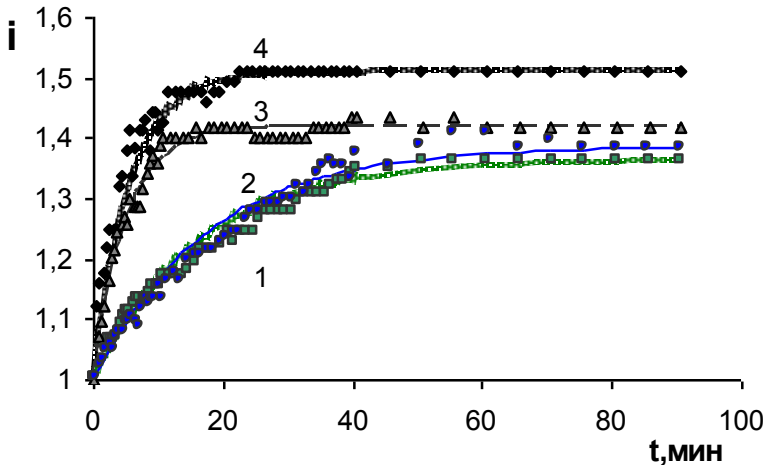


Рис. 5.3 Зависимость степени набухания зерна анионообменника АВ-17-8 в Cl-форме при контакте с 96 % этанольными растворами кверцетина с= $4.0 \cdot 10^{-4}$ М (1), с=$1.0 \cdot 10^{-3}$ М (2) и 70 % этанольными растворами кверцетина с=$4.0 \cdot 10^{-4}$ М (3), с=$4.0 \cdot 10^{-3}$ М (4)

Вид кривых сорбции из 70- и 96%-ных водно-этанольных растворов (рис. 5.3) указывает на более быстрый массоперенос флавоноида в фазе сорбента при сорбции из 70%-ных этанольных растворов. Наблюдаемая закономерность обусловлена изменением проницаемости сорбента, которая зависит от набухания.

В работе Гельфериха [241] отмечено, что при набухании в смешанном водно-органическом растворителе поры гидрофильного ионита обычно обогащены водой больше по сравнению с органическим компонентом растворителя. Поэтому внутри ионита преобладают условия, приближающиеся к условиям в водных системах. Коэффициент диффузии относительно выше, а электростатическое взаимодействие между фиксированными ионами и противоионами меньше. Следовательно, скорость ионного обмена в органическом растворителе в большинстве случаев при добавлении воды может значительно возрастать, что подтверждается видом кинетических кривых набухания (рис. 5.3). Можно полагать, что набухание ионообменника в водно-этанольных средах определяется диффузией растворителя и установлением равновесия сольватации ионообменника. В свою очередь кинетика поглощения флавоноидов в значительной мере будет определяться характером набухания сорбента.

Как показали данные по изменению объема гранул сорбента в растворах флавоноидов (рис. 5.3) [13], степень и скорость набухания зависят от концентрации вещества в контактирующем растворе. В большей степени набухание меняется в зависимости от состава растворителя – процентного содержания этанола. Для растворов с содержанием этанола менее 70% степень набухания зерна ионита в начальные моменты контакта принимает максимальное значение. Чем выше доля этанола в растворе, тем дольше устанавливается равновесие набухания.

Для уточнения природы взаимодействий в системе сорбент-растворитель-флавоноид следует рассмотреть ИК-спектры ионита до и после сорбции полифенольного вещества. После насыщения ионообменников АВ-17-2П и АВ-17-6М флавоноидом на ИК-спектрах (рис. 5.4) появляются полосы валентных и деформационных колебаний групп флавоноида (1268, 1451 $см^{-1}$ (δ С-Н), 1604 $см^{-1}$ (ν С=С), 1666 $см^{-1}$ (ν С=О) [13, 431]).

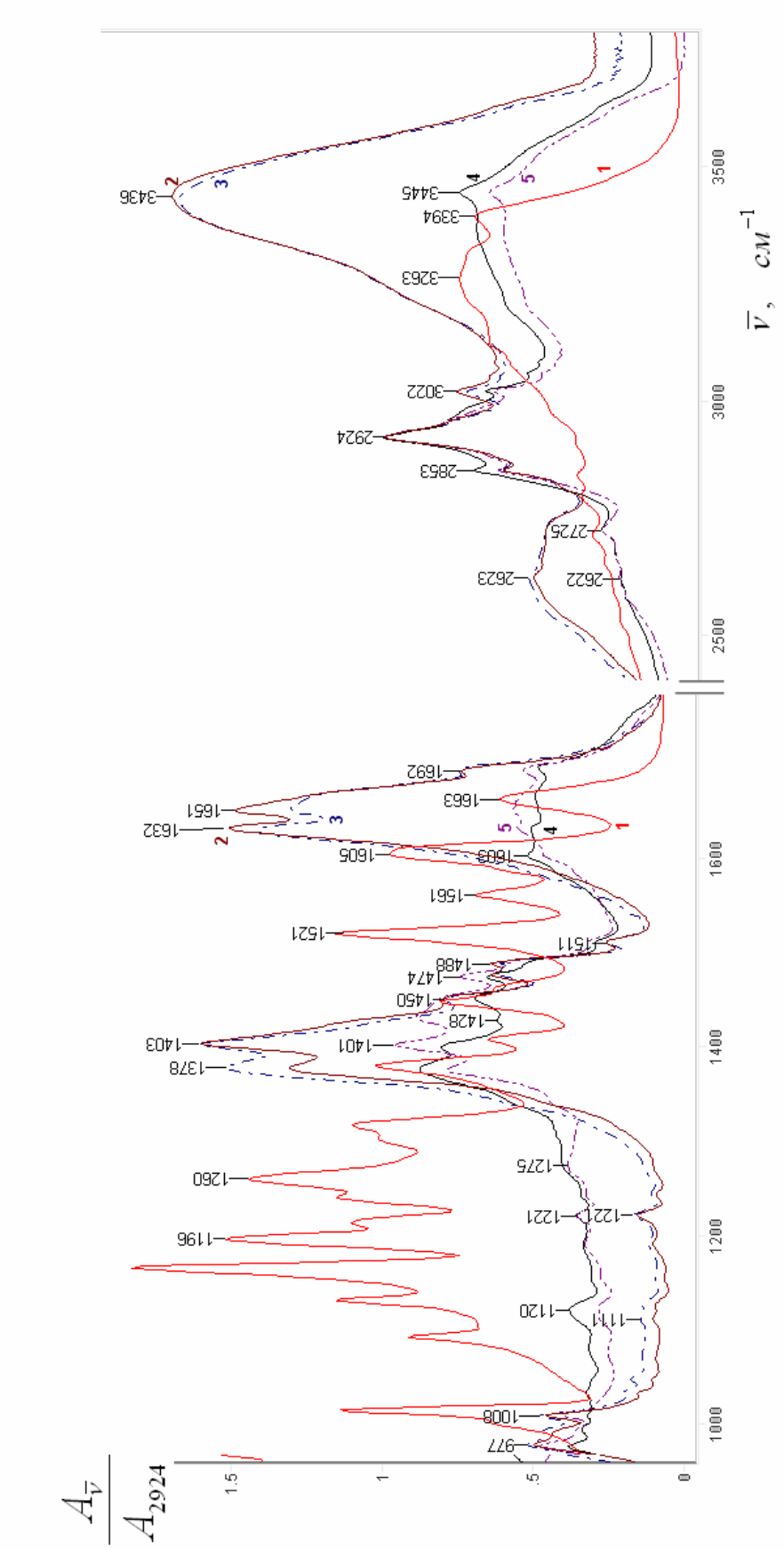


Рис. 5.4. ИК-спектры 1 - кверцетин, 2 - анионообменник АВ-17-2П в ОН-форме, 3 - АВ-17-6М в ОН-форме, 4 и 5 - после сорбции кверцетина на АВ-17-2П и АВ-17-6М соответственно.

Наряду с этим происходит снижение интенсивности спектральных полос поглощения при 3445 (νOH в – $N(CH_3)_3$…OH), 1634 (δ OH), 975 $см^{-1}$ (внеплоскостные колебания OH-групп в – $N(CH_3)_3$…OH)), соответствующих колебаниям OH-групп растворителя. Часть функциональных групп ионита сохраняется в неизменном виде, то есть не участвует в фиксации молекул флавоноида. Уменьшение содержания растворителя в фазе сорбента может быть связано с насыщением сорбента кверцетином. Анионит АВ-17-2П в большей степени подвергается десольватации в присутствии кверцетина, чем АВ-17-6М, что может быть связано его макропористостью и меньшим процентом сшивающего агента.

Данные ИК-спектроскопии указывают на существенный вклад необменного поглощения кверцетина. Сохранение структуры флавоноида в процессе сорбции на анионообменнике подтверждается отсутствием изменений в структуре кольца А (см. рис. 2.2) молекулы кверцетина (рис. 5.4). В том числе не наблюдается деструкция и перестройка молекул полифенола, которое можно было бы ожидать в щелочной среде. В молекуле флавоноида отмечается образование внутримолекулярной связи карбонильной группы и 5-оксигруппы, на что указывает наличие в ИК-спектрах (рис. 5.4) полосы при волновом числе 1666 $см^{-1}$ ($\nu_{C=O}$) [13, 229].

Наряду с этим происходят изменения и в структуре функциональных групп ионита, что указывает и на ионообменное закрепление флавоноидов [13]. На спектре анионитов интенсивность полос 1380, 1401 $см^{-1}$ снижается после сорбции кверцетина (рис.5.4, спектры 4,5). Поглощение кверцетина на аниоците АВ-17-2П приводит к смещению в коротковолновую область (от 1487 $см^{-1}$ до 1475 $см^{-1}$) полосы деформационных колебаний метиленовой группы в $–CH_2-N^+(CH_3)_3…OH^-$ [13, 431] и появлению полосы в области 1433-1428 $см^{-1}$ [13]. При наличии группировки $–CH_2-N=$ возникновение новых полос поглощения в области 1450-1400 $см^{-1}$ указывает на переход от амина к его солевой форме [13]. Интенсивность полос при 1428-1433 $см^{-1}$ при сорбции кверцетина на АВ-17-6М выше, чем для АВ-17-2П. Возможность ионообменного закрепления флавоноида снижается на фоне сохранения части растворителя в фазе макропористого АВ-17-6М и сорбция протекает с меньшей скоростью. Данный факт указывает на то, что при преобладании ион-ионных взаимодействий кинетика сорбции в большей степени лимитируется сольватацией ионита и в меньшей – скоростью вытеснения растворителя. Неоднозначна зависимость эффективных коэффициентов диффузии ($\overline{D}_{эфф}$) от степени завершенности процесса. На начальных этапах сорбции флавоноида на пористом аниоците АВ-17-2П $\overline{D}_{эфф}$ значительно выше, чем при сорбции кверцетина на ионите АВ-17-6М. Очевидно, это связано с общим снижением объема пор и их доступности для молекул ФАВ. В свою очередь увеличение сопротивление массопереноса полифенола в фазе ионообменника АВ-17-6М приводит к частичной кри-

сталлизации флавоноида на его поверхности. Напротив, при сорбции кверцетина в объеме ионита АВ-17-2П с 2% содержанием дивинилбензола указанный эффект не наблюдается.

Механизм сорбция полифенольных веществ в значительной мере зависит от факторов, определяющих массоперенос сорбата (температура, структура и пористость, ионная форма ионообменника, природа растворителя и др.).

1. Наименьшее время установления равновесия сорбции кверцетина характерно для макропористых ионообменников (АВ-17-2П и АВ-17-6М). Для гелевых ионообменников (АВ-17-8) сорбция характеризуется более длительным установлением равновесия с меньшими коэффициентами распределения.

2. Ионная форма в значительной мере влияет как на сорбцию, так и на десорбцию сорбата. Сорбция выше для ионообменников в ОН-форме с большей сольватацией.

3. Увеличение процентного содержания воды в растворе, способствующее возрастанию гидратации ионообменника и приводит к увеличению сорбционной емкости при сорбции полифенольных веществ.

Таким образом, рассмотрение сорбции флавоноидов полимерными ионообменниками во времени, а также расчет кинетических параметров с использованием существующих диффузионных моделей кинетики демонстрирует необходимость системного подхода, и учета большого количества факторов. В литературе [21, 83] отмечается, что сорбция органических веществ полимерными материалами может быть адекватно описана моделями внешне-, внутри- или смешанно-диффузионной кинетики. Для всех рассмотренных нами систем сорбция полифенолов ионообменниками АВ-17 (2П, 6М, 8) характеризуется очень малыми коэффициентами диффузии, что может приводить к существенной неравновесности при реализации сорбции в динамических условиях. Низкая полнота использования сорбционной емкости, и существенное размывание сорбционного фронта при малых коэффициентах диффузии полифенолов в полимерных ионообменниках способствует резкому падению эффективности динамических процессов выделения и разделения полифенольных веществ. Более того, требуется учет не только транспорта сорбтива, но и влияние набухания на кинетику сорбции, что само по себе является весьма нетривиальной самостоятельной задачей. Сложный механизм сорбции, требующий учета транспорта молекул сорбата и растворителя, ограничивает возможности управления сорбцией в динамических условиях. Все это приводит к существенному усложнению моделей динамики сорбции полифенолов полимерными ионообменниками с учетом кинетики процесса. В то же время, весьма затрудняется выбор условий увеличения эффективности сорбентов в процессах их динамического сорбционного извлечения и концентрирования.

5.1.2 Кинетика сорбции органических веществ упорядоченными мезопористыми материалами

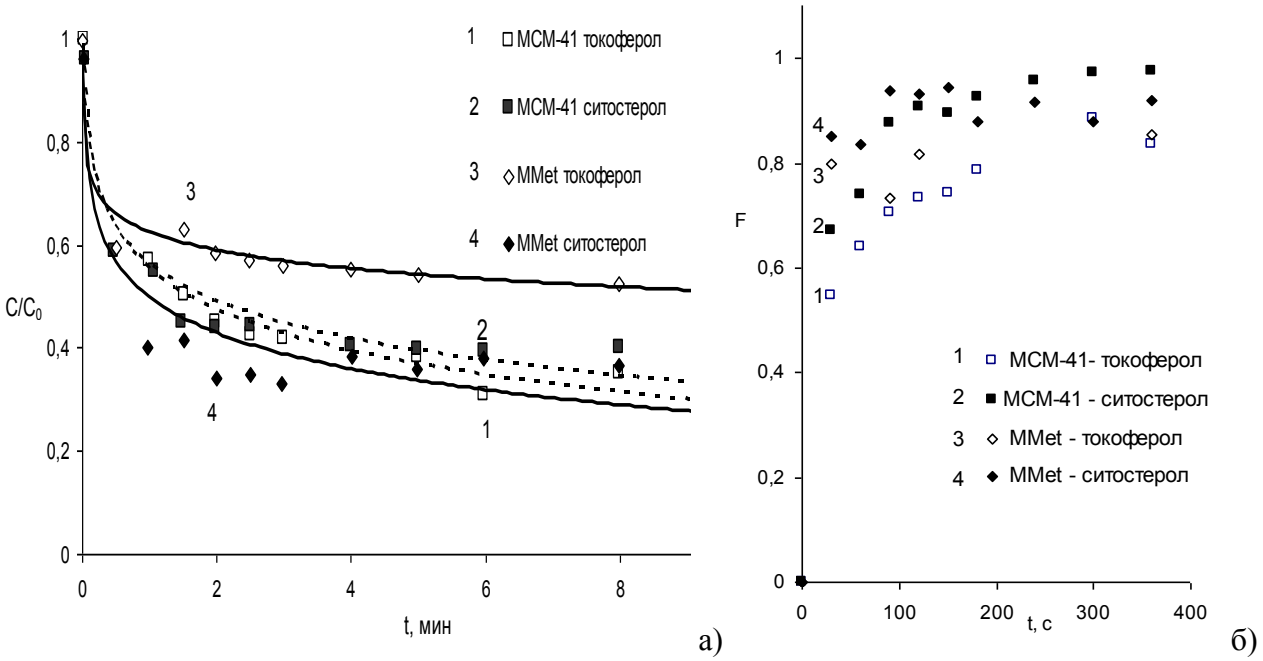
Появившееся в конце XX века направление по синтезу высокоупорядоченных материалов [159-173] способствует реализации ***быстрого массопереноса*** в сорбенте и ***высокой емкости сорбента.*** Преимущества наноструктурированных сорбентов типа MCM-41 по сравнению с полимерными материалами, силикагелями могут быть связаны с диффузионными характеристиками сорбатов. MCM-41 по сравнению с силикагелями имеет большее значение удельной площади поверхности и более узкое распределение пор по размерам ($S_{уд}$(MCM-41)=1000-1200 м^2/г, $d_р$(MCM-41)=2-10 нм, $S_{уд}$(силикагель)=100-600 м^2/г, $d_р$(силикагель)=5-15 нм) [130, 159, 412]. Величины удельной площади поверхности для MCM-41 указывают на возможное увеличение сорбционной емкости по сравнению с классическими материалами.

Комбинация быстрой доставки сорбата при значительной емкости может реализовываться в достаточно упорядоченной сорбционной системе с хорошо развитой поверхностью. Такие условия трудно реализуемы для неструктурированных полимерных сорбентов, неупорядоченных силикагелей с широким распределением пор по размерам и сложной геометрической конфигурацией пор и каналов, в которых транспорт молекул, особенно объемных органических, весьма затруднен. Напротив, для мезопористых материалов типа MCM-41 с высокой упорядоченностью гексагональной структуры, можно ожидать большую доступность сорбционных центров, расположенных на поверхности в мезопорах. При этом можно предполагать более быструю сорбцию с коэффициентами диффузии сорбатов, сопоставимыми или на 1-2 порядка величины меньше, чем в растворе.

Экспериментальное подтверждение сделанных предположений будет приведено при рассмотрении сорбции упорядоченными материалами типа MCM-41 как неполярных молекул фосфатидилхолина, жирорастворимых α-токоферола и β-ситостерола из гексановых сред, так и более полярных ФАВ – флавоноидов из полярных растворителей (этанола, ацетонитрила). Выбранные аналиты позволяют продемонстрировать возможность использования указанных материалов как в нормально-фазовом (НФ), так и в обращенно-фазовом (ОФ) вариантах хроматографии и твердофазной экстракции.

5.1.2.1 Кинетика сорбции α-токоферола и β-ситостерола упорядоченными мезопористыми материалами

Кинетику сорбции физиологически активных веществ (фосфолипидов, α-токоферола, флавоноидов) изучали методом ограниченного объёма [21, 241], проводя спектрофотометрический контроль изменения концентрации кверцетина в фазе внешнего раствора (раздел 3.3.1.1).



а) б)

Рис. 5.5 Кинетические кривые сорбции (□,◊) – α-токоферола (1, 3) и (■,◆) – β-ситостерола (2, 4) на МСМ-41(□,■) и силилированном триметилхлорсиланом мезопористом материале ММet (◊, ◆) а) зависимость c/c_0 от t; б) зависимость F от t .

Результаты по сорбции во времени α-токоферола упорядоченными неорганическими материалами типа МСМ-41 указывают на быстрый массоперенос веществ в сорбционной системе (рис. 5.5-5.7). Для извлечения неполярных веществ использовали нормальный мезопористый материал МСМ-41 и его композит ММet с привитыми группами триметилсилана, способствующими снижению конкурентной адсорбции полярных компонентов, в том числе воды. Во всех случаях (рис. 5.5-5.7) сорбция характеризуется быстрым насыщением материала сорбатом. При сорбции на МСМ-41 и ММet степень завершенности процесса $F>0.5$ (рис. 5.5б) достигается в первые минуты контакта твердой фазы с раствором физиологически активного вещества, а F>0.9 - в первые 300 секунд. Еще более быстрым можно считать десорбцию α-токоферола этанолом. Сорбат наполовину элюируется этанолом (F=0.5 при $t_{1/2}$) уже в первые 30 секунд (табл. 5.1). Полное извлечение вещества из материала (95-99 %) достигается через 25-30 минут, что указывает на быструю десорбцию органических веществ из упорядоченных материалов на основе МСМ-41, и предполагает меньший расход элюента, чем при десорбции из полимерных материалов.

Время достижения равновесия для рассматриваемых сорбатов может варьироваться в зависимости от используемого модификатора. Для композита МСМ-41 с привитыми четвертичными аммониевыми группами (MN) (см. раздел 4.3) сорбция α-токоферола и β-ситостерола характеризуется изменением как равновесных, так и кинетических параметров. Наряду с увеличением селективности материала (рост коэффициентов распределения и сорбционной емкости), происходит уменьшение коэффициентов диффузии сорбата.

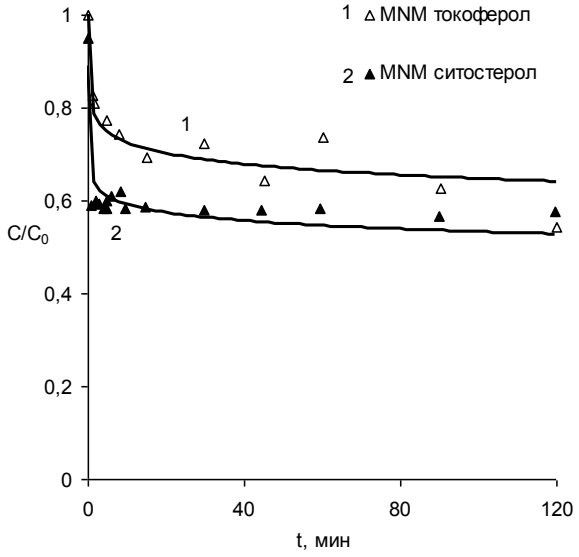


Рис. 5.6 Кривая сорбции (Δ) – α-токоферола и (▲) – β-ситостерола во времени на аминированном мезопористом материале MNM

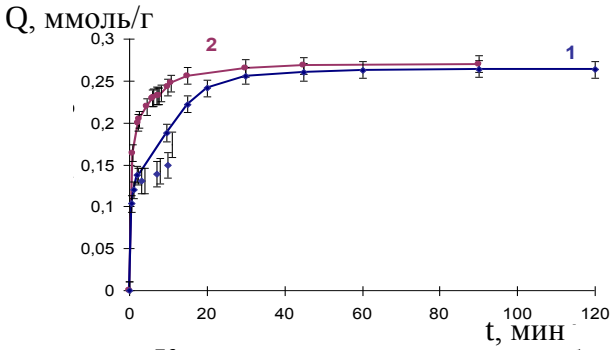


Рис. 5.7 Кинетические кривые сорбции (1) токоферола из гексанового раствора мезопористым материалом MCM-41 и его десорбции (2) 96% этанолом

Таблица 5.1

Сорбция α-токоферола на MCM-41 и последующая десорбция этанолом

	Q, ммоль/г	α, %	$t_{1/2}$, мин	t_{eq}, мин
Сорбция	0.26	85	2.0	30
Десорбция		99	0.5	25

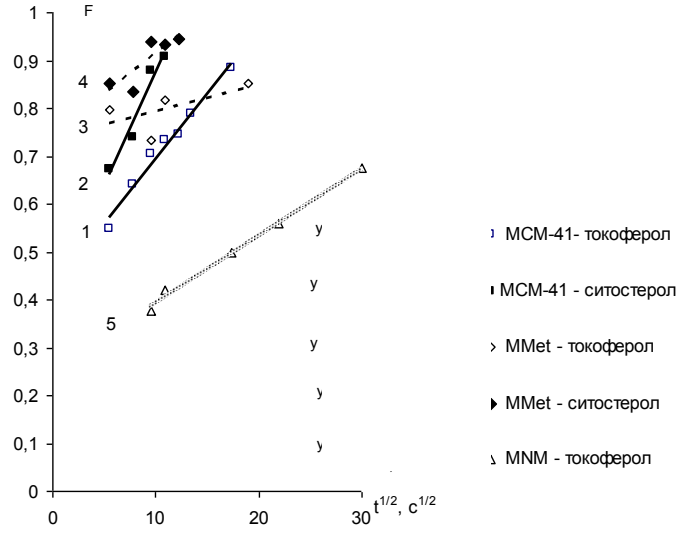


Рис. 5.8 Зависимость степени завершенности процесса от $t^{1/2}$ при сорбции (□,◊) – α-токоферола (1, 3, 5) и (■,◆) – β-ситостерола (2, 4) на MCM-41(□,■), MMet (◊, ◆) (Δ) – α-токоферола (5) на MNM

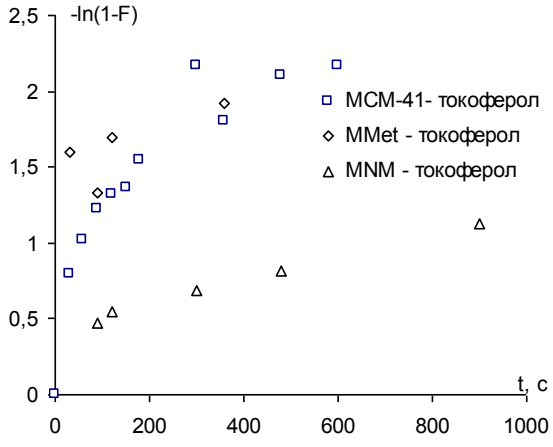


Рис. 5.9 Зависимость -ln(1-F) степени завершенности процесса от времени сорбции t α-токоферола на MCM-41(□), MMet (◊) и на MNM (Δ).

Прививка объемного модификатора с аминогруппами способствует с одной стороны увеличению селективности кремнезема к токоферолу, а с другой – росту времени установления

равновесия t_{eq}. Все это приводит к уменьшению эффективных коэффициентов диффузии сорбата. При сорбции α-токоферола необходимо 45 минут для выхода кинетической кривой на «плато» (рис. 5.7), в то время как для β-ситостерола максимальная сорбция достигается уже через 30 секунд.

Отмеченное быстрое достижение максимальной сорбции аналитов, в особенности для β-ситостерола на MN, может быть обусловлено сорбцией веществ только на поверхности кремнезема, с чем связан и быстрый массоперенос веществ в фазе упорядоченных материалов. Изменение же в кинетике сорбции веществ объясняется различием механизмов сорбции α-токоферола и β-ситостерола на упорядоченном материале с функциональными аминогруппами и различным сродством материала к сорбатам.

Для определения кинетических коэффициентов сорбции неполярных жирорастворимых веществ необходимо определение лимитирующей стадии кинетики сорбции. Как было отмечено в главе 1, для полимерных сорбентов, в том числе ионообменников часто отмечается диффузионный контроль скорости сорбции. Для выявления лимитирующей стадии наиболее часто используются зависимости F от $t^{1/2}$ и -ln(1-F) от t. Анализ соответствующих кинетических зависимостей (рис. 5.8, 5.9) не позволяет однозначно указать, какая стадия является лимитирующей, так как ни одна из зависимостей F от $t^{1/2}$ не выходит из начала координат. Кривые -ln(1-F) от t (рис. 5.9) имеют нелинейный вид и не позволяют говорить о чисто внешнедиффузионном контроле кинетики сорбции жирорастворимых веществ.

При описании сорбции неорганическими кремнеземами с пористой структурой часто (например [259, 551-563]) используется адсорбционная кинетическая модель Вебера и Морриса, учитывающая вклад внутридиффузионного лимитирования (1.26):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c, \qquad (1.26)$$

где k_{id} (мг$^{-1}$г/мин$^{1/2}$) - константа скорости внутренней диффузии; c (мг/г) - константа диффузии модели Вебера и Морриса.

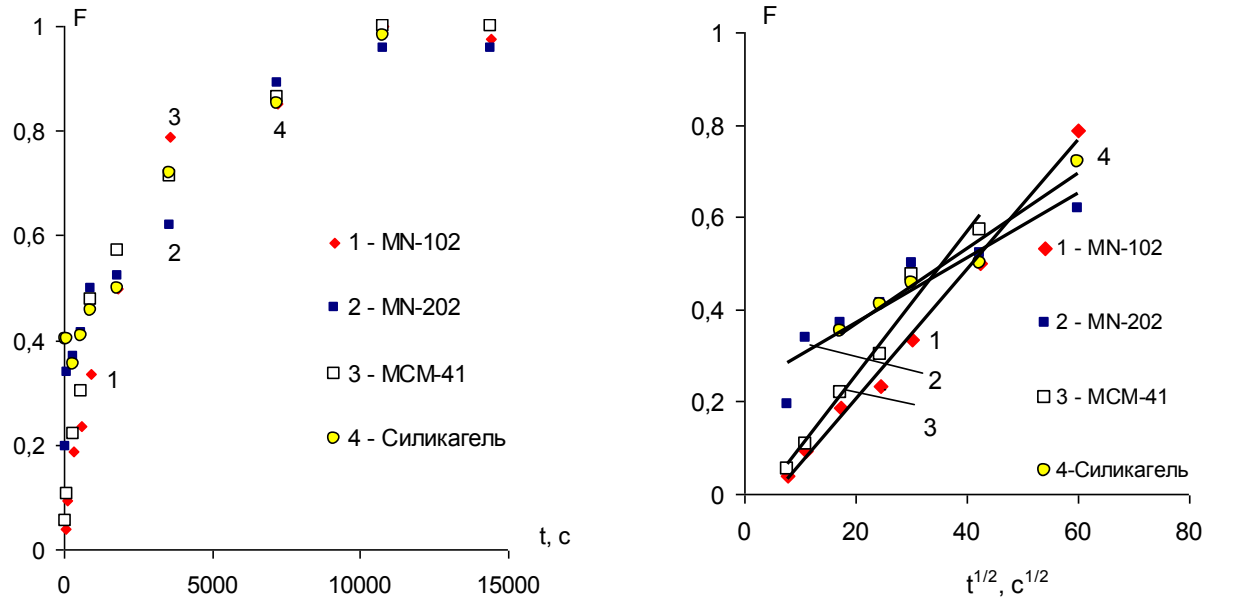
В работе [256] указано, что при адсорбции ионов материалами типа МСМ-41 постоянная ***c*** в уравнении (1.26) характеризует массоперенос сорбата через пограничный слой раствора на поверхности сорбента. При величинах ***c*** близких к нулю можно считать, что толщина пограничного слоя пренебрежимо мала; в этом случае можно говорить про лимитирующую стадию внутренней диффузии. При увеличении толщины пограничного слоя (рост параметра ***c***), вклад внутридиффузионной составляющей снижается, в то время как возрастает роль "пленочной" диффузии [259]. Увеличение начальной концентрации сорбата, способствует возрастанию значения константы ***c***, что указывает на усиление сопротивления массопереноса через пограничный слой.

С учетом сказанного выше можно полагать, что прививка к поверхности МСМ-41 групп триметилсилана (MMet), описанная в главе 4, способствует внешнедиффузионному лимитированию. При сорбции α-токоферола и β-ситостерола параметр ***c*** в уравнении (1.26) возрастает с 0.4 для МСМ-41 до 0.72-0.75 для MMet. Напротив, модификация наноструктурированного материала органосиланом с четвертичными аминогруппами (MNM) приводит к увеличению вклада внутридиффузионного лимитирования (параметр ***c*** уменьшается до 0.25). В случае модификации МСМ-41 неполярными группами $-Si(CH_3)_3$ можно ожидать конкуренцию неполярного растворителя и закономерного увеличения толщины слоя раствора на поверхности сорбента. При модификации группами $-Si-R-N^+(CH_3)_3X^-$ возрастает сродство к сорбату при наличии полярных групп, способных к специфическим взаимодействиям, приводящее к большему внутридиффузионному лимитированию. Однако указанные эффекты более ярко проявляются при сорбции полифенольных веществ, относящихся к более полярным сорбатам (раздел 5.1.2..3).

5.1.2.2 Кинетика сорбции фосфатидилхолина мезопористыми материалами

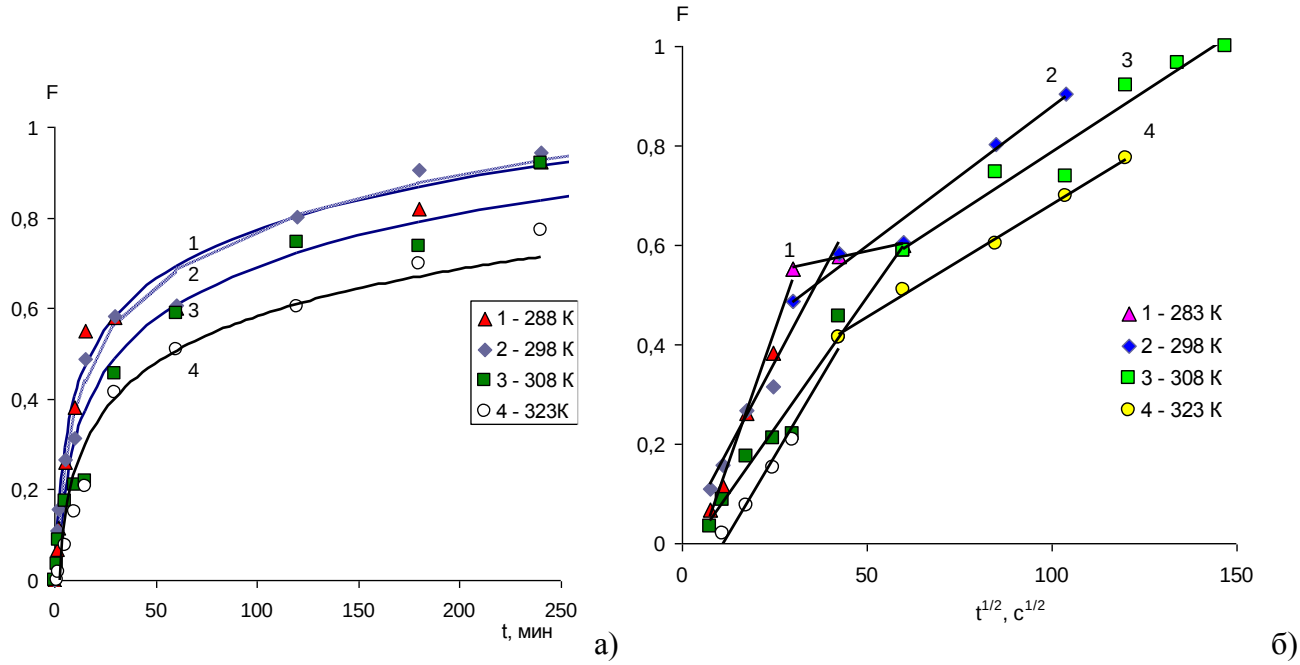
Влияние наноструктурированности кремнеземов в значительной степени сказывается на массопереносе в системе сорбент-раствор и неполярных сорбатов с дифильной структурой, как, например, у фосфолипидов. Наибольшие изменения вида кинетических кривых сорбции таких веществ наноструктурированными кремнеземом МСМ-41 (на примере фосфатидилхолина) наблюдаются при варьировании температуры (рис. 5.10-5.13). Часто отмечается [30, 78], что линейность зависимости степени завершенности F от времени $t^{½}$ может указывать на внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции. Как отмечено в работе Гельфериха [244], при небольших значениях числа Фурье F_0 ряд в формуле (1.12) сходится очень медленно. Отклонение же от линейного вида кривой может свидетельствовать о реализации двух механизмов:
1) сорбцию вещества лимитирует диффузия в пленке раствора;
2) скорость определяющим может быть закрепление сорбата (адсорбция) в фазе сорбента.

Линейность зависимости F- $t^{1/2}$ наблюдается в случае медленного массопереноса сорбата с малыми коэффициентами диффузии или при малых временах реального времени. Действительно, для полимерных сорбентов с медленной диффузией сорбата в фазе сорбента можно ожидать линейности в широком диапазоне F (рис.5.10). Наиболее близка к линейной зависимость F от $t^{1/2}$ в диапазоне температур 283-323 К, что указывает на выполнение условия малых значений числа Фурье. Величина эффективного коэффициента диффузии фосфатидилхолина при его сорбции на полимерных сорбентах (рис 5.10, кривые 1, 2) и силикагеле (рис 5.11) в значительной мере определяются вкладом диффузии в фазе сорбента. При этом можно говорить о внутридиффузионной кинетике сорбции фосфолипида на неупорядоченном материале.



а) б)

Рис. 5.10. Сорбция фосфатидилхолина сверхсшитыми полистиролами MN-102 (1, ◆) и MN-202 (2, ■), мезопористыми кремнеземами MCM-41(3,□) и силикагелем (4, ○)



а) б)

Рис. 5.11 Сорбция фосфатидилхолина из гексановых растворов на силикагеле при варьировании температуры (283 К (1), 298 К (2), 308К (3), 323 К (4)); а) зависимость *F* от *t*; б) *F* от $t^{1/2}$.

При сорбции же на наноструктурированных материалах следует отметить зависимость массопереноса и сорбции ФХ от внешних условий, в общем, и температуры, в частности (рис. 5.12 и 5.13). При относительно низких температурах (283 К-308К) на зависимости *F* от $t^{1/2}$ можно наблюдать излом. Важно указать, что при сорбции ионов и молекул мезопористыми материалами типа МСМ-41 как для α-токоферола и β-ситостерола, так и для других неполярных веществ (фосфатидилхолина) внутридиффузионная модель, описанная в работах [83,243,244 и др.], не позволяет однозначно определить тип кинетики (внутри- или внешнедиффузионный).

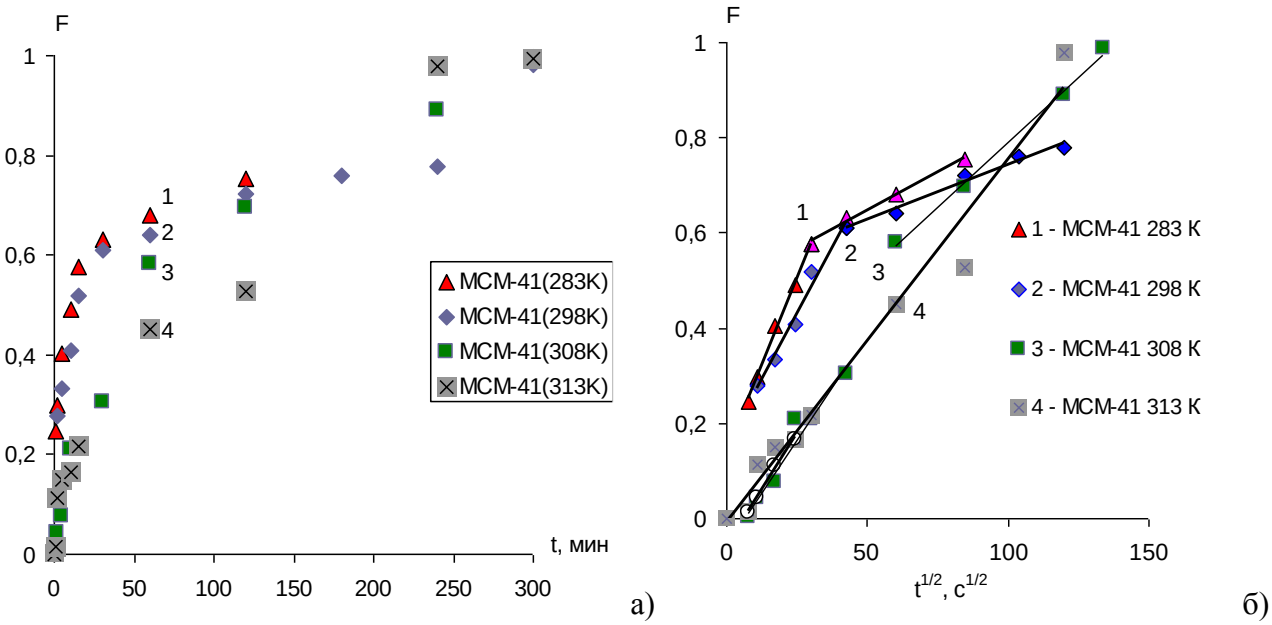


Рис. 5.12 Сорбция фосфатидилхолина из гексановых растворов на МСМ-41 при варьировании температуры (283 К (1), 298 К (2), 308К (3), 313 К (4); а) зависимость F от t; б) F от $t^{1/2}$.

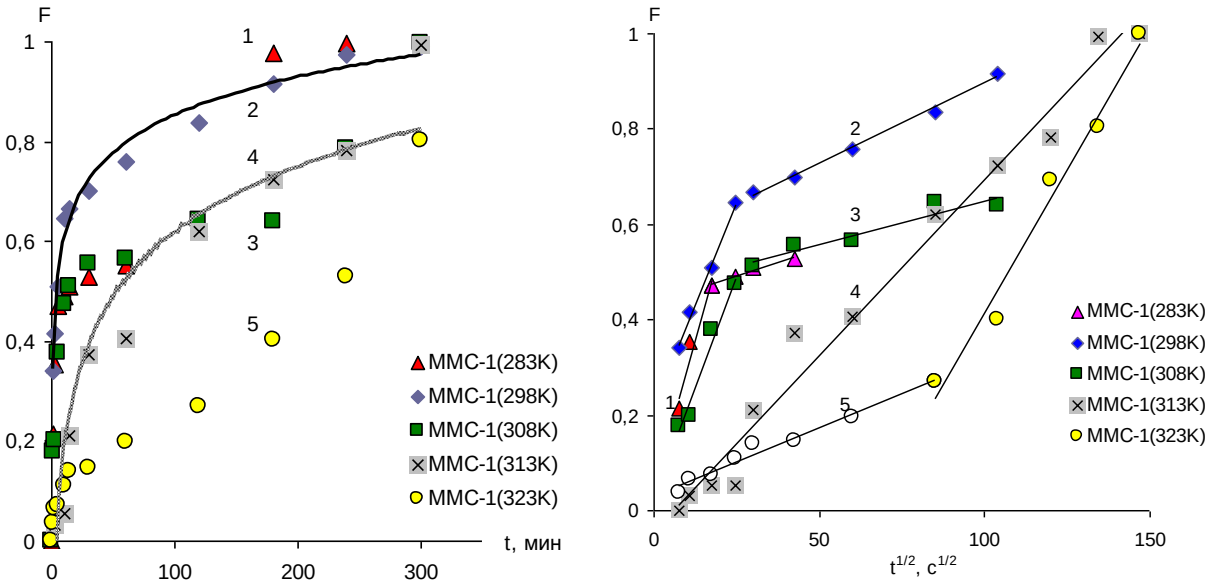


Рис. 5.13 Кинетические кривые сорбции фосфатидилхолина из гексановых растворов на ММС-1 (синтетическом аналоге МСМ-41) при варьировании температуры (283 К (1), 298 К (2), 308К (3), 313 К (4), 323 К(5)); а) зависимость F от t; б) F от $t^{1/2}$.

Указанный характер кинетической зависимости можно трактовать с позиции модели Вебера [549] с учетом уравнения (1.26):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \qquad (1.26)$$

С повышением температуры до 313-323 К (рис. 5.12, 5.13) зависимость степени завершенности сорбционного процесса от корня квадратного из времени процесса сглаживается и можно видеть линейную зависимость F от $t^{1/2}$. Важно указать, что отклонение от прямой линии связано с вкладом внешнедиффузионной составляющей при низких степенях завершенности процесса.

Существенным является влияние условий сорбции. При температурах 313-323 К можно говорить о сохранении характера кинетических кривых и сходства механизма сорбции ФХ наноструктурированным материалом.

Можно полагать, что при температурах ниже 308 К существенный вклад имеет массоперенос через слой ("пленку") жидкости и кинетика сорбции может характеризоваться как смешанно-диффузионная. Указанные предположения подтверждаются видом зависимости ln(1-*F*) от *t* [491, 526]. Однако, так же как и при сорбции токоферола, однозначно нельзя сделать вывод о механизме сорбции и лимитирующих стадиях. Необходима дополнительная информация, например, об энергии активации сорбции, зависимости скорости сорбции от размеров частиц сорбента и др.

Сорбция на наноструктурированных материалах типа МСМ-41 и его аналогах ММС-1, SBA-15 характеризуется узким диапазоном линейности *F* от $t^{1/2}$. Следовательно, выполнение условия линейности при низких значениях чисел Фурье F_0 (см. уравнение (5.4)) при больших коэффициентах диффузии сорбата достигается благодаря исключительно малым временам сорбции. Сглаживание же зависимости *F* от $t^{1/2}$, а именно переход в линейный вид при температурах выше 308К связано с тем, что в указанных условиях, несмотря на закономерное возрастание кинетической энергии, эффективный коэффициент диффузии уменьшается. Это может быть связано в большей степени со снижением роли диффузии сорбата через "пленку" раствора на поверхности сорбента. Отсюда очевиден вывод о том, что однородность структуры упорядоченных материалов позволяет на фоне медленного массопереноса в твердой фазе (в большей степени относящийся к неупорядоченным сорбентам) отметить эффект влияния скорости диффузии сорбата через слой раствора на поверхности сорбента. Иными словами, при сорбции веществ упорядоченными пористыми аналогами МСМ-41 различия в скорости диффузии сорбата в фазе раствора и в твердой фазе (системе мезопор) нивелируются.

5.1.2.3 Кинетика сорбции флавоноидов упорядоченными мезопористыми материалами

Особый интерес к наноструктурированным аналогам МСМ-41, как к сорбентам, связан с их большей гидрофобностью по сравнению с классичесткими силикагелями. Меньшее сродство МСМ-41 и его композитов к молекулам полярного растворителя позволяет рассматривать этот кремнезем в процессах сорбции полифенольных веществ из растворов в ацетонитриле и этаноле. Отмеченные особенности кинетики сорбции неполярных сорбатов, рассмотренных выше, предполагают более детальное изучение кинетики сорбции флавоноидов, обладающих большей полярностью. В структуре этих веществ присутствуют фенольные группы, способные участвовать в протолитических взаимодействиях. В этом случае существенным становится конкурентная адсорбция более полярного растворителя и его влияние на кинетику сорбции флавоноидов.

Следовательно, необходимо определить лимитирующие стадии кинетики сорбции флавоноидов с учетом массопереноса и адсорбции молекул растворителя.

Быстрый массоперенос в фазе упорядоченных материалов типа МСМ-41 наблюдается не только при сорбции неполярных молекул α-токоферола и β-ситостерола из гексановых сред. Аналогичная кинетика характерна и при сорбции полифенольных веществ мезопористыми материалами типа МСМ-41 (рис. 5.14). Следует отметить относительно более быстрое насыщение кверцетином упорядоченного материала МСМ-41 по сравнению с полимерным анионообменником АВ-17 и силикагелями. Степень завершенности процесса, близкая к единице, достигается в течение 15 минут. Количество сорбируемого кверцетина на момент установления равновесия сорбент - раствор флавоноида составляет 0.020 ммоль/г (m(МСМ-41)=0.50 г, c_0=0.30 мМ). Равновесие же сорбции кверцетина на анионообменнике и силикагеле устанавливается более чем через 70 часов контакта раствора флавоноида с сорбентом [13]. Меньшее время достижения равновесия при сорбции флавоноидов упорядоченным мезопористым материалом МСМ-41 связано с большей доступностью сорбционных центров на поверхности мезопор. Увеличение количества сорбционных центров на поверхности наноструктурированного кремнезема обусловлено значительно большей удельной площадью поверхности по сравнению с классическими силикагелями.

Ранее в разделе 5.1 уже было отмечено, что наряду с высокой селективностью полимерных ионообменников к полифенольным веществам отмечается их медленная диффузия в фазе сорбента. Природа взаимодействий функциональных групп ионообменниками с полифенольными группами флавоноидов приводит к низкой степени десорбции аналита [13], что способствует, с одной стороны, значительным потерям аналита, а с другой – ограничениям регенерации и повторного использования ионообменников АВ-17-8.

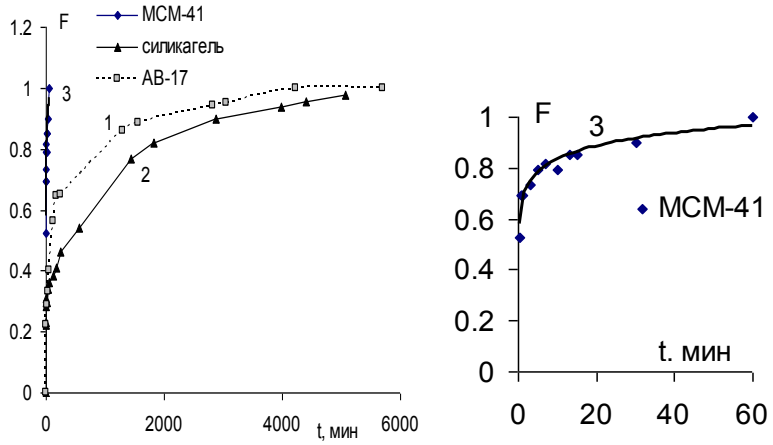
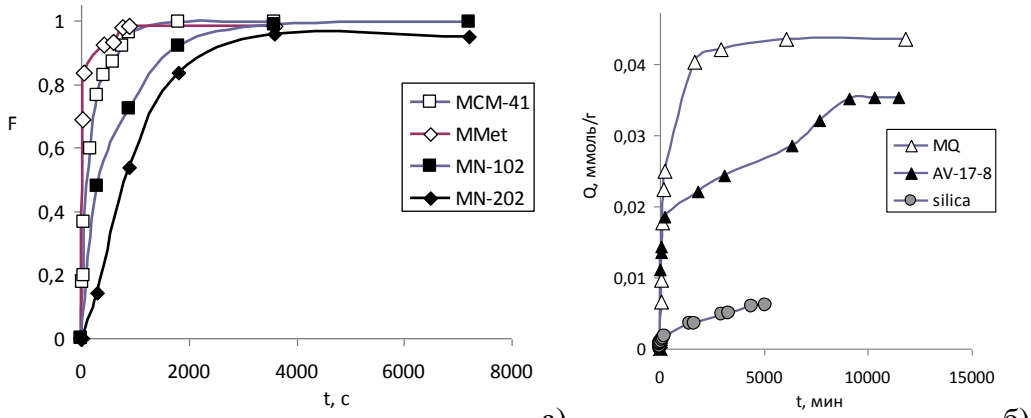
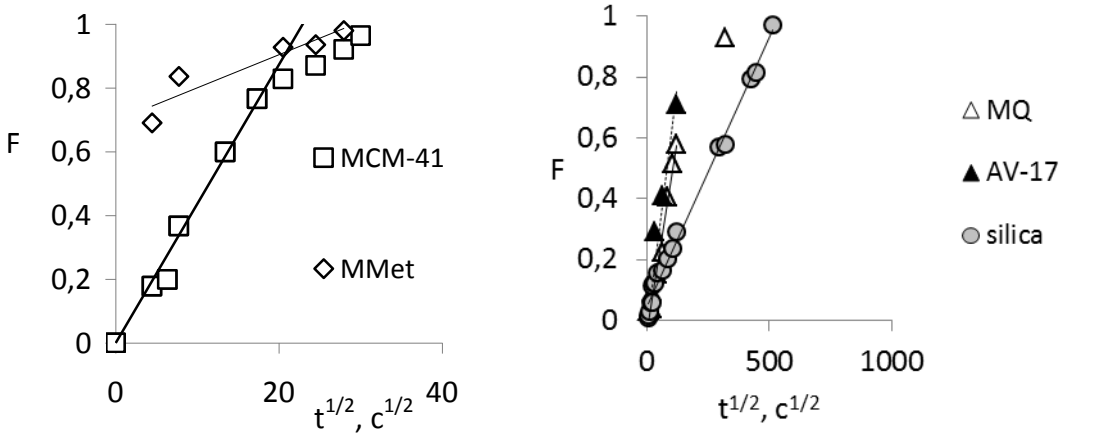


Рис. 5.14 Кинетические кривые сорбции кверцетина анионообменником АВ-17-8 (1), силикагелем (2), МСМ-41 (3); m=0.50 г, фракция гранул сорбента с d=0.10-0.25 мм.



а) б)

Рис. 5.15 Зависимость степени завершенности процесса сорбции кверцетина во времени
а) на MCM-41 (□), MMet (◊), MN-102(■), MN-202(◆) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (●)



а) б)

Рис. 5.16 Кинетические кривые зависимости F от $t^{1/2}$ при сорбции кверцетина
а) на MCM-41 (□), MMet (◊) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (●)

Более детальное изучение механизма сорбции молекул сорбентами различной природы предполагает рассмотрение кинетики сорбции с выявлением лимитирующих стадий процесса. Как уже отмечалось ранее (см. раздел 5.1.1), для полимерных ионообменников АВ-17 отмечается внутридиффузионное лимитирование кинетики сорбции. Неупорядоченная полимерная матрица обуславливает ограниченную доступность сорбционных центров (функциональных групп ионообменников) и определяет кинетику с медленным достижением сорбционного равновесия, характеризующуюся эффективными коэффициентами диффузии полифенольных веществ порядка $10^{-8} – 10^{-9}$ см^2/с.

Отклонение от линейной зависимости, как и в случае сорбции неполярных ФАВ, может быть связано с заполнением пор как молекулами флавоноидов, так и растворителем. Как результат, снижается доступность сорбционных центров, и уменьшаются коэффициенты диффузии флавоноида. Указанная закономерность наблюдается при сорбции кверцетина на MCM-41 при F более 0.8 (рис. 5.16а) и при сорбции полифенола на мезопористом композите MQ, синтезированном в присутствии молекул кверцетина (рис. 5.16б).

В ряде случаев, как уже было отмечено при сорбции α-токоферола и фосфатидилхолина, для МСМ-41 зависимость F от $t^{1/2}$, не выходит из начала координат (существенный вклад внешнедиффузионной составляющей кинетики). Аналогичный вид зависимости отмечается при сорбции кверцетина на силилированном композите ММet с привитыми группами триметилсилана (рис.5.16а). Описание сорбции флавоноида во времени в рамках модели Вебера и Морриса (уравнение 1.26) [549] позволяет учесть внешнедиффузионное лимитирование. Возрастание роли внешнедиффузионного контроля подтверждается видом зависимостей –ln(1-F) от t (рис. П.6.2).

Параболический закон изменения скорости может выполняться в хорошем приближении при малых значениях t, с учетом параметра безразмерного времени (параметра в Фурье, выражении (5.4)) для малых коэффициентов диффузии и/или для больших частиц. Как показано Бойдом с соавторами [243], ряд в уравнении (5.5) медленно сходится при малых значениях Bt так, что становится выгодно использовать приближенное уравнение, ограничивая первым членом ряда. При малых значениях F и Bt, только внешняя сферическая оболочка адсорбента содержит адсорбат.

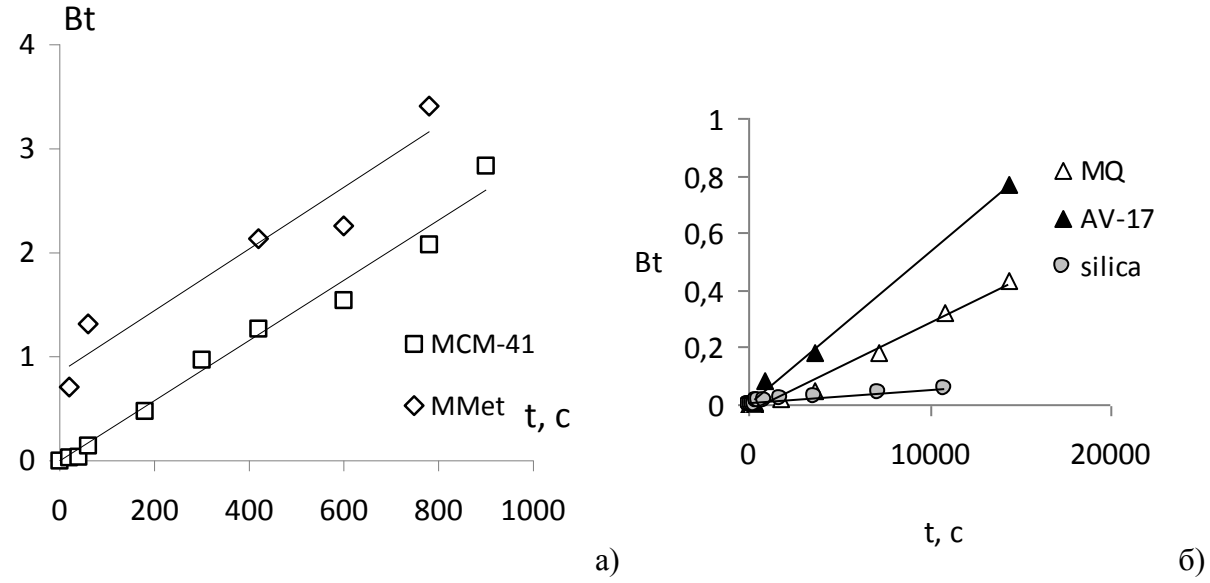


Рис. 5.17 Зависимость Bt от t (по модели Бойда [243]) при сорбции кверцетина
а) на МСМ-41 (□), ММet (◊) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (●)

Построение зависимостей Bt от t (рис. 5.17), показало, что для большинства рассматриваемых сорбентов (за исключением ММet) отмечается ее линейность в широком диапазоне значений F. Характер зависимости сохраняется при сорбции на упорядоченных мезопористых сорбентах. Однако меняется тангенс угла наклона прямой в координатах Bt от t, указывающий на более быструю сорбцию флавоноида на материалах типа МСМ-41. В данном случае нужно учитывать высокоразвитую систему мезопор. При этом большая доступность сорбционных цен-

тров упорядоченного мезопористого материала приводит к увеличению коэффициентов диффузии кверцетина в мезопорах МСМ-41 (10^{-7}-10^{-8} $см^2/с$) по сравнению с полимерными ионообменниками и силикагелем на 1-2 порядка (табл. П. 6.1). (10^{-8}-10^{-10} $см^2/с$).

Таким образом, модификация наноструктурированного кремнезема приводит к изменению механизма сорбции полифенолов. На МСМ-41 и материале MQ, синтезированном с молекулярными отпечатками кверцетина, лимитирующей стадией можно считать внутреннюю диффузию кверцетина, а на силилированном композите ММet – внешнедиффузионное лимитирование.

Быстрая диффузия веществ в упорядоченной системе мезопор приводит к необходимости учитывать не только скорость диффузии, но и скорость стадии адсорбции. Отмеченная возможность взаимодействий сорбата с группами сорбента предполагает их учет в кинетике сорбции. В этих условиях весьма актуальным становится изучение кинетики с привлечением адсорбционных моделей псевдопервого и псевдовторого порядка [263, 265, 273, 274].

Кинетические реакционные модели адсорбции при интерпретации данных кинетики сорбции полифенолов сорбентами различной природы

Рассмотрение сорбции мезопористыми материалами типа МСМ-41 неорганических ионов, а также молекул красителей, антибиотиков, пептидов часто проводят в рамках как диффузионных, так и адсорбционных моделей [256-259, 549-562]. Диффузионные модели строятся на основе трех последовательных диффузионных стадий, описанных в разделе 1.2.1.3. Реакционные модели адсорбции, происходящие из феноменологической кинетики, основаны на процессе адсорбции в целом, без учета деления стадии массопереноса, указанные выше. Применение указанных моделей при рассмотрении кинетики и динамики сорбции часто весьма успешно [256-272, 549-562]. Однако следует оговорить ряд противоречий использования моделей при описании сорбции ионов и молекул пористыми материалами. Например, уравнение скорости адсорбции псевдовторого порядка иногда используется (возможно, неоправданно, как отмечено в [261]), для описания адсорбции органических веществ на неполярных полимерных адсорбентах, хотя по сути, это процесс физической адсорбции. Модель Лагергрена [262] широко применяется для моделирования сорбционных процессов, где не всегда реализуются именно адсорбционные механизмы удерживания веществ. Сорбция полифенольных веществ, а также молекул, в составе которых присутствуют несколько функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксо-, аминогрупп), способных к ион-дипольным, диполь-дипольным взаимодействиям, может описываться моделями с учетом многоцентровых взаимодействий.

Модели кинетики псевдопервого порядка, как и диффузионные модели, с внешнедиффузионным лимитированием, не могут адекватно описывать кинетику сорбции ионов и молекул упорядоченными мезопористыми сорбентами, так как не выполняется линейность зависимостей

$\lg(1-F)$ от t (рис. П. 6.3). В условиях быстрого массопереноса сорбата при сорбции флавоноидов на МСМ-41 нельзя не учитывать скорость стадий, включающих взаимодействия сорбат-сорбат, сорбат-растворитель.

Кинетические кривые сорбции кверцетина из ацетонитрильных и этанольных растворов на наноструктурированном материале МСМ-41 и его аналогах MQ и MMet могут быть адекватно описаны в рамках моделей псевдовторого порядка (рис.6.7, табл. П.6.1). Основное допущение – адсорбция должна иметь второй порядок, а стадия, определяющая скорость – адсорбция с участием функциональных групп сорбента и полифенолами (или другими ФАВ). Кроме того, адсорбция должна описываться уравнением Ленгмюра [272], что будет обсуждаться более подробно в разделе 5.2.

Интегральная форма уравнения скорости псевдовторого порядка имеет вид [271, 272]:

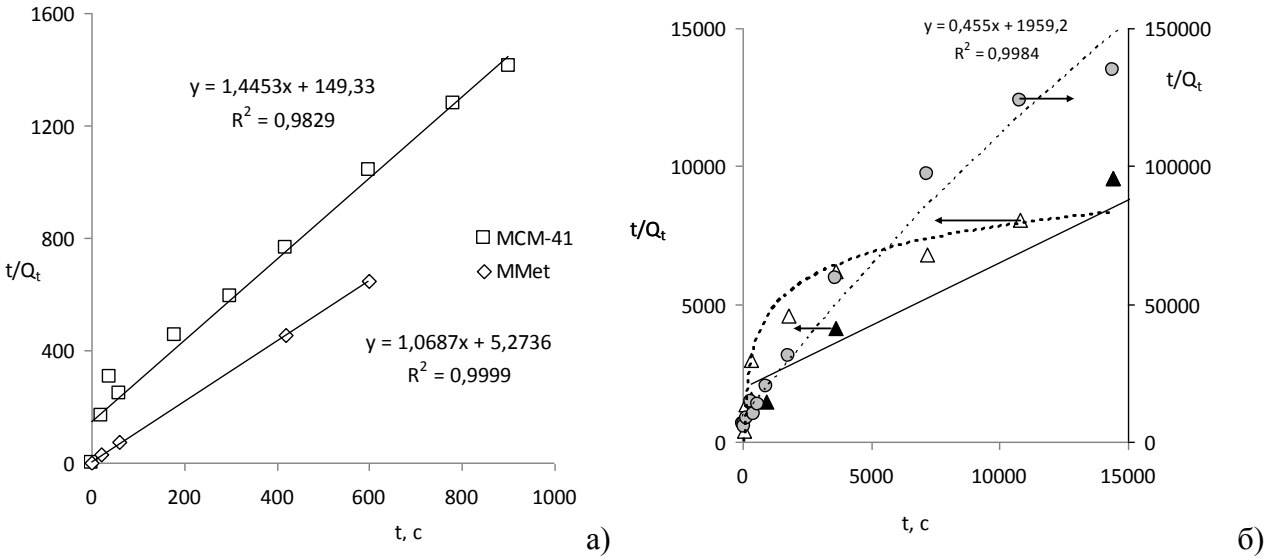
$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}}, \qquad (1.21)$$

где k_2 (г*(ммоль*мин)$^{-1}$)– константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка; t (мин.) – время.

Представление кинетических кривых сорбции кверцетина (рис. 5.18) в координатах t/Q_t – t при описании сорбции в рамках модели псевдовторого порядка демонстрирует линейность зависимостей для всех рассматриваемых мезопористых материалов типа МСМ-41. Линейность функции $t/Q_t - t$ позволила вычислить величину равновесной емкости Q_e и кинетическую константу k_2 по тангенсу угла наклона и свободному члену, соответственно [271, 272].

Линейность зависимости $t/Q_t - t$ выполняется также для кремнезема, модифицированного органосиланом MMet и материалов, синтезированных в присутствии кверцетина MQ. Напротив, для неупорядоченных ионообменника АВ-17 и силикагеля указанная зависимость нелинейна (рис. 5.18 б).

Следует отметить, что модель псевдовторого порядка не позволяет однозначно выявить кинетические механизмы, которые одновременно могут контролировать скорость процесса [589]. Как уже было отмечено Хамизовым с соавт. [589], возможность описания экспериментальных кинетических данных с использованием моделей псевдопервого или псевдовторого порядков не позволяет раскрыть кинетический механизм. Тот факт, что кинетика сорбции хорошо описывается уравнением псевдовторого порядка не говорит о том, что имеет место химическая кинетика или диффузионная, осложненная взаимодействием типа сорбат-сорбат. Нельзя сделать вывод о лимитирующих кинетических механизмах без учета зависимости степени завершенности процесса сорбции во времени, при изменении размеров частиц сорбента, энергии активации сорбции и др.



а) б)

Рис. 5.18 Зависимость t/Q_t от t при сорбции кверцетина
а) на МСМ-41 (□), ММet (◊) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (•)

Описание сорбции во времени в рамках модели Еловича [273] позволила в настоящей работе с учетом сорбционной емкости судить о степени однородности сорбционных центров упорядоченных материалов типа МСМ-41 при сорбции молекул ФАВ. Известное уравнение Еловича (1.22), представленное Зельдовичем [273], позволяет сопоставлять скорости адсорбции и десорбции, а также оценивать влияние количества сорбированного вещества на скорость его сорбции:

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t}, \qquad (1.22)$$

где Q_t – количество сорбированного вещества в момент времени t (ммоль/г), α – начальная скорость сорбционного процесса (г·(ммоль·с)$^{-1}$), β – константа уравнения Еловича (г·ммоль$^{-1}$).

Интегральная форма уравнения (1.22) с учетом граничных условий Q_t=0 при t=0 и Q_t=Q_t при t=t записывается как:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \qquad (1.23)$$

Модель Еловича позволяет учесть соотношение констант адсорбции и десорбции кинетического процесса [274]. Для упрощения уравнения Еловича, Чен и Клейтон [274] приняли, что $\alpha\beta t$>>1. Линейная зависимость в координатах Q_t от $\lg(t+t_0)$ (рис. 5.19) дает возможность определить кинетические параметры уравнения (1.23) по наклону и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Здесь величина t_0 , определяется соотношением $t_0 = 1/\alpha\beta$. В нашей работе указанный параметр t_0 определялся методом проб и ошибок таким образом, чтобы получить соответствие расчетной и экспериментальной зависимости в координатах Q_t - $\lg(t+t_0)$. Значение t_0 , как участка, отсекаемого на оси ординат, принимается достоверным в случае линеаризации указанной зависимости.

Представление кинетических кривых сорбции кверцетина в функциональных координатах $Q_t - \lg(t+t_0)$ (рис. 5.19) позволило в настоящей работе определить соответствующий параметр t_0, характеризующий соотношение скоростей адсорбции и десорбции, а также сами константы α и β (табл. П.6.1). Анализ условий линейности зависимостей $Q_t - \lg(t+t_0)$ показывает, что t_0 равно 200 и 40 для силикагеля и материала MQ, синтезированного в присутствии кверцетина соответственно. Как отмечено в работе [256], уравнение Еловича подходит для описания кинетики адсорбции веществ в гетерогенных системах с высокой степенью неоднородности сорбционных центров. Напротив, что для MCM-41, MMet и полимерного ионообменника $t_0 \rightarrow 0$, то есть произведение $\alpha\beta$ весьма велико, что указывает на бо́льшие скорости как адсорбции, так и десорбции, что особенно важно в хроматографии для быстрого массопереноса веществ в неподвижной фазе, что в значительной степени способствует меньшему размытию фронта сорбции.

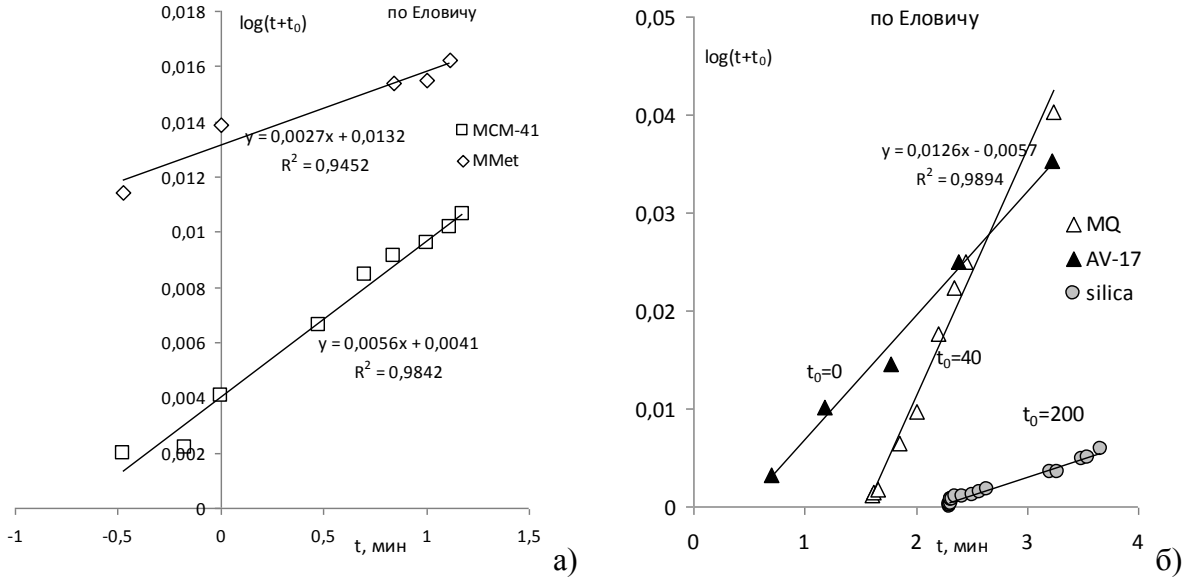


Рис. 5.19 Зависимость lg (t+t_0) от t при сорбции кверцетина (модель Еловича)
а) на MCM-41 (□), MMet (◊) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (•)

Описание сорбции кверцетина на MCM-41 и его композите MMet, с использованием уравнения Еловича показало, что рассматриваемые сорбенты имеют упорядоченную структуру с равномерным распределением энергетически однородных сорбционных центров. Аналогичные выводы сделаны о полярности поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента MCM-41 по данным газовой хроматографии в работе [532].

Очевидно, упорядоченность рассматриваемых материалов типа MCM-41 и композитов на их основе приводит к облегченному транспорту веществ в сорбционной системе по сравнению с полимерными ионообменниками и неупорядоченными силикагелями. Можно полагать, что отмеченные преимущества в кинетике сорбции, особенности упорядоченной структуры ма-

териалов типа МСМ-41 могут способствовать более высокой эффективности их использования для сорбционного выделения веществ их концентрирования и разделения.

Наряду с изучением кинетики, требуется более детальное изучение равновесия сорбции. Выбор условий хроматографического разделения, выделения веществ предполагает рассмотрение сорбции как в статических, так и динамических условиях. Актуальность рассматриваемого вопроса обусловлена новизной наноструктурированных материалов и отсутствием публикаций по изучению сорбции флавоноидов на материалах с упорядоченной структурой мезопор в статических и динамических условиях.

5.2 Равновесные параметры сорбции полифенолов

5.2.1 Равновесные параметры сорбции ФАВ ионообменниками АВ-17

Ионообменные материалы находят применение на стадиях сорбционной очистки и концентрирования физиологически активных веществ (аминокислот, пептидов, органических кислот и пр.) [20, 30, 80, 244, 425, 426]. Равновесные параметры сорбции ФАВ зависят от структуры ионообменников, наличия и природы обменных групп, их способности к удерживанию ионов и диполей полярных молекул сорбатов и растворителей. Все это существенным образом влияет на выделение, концентрирование, разделение ФАВ с использованием ионообменным материалов. Важно учитывать способность сорбатов к межфазному распределению и участию молекул сорбата и групп сорбента к образованию связей различной природы. Природа взаимодействий в системе «ионообменник-растворитель-флавоноид» мало изучена. Существенным в этом случае является изучение влияния природы сорбента на вид изотермы, а также равновесные параметры сорбции (емкость, коэффициенты распределения и др.). Возможность учитывать селективность материалов вследствие участия молекул в образовании связей различной природы является весьма существенным для увеличения эффективности сорбционного выделения полифенолов, концентрирования целевых компонентов.

В настоящей работе рассмотрена сорбция кверцетина в статических условиях для определения равновесных параметров. Как уже было отмечено выше (раздел 5.1.1), полимерные сорбенты способны поглощать вещества не только за счёт реакций ионного обмена, но и необменно за счет ион-дипольных, диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий. Наличие фенольных групп в молекулах флавоноидов позволяет предполагать как ионообменное закрепление таких веществ в твердой фазе, так и способность их удерживаться при образовании водородных связей, а также при распределении в системе сорбент-раствор. Наиболее интересным является рассмотрение сорбции флавоноидов полимерными ионообменниками АВ-17-2П, АВ-17-6М с различной пористостью, а также АВ-17-8 (с гелевой структурой). В этом случае появляется возможность оценить влияние не только природы функциональных групп ионообменника, но и структуры, пористости, доступности групп ионообменника для иммобилизации молекул сорбата.

Ниже представлены данные сорбции флавоноидов макропористыми и гелевыми анионообменниками серии АВ-17. Макропористые сорбенты АВ-17-2П и АВ-17-6М различаются процентом (2 и 6% соответственно) сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ). Однако в настоящее время эти сорбенты малодоступны, что обусловлено ограниченным их производством, несмотря на существенные преимущества по сравнению с гелевыми аналогами (АВ-17-8). Изотермы сорбции кверцетина (рис. 5.20) на всех рассматриваемых ионообменниках имеют линей-

ный вид, что характерно для распределительного механизма удерживания веществ в хроматографии или может указывать на линейную изотерму сорбции с неполным использованием емкости (адсорбционной или ионообменной), («область изотермы Генри»).

Сорбция кверцетина анионообменниками АВ-17 подробно рассмотрена в нашей работе [13]. В качестве равновесного параметра, характеризующего поглощение веществ при изучении сорбции в статических условиях можно использовать коэффициент распределения:

$$K_d = \frac{\bar{Q}}{c_m}, \qquad (5.11)$$

где K_d – коэффициент распределения; $\bar{Q}$ (ммоль/г) – количество кверцетина в пересчете на единицу массы абсолютно сухого сорбента; c_m (моль/кг) – моляльность раствора кверцетина.

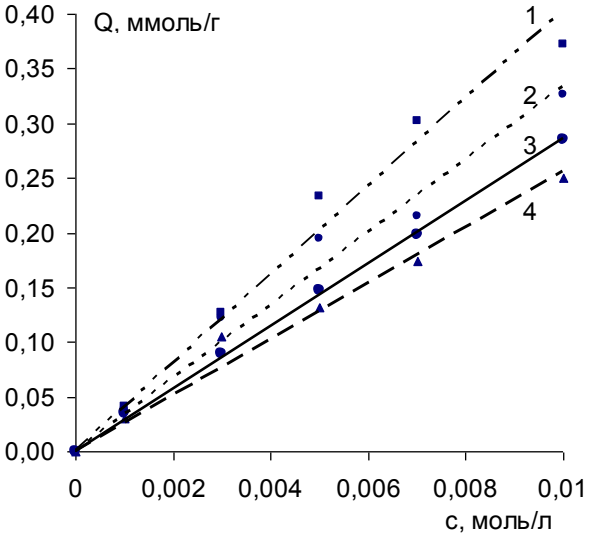


Рис. 5.20 Изотерма сорбции кверцетина анионитами АВ-17-2П (1) и АВ-17-6М (2) в ОН-форме; АВ-17-6М (3) и АВ-17-2П (4) в Cl-форме из растворов в 70%-ном этаноле в статических условиях (Т=298К).

Как показано в работе [13], равновесие в системе «сорбент-раствор» устанавливается достаточно медленно, в течение 24-48 часов в зависимости от природы ионообменника, и при более длительном контакте сорбционная емкость (статическая) практически не изменяется. Коэффициент распределения в 70-% этанольных средах достигает K_d=40 для анионита АВ-17-2П в ОН-форме и убывает в ряду АВ-17-2П(ОН)>АВ-17-6М(ОН)>АВ-17-6М(Cl)>АВ-17-2П(Cl), принимая значение K_d = 24 для АВ-17-2П в хлоридной форме. Можно говорить, что сорбция кверцетина, с одной стороны, больше на анионообменнике в ОН-форме, а, с другой стороны, зависимость от ионной формы значительнее проявляется для пористого сорбента с 2% сшивающего агента. Увеличение же процентного содержания ДВБ приводит к нивелированию влияния ионной формы ионита.

В отличие от макропористых аналогов сорбция кверцетина из этанольных растворов гелевым анионообменником АВ-17-8 в ОН- и Cl-формах в интервале концентраций от 0.10·до 4.0·мМ характеризуется более длительным установлением равновесия в системе «раствор кверцетина – ионообменник» и составляет 72 часа. Линейность изотерм при сорбции флавоноидов ионообменниками АВ-17 значительно упрощает описание динамики сорбции и выбор условий концентрирования, как это описано в работе [298]. Однако линейность изотерм (рис.5.21) не всегда выполняется, что может приводить к необходимости моделирования сорбции в динамических условиях при нелинейных, в том числе выпуклых и S-образных изотермах. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в главе 6.

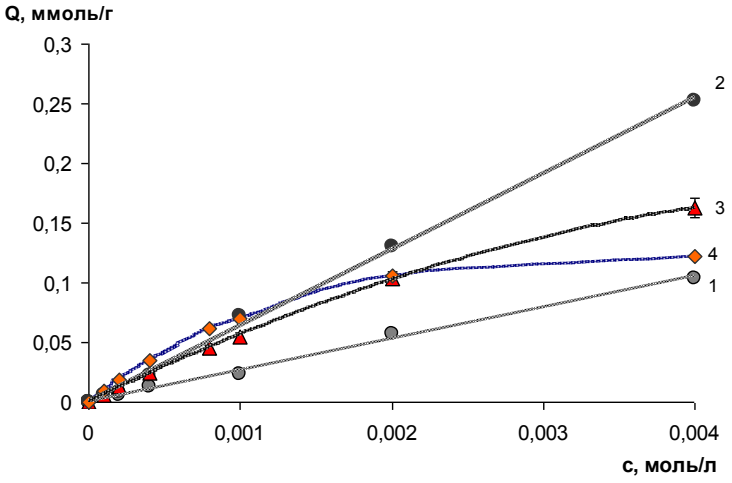


Рис. 5.21 Изотермы сорбции кверцетина из водно-этанольных растворов анионообменником АВ-17-8 в Cl-форме (1 – 70%-ный этанол, 3 – 96%-ный этанол), в ОН-форме (2 – 70%-ный этанол, 4 – 96%-ный этанол) (Т=298К).

Изотермы сорбции кверцетина из 96 % этанольных растворов анионообменником АВ-17-8 в ОН- и Cl-формах имеют нелинейный выпуклый вид, что указывает на уменьшение сорбционной способности гелевого анионообменника к полифенолу с ростом концентрации контактирующего раствора (рис. 5.21) вследствие снижения доступности функциональных групп для ионообменника менее набухающего в растворах с меньшей гидратацией. Природа взаимодействий в данной системе сложная, включающая, с одной стороны, связывание функциональных групп сорбента с сорбатом, а, с другой стороны, влияние растворителя, диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия. Если для ионизированных молекул возможен непосредственный контакт функциональная группа – ион и образование контактных ионных пар, то в случае органических молекул чаще всего наблюдаются сольваторазделенные ионные пары или же образование водородных связей без ионизации (диссоциации) молекул, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (рис. 5.4).

Для определения влияния процентного содержания этанола в растворе на поглощение кверцетина мы провели сравнительный анализ изотерм сорбции из 96% и 70% водно-этанольных растворов анионообменником АВ-17-8 в ОН- и Cl-форме [13]. Как и было отмечено ранее, изотермы при сорбции флавоноида из 70% этанольных растворов имеют линейный вид, указывающий на независимость распределения вещества между сорбентом и раствором от его концентрации.

Изменение вида изотерм сорбции и коэффициентов распределения при варьировании процентного содержания этанола в растворе и ионной формы сорбента (табл. 5.2) указывает на различный механизм удерживания веществ. Если при поглощении из 70%-этанольных растворов не наблюдается концентрационной зависимости коэффициентов распределения, переменный K_d при поглощении кверцетина из 96%-этанольного раствора указывает на изменение проницаемости ионообменника при сорбции флавоноида. В данном случае могут проявляться взаимодействия сорбат-сорбент-растворитель.

Таблица 5.2

Коэффициенты распределения K_d кверцетина при его сорбции из 96%- и 70%-ных этанольных растворов

Сорбент	Растворитель	c, мМ						
		0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	2.00	4.00
АВ-17-8 Cl	96% этанол	50 ± 8	50 ± 4	49 ± 5	45 ± 4	43 ± 7	41 ± 8	32 ± 11
АВ-17-8 OH		70 ± 9	70 ± 6	69 ± 3	60 ± 4	55 ± 5	42 ± 7	24 ± 8
АВ-17-8 Cl	70% этанол	31 ± 2						
АВ-17-8 OH		70 ± 5						

Для ионообменного поглощения необходима ионизация молекулы и ее сближение с функциональной группой сорбента. Наличие молекул воды, с одной стороны, может в большей степени способствовать ионообменному закреплению вещества. С другой стороны, ионообменник может использоваться как материал для экстракционного извлечения веществ. Уменьшение содержания этанола приводит к возрастанию набухания и способствует росту ионообменной составляющей сорбции. Менее полярные молекулы этанола не способствуют ионообменной сорбции полифенольных веществ. В данном случае молекулы воды, входящие в гидратную оболочку функциональных групп ионообменника, могут выступать в качестве жидкой фазы, со свойствами, отличающими ее от внешней среды.

Необменное закрепление вещества при сорбции из водно-этанольных растворов может также значительно варьироваться при изменении состава растворителя. Вид изотермы указывает на преобладание второго механизма сорбции кверцетина. Для уточнения характера удерживания веществ сорбентом необходимо привлечение как данных кинетических экспериментов (раздел 5.1.1), а также интерпретация механизма сорбции с привлечением физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и пр.).

Анализ коэффициентов распределения полифенольных веществ указывает на удовлетворительное, но значительно меньшее сродство ионообменника по отношению к флавоноидам по сравнению с растворимыми в воде аминокислотами [86, 95, 222], поверхностно-активными веществами (додецилсульфат натрия [424]), способных ионизироваться в растворах. Величина коэффициентов распределения K_d существенно больше единицы (табл. 5.2) указывает на сродство

анионита по отношению к флавоноидам, способствующее селективной сорбции полифенолов ионообменниками.

5.2.2 Равновесные параметры сорбции ФАВ мезопористыми материалами типа МСМ-41

Равновесные параметры сорбции, наряду с кинетическими, играют ключевую роль при реализации сорбционных процессов. Они дают возможность регулировать селективность сорбентов, разрабатывать новые материалы, отличающихся с одной стороны сродством к сорбату, с другой значительной сорбционной емкостью. В этом разделе акцент будет сделан на изучение равновесия сорбции ФАВ материалами различной природы (неорганическими и полимерными) при варьировании их степени упорядоченности.

Ионообменные полимеры и неорганические кренеземы используются в качестве сорбентов в твердофазной экстракции (ТФЭ) и хроматографии [309-408]. В свою очередь ТФЭ, часто реализуемая в динамических вариантах, преодолевает многие недостатки статического и динамического вариантов жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ). В ТФЭ в качестве сорбентов используют нормальные силикагели и модифицированные органосиланами (С2-С22), в том числе с различными функциональными группами (амино-, диольными, цианогруппами и др.). Многообразие таких композитов часто приводит к существенной неопределенности, так как сложно провести выбор эффективного сорбента при отсутсвии данных о характере изменения кинетических и равновесных параметров сорбции.

Хорошо известно, что разделение близких по природе и свойствам веществ в хроматографии зависит от дифференцирующей способности сорбента и подвижной фазы за счет обратимых взаимодействий между анализируемым веществом и сорбентом. Типичными являются гидрофобные (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия молекул с постоянными диполями, специфические (водородные связи) и электростатические взаимодействия (ионный обмен). Перед выбором сорбента необходимо учитывать широкий круг факторов и физико-химических параметров. Равновесные параметры сорбции в значительной мере определяются наличием и природой функциональных групп, способностью взаимодействовать с сорбатами с различной энергией. Возможность вторичных взаимодействий между сорбатом, сорбентом, растворителем и компонентами матрицы образца, что характерно для полимерных ионообменников, может существенным образом изменить как величину равновесных параметров, так и характер их изменения в динамических условиях сорбции [501]. Это ограничивает использование в динамических сорбционных процессах неструктурированных материалов (полимерных ионообменников, неупорядоченных кремнеземов) и, напротив, может демонстрировать преимущества наноструктурированных сорбентов. Для упорядоченных материалов с однородными сорбционными (активными) центрами можно целенаправленно учитывать природу взаимодействий, и способ-

ствовать получению материалов с заданными сорбционными свойствами (равновесными и кинетическими характеристиками).

Работы по изучению равновесия сорбции ФАВ материалами типа МСМ-41 немногочисленны [209, 216-221, 445, 526]. В литературе широко обсуждается необходимость учета вида изотерм на динамику сорбции. Однако этот вопрос практически не изучен для процессов сорбции полифенольных веществ как классическими кремнеземами, так и наноструктурированными аналогами МСМ-41. Наиболее часто рассматриваются изотермы при адсорбции газов на поверхности твердых фаз. Более сложным и малоизученным процессом является сорбция органических веществ из жидких растворов. В этих условиях необходимо учитывать природу взаимодействий не только сорбат-сорбент, но и растворитель-ФАВ, растворитель-сорбент.

5.2.2.1 Равновесные параметры сорбции полифенольных веществ композитами МСМ-41

5.2.2.1.1 Коэффициенты распределения флавоноидов при их сорбции упорядоченными мезопористыми материалами

Сорбционное концентрирование и разделение ионов и молекул предполагает знание равновесных параметров их сорбции выбранными материалами. Относительная высокая полярность классических силикагелей ограничивает их использование при сорбции веществ (в том числе полифенольных) из полярных растворителей. Наноструктура мезопористых материалов на основе МСМ-41 и природа сорбционных центров позволяет говорить о применимости таких сорбентов в процессах сорбционно-хроматографического выделения, концентрирования и разделения неполярных ФАВ. Ранее изучена сорбция жирорастворимых витаминов и фитостеролов [455, 491], фосфолипидов [526, 548, 563] и др. Бо́льшая гидрофобность МСМ-41 [171, 209, 231, 530, 532, 546, 547] по сравнению с традиционными кремнеземами дает возможность использовать рассматриваемые материалы в вариантах обращенно-фазовой и гидрофильной хроматографии.

В главе 4 было отмечено, что мезопористый МСМ-41 характеризуется узким распределением пор по размеру, относительно высокими величинами удельной площади поверхности $S_{уд}$= 1000-1700 м^2/г и объема пор V_p ~1.0-1.5 см^3/г. Наноструктурированность обеспечивает бо́льшие значения сорбционной емкости при минимальной дисперсии скоростей при массопереносе сорбатов в мезопорах. Существенным является также возможность варьировать полярность поверхности, изменяя условия синтеза. Значительную гидрофильность силикагеля авторы [171, 172, 231] связывают с высокой удельной плотностью силанольных групп (5.0-8.0 ОН групп/нм^2). В работе [231] отмечено, что число Si-OH групп на единицу поверхности мезопористого МСМ-41 составляет 2.5-3.0 ОН групп/нм^2, что значительно меньше, чем на поверхности силикагеля. Нами представлены способы синтеза аналогов МСМ-41 с удельной плотностью си-

ланольных групп 1.0-2.0 ОН групп/нм^2 [209]. При этом значительно меняется гидрофобность сорбента. В работах [530, 546, 547] нами показано, что меньшая плотность Si-OH групп на единицу поверхности наноструктурированного материала приводит к инверсии порядка выхода полярных молекул воды и неполярных молекул толуола [530, 546, 547]. Для гидрофильного силикагеля на выходных кривых конкурентной сорбции воды и толуола первым наблюдается проскок толуола, к которому силикагель имеет меньшее сродство. Напротив, при фронтальной динамике сорбции из колонки, заполненной МСМ-41, первыми выходят полярные молекулы воды. Это указывает на б*о*льшее сродство упорядоченного кремнезема к неполярным веществам (толуолу). К аналогичным выводам о большей гидрофобности и энергетической однородности сорбционных центров приводят результаты анализа полярности композитов на основе МСМ-41 по данным обращенной газовой хроматографии [532, 566]. Таким образом, появляется возможность применения мезопористых материалов в вариантах гидрофильной хроматографии для выделения, концентрирования и разделения веществ, в том числе растворимых в полярных растворителях (этаноле, этилацетате, ацетонитриле). Это позволяет существенно расширить круг объектов, для которых могут использоваться сорбционные методы.

Использование высокоупорядоченных материалов типа МСМ-41 возможно при регулировании селективности сорбента по отношению к разделяемым молекулам. В качестве факторов, значительно влияющих на равновесные параметры сорбции (сорбционную емкость, коэффициенты распределения), а также на селективность материала к аналитам следует указать природу 1) сорбента, 2) сорбата, а также 3) растворителя и его состав.

Возможность расширить области использования мезопористых наноструктурированных материалов на основе МСМ-41 появляется также благодаря простоте модификации упорядоченных кремнеземов путем прививки органосиланов по процедуре, аналогичной той, которая реализуется при получении обращенно-фазовых сорбентов. Общепринятым является подход прививки органосиланов (октил-, октадецилсиланами и др.) к силанольным группам кремнеземов. Как показано в главе 4, селективность аналогов МСМ-41 к полифенольным веществам можно регулировать модификацией поверхности органосиланами, в том числе с функциональными группами (например, аминогруппами).

В настоящей работе изменение селективности сорбента достигалось:

- варьированием природы модификатора;

- синтезом мезопористых материалов с добавками флавоноида (с молекулярными отпечатками аналита);

- варьированием природы и состава растворителя;

- учетом влияния протолитических свойств полифенольных веществ.

Рассмотрим факторы, влияющие на селективность сорбента к флавоноидам.

Для выявления влияния *природы сорбата* на селективность сорбентов при разделении веществ, близких по физико-химическим свойствам (гликозиды, агликоны флавоноидов) была рассмотрена сорбция флавоноидов, относящихся к различным классам полифенольных веществ: кверцетина (флавонола), (+)-катехина (флаван-3-ола) и нарингина (гликозиада флаванона), относящихся к различным подгруппам флавоноидов. Первые два вещества могут быть отнесены к агликонам полифенольных соединений, имеющим в своем составе несколько фенольных групп, способных участвовать в образовании водородных связей с силанольными группами сорбента. Кверцетин и (+)-катехин, как показано в работе [500, 511], практически не удается разделить с использованием традиционных сорбентов (например, силикагелей) при варьировании состава подвижной фазы.

В настоящем разделе в первую очередь будет рассмотрено влияние *природы сорбента* на сорбцию полифенольных веществ. Прививка ионогенных и неионогенных органосиланов позволила нам управлять сорбционными свойствами нанокомпозитов МСМ-41 и варьировать равновесные параметры сорбции ФАВ.

Таблица 5.3

Коэффициенты распределения кверцетина при его сорбции на МСМ-41 и его композитах из растворов в ацетонитриле

Сорбент	*Равновесная концентрация, ммоль/дм*^{3}						
	0.02	0.15	0.25	0.30	0.60	0.90	1.50
МСМ-41	130	100	60	60	30	20	30
ММet	200	100	60	60	-	10	20
MQ1	-	260	290	320	270	-	-
MQ1*	1360	-	300	300	300	-	-

* - аммиачный (0.5%) раствор в ацетонитриле

Природа сорбента, его структура и условия его получения существенным образом влияют на равновесные параметры сорбции. Расчет коэффициентов распределения K_d сорбата между контактирующими фазами показал, что для мезопористых сорбентов характерно высокое сродство к кверцетину и другим полифенолам (K_d >20-100, табл. 5.3). С ростом концентрации флавоноида K_d уменьшаются. Несколько выше коэффициенты распределения флавоноидов при сорбции полифенолов силилированным композитом ММet (табл.5.3). Бо́льшего сродства к кверцетину можно добиться при синтезе аналога МСМ-41 в присутствии сорбата. Коэффициенты распределения в этом случае могут возрастать в 5-10 раз, как это видно для материала MQ1, синтезированного в присутствии кверцетина.

Важным свойством сорбента является повышение селективности к различным веществам. Параметр $\alpha = \frac{K_{d1}}{K_{d2}}$, характеризующий отношение коэффициентов распределения для двух сорбируемых веществ, не позволяет говорить о высокой селективности МСМ-41 к различным флавоноидам. Например, для кверцетина и нарингина при их сорбции из ацетонитрильных растворов мезопористый материал имеет селективность близкую к единице: K_d(кверцетин)=39;

K_d(нарингин)=38 (рис. 5.23). Расчет коэффициентов распределения проводили для модельных растворов флавоноидов с концентрацией 1.0 мМ. Величины K_d рассматриваемых полифенолов в указанных условиях позволяет извлекать их из растворов, но не дает возможности говорить об удовлетворительном разделении смеси ФАВ на МСМ-41.

Модификация органосиланами и синтез наноструктурированных аналогов в присутствие сорбата позволяет изменить селективность к различным полифенолам, а также в широких пределах варьировать величину коэффициентов распределения (рис. 5.22, 5.23).

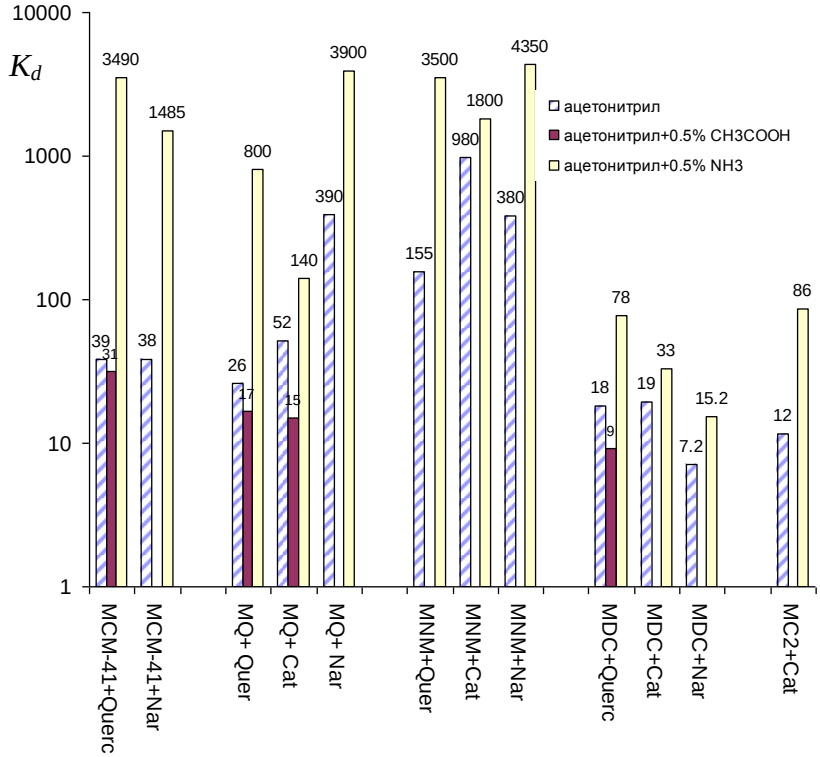


Рис. 5.22 Коэффициенты распределения кверцетина (Querc), (+)-катехина (Cat) и нарингина (Nar) при сорбции МСМ-41, аминированным (MNM), силилированными диметоксидиметилсиланом (MC2), дихлородиметилфенилсиланом (MDC) композитами на основе МСМ-41, мезопористым MQ, синтезированным с молекулярными отпечатками кверцетина. Сорбция из ацетонитрильных растворов (▨); в присутствии 0.5% CH_3COOH (■); 0.5% NH_3 (□).

Влияние природы модификатора. Прививка групп органосилана (ДХМФС – MDC, ДМОДМС – MC2) приводит к снижению коэффициентов распределения флавоноидов в системе раствор флавоноида-сорбент (рис. 5.22, 5.23). В данном случае можно полагать, что падение поверхностной плотности силанольных групп способствует снижению способности сорбата образовывать водородные связи с группами сорбента. В связи с этим уменьшается сродство сорбента к полифенольным веществам. Подавление сорбции флавоноидов может быть также достигнуто уменьшением доступности сорбционных центров при снижении объема пор и уменьшии удельной площади поверхности сорбента.

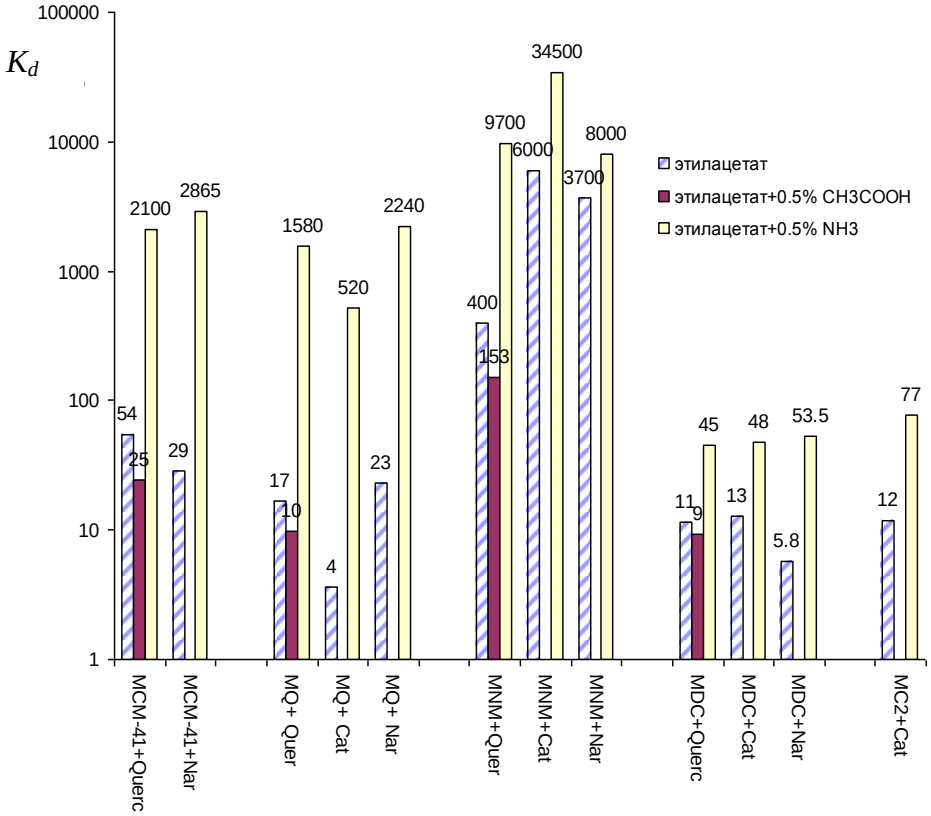


Рис. 5.23 Коэффициенты распределения кверцетина при сорбции из этилацетатных растворов. Подписи и обозначения см. рис. 5.22.

Стоит отметить способность полифенольных веществ участвовать в образовании связей с полярными силанольными группами и аминогруппами. Прививка N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТМАС) приводит к значительному возрастанию равновесных параметров сорбции полифенольных веществ (сорбционной емкости и коэффициентов распределения). Аминирование упорядоченного материала приводит к резкому увеличению коэффициентов распределения (рис. 5.22, 5.23). Рост коэффициентов распределения (рис. 5.22, 5.23) наблюдается как в случае сорбции агликонов флавоноидов (кверцетин, (+)-катехин), так и гликозидов (нарингина). В большей степени на MNM увеличиваются коэффициенты распределения (+)-катехина. При сорбции флаван-3-ола из ацетонитрильного раствора K_d=980, а из растворов в этилацете K_d=6000. Увеличение коэффициентов распределения в системе «раствор-сорбент» для нарингина и кверцетина несколько ниже (K_d=380 и K_d=155 в ацетонитриле и K_d=3700, K_d=400 в этилацетате соответственно). Можно полагать, что количество флавоноида, удерживаемого в фазе сорбента, зависит от доступности аминогрупп модификатора на поверхности мезопористого материала. Значительное возрастание сорбционной способности аминированных композитных мезопористых материалов однозначно указывает на то, что аминогруппы доступны для групп сорбата. Флавоноиды способны сорбироваться аминированным материалом с высокой избирательностью.

Таким образом, для одного и того же сорбента (МСМ-41) в зависимости от условий его получения и модификации величины коэффициентов распределения рассматриваемых ФАВ могут варьироваться в широких пределах. Увеличение селективности материала, характерное для полимерных ионообменников, может быть достигнуто при прививке функциональных групп, способствующих возрастанию сродства по отношению к полифенольным веществам.

Варьирование природы и состава растворителя

Имеющиеся в литературе данные не позволяют оценить *влияние растворителя* на равновесие сорбции полифенольных веществ мезопористыми материалами с упорядоченной гексагональной структурой. При выделении, концентрировании флавоноидов часто используются этанол, этилацетат, ацетонитрил благодаря высокой растворимости в них полифенольных веществ. Те же растворители наиболее применимы в качестве подвижных фаз в жидкостной хроматографии полифенольных веществ. Однако этанол не является селективным растворителем для экстракции и хроматографии органических веществ и способен извлекать из растительного сырья наряду с полифенолами множество липофильных компонентов.

Еще одним наиболее часто используемым растворителем является апротонный ацетонитрил, который широко распространен как элюент в жидкостной хроматографии. Это обусловлено особенностью его взаимодействия с поверхностными группами кремнезема. В данном случае мезопористый материал МСМ-41 с химической точки аналогичен силикагелям вследствие наличия силанольных и силоксановых поверхностных групп. Первые определяют гидрофильность материала и позволяют использовать данный сорбент при хроматографическом разделении неполярных молекул органических веществ. Однако, выше уже была отмечена меньшая удельная плотность силанольных групп МСМ-41 и его аналогов 1.0-3.0 ОН групп/нм^2 [209] по сравнению с гидрофильными силикагелями, для которых удельная плотносить силанольных групп на поверхностии мезопор составляет 5.0-8.0 ОН групп/нм^2[231].

Несмотря на то, что ацетонитрил является наиболее часто используемым растворителем в жидкостной хроматографии, его применение ограничено достаточно высокой токсичностью. Особенно нежелательным является применение таких растворителей при сорбционном выделении природных полифенольных антиоксидантов. Однако часто эффективное концентрирование и разделение ФАВ невозможно без использования таких растворителей как этилацетат, метанол и ацетонитрил.

Выбор ацетонитрила и этилацетата в качестве растворителей обусловлен их физико-химическими свойствами: полярностью и способностью участвовать в протолитических и диполь-дипольных взаимодействиях. Относительная полярность этилацетата близка к этанолу и меньше по сравнению с ацетонитрилом (P’(этилацетат)=4.4, P’(этанол)=4.3, (P’(ацетонитрил)=5.8). Этилацетат находится, как и ацетонитрил, в группе VI по классификации

селективности растворителей Снайдера [502]. В отличие от этанола, относящегося ко II группе, и характеризующегося ярко выраженными свойствами акцептора протона, этилацетат и ацетонитрил имеют большую способность к диполь-дипольным взаимодействиям. Ацетонитрил, в свою очередь, обладает большим дипольным моментом по сравнению с этилацетатом (3.5 и 1.7 соответственно) и диэлектрической проницаемостью (37.5 и 6.0 соответственно). В то же время донорные и акцепторные числа равны соответсвенно 14.1 и 18.9 для ацетонитрила и 17.1 и 9.3 для этилацетата [503].

Этилацетат и ацетонитрил характеризуются меньшей способностью к протоно-донорным взаимодеймствиям по сравнению с молекулами воды (VIII группа). Менее выраженной является и способность этилацетата и ацетонитрила к протоно-акцепторным взаимодействиям по сравнению со спиртами (II группа по классификации селективности растворителей Снайдера [502]). Таким образом, указанные растворители в меньшей степени способны удерживается на силикагеле и МСМ-41 и характеризуются меньшей конкуренцией с полифенолами за сорбционные центры. Отсутствие у этилацетата и ацетонитрила ярко выраженных протоно-донорных и протоно-акцепторных свойств способствует большей лабильности супрамолекулярных образований. Это может приводить к меньшим кинетическим ограничениям и более быстрому достижению равновесия сорбции. Сродство МСМ-41 и его композитов к флавоноидам при их сорбции из этилацетата больше (рис. 5.23), чем из ацетонитрила (рис. 5.22). Все это, как будет показано в главе 6 и 7, может быть эффективно использовано в процессах концентрирования и разделения флавоноидов с использованием упорядоченных мезопористых материалов типа МСМ-41 и композитов на его основе.

Особенно существенно влияние природы растворителя для сорбентов, способных участвовать в протоно-донорных, протоно-акцепторных и диполь-дипольных взаимодействиях. Коэффициенты распределения флавоноидов при их сорбции из растворов в этилацетате аминированным мезопористым композитом MNM, достигают максимальных значений. При переходе от ацетонитрила к этилацетату для кверцетина коэффициенты распределения увеличиваются с K_d 155 до K_d =400, для (+)-катехина с K_d =980 до K_d =6000 и для нарингина с K_d =380 до K_d =3800.

Аминированный композит, обладая осн*о*вными свойствами, характеризуется большим сродством к соединениям с ярко выраженными протоно-донорными свойствами. Очевидно, увеличение коэффициентов распределения связано с относительной полярностью молекул полифенолов. Кратность роста K_d для кверцетина,(+)-катехина и нарингина составляет 2.6, 6.2 и 10 раз соответственно.

Влияние протолитических свойств полифенольных веществ

Наибольшее влияние на удерживание флавоноидов оказывает кислотность среды, из которой происходит сорбция, о чем свидетельствуют расчеты коэффициентов распределения (рис. 5.23). Различие в величинах показателей кислотности гидрокислиных групп кверцетина (pK_{a1}=7.4 [319]) и катехина (pK_{a1}=9.1 [319], (табл. П.6.2), обусловливает варьирование силы взаимодействий с группами мезопористого материала. Как результат, это позволяет регулировать сорбционные свойства флавоноидов при варьировании кислотности среды. Изменение кислотности растворов флавоноидов приводит к варьированию сродства сорбента к полифенольным веществам. Во всех случаях наблюдается падение коэффициентов распределения при наличии добавки 0.5% уксусной кислоты и резкое возрастание коэффициентов распределения в присутвии 0.5 % аммиака. В первом случае (при уменьшении pH растворов) происходит подавление диссоциации как фенольных групп флавоноида, так и силанольных групп сорбента.

Наиболее значительно коэффициенты распределения веществ возрастают при сорбции из осн*о*вных растворов этилацетата. Увеличение осн*о*вности растворов сорбата в присутствии молекул аммиака приводят к возрастанию удерживания кверцетина. Меньше эффект влияния осн*о*вности растворов на сорбцию нарингина. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению удерживания флавоноидов, снижению сорбционной емкости. Таким образом, данная закономерность может быть использовано на стадии десорбции флавоноидов из фазы мезопористого материала.

Добавка аммиака к раствору флавоноида в концентрации 0.5 % приводит к увеличению сродства упорядоченных кремнеземов к полифенолам. Указанный эффект отмечается как для исходного MCM-41, так и для композитов с привитыми группами диметоксидиметилсилана (MC2), диметилфенилсилана (MDC) и аминопропилсилана (MNM) (рис. 5.22, 5.23). Для MCM-41 и аналога, синтезированного в присутствии кверцетина, коэффициенты распределения увеличиваются в 50-100 раз. K_d(кверцетина)=54 в нейтральном растворе и K_d(кверцетина)=2100 (рис. 5.23). Несколько меньший рост сродства к полифенолам при добавлении аммиака наблюдается для аминированного композита. При сорбции (+)-катехина из ацетонитрильных и этилацетатных растворов отмечается 2-4-кратное увеличение коэффициентов распределения (рис. 5.23) Для кверцетина наблюдается 20-25-кратный рост коэффициентов распределения в тех же условиях.

Следует отметить, что при большом содержании аммиака происходит практически полное нивелирование различий сорбционных свойств полифенольных веществ. Это можно объяснить увеличением в контактирующем растворе степени диссоциации фенольных групп для всех рассматриваемых флавоноидов. При этом материалы с большой удельной плотностью поверхностных силанольных групп неселективно сорбируют полифенолы (в том числе агликоны, гли-

козиды флавонолов (кверцетин, рутин) и флаван-3-олы (+)-катехин). С одной стороны, более детальное изучение влияния основности (кислотности) растворов позволяет выбирать условия более полного извлечения флавоноидов. С другой стороны, разделение близких по своим протолитическим свойствам веществ возможно, когда флавоноиды находятся в различной степени ионизации. Более подробно вопросы динамического сорбционного концентрирования и разделения флавоноидов будут рассмотрены в главе 6 и 7.

Мезопористые материалы, синтезированные с добавками флавоноида

Наиболее сложным для понимания и описания является механизм удерживания веществ упорядоченными мезопористыми материалами, синтезированными с добавками аналитов. Для сорбентов с молекулярными отпечатками сорбата эффект влияния полярности растворителя на удерживание флавоноидов неоднозначен. Как и для исходного МСМ-41, уменьшение pH приводит к падению коэффициентов распределения флавоноидов. Резкое увеличение K_d отмечается при добавлении основания (рис. 522, 5.23).

Как показано в разделах 4.4.4 (по данным ТГА) и 4.4.5 (на основе результатов конкурентной адсорбции воды и толуола), добавление кверцетина в процессе синтеза мезопористого материала приводит к изменениям в структуре кремнезема. Уменьшение удельной плотности силанольных групп, отмеченное по данным ИК-спектроскопии, сопряжено со снижением гидратации материала и указывает на рост гидрофобности. Данный факт объясняет падение коэффициентов распределения кверцетина при его сорбции на материале MQ по сравнению с K_d для МСМ-41. Для мезопористых материалов, синтезированных с добавками флавоноида значительно различаются коэффициенты распределения кверцетина и (+)-катехина (K_d=17 и K_d=4 соответственно, рис.5.23). Это дает основание предполагать возможность удовлетворительного разделения указанных флавоноидов.

Величины коэффициентов распределения флавоноидов позволяют говорить о возможности использовании МСМ-41 и его композитов в процессах динамического сорбционного концентрирования полифенолов. Можно полагать, что для извлечения и неселективного концентрирования флавоноидов достаточно создать условия для повышения диссоциации полифенольных групп. Разделение же близких по природе веществ в динамических условиях возможно при варьировании сродства мезопористых материалов к молекулам сорбатов, а также при дифференциации доступности сорбционных центров сорбента. Следовательно, важен учет как кинетических, так и равновесных параметров сорбции ФАВ материалами различной степени упорядоченности.

5.2.2.1.2 Равновесные параметры сорбции флавоноидов упорядоченными мезопористыми материалами с учетом механизма сорбции

В предыдущем разделе представлен анализ изменения коэффициентов распределения при варьировании условий сорбции флавоноидов наноструктурированными аналогами МСМ-41 и его композитами. Расчет равновесных параметров K_d при концентрации сорбата 1,0 мМ, соответствующей линейной части изотермы сорбции, не позволяет охарактеризовать механизм сорбции флавоноидов в широком интервале их концентраций в растворе. При более высоких содержаниях полифенолов в контактирующих фазах необходимо учитывать взаимодействия сорбат-сорбат. Для данной цели перспективным является изучение изотерм сорбции флавоноидов (рис.6.11) мезопористым МСМ-41 и материалом, синтезированным в присутствии кверцетина. Моделирование динамики сорбции также предполагает знание вида изотерм для описания сорбции с учетом граничных и начальных условий.

Указанные зависимости для газовых сред могут быть адекватно описаны при малых концентрацях с применением уравнений типа Ленгмюра [73] и в более широком диапазоне концентраций уравнениями модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [75, 497]. Уравнение типа Ленгмюра позволяет характеризовать адсорбцию полифенольных веществ на поверхности твердофазных сорбентов типа МСМ-41, предполагать формирование монослоя адсорбата. Дальнейший рост в фазе сорбента количества флавоноида при увеличении его концентрации в растворе может быть описан в рамках теории БЭТ, адаптированной для жидких сред [497-499]. Вид изотерм, возможность отнесения к одному из типов по классификации IUPAC [74,496] (Ленгмюра, БЭТ и др.) позволяет говорить о механизме сорбции вещества. Наличие на поверхности мезопор МСМ-41 силанольных групп (в том числе свободных, не участвующих в образовании водородных связей) способствует селективной адсорбции флавоноидов, при взаимодействии фенольных групп с SiOH-группами сорбента. Однако такие взаимодействия могут являться причиной размывания фронта сорбции, что будет показано в главе 6.

Очевидно, вид изотермы сорбции существенным образом зависит от свойств неподвижной фазы (полярности, размера, геометрии и доступности пор) и от состава растворителя и концентрации аналитов [121]. Выше уже был обоснован выбор этанола, этилацетата и ацетонитрила для сорбционного выделения и концентрирования полифенольных веществ на кремнеземах, в том числе МСМ-41 и его композитах. Этанол и этилацетат, как протогенные и протофильные растворители, могут конкурентно сорбироваться на мезопористом материале типа МСМ-41 с образованием водородных связей между ОН-группами сорбента и полярными группами растворителя. При этом возможна "блокировка" силанольных групп кремнезема и снижение сорбционной способности по отношению к флавоноидам. В качестве растворителя можно рассмат-

ривать апротонный ацетонитрил, который также относится к полярным веществам и широко используется в ЖХ.

Роль кислотности среды при сорбции флавоноидов кремнеземами, отмеченная выше, может определять механизм удерживания соединений, обладающих кислотными и основными свойствами. Добавление кислоты в растворы (уменьшение pH) способствует подавлению собственной диссоциации сорбатов и снижению их сорбции. Добавка к ацетонитрилу аммиака позволяет регулировать возможность образования водородных связей между силанольными группами сорбента и фенольными группами сорбата, что связано со значениями pK_a для флавоноидов (табл. П.6.2).

Сорбция кверцетина изучалась в равновесных условиях по методике, описанной в разделе 3.2.1. На рис. 5.24 представлены изотермы сорбции флавоноида из ацетонитрильных растворов на МСМ-41 и MQ1 (рис. 5.24). Зависимость количества сорбированного флавоноида от его концентрации в контактирующем растворе имеет сложный вид с тремя участками. Можно полагать, что изотермы сорбции флавоноида могут быть представлены в виде комбинация изотерм Генра (линейный участок в области малых концентраций), изотермы мономолекулярной адсорбции, описываемой уравнениями типа Ленгмюра (участок с плато) и изотерм, характеризующих полимолекулярную сорбцию.

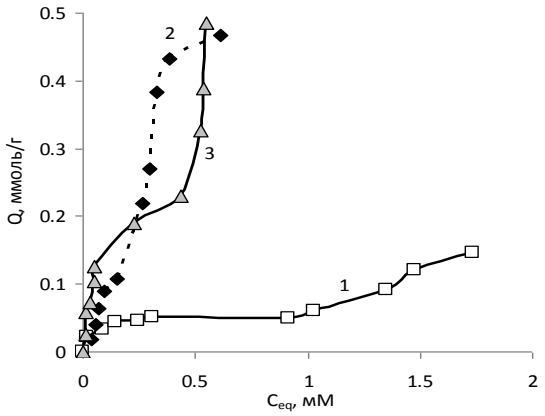


Рис. 5.24. Изотермы сорбции кверцетина из ацетонитрильных растворов на МСМ-41 (1), MQ (2), MQ при 0,5% содержании NH_3 (3). m=1.00 г, d=0.10-0.25 мм T=295 K

В области концентрации кверцетина менее 0,1 мМ при сорбции из ацетонитрильных растворов и c<0.05 мМ при сорбции из 0.5%-аммиачных растворов в ацетонитриле зависимость количества сорбцированного флавоноида от концентрации равновесного раствора имеет квазилинейный вид и может быть охарактеризована как формирование адсорбционного монослоя при низких степенях его заполнения. Увеличение концентрации контактирующего с сорбентом раствора флавоноида (0.1-0.3 мМ при сорбции из ацетонитрильных растворов и 0.05-0.45 мМ при сорбции из 0.5%-аммиачных растворов в ацетонитриле) сопровождается насыщением монослоя кверцетином и изотерма выходит на плато. В указанной области изотермы могут быть описаны уравнением типа Ленгмюра. Дальнейший рост сорбции при увеличении концентрации раствора флавоноида может быть описан в рамках теории полимолекулярной сорбции БЭТ [74, 413], адаптированной для жидких сред [497-499].

В случае сорбции кверцетина на МСМ-41, емкость Q_0, рассчитанная по уравнению Ленгмюра (Q_0=0.011 ммоль/г), принимает численные значения, сопоставимые, но в два раза

ниже по сравнению с Q_0 по уравнению БЭТ [497] (Q_0=0.0050 ммоль/г) (табл. 5.4). Аналогичный характер сохраняется при расчете равновесных констант заполнения мономолекулярного слоя K_S. Значения константы K_S, определенные по уравнениям типа Ленгмюра, выше ($2.00*10^4$ г/ммоль), чем при расчетах параметров изотермы по уравнению типа БЭТ ($1.05*10^4$ г/ммоль).

Таблица 5.4
Равновесные параметры сорбции кверцетина композитами на основе МСМ-41, рассчитанные по разным моделям

Сорбент	Модель Ленгмюра		Модель БЭТ		
	Q_0, ммоль/г	K_S, г/ммоль	Q_0, ммоль/г	K_S, г/ммоль	K_L, г/ммоль
МСМ-41	0.011	20000	0.0050	10500	300±200
MMet	0.017	25000	0.0080	8600	335±200
MQ*	0.092	11500	0.0330	308000	1100±500

*- мезопористый материал MQ синтезирован в присутствии кверцетина; сорбция из 0,5% аммиачного раствора в ацетонитриле

Константа заполнения полислоев K_L при расчетах по уравнению (5.17) принимает значение (300 г/ммоль) и много меньше констант K_S заполнения мономолекулярного слоя. Данный факт указывает на то, что при сорбции кверцетина происходит преимущественное заполнение монослоя на поверхности мезопор. Ввзаимодействия сорбат-сорбат в фазе мезопористого материала МСМ-41 проявляются при более высоких концентрациях. Увеличение вклада взаимодействий молекул полифенолов между собой в механизм сорбции отмечен в ряду МСМ-41<MMet<MQ1. Синхронно возрастает и сорбционная емкость Q_0 наноструктурированных материалов. Рост сродства, однако, не корреллирует с изменением констант мономолекулярной адсорбции. В этом случае стоит указать на существенное влияние диаметра пор, который уменьшается в том же ряду (d_p(МСМ-41)> d_p(MMet)> d_p(MQ1), глава 4, табл. 4.2, 4.9). Можно полагать, что в фазе сорбента при уменьшении диаметра пор межмолекулярные взаимодействия между молекулами полифенолов становятся более выраженными. Величина константы образования полимолекулярных слоев K_L принимает наиб*о*льшие значение для композита MQ при сорбции полифенолов в щелочной среде (K_L =1100 г/ммоль). В отсутствие веществ, способствующих увеличению степени диссоциации фенольных групп флавоноидов, константы K_L сопоставимы при сорбции на МСМ-41 (K_L =300 г/ммоль) и модифицированном MMet – (K_L =335 г/ммоль). При уменьшении размера пор сорбента следует ожидать изменения концентрации C_S, соответствующей насыщению мезопор сорбатом. Согласно выражению $K_L = 1/C_s$ [497], чем больше константа K_L, тем меньше концентрации, при которых происходит насыщение пор кремнезема.

Таким образом, при изучении сорбции флавоноида на мезопористом материале типа МСМ-41 необходимо учитывать не только взаимодействие сорбат-сорбент, но и сорбат-сорбат. При поглощении флавоноидов из растворов высокой концентрации (более 1.0 мМ) стоит ожидать конкуренцию двух процессов: адсорбция молекул на сорбционных центрах мезопористого материала и взаимодействия между собой молекул сорбата, приводящих к формированию по-

лимолекулярных слоев. На изотерме сорбции кверцетина мезопористым материалом MQ (рис. 5.24, кривая 2) взаимодействия сорбат-сорбат становятся существенными при концентрации 0,2 мМ. На кривой зависимости Q-c_{eq} (рис. 5.24, кривая 2) отсутствует явно выраженное плато, соответствующее формированию монослоя.

Большую роль при этом играют и молекулы растворителя. Для закрепления молекулы полифенола в фазе упорядоченного мезопористого материала необходимо вытеснение молекулы растворителя, обуславливающего сольватацию поверхностных силанольных групп. Более просто это достигается при работе с растворителями, имеющими меньшее сродство к сорбенту, (например, ацетонитрил). Труднее протекает вытеснение этанола и воды молекулами полифенолов. В этом случае следует ожидать меньшей сорбционной способности мезопористого сорбента по отношению к молекулам флавоноидов.

5.2.2.2 Равновесные параметры сорбции α-токоферола и β-ситостерола упорядоченными композитами на основе МСМ-41

5.2.2.2.1 Варьирование селективности упорядоченных мезопористых материалов при сорбции α-токоферола и β-ситостерола

Для моделирования равновесия сорбции веществ при минимальном влиянии растворителя рассмотрим сорбцию неполярных веществ на примере α-токоферола и β-ситостерола из гексановых растворов. Конкурентная адсорбция спиртов на поверхности кремнеземов происходит за счет образования водородных связей между силанольными группами мезопористого МСМ-41 и гидроксильными группами молекул растворителя. Можно полагать, что отсутствие в гексане полярных групп позволит исключить возможность его удерживания силанольными группами с высокой энергией [121]. Адсорбция же самого растворителя кремнеземами может способствовать уменьшению сорбции веществ с относительно невысокой полярностью.

Аналогичные выводы делают авторы работ [216, 217], указывая на то, что сорбционная способность кремнезема МСМ-41 по отношению к витамину Е максимальна при использовании в качестве растворителей неполярных углеводородов. Сорбция α-токоферола из гексана закономерно выше, чем из растворов в относительно полярных органических спиртах (этанол, бутанол). Геометрия пор и относительная полярность поверхности кремнеземов (МСМ-41 и силикагелей) позволяет дифференцировать вещества, которые отличаются положением полярных функциональных групп (например, α-токоферол и β-ситостерол).

В качестве НФ для разделения указанных соединений широко применяются [383-407] силикагели, которым часто отдается предпочтение в жидкостной хроматографии и твердофазной экстракции БАВ [121]. Для дифференциации сорбционных свойств близких по физико-

химическим свойствам неполярных веществ можно использовать гидрофобные сорбенты с различными привитыми группами органосиланов [121]. В настоящей работе, как показано в главе 4, в качестве эффективных сорбентов для жирорастворимых ФАВ с высокой сорбционной способностью можно рассматривать МСМ-41 и его композиты (ММet, МС2, МС8, MDC). Ранее в работах Вину с соавт. [216] уже была показана принципиальная возможность сорбции органических веществ на кремнеземах и углеродных сорбентах с упорядоченными мезопорами. Однако публикации [216-219, 324-329, 442, 475] в данном направлении малочисленны и не позволяют характеризовать механизм сорбции веществ наноструктурированными аналогами МСМ-41.

Наличие в силикагеле и МСМ-41 силанольных групп способствует увеличению сорбции веществ дифильной структуры (α-токоферола и β-ситостерола). Органические сорбаты, склонные к протолитическим и диполь-дипольным взаимодействиям, образованию водородных связей, могут селективно сорбироваться кремнеземами. Однако в динамических условиях большие величины равновесных констант могут приводить к нежелательному эффекту размывания фронта сорбции, ухудшающего эффективность разделения веществ.

В данном разделе будет рассмотрена сорбция α-токоферола и β-ситостерола на исходном и модифицированных сорбентах типа МСМ-41 в статических условиях. Изотермы сорбции α-токоферола из гексановых растворов на МСМ-41 (рис.5.25) нелинейны и могут быть отнесены ко II типу по классификации IUPAC. Очевидно, сорбция является многостадийным процессом, для которого можно указать участок изотермы, соответствующий мономолекулярной адсорбции молекул α-токоферола. На второй стадии происходит формирование полимолекулярных слоев за счет сорбат-сорбатных взаимодействий. Сорбционное поведение α-токоферола при его сорбции наноструктурированными сорбентами типа МСМ-41 определяется как объемными и поверхностными свойствами сорбентов, так и природой взаимодействий функциональных групп сорбента с сорбатом. Значительная сорбционная емкость может быть обусловлена б*о*льшими значениями удельной площади поверхности МСМ-41 (более 1000 $м^2/г$). Следует отметить высокое сродство МСМ-41 к α-токоферолу вследствие большей неполярности поверхности упорядоченного материала, что отмечено в работе [171], по сравнению с классическими силикагелями. С другой стороны наличие в мезопорах МСМ-41 силанольных групп подавляет конкурентную адсорбцию растворителя. Образование водородных связей ОН-групп сорбата со свободными силанольными группами МСМ-41 является одной из причин резкого подъема изотермы сорбции α-токоферола на исходном МСМ-41 в области малых равновесных концентраций сорбата в контактирующем растворе (рис. 5.25). Следует отметить также большие значения сорбционной емкости (до 1.0 ммоль/г), что может быть обусловлено значительным объемом пор, и возможной полимолекулярной сорбцией гидрофобных молекул БАВ. Увеличение концентрации α-токоферола приводит к образованию «плотной упаковки» его молекул [217] в

условиях полимолекулярной сорбции. Меньший свободный объем пор MMet (табл. 4.2) способствует заметному снижению сорбционной емкости во всем диапазоне концентраций сорбата.

В случае сорбции α-токоферола на MMet, природа взаимодействий отличается от MCM-41. Можно говорить о преимущественных гидрофобных взаимодействиях углеводородной части молекулы α-токоферола и привитых CH_3-групп сорбента с меньшим вкладом более сильных диполь-дипольных взаимодействий межу экранированными модификатором силанольными группами сорбента и полярными группами сорбата. Изотермы сорбции на MMet в диапазоне концентраций (0.1 до 4 мМ) (рис. 5.25) могут характеризовать мономолекулярную адсорбцию α-токоферола и описываются уравнениями типа Ленгмюра.

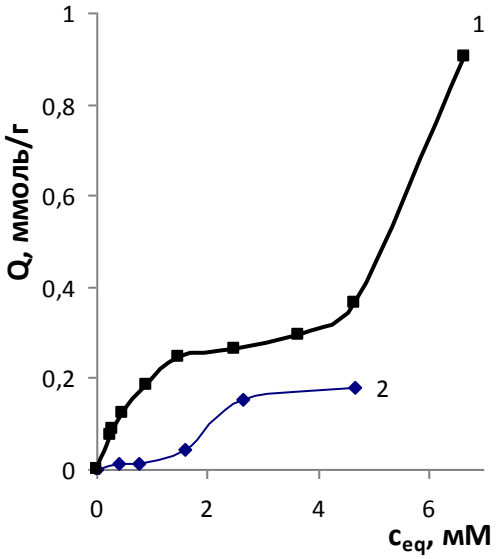


Рис. 5.25 Изотермы сорбции α-токоферола на (■) – исходном образце MCM41; (♦) – MMet.

Дальнейший рост концентрации вещества в фазе раствора (рис. 5.25) демонстрирует, что бо́льшую роль начинают приобретать взаимодействия молекул сорбата в растворе. При образовании мицелл α-токоферола (c≥4 мМ) отмечается падение сорбционной емкости материала.

Таблица 5.5

Коэффициенты распределения α-токоферола при его сорбции на исходном и модифицированных образцах MCM-41 из гексановых растворов

Сорбент	Равновесная концентрация C_e, мМ						
	0.3	0.4	1.4	2.5	4.5	7.0	9.0
MCM-41	200	170	110	70	50	90	60
MMet	-	20	20	40	25	10	10
MN	240	-	50	30	15	10	10

Модификация триметилхлорсиланом сопряжена с уменьшением размера пор (таблица 4.2), что приводит к затруднениям при массопереносе сорбата или блокировке диффузии мицелл в фазе MMet, и может быть причиной значительного снижения сорбции α-токоферола. С этой точки зрения изменение химической природы сорбента, в том числе при модификации, приводит к варьированию механизма сорбции (мономолекулярный, полимолекулярный [494, 495] характер) вследствие изменения диаметра пор и природы модификатора. Таким образом, природа модификатора существенно влияет как на селективность, так и на общую сорбционную способность композитов на основе MCM-41. Сорбционная емкость при контакте с растворами α-токоферола уменьшается в ряду MCM-41>MMet>MNM.

Для оценки сродства МСМ-41 и его композитов к α-токоферолу и β-ситостеролу рассчитывали коэффициенты распределения сорбатов. Знание величины равновесных параметров (табл. 5.4, 5.5) необходимо для определения степени концентрирования $K_{конц}$ в динамических условиях (уравнение (5.12)).

$$K_{конц} = K_d \cdot \eta . \qquad (5.12)$$

Здесь $K_d = \frac{\bar{Q}}{c_m}$ – коэффициент распределения; $\overline{Q}$ (моль/кг) – количество сорбированного α-токоферола в пересчете на единицу массы сорбента; c_m (моль/кг) – моляльность раствора сорбата; η – полнота использования сорбционной емкости в динамических условиях.

Таблица 5.5

Коэффициенты распределения β-ситостерола при его сорбции на исходном и модифицированных образцах МСМ-41 из гексановых растворов

Сорбент	Равновесная концентрация C_e, мМ				
	0.4	1.5	2.1	3.0	8.0
МСМ-41	830	350	20	10	-
MMet	140	80	-	40	10
MN	60	-	20	10	10

Относительно высокое сродство МСМ-41 к α-токоферолу может быть объяснено бо́льшей гидрофобностью упорядоченных материалов типа МСМ-41 по сравнению с неупорядоченными силикагелями. Это коррелирует с выводами Вейткампа с соавт. [171] о большем сродстве МСМ-41 к толуолу при его конкурентной адсорбции с молекулами воды. Коэффициент распределения для α-токоферола на МСМ-41 превышает 200. Уменьшение коэффициентов распределения (K_d=20-50) обоих веществ свидетельствует о падении сорбционной способности модифицированных композитов MMet и MNM при общем уменьшении объема (табл. 4.2, 4.8).

5.2.2.2.2 Верификация моделей равновесной сорбции α-токоферола композитами на основе МСМ-41 и их параметризация

Описание сорбции ФАВ в динамических условиях невозможно без учета вида изотрем. Для управления разделением веществ необходимо определение равновесных параметров сорбции веществ и важно учитывать селективность к ним материалов.

Изотермы сорбции α-токоферола на МСМ-41 и MMet имеют линейную область при c менее 1 ммоль/дм^3 ("область Генри"). При увеличении концентрации рассматриваемых веществ происходит отклонение изотермы от линейности, что может быть связано с достижением предельной емкости монослоя в мезопорах сорбента при больших концентрациях сорбата в контактирующем растворе. Адсорбционный механизм позволяет полагать, что изотермы могут быть описаны уравнениями типа Ленгмюра и Фрейндлиха.

Определение равновесных параметров сорбции α-токоферола и β-ситостерола на МСМ-41 и его композитах подробно рассмотрено в работе [456]. Расчет сорбционной емкости Q_0 и

равновесной константы типа Ленгмюра, характеризующей формирование мономолекулярного слоя сорбтива, можно провести, воспользовавшись линеаризованной формой уравнения типа Ленгмюра (5.13):

$$\frac{C_e^m}{Q} = \frac{1}{Q_0 K_S^m} + \frac{C_e^m}{Q_0}, \qquad (5.13)$$

где C_e^m (ммоль/г) – равновесная (моляльная) концентрация сорбата в растворе; K_S^m (г/ммоль) – константа типа Ленгмюра.

Анализ равновесных параметров сорбции α-токоферола и β-ситостерола [456] (табл. 5.6), а также фосфатидилхолина [563], наноструктурированными материалами показывает, что уравнение типа Ленгмюра (5.13) [73] адекватно описывает изотермы адсорбции неполярных ФАВ на МСМ-41 и его композитах в области низких концентраций. Это может быть объяснено высокоупорядоченной структурой МСМ-41. Квазиоднородное распределение сорбционных центров на поверхность наноструктурированного материала позволяет предполагать равномерную адсорбцию α-токоферола на поверхности МСМ-41 с механизмом, аналогичным дня непористых сорбентов с равномерным распределением сорбционных центров на их поверхности.

Меньшая адекватность применения уравнения типа Ленгмюра наблюдается при сорбции α-токоферола на силилированном композите MMet, а также β-ситостерола на МСМ-41 и MMet (табл. 5.6). Это может быть объяснено, с одной стороны, влиянием на сорбцию веществ мицеллообразования сорбатов, а с другой – повышением неоднородности поверхности для композитов MMet [532].

При увеличении энергетической неоднородности адсорбционных центров материала сорбция веществ может быть описана уравнением Фрейндлиха. Линеаризованная форма (5.13а) использована для определения соответствующих равновесных параметров (табл. 5.6).

$$\ln Q = \ln K_F^m + \frac{1}{n} \ln C_e^m, \qquad (5.13а)$$

где K_F^m ($г^{1/n}/ммоль^{1/n}$) – константа Фрейндлиха, n - параметр Фрейндлиха, характеризующий интенсивность сорбции.

При использовании наноструктурировыанных сорбентов для концентрирования аналита важно учитывать их сорбционную ёмкость. В ряду МСМ-41, MMet, MNM происходит значительное уменьшение ёмкости монослоя Q_0 как при сорбции α-токоферола, так и β-ситостерола. Отмеченная зависимость объясняется уменьшением размера пор и доступной поверхности при модификации МСМ-41, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (разделы 4.2, 4.3). Уменьшение величины удельной площади поверхности на 10-20% сопряжено с падением сорбционной емкости к сорбируемым веществам в 5-30 раз (табл. 5.6). Такое снижение Q_0 обусловлено значительным уменьшением объема пор, а, следо-

вательно, их проницаемости и доступности сорбционных центров для больших по размеру молекул ФАВ.

Наряду со снижением сорбционной емкости наблюдается увеличение сродства материалов модифицированных аминосиланом по отношению к α-токоферолу и β-ситостеролу. Величины констант адсорбции неполярных сорбатов на MNM значительно выше, чем для MCM-41 и MMet. Это может быть объяснено возможностью дополнительных взаимодействий между аминогруппой композита и ОН-группами сорбатов, приводящих к увеличению равновесных констант [456].

Таблица 5.6

Константы адсорбции α-токоферола и β-ситостерола на MCM-41 и его композитах, определенные по уравнениям Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха

Сорбент	Модель адсорбции	α-токоферол				β-ситостерол			
		Q_0, ммоль/г	n	K*	R^2	Q_0, ммоль/г	n	K*	R^2
MCM-41	Ленгмюр	0.31	-	1260	0.96	1.1	-	1375	0.72
MMet	Ленгмюр	0.050	-	850	0.40	0.18	-	910	0.95
	Генри	-	-	17	0.96	-	-	80	0.93
	Фрейндлих	-	1.7	1.0	0.98	-	2.3	1.3	0.73
MN	Ленгмюр	0.12	-	2600	0.99	0.070	-	2500	0.99

* K - K_S^m (г/ммоль) – константа Ленгмюра, или K_F^m ($г^{1/n}$/$ммоль^{1/n}$) – константа Фрейндлиха, выраженная в единицах обратных единиц моляльной концентрации; n – коэффициент в уравнении Фрейндлиха

Изотермы сорбции ФАВ наноструктурированными материалами типа MCM-41 и его композитами (рис. 5.24, 5.25) имеют сложный S-образный вид, указывающий на возможность полимолекулярной адсорбции вещества. Такой характер сорбции отмечается не только в случае сорбции α-токоферола [456]. Аналогичные закономерности отмечаются и при сорбции фосфолипидов [563], флавоноидов. На изотерме можно выделить область концентраций, соответствующую формированию монослоя вещества на поверхности сорбента. Насыщение мономолекулярного слоя молекулами адсорбтива сопровождается дальнейшим ростом адсорбции, обусловленным возрастанием роли сорбат-сорбатных взаимодействий. Такие изотермы относятся ко II типу по классификации IUPAC и в соответствующей области концентраций могут быть описаны уравнениями типа Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [75, 496, 497].

Изотермы многослойной адсорбции все чаще начинают применяться для рассмотрения адсорбции веществ из в жидкой фазы. В классической форме уравнение БЭТ, предложенное для описания адсорбции газов (5.14), основано на теории Ленгмюра [73]. Изотермы Ленгмюра, как отмечено в работах [497, 498], можно рассматривать как частный случай изотермы БЭТ. Несмотря на то, что построение изотерм адсорбции в жидкой фазе с учетом модели БЭТ регулярно выполняются, (например [564, 565]), до сих пор не все разработанные модели многослойной

адсорбции адекватно описывают сорбцию веществ из жидкой фазы [498]. Модель типа БЭТ, адаптированная для жидких сред, позволяет учесть более сложную природу взаимодействий в системе «мезопористый сорбент-растворитель-сорбат». В работе [497] была рассмотрена возможность применения уравнений модели БЭТ для сорбции веществ из жидких растворов. Уравнение БЭТ (5.14), предложенное для описания адсорбции газов:

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{k \cdot (p/p_0)}{(1 - p/p_0)(1 + (k-1) \cdot p/p_0)}, \tag{5.14}$$

применительно к жидким растворам принимает следующий вид (5.15) [497]:

$$Q = Q_0 \frac{K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 - K_L C_e + K_S C_e)}, \tag{5.15}$$

где Q (ммоль/г) – количество адсорбированного вещества; C_e (ммоль/дм^3) – равновесная концентрация вещества в растворе; Q_0 (ммоль/г) – максимальная емкость монослоя; $K_S = K_S^m$ (дм^3/ммоль) – константа, связанная со свободной энергией адсорбции для монослоя; K_L (дм^3/ммоль) – константа для полимолекулярных слоев.

$$k = \frac{K_S}{K_L}, \tag{5.16}$$

Здесь параметр k представляет собой соотношение равновесных констант адсорбции для моно- ($K_S = \frac{a_1}{b_1} e^{E_1/RT}$) и полимолекулярных ($K_L = \frac{a_2}{b_2} e^{E_L/RT}$) слоев [497-499], a_i / b_i – соотношение скоростей адсорбции/десорбции для i-го слоя соответственно, E_1 и E_L – теплоты адсорбции в моно- и полимолекулярных слоях соответственно.

Для жидких сред, как отмечено в [497], вместо p рассматривают равновесные концентрации в растворе – C_e, а аналогом p_0 является концентрация насыщенного раствора C_s. Было отмечено [497], что величина C_s соответствует $1/K_L$. При этом подходе полученное уравнение БЭТ будет вести себя аналогично уравнению Ленгмюра, и идентичен расчет равновесных параметров сорбции. Несмотря на то, что константу C_s можно оценить по растворимости вещества, ее можно также определять как подбираемый параметр [497], учитывающий особенности свойств сорбата в фазе сорбента. В этом случае можно достигнуть соответствия экспериментальных и расчетных изотерм с высоким коэффициентом детерминации. Однако величина C_s может значительно отличаться от табличных значений концентрации насыщенного раствора, что косвенно указывает на неполную правомерность тождества $p_0 = C_s$. Очевидно, что растворимость вещества в объеме раствора и в порах твердого носителя могут сильно различаться. Это противоречие заставило авторов [497] интерпретировать величину C_s как концентрацию жидкой фазы, при которой наблюдается подъем на кривой БЭТ при достижении насыщения сорбента сорбатом. Эти выводы основываются на математической форме уравнения БЭТ, из которой следует, что при $C \to C_S$, количество адсорбированного вещества стремится к предельному значению сорбционной емкости, аналогично тому как при $p = p_0$, количество адсорбированного

вещества *Q* будет стремиться к бесконечности, т.е. выполняются условия конденсации адсорбата на поверхности твердого тела, отмеченные Брунауэром и соавт. [75].

В уравнении (5.15) параметры Q_0 и *k*, могут быть найдены графоаналитически, как это показано в работе [497], из линеаризованной формы уравнения БЭТ:

$$\frac{C_e^m}{Q(1-K_L^m C_e^m)} = \frac{1}{Q_0 K_S^m} + \frac{C_e^m (K_S^m - K_L^m)}{Q_0 K_S^m}, \qquad (5.17)$$

где C_e^m (ммоль/г) – равновесная (моляльная) концентрация вещества в растворе; K_S^m (г/ммоль) – константа, характеризующая энергию адсорбции в монослое; K_L^m (г/ммоль) – константа адсорбции в полимолекулярных слоях.

При построении экспериментальной изотермы в координатах $C_e^m / Q\left(1-K_L^m C_e\right) - C_e^m$ константа K_L^m может быть определена как подбираемый методом "проб и ошибок" параметр, при котором коэффициент аппроксимации расчетной зависимости максимален.

Таблица 5.7

Константы адсорбции, определенные по уравнениям изотерм BET для сорбции α-токоферола на MCM-41 и его композитах

Сорбент	K_S, г/ммоль	K_L, г/ммоль	Q_0, ммоль/г
MCM-41	1200	50±100	0.27
MMet	5800	130±100	0.020

Параметры моно- и полимолекулярной адсорбции оценивали, используя линейный вид изотермы БЭТ (5.17) в виде уравнения прямой $y=kx+b$, где $b = 1/Q_0 K_S^m$, а $k = \left(K_S^m - K_L^m\right)/Q_0 K_S^m$.

Здесь и далее индекс "m", обозначающий выражение концентрации в единицах моляльности, будет опущен.

Указанный подход удобно использовать для сравнения сорбционных свойств наноструктурированных материалов, а также их сравнения с традиционными неупорядоченными сорбентами. Сорбционная емкость, рассчитанная по уравнению (5.17), для MCM-41 значительно выше, чем для MMet (табл. 5.7), что связано с уменьшением объема пор при более низких величинах удельной площади поверхности (табл. 4.2). При сорбции α-токоферола как на MCM-41, так и на MMet, величины констант адсорбции для монослоя значительно выше константы полимолекулярной адсорбции. Очевиден больший вклад стадии образования монослоя и взаимодействий типа сорбат-сорбент в общую сорбционную способность материалов. Следует отметить также большие величины констант адсорбции α-токоферола в монослое для MMet указывающее на б*о*льшее сродство мезопористого композита по сравнению с MCM-41 (табл. 5.7) и более быстрое насыщение алкилированного сорбента. При этом константа адсорбции при формировании монослоя для MCM-41 и MMet много выше, чем константа адсорбции в полимолекулярных слоях.

В общем случае необходимо отметить, что сорбция ФАВ из жидких, как из газовых сред, может протекать по двум механизмам:

а) заполнение мономолекулярного слоя (за счет взаимодействий сорбат-сорбент);

б) полимолекулярная адсорбция (за счет сорбат-сорбатных взаимодействий).

Параллельное протекание моно- и полимолекулярной адсорбции возможно при сопоставимых величинах констант K_S и K_L. Преимущественное заполнение монослоя с преобладанием взаимодействий сорбат-сорбент при $K_S >> K_L$, как это отмечено при сорбции α-токоферола на МСМ-41 и его композитах. По мере достижения максимальной емкости монослоя дальнейшая адсорбция происходит за счет формирования полимолекулярных слоев. Результаты расчета K_S и K_L (табл. 5.7) указывают на то, что более вероятным будет адсорбция ФАВ с достижением максимальной емкости монослоя, а затем следует образование полимолекулярных слоев.

Изменение полярности растворителя и сорбатов способно влиять на механизм удерживания веществ при варьировании соотношения констант адсорбции, что показано при рассмотрении изотерм адсорбции полифенолов (раздел 5.2.2.1).

Можно полагать, что рассматриваемые упорядоченные мезопористые материалы обладают высоким сродством как к α-токоферолу и β-ситостеролу. При этом для исходного и алкилированного образца МСМ-41 характерно большее сродство к β-ситостеролу. В то же время для аминированного сорбента равновесные константы максимальны для α-токоферола. Эти результаты соответствуют данным по сорбции α-токоферола и β-ситостерола в динамических условиях, полученными Бородиной [457].

При изучении разделения жирорастворимых веществ на МСМ-41 и ММet отмечено, что "проскок" на выходной кривой наблюдается раньше для α-токоферола. Противоположная последовательность выхода наблюдается на аминированном композите с более ранним "проскоком" β-ситостерола. Представленные закономерности изменения равновесных параметров сорбции при варьировании природы модификатора позволяют регулировать селективность сорбентов для избирательного извлечения α-токоферола и β-ситостерола из жидких сред. Сорбционные методы с использованием композитов МСМ-41 могут быть использованы для относительного концентрирования ФАВ, в том числе для их последующего определения в многокомпонентных смесях.

5.2.2.2.3 Механизм сорбции α-токоферола и β- ситостерола на МСМ-41 по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии

Вопросы о механизме сорбции органических веществ, как следует из выше приведенных данных по кинетике и равновесию их сорбции, являются не тривиальными. Выявление особенностей транспорта и удерживания молекул тем более важны, так как позволяют выбирать условия наибольшей эффективности хроматографического процесса. Очевидно, при преобладании необменной сорбции со слабыми межмолекулярными взаимодействиями не требуется "жестких" условий элюирования (вытеснения) сорбтива. Это бывает при значительном вкла-

де сорбат-сорбатных взаимодействий. Иногда достаточно варьирования температуры [21, 563, 564] или состава подвижной фазы [565-566] для изменения направления процессов сорбции-десорбции. Напротив, если мы имеем дело с образованием связей сорбат-сорбент, то необходимо создавать условия для количественной десорбции аналита. Выявление механизма сорбции возможно как с использованием сорбционных методов, так и с привлечением современных физико-химических методов.

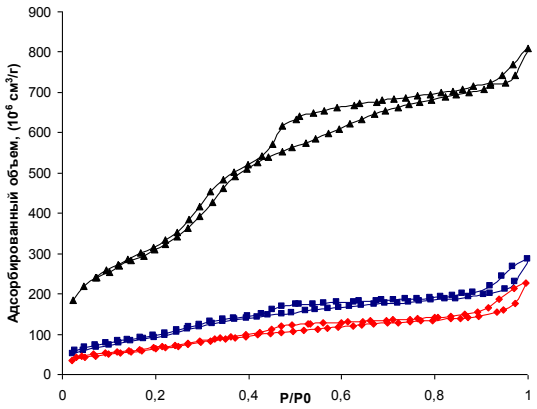


Рис. 5.26 Изотермы адсорбции/десорбции азота на MCM-41: (▲) – до сорбции БАВ**;** (■) – после сорбции α-токоферола; (♦) – после сорбции β-ситостерола

Анализ данных низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 5.26) позволил судить об адсорбции молекул ФАВ на поверхности гранул или заполнении ими пор мезопористого материала. Снижение количества адсорбированного N_2 (рис. 5.26) на MCM-41 после контакта с растворами ФАВ указывает на то, что аналиты заполняют внутренний объем пор. Сорбционная емкость для α-токоферола и для β-ситостерола (табл. 5.8) не может быть реализована только при адсорбции на внешней поверхности гранул. Адсорбция ФАВ приводит к уменьшению величин $S_{уд}$ и V_p для MCM-41 (табл. 5.8). Причем оба параметра тем меньше, чем больше сорбционная емкость MCM-41: при сорбции β-ситостерола Q_0=1.1 ммоль/г, $S_{уд}$ = 250 м^2/г и V_p =0.35 см^3/г; при сорбции α-токоферола Q_0=0.31 ммоль/г, $S_{уд}$ =390 м^2/г и V_p =0.45 см^3/г.

Таблица 5.8

Поверхностные, объемные и сорбционные свойства MCM-41 и MMet

Образец	$S_{БЭТ}$, м^2/г	V_p, см^3/г	d_p, Å	Q_0, ммоль/г
MCM-41	1240	1.25	27	-
MCM-41+α-токоферол	390	0.44	25	0.31
MCM-41+β-ситостерол	250	0.35	26	1.1
MMet	1190	0.99	21	-
MMet+α-токоферол	650	0.70	20	0.050
MMet+β-ситостерол	540	0.56	20	0.18
MNM	1040	0.91	21	
MNM+α-токоферол	210	0.22	15	0.12
MNM+β-ситостерол	30	0.11	12	0.070

Анализ результатов низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 5.27) помогает выявить причины снижения сорбционной способности. На аминированном композите, насыщенном β-ситостеролом, наблюдается наибольшее падение адсорбции азота. Вид изотермы адсорбции N_2 после сорбции β-ситостерола изменяется и практически невозможно увидеть уча-

сток конденсации азота в области относительного давления 0.2-0.4, что характерно для мезопористых материалов с гексагональной структурой. Одной из причин, как указано в работах [198, 478], может быть концентрирование молекул фитостерола у входа в поры, и их блокировка, что препятствует проникновению молекул азота в объем пор. В связи с этим количество адсорбата сильно снижается, и величины площади поверхности и объема пор аномально уменьшаются.

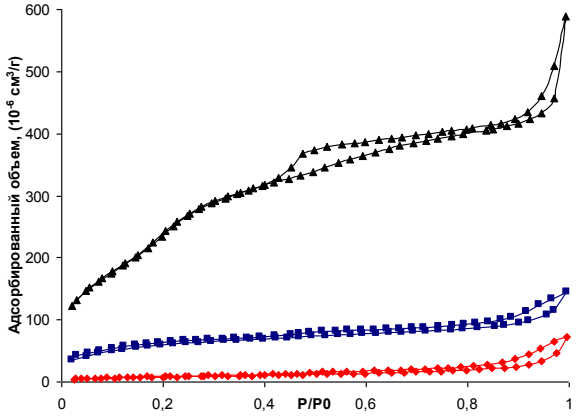


Рис. 5.27 Изотермы адсорбции/десорбции азота на MNM: (▲) – до сорбции ФАВ; (■) – после сорбции α-токоферола; (♦) – после сорбции β-ситостерола

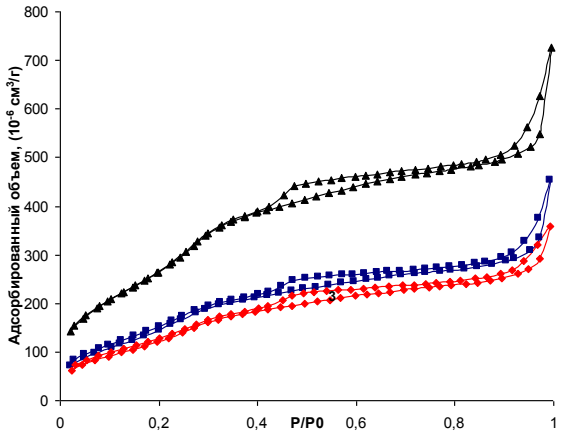


Рис. 5.28 Изотермы адсорбции/десорбции азота на MMet: (▲) – до сорбции ФАВ; (■) – после сорбции α-токоферола; (♦) – после сорбции β-ситостерола

Площадь поверхности, объем и диаметр пор аминированного образца после сорбции α-токоферола снижаются в меньшей степени, чем после сорбции β-ситостерола (табл. 5.8). Можно полагать, что привитые группы аминосилана меньше препятствуют сорбции α-токоферола, который частично проникает внутрь пор, что соответствует большей сорбционной емкости MNM (Q_0=0.12 ммоль/г).

Анализ результатов низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (рис. 5.28, табл. 5.8.) для образцов метилированного нанокомпозита MMet до и после контакта с растворами α-токоферола и β-ситостерола показывает, что ФАВ не вызывают блокировку пор, сами при этом адсорбируются на внутренней поверхности пор и в их объеме. Обращает внимание более значительное уменьшение размеров пор МСМ-41 по сравнению с MMet при сорбции α-токоферола и β-ситостерола. Этот факт указывает на сорбцию жирорастворимых веществ именно в порах сорбента. Действительно, внутренняя поверхность пор для МСМ-41 по сравнению с MMet более доступна для сорбатов, что подтверждают изотермы сорбции (рис. 5.25). Увеличение сорбции ФАВ на МСМ-41 с 0.305 ммоль/г для α-токоферола до 1.1 ммоль/г β-ситостерола приводит к синхронному уменьшению объема пор с 1.25 $см^3$/г для исходного МСМ-41 до 0.44 $см^3$/г после сорбции токоферола и до 0.35 $см^3$/г после насыщения β-ситостеролом (табл. 5.8). Аналогичная закономерность прослеживается для удельной площади поверхности, выражающаяся в падении S_{BET} с 1250 $м^2$/г для МСМ-41 до контакта с растворами ФАВ до 390 и 250 $м^2$/г после сорбции α-токоферола и β-ситостерола соответственно. Напротив,

меньшая сорбционная емкость MMet сопровождается уменьшением объема с 0.99 до 0.70 и 0.56 $см^3/г$ при сорбции α-токоферола и β-ситостерола, соответственно (табл. 5.8), а удельная площадь поверхности S_{BET} падает с 1190 $м^2/г$ для исходного MMet до 650 и 540 $м^2/г$, соответственно.

Методом ИК-спектроскопии (рис. П.6.4-П.6.6), было показано, что адсорбция α-токоферола и β-ситостерола происходит с участием ОН-групп ФАВ и силанольных групп МСМ-41. Появление интенсивных полос поглощения при 2870 и 2940 $см^{-1}$, характерных для валентных колебаний связей $C\text{-}CH_3$ и $C\text{-}CH_2$ подтверждает адсорбцию α-токоферола и β-ситостерола на аминированном МСМ-41 (рис. П.6.6). Несмотря на то, что на ИК-спектрах отмечается сдвиг максимума при 3740 $см^{-1}$ в низкочастотную область, указывающий на участие в сорбции остаточных после модификации ОН-групп (остаточных силанольных групп), их вклад не значителен (рис. П.6.6). Можно предположить, что взаимодействия неполярных ФАВ с поверхностью МСМ-41 происходят преимущественно за счет физических сил адсорбции, что важно для сорбционно-хроматографических процессов разделения и выделения ФАВ. Сорбция α-токоферола и β-ситостерола на алкилированном MMet протекает преимущественно за счет неспецифических гидрофобных взаимодействий сорбента и неполярных групп ФАВ.

Заключение по главе 5

Представленные данные сорбции органических веществ полимерными ионообменниками показывают, с одной стороны, особенности удерживания и транспорта веществ в ионообменных колонках. С другой, – указывают на многообразие факторов (равновесных и кинетических), проявляющихся в динамических условиях при сорбционном концентрировании и хроматографическом разделении аналитов. Данные сорбции флавоноидов полимерными ионообменниками во времени демонстрируют необходимость рассмотрения кинетики сорбции с учетом описания массопереноса органических веществ в сорбционной системе с применением как диффузионных, так и адсорбционных моделей. При этом важен учет равновесных параметров сорбции веществ материалами различной степени упорядоченности. При рассмотрении механизма удерживания органических веществ необходимо принимать во внимание сорбат-сорбатные взаимодействия. Данные растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии указывают на пересыщение органических веществ в фазе ионообменника. Отмечается более высокая степень концентрирования органических веществ, в том числе и физиологически активных флавоноидов, при использовании полимерных ионообменников.

Сорбция веществ с дифильной структурой, сорбционная емкость ионообменниками зависит от ионной формы сорбента, его набухаемости в процессе насыщения органическими молекулами. Большую роль играют структура и пористость сорбента. Для гелевого ионообменника

АВ-17-8 зависимость сорбционной емкости и кинетики сорбции от ионной формы более значительна чем для макропористого АВ-17-2П. Сопоставление набухания сорбента (в условиях насыщения молекулами дифильной структуры) с данными ИК-спектроскопии указывает на влияние растворителя на проницаемость ионообменника по отношению к объемным органическим молекулам. Большая сорбционная емкость к органическим веществам характерна для более набухающей ОН-формы ионообменника. В свою очередь, насыщение ионообменника неполярными молекулами сорбата приводит к вытеснению растворителя, снижению его набухания (сжатие). Экранирование функциональных групп ионообменника гидрофобной частью дифильных молекул сорбата приводит к дегидратации сорбента. Как следствие, наблюдается значительное падение проницаемости сорбента по отношению к органическим веществам. Данный факт ограничивает использование ионообменников с гелевой структурой типа АВ-17-8 в процессах извлечения, предварительного концентрирования аналитов. Напротив, макропористые ионообменники АВ-17-2П и АВ-17-6М, способные, как и гелевые, к значительной дегидратации, обеспечивают облегченный транспорт органических веществ. Возможность полимолекулярных образований сорбатов при их сорбции макропористыми смолами обуславливает более высокую сорбционную емкость ионообменника по отношению к аналитам (флавоноидам). Указанные факты демонстрируют необходимость рассмотрения кинетики сорбции органических веществ с учетом массопереноса растворителя и сольватации сорбента.

Стоит отметить существенную роль изменения набухания и проницаемости полимерного ионообменника при сорбции веществ дифильной структуры. Сопоставление данных ИК-спектроскопии и результатов определения равновесных, кинетических параметров сорбции аналитов показывают синхронное снижение величин коэффициентов распределения органических веществ при уменьшении набухания сорбентов. В данном случае определяющую роль играет больший объем пор ионообменника в набухшем состоянии и синергизм процессов массопереноса растворителя и веществ. Больший объем пор ионообменника в набухшем состоянии обуславливает повышение доступности порового (гелевого) пространства для органических молекул. Дегидратация сорбента сопровождается уменьшением транспортных каналов, падением величин коэффициентов диффузии. Как следствие, снижается проницаемость ионообменника, доступность функциональных групп, что выражается в уменьшении сорбционной емкости ионообменников.

Изменение проницаемости материала, сорбционной емкости при анализе органических веществ с использованием ионообменных сорбентов ограничивает возможность управления ионообменным процессом вследствие влияния многих параметров на сорбцию. Отмечено, что возникают сложности в решении как прямой, так и обратной задач динамики сорбции, а имен-

но определение зависимости концентрации вещества в любой точке ионообменной системы к любому моменту времени.

Неоднократно отмечено, что зависимость объема сорбента, набухания ионообменного материала при сорбции веществ неблагоприятно сказывается на возможности применения ионообменных смол в хроматографии органических веществ. Изменение набухания в ряде случаев способствует возрастанию давлений в хроматографической системе, приводящих к механическому разрушению сорбента, падению эффективности хроматографической системы, снижению возможности ее многократного использования с сопоставимыми кинетическими сорбционными характеристиками.

Отмеченные недостатки полимерных ионообменников обуславливают необходимость использования ненабухающих сорбентов: силикагелей с жесткой неорганической матрицей и сверхсшитых полимеров (сверхсшитый полистирол и др.), получивших широкое распространение в процессах сорбционного извлечения, концентрирования, определения веществ. Однако, как и для классических полимерных ионообменников, для силикагелей (с ненабухающей структурой) сохраняется широкое распределение пор по размерам. Последнее указывает на неоднородность матрицы неупорядоченных сорбентов и сложность описания транспорта веществ в сорбционной системе. Наличие пор с большим и малым (относительно аналита) размером обуславливает варьирование кинетических параметров сорбции веществ (особенно объемных органических молекул). Для таких материалов необходимо отметить различную доступность функциональных групп (сорбционных центров) для закрепления сорбата. Более того, в поровом пространстве могут находиться как участки с б*о*льшим, так и с меньшим содержанием растворителя. В указанных условиях возможны локальные участки с перераспределением молекул сорбата и растворителя. Очевидно, что такой характер заполнения сорбента веществами будет обуславливать, с одной стороны, размывание фронта сорбции веществ в динамических условиях, а с другой, сложности при разделении веществ. При регенерации сорбента, а также в условиях десорбции целевых компонентов, выходная кривая приобретает значительное размывание, что приводит к росту расхода как растворителей, так и реагентов, а также увеличению длительности процесса анализа веществ, снижению экспрессности и увеличению относительной погрешности определения.

В ряде случаев не удается достигнуть полноты десорбции целевого компонента из фазы полимерного ионообменника. Так, в случае удерживания кверцетина высокоосновным анионообменником АВ-17-8, степень десорбции варьируется от 15 до 65%. Полнота извлечения зависит от структуры сорбента (гелевой, макропористой), исходной ионной формы и состава растворителя. Анионообменник в гидроксильной форме более селективно поглощает полифенольные вещества, однако степень десорбции составляет 15-20%, что недопустимо мало для их ис-

пользования в процессах сорбционного разделения и определения веществ. Напротив, анионообменник в хлоридной форме сорбирует вещества с меньшей селективностью и сорбционной емкостью, однако степень регенерации и полнота десорбции аналита превышает 50%. Большую роль при этом играет состав растворителя. Меньшее набухание в этанольных растворах полимерных ионообменников, по сравнению с водными, обуславливает уменьшение доступности сорбционных центров и снижение сорбционной емкости. Ухудшаются и кинетические параметры сорбции. Коэффициенты диффузии полифенольных веществ на 1-2 порядка меньше, чем в водных растворах, что замедляет все транспортные процессы и приводит к значительному размыванию фронта сорбции веществ и ухудшению эффективности сорбционно-хроматографического разделения, выделения и определения органических веществ в неводных средах.

В настоящей главе представлены данные о сорбции органических веществ с учетом структуры и свойств упорядоченных мезопористых материалов типа МСМ-41, представленных в главе 4 (адсорбционных методов – низкотемпературной адсорбции азота, конкурентной адсорбции воды и толуола). Изучена сорбция как неполярных молекул фосфатидилхолина, жирорастворимых α-токоферола и β-ситостерола из гексановых сред, так и более полярных полифенолов из протогенных, протофильных и апротонных растворителей (этанол, этилацетат, ацетонитрил). Следует отметить перспективность использования МСМ-41, его наноструктурированных аналогов и композитов в процессах селективного сорбционного извлечения, концентрирования микрокомпонентов и хроматографического разделения смесей ФАВ, близких по структуре и свойствам. Расширение направлений использования МСМ-41 связано с возможностью варьировать как равновесные (сорбционная емкость, коэффициенты распределения), так и кинетические параметры сорбции ФАВ (коэффициенты диффузии сорбата, его кинетические коэффициенты адсорбции/десорбции).

Преимущества наноструктурированных материалов типа МСМ-41 в их сорбционных свойствах (равновесии и кинетике сорбции ФАВ) достигаются, с одной стороны, вследствие больш*о*й удельной площади поверхности (более 1000 $м^2/г$), узкого распределения пор по размерам (2.0-4.5 нм). С другой – может быть результатом варьирования природы сорбента (НФ) при модификации органосиланами или в условиях прививки ионогенных групп (аминосиланов) с учетом сорбата, что позволяет проводить выбор растворителя (ПФ) и его состава.

Особенности кинетики сорбции органических веществ состоят в быстром массопереносе молекул сорбата к сорбционным центрам в гексагональной системе мезопор МСМ-41. Транспорт молекул характеризуется б*о*льшими (на 1-2 порядка) значениями эффективных коэффициентов диффузии по сравнению с неупорядоченными силикагелями и полимерными

сорбентами. Аналогичной быстротой характеризуется и десорбция сорбатов при учете механизма их удерживания неподвижной фазой.

Следует отметить быстроту установления сорбционного равновесия. Для сорбентов типа МСМ-41 и его композитов степень завершенности процесса более 90% при сорбции ФАВ (фосфатидилхолина, α-токоферола из гексановых растворов, флавоноидов из апротонных растворителей) достигается в течение нескольких минут. Все это позволяет говорить о применимости указанных материалов в процессах динамического сорбционного концентрирования и хроматографического разделения ФАВ.

Развитая пористая структура МСМ-41 с удельной площадью поверхности, превышающей 1000 $м^2/г$ и объемом пор более 1.0 $см^3/г$ обуславливает многократное (до 2-100 раз) увеличение сорбционной емкости к молекулам сорбатов по сравнению с традиционными сорбентами. Сорбция ФАВ исходным МСМ-41 незначительна из растворителей, молекулы которых способны конкурентно адсорбироваться на силанольных группах. Поглощение органических веществ может быть увеличено даже из протогенных растворителей (этанола) при прививке органосиланов (получение обращенно-фазовых материалов), экранирующих силанольные группы МСМ-41. Применение ацетонитрила и этилацетата, как полярных апротонных растворителей, позволяет использовать мезопористые материалы в качестве сорбентов с большей емкостью по сравнению с неупорядоченными силикагелями.

Изучение изотерм сорбции ФАВ материалами типа МСМ-41 показало необходимость учета не только взаимодействий сорбат-сорбент, но и сорбат-сорбат, сорбент-растворитель, растворитель-сорбат. Отмечено, что разделение близких по природе ФАВ (например, α-токоферола и β-ситостерола или кверцетина и (+)-катехина) может достигаться с учетом различия механизма их адсорбции, структурообразования и транспорта в сорбенте. В мезопорах МСМ-41 α-токоферол, фосфатидилхолин при сорбции из гексановых растворов и кверцетин из ацетонитрила адсорбируются с формированием полимолекулярных слоев. Изотермы адсорбции β-ситостерола на МСМ-41 могут быть описаны уравнениями типа Ленгмюра и характеризуют мономолекулярную адсорбцию аналита со значительной блокировкой пор.

Отмечено, что для α-токоферола предпочтительной является мономолекулярная адсорбция из гексановых растворов. Константа формирования монослоя (K_S=1000–5800) на 1–2 порядка превышает константу, характеризующую взаимодействия сорбат-сорбат (K_L=50–150). При сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов константа формирования монослоя сопоставима или меньше константы равновесия, характеризующей полимолекулярную сорбцию. При этом формирование полимолекулярных слоев происходит параллельно адсорбции полифенолов в монослое в мезопорах МСМ-41.

Таким образом, выбор сорбента (исходного МСМ-41 или его композитов) и состава подвижной фазы можно проводить в зависимости от цели (извлечения, концентрирования или разделения веществ). С учетом данных равновесия сорбции ФАВ материалами различной природы, равновесных параметров (K_d, Q_0 и др.) можно полагать, что в процессах извлечения и концентрирования аналита в статических условиях менее важна степень размывания фронта сорбции, и требуется максимальная полнота перехода сорбата в твердую фазу. Иначе следует подходить к выбору сорбента и состава ПФ при динамическом концентрировании и разделении веществ. В этом случае важна ширина фронта сорбции (влияние кинетических параметров), определяющая при концентрировании аналитов потери целевого компонента (см. главу 6, 7), возможность качественного и количественного определения близких по природе веществ при совместном присутствии при их предварительном разделении.

С учетом сказанного, в статических условиях полимерные материалы и наноструктурированные сорбенты типа МСМ-41 могут применяться совместно, и выбор между ними определяется исходя из равновесных параметров (K_d, Q_0 и др.). В динамических же условиях (динамическое сорбционное концентрирование, хроматографическое разделение веществ) следует ориентироваться на кинетические параметры, и предпочтительными становятся материалы с малым диффузионным сопротивлением массопереносу сорбата, быстрой его доставкой к сорбционному центру (см. главу 6).

Глава 6 Динамика сорбции полифенольных веществ высокоосновными анионообменниками и наноструктурированными кремнеземами

6.1 Сорбция органических веществ в динамических условиях

6.1.1 Модели динамики сорбции и их применение при описании сорбции органических веществ

6.1.1.1 Теоретическое рассмотрение динамики сорбции веществ с использованием диффузионных моделей

Современный этап развития сорбционных методов, появление новых материалов, позволяющих варьировать как равновесные, так и кинетические параметры при изменении природы и доступности сорбционных центров, предполагает более детальное рассмотрение динамики сорбции, моделирование процессов в динамических условиях, что наиболее важно для их практического использования в сорбционных процессах выделения, концентрирования веществ и их хроматографического разделения [532, 533, 535-541]. Одним из наиболее простых для описания процессов сорбции молекул в динамических условиях является вариант фронтальной хроматографии [275]. Метод выходных кривых [21], используемый при рассмотрении сорбционного концентрирования и хроматографического разделения, позволяет выявлять и учитывать влияние различных факторов, перечисленных выше, при рассмотрении равновесия и кинетики сорбции органических веществ полимерными ионообменниками и неорганическими кремнеземами различной степени упорядоченности. Реализация сорбции веществ в динамических условиях предполагает необходимость учета соотношения вкладов равновесных (коэффициентов распределения, констант адсорбции) и кинетических параметров сорбции (внешней и внутренней диффузии ионов и молекул при изменении концентрации сорбата в растворе) на массоперенос сорбата в контактирующих фазах. Рассмотрение вклада перечисленных факторов на скорость сорбции, размывание хроматографических фронтов, позволит выбирать наиболее подходящий для этих целей сорбент и условия разделения веществ с максимальной эффективностью. Далее будет проведено теоретическое рассмотрение сорбции органических веществ в динамических условиях в рамках уже разработанных теорий [например 21, 83, 137, 276-278, 432, 433].

6.1.1.1.1 Динамика сорбции веществ при прямоугольных (выпуклых) изотермах с учетом смешанно-диффузионной кинетики (асимптотическая модель)

В настоящее время не возникает проблем получения численных решений задач динамики сорбции при моделировании процессов, реализуемых в слое сорбента при диффузионном лимитировании с учетом массопереноса в порах или при предположении однородной твердо-

фазной диффузии, как это часто описывается в работах [321-347]. Однако все еще сохраняется актуальность использования полуэмпирических расчетов, особенно на начальных этапах изучения новых сорбционных систем, для которых отсутствуют соответствующие равновесные и кинетические параметры.

Как было показано в главе 1, наиболее хорошо изученными являются процессы сорбции при описании в рамках кинетических моделей ионного обмена, адсорбции, а также существенное значение имеют модели химической кинетики. Нелинейные ионообменные системы достаточно обстоятельно изучены в условиях строгого соблюдения эквивалентности обмена. Очевидно, что совершенствование теории динамики ионного обмена является необходимым этапом дальнейшего развития приложений теории ионного обмена к описанию сорбционно-хроматографических процессов концентрирования и разделения органических веществ, в том числе ФАВ на ионообменниках и кремнеземах. Особое внимание следует уделить бурно развивающемуся в настоящее время направлению использования новых сорбентов, в том числе наноструктурированных мезопористых материалов, в сорбционно-хроматографических процессах, на стадиях извлечения, концентрирования аналитов, а также их определения. Однако формирование теоретических представлений без накопления экспериментальных данных с глубоким многофакторным анализом невозможно.

Первая количественная закономерность динамики сорбции была установлена Н.А. Шиловым [432]. В работе В.В. Рачинского [275] были рассмотрены задачи динамики сорбции и методы их решения для одного и смеси веществ с учетом кинетических и диффузионных параметров сорбции на основе моделей динамики сорбции, постановки задачи со строгими с физической и математической точки зрения выражениями, представленными Я.Б. Зельдовичем и Е. Викке. Описание динамики сорбции может быть проведено с учетом баланса веществ в процессе их движения и распределения. Важно учитывать кинетику и статику сорбции веществ, гидродинамику процесса и др. [182]. Феноменологическое описание, устанавливающее функциональные зависимости между величинами, предполагает использование системы дифференциальных уравнений, количественно описывающих динамику сорбции. Часто отмечается, что такие уравнения с большим трудом поддаются решению в законченной аналитической форме при упрощающих допущениях.

В общем случае одно из упрощений описания динамики сорбции возможно при рассмотрении кинетики сорбции вещества. В случае диффузионной кинетики, которая наиболее часто определяет скорость сорбции в полимерных ионообменниках, процесс может лимитироваться внешней и внутренней диффузией аналита. Очевидно, на внешнедиффиузионную стадию оказывают влияние гидродинамические режимы. Скорость же внутренней диффузии в большей степени определяется геометрическими характеристиками сорбционной системы, обу-

славливающими диффузию внутри пор сорбента. Немаловажен также учет и равновесных параметров сорбции, несмотря на то, что многие динамические процессы протекают в неравновесных условиях. Вид изотрем сорбции оказывает значительное влияние на распределение вещества в сорбционной системе.

Выявление механизма сорбции может быть проведено по данным кинетических экспериментов. Ограниченность существующих моделей описания кинетики ионообменной сорбции обусловлена природой сорбата, способностью участвовать как в ион-ионных взаимодействиях с участием функциональных групп ионообменника, а также и к ион-дипольным, диполь-дипольным и гидрофобным взаимодействиям. Последние объясняются наличием у сорбата полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) частей, как, например, в молекулах ПАВ. При этом усложняется понимание механизма транспорта дифильного вещества в сорбционной системе.

Данные о кинетике и равновесии сорбции органических веществ, приведенные в разделах 5.1 и 5.2, демонстрируют многопараметричность зависимостей, что усложняет выбор условий реализации сорбционно-хроматографического процесса. Результаты анализа кинетики показали, что лимитирующей стадией сорбции органических ионов и молекул ионообменниками часто является внутренняя диффузия. Однако в ряде случаев вид зависимостей указывает на определенный вклад внешнедиффузионной кинетики. Немаловажно учитывать, что при сорбции органических веществ часто имеют дело с избирательным поглощением и нелинейными изотермами сорбции. Таким образом, описание динамического концентрирования аналитов, а также их хроматографического разделения с близкими по природе компонентами предполагает учет как кинетики, так и равновесия сорбции органических веществ.

Система уравнений динамики включает:

1. Уравнения материального баланса.
2. Уравнения кинетики процессов с учетом внешне-, внутридиффузионного или смешанно-диффузионного переноса либо уравнения квазихимических или адсорбционных механизмов сорбции.
3. Уравнения изотерм сорбции (линейная, вогнутая, выпуклая или прямоугольная), характеризующих равновесное распределение веществ между контактирующими фазами.

Далее представлено описание динамики сорбции с учетом кинетики процесса и вида изотерм. При анализе адсорбции в динамических условиях внимание часто сосредоточено на двух предельных формах равновесных изотерм: линейной и прямоугольной. Наиболее простым для описания динамического процесса является случай линейной изотермы, так как в этом случае можно получить аналитическое выражение для выходной кривой, обеспечивающее адекватное количественное приближение для реальных систем. Как показано в работе [321], в слу-

чае линейной изотермы модели твердофазной диффузии и диффузии в порах приводят к идентичным выходным кривым. Розеном [328, 329] отмечено, что наиболее существенное различие в аналитических и численных решениях для модели твердофазной диффузии реализуется для линейной изотермы. Было также отмечено, что при отклонении изотермы от линейности сопоставление аналитического решения и результатов численных расчетов дает значительное отклонение их от экспериментальных кривых. Разница в выходных кривых, как отмечено авторами [321], наиболее очевидна, когда изотерма нелинейна.

Приближение изотерм к предельным – прямоугольным (изотермам необратимой сорбции) происходит по мере перехода изотерм к более выпуклым. При этом можно получить аналитические решения для выходных кривых для моделей, учитывающих внутреннюю и внешнюю диффузию.

Режим параллельного переноса (constant-pattern behavior) достигается при достаточной высоте слоя сорбента. Вермеулен [338] показал, что для систем ионного обмена с выпуклой изотермой, когда константа равновесия больше пяти, поведение выходных кривых адекватно описывается простой моделью прямоугольной изотермы.

Для установления применимости приближенной математической модели смешанно-диффузионной кинетики рассмотрим ее более подробно. Постановка задачи включает выражение (6.1) - уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u\frac{\partial n}{\partial x} + w\frac{\partial \overline{N}}{\partial x} = 0, \qquad w = (1-\varepsilon)a/\varepsilon c, \tag{6.1}$$

где, x – расстояние по длине колонки от ее начала, см; u – скорость фильтрации раствора, ε - коэффициент порозности зерен в колонке; $n, \overline{N}$ - мольные доли иона-примеси в растворе и ионите, зависящие от временной и пространственной координат x и t.

Задача динамики сорбции в виде (4.3) решается с учетом вида изотермы

$$N = f(n), \tag{6.2}$$

и граничных условий и носит название *задачи Коши* [275]. В соответствии с представлениями [276-278, 433], условием выпуклости изотермы обмена, а, следовательно, и условием образования стационарного фронта, является:

$$\tilde{K} > 1, \qquad K > (c/a)^{z_B - z_A} \quad \text{и} \quad f' = \frac{\partial \overline{N}}{\partial n} > 1.$$

Переменная N исключается, используя уравнение изотермы (6.2):

$$(1 + f')\frac{\partial n}{\partial t} + u\frac{\partial n}{\partial x} = 0, \tag{6.3}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \upsilon\frac{\partial n}{\partial x} = 0, \tag{6.4}$$

$$\upsilon = \frac{u}{1+f'}. \tag{6.5}$$

Здесь скорость υ перемещения концентрации по слою зависит от n, поэтому происходит деформация первоначально концентрационного распределения: сжатие при выпуклой изотерме и размытие – при вогнутой и лишь при линейной – без деформации.

При выпуклой изотерме скорость перемещения фронта описывается уравнением:

$$\upsilon = u\frac{n_0}{n_0 + N_0}, \tag{6.6}$$

Рачинским [275] предложено распределительное соотношение:

$$h = \frac{n_0}{N_0} = \frac{n_0}{f(n_0)}, \tag{6.7}$$

которое для слоя сорбента с учетом его порозности может быть записано как:

$$h = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\frac{c_0}{q_0} = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\frac{c_0}{E} \tag{6.8}$$

аналогично выражению $w = (1-\varepsilon)a/\varepsilon c = 1/h$ в (6.1).

Скорость движения размытого стационарного фронта при наличии продольных диффузионных эффектов равна скорости движения фронта (6.6) с прямым обрывом фронта (при выпуклой изотерме). Вдоль стационарного фронта выполняется условие подобия кривых распределения противоионов в различных фазах:

$$n/n_0 = \overline{N}/N_\infty = F. \tag{6.9}$$

Как показано авторами работы [277], завершающая стадия кинетики описывается системой уравнений:

$$\partial\overline{N}/\partial t = \beta\left(n - n'\right), \beta = 3Dc/\delta\ r_0 a, \tag{6.10}$$

$$Bi\left(n - n'\right) = 4\left(N - \overline{N}\right), Bi = Dcr_0/\delta a\overline{D}, \tag{6.11}$$

где, $D, \overline{D}$ – эффективные коэффициенты взаимодиффузии в растворе и в ионите; δ, r_0 – толщина диффузионного слоя и радиус зерен ионита.

Полученное в работе [277] решение для выражения (6.1) имеет вид:

$$z = x - u\frac{h}{1+h}t = u\frac{h}{1+h}\frac{r_0^2}{12\overline{D}}\left[\varphi(\lambda, n_0, B, \eta, F) + C\right], \tag{6.12}$$

где зависимость φ от F определяется системой параметрических уравнений. Здесь C – константа интегрирования, определяемая на основе закона сохранения вещества.

Критерий подобия, представленный в работе [277],

$$\eta = \frac{n - n'}{n_0} \Big/ \frac{N - \overline{N}}{N_\infty}, \tag{6.13}$$

может служить, как указано авторами, характеристикой отношения градиентов приведенных концентраций в фазе раствора и сорбенте. При $\eta \to 0$ градиенты концентраций имеют место только в ионите ($n = n'$) и реализуется внутридиффузионная кинетика. При $\eta \to \infty$, наоборот, градиент концентрации исключается в фазе ионита ($N = \overline{N}$) – внешнедиффузионная кинетика. Константу интегрирования C в уравнении (6.12) находят из граничного условия: положение стационарного фронта в момент $t = 0$.

Если стационарный фронт в момент $t = 0$ находится во входном сечении ($x = 0$), то приближенное решение для формы фронта описывается уравнением [277]:

$$C_L / C_0 = \begin{cases} \dfrac{\eta}{1+\eta} \exp\left(\dfrac{1}{\eta} - 1\right) \exp\left[\dfrac{12\overline{D}}{U r_0^2 \eta}\left(W - E / C_0\right)\right], C_L / C_0 \le \dfrac{\eta}{1+\eta}; \\ 1 - \dfrac{1}{1+\eta} \exp(\eta - 1) \exp\left[-\dfrac{12\overline{D}}{U r_0^2}\left(W - E / C_0\right)\right], C_L / C_0 \ge \dfrac{\eta}{1+\eta}. \end{cases} \tag{6.14}$$

где W – объемная скорость (расход) раствора. Решение уравнения (6.14) [433] описывает асимптотическое движение и форму стационарного фронта в колонке при выпуклой изотерме обмена и смешенном механизме диффузии с учетом концентрации и скорости пропускания раствора, зарядов противоионов, их соотношения в растворе и распределительного концентрационного отношения между раствором и ионитом по вытесняющему иону. Данное решение получено для обмена равнозарядных противоионов. Требуется более детальное рассмотрение представленного аналитического решения задачи динамики сорбции в условиях нелинейных изотерм и смешанно-диффузионной кинетике.

Нелинейность равновесной изотермы приводит к необходимости численного решения задачи динамики сорбции с начальными и граничными условиями при учете уравнений, описывающих вид изотермы сорбции.

Модель, представленная в работе [322], учитывающая смешанный механизм кинетики, обеспечивает удовлетворительное описание многих систем на практике. В работе Иошида с соавт. [322] представлено аналитическое решение для более простой из моделей – пленка раствора, контактирующая со слоем ("пленкой") твердой фазы при условии прямоугольной изотермы и незначительной продольной диффузии (осевой дисперсии).

Сорбция веществ пористыми материалами может рассматриваться при условии смешанной диффузии, в частном случае при преобладании внутри- и внешнедиффузионной кинетики процесса. При описании реальных систем можно использовать решение при внешней диффузии, представленное Вермеуленом с соавт. в работе [338], и внутренней, представленное Купером [343]. Для выяснения применимости уравнений указанных теорий для описания процес-

сов сорбции веществ полимерными и наноструктурированными материалами, исследуемыми в настоящей работе, рассмотрим их более подробно.

6.1.1.1.2 Теоретическое описание динамики сорбции веществ при прямоугольных (выпуклых) изотермах с учетом смешанно-диффузионной кинетики (модель гомогенной твердофазной диффузии).

6.1.1.1.2.1 Внешнедиффузионный контроль

Как показано в [322], при записи уравнения непрерывности в виде (6.1) при внешнедиффузионном контроле аналитическое решение, представленное Вермеуленом с соавт. в работе [338] (см. раздел 1.2.4.2), может быть представлено в виде:

а) для $0 \le \tau \le 1$

$$\frac{c}{c_0} = \exp(-\xi), \tag{6.15а}$$

б) для $1 \le \tau \le \xi + 1$,

$$\frac{c}{c_0} = \exp(\tau - \xi - 1), \tag{6.15б}$$

где δ, τ и ξ даются выражениями:

$$\delta = \frac{k_f R^2}{15 D_S} \frac{c_0}{q_m}, \tag{6.15в.1}$$

$$\tau = k_f \frac{c_0}{q_m}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right). \tag{6.15в.2}$$

С учетом соотношения (6.15в.1):

$$\tau = \frac{15 D_S}{R^2}\delta\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right). \tag{6.15в.3}$$

$$\xi = k_f \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon} \text{ [322].} \tag{6.15в.4}$$

Здесь τ и ξ – безразмерный время и длина. С учетом соотношения (6.15в.1):

$$\xi = \delta \frac{15 D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon} = \delta \frac{15 D_S}{R^2}\frac{1}{h}\frac{z}{\upsilon}. \tag{6.15в.5}$$

1. При малых временах решение имеет вид:

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(-\left(k_f \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\right)\right), \tag{6.15г.1}$$

или с учетом (1.56д) и (6.15в.1):

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(-\frac{15 D_S}{R^2}\delta\frac{1}{h}\frac{z}{\upsilon}\right). \tag{6.15г.1.2}$$

2. При $1 \le \tau \le \xi + 1$, решение имеет вид:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{q}{q_m} = \exp(\tau - \xi - 1). \qquad (6.15г.1.3)$$

3. При $\xi + 1 \le \tau$:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{q}{q_m} = 1. \qquad (6.15г.1.4)$$

Как указано в [322], при $1 \le \tau \le \xi + 1$ аналитическое решение имеет вид:

$$\frac{c}{c_0} = \exp(\tau - \xi - 1), \qquad (6.15г.2)$$

или с учетом выражений (6.15в):

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\left(k_f \frac{c_0}{q_m}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - \left(k_f \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\right) - 1\right). \qquad (6.15г.2.1)$$

Принимая во внимание, что кинетический коэффициент при внешнедиффузионной кинетике $k_f = \delta \frac{15 D_S}{R^2}\frac{q_m}{c_0}$, можно записать:

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\left(\delta \frac{15 D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - \left(\delta \frac{15 D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right) - 1\right). \qquad (6.15г.2.2)$$

При изучении зависимости степени завершенности процесса от объема пропущенного через слой сорбента раствора выражение (6.15г.2.2) можно переписать с учетом объемной скорости подвижной фазы *U*:

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15 D_S}{R^2 U}\delta\left(Ut - U\frac{x}{\upsilon}\right)\right), \qquad (6.15г.2.3)$$

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15 D_S}{R^2 U}\delta\left(W - U\frac{x}{\upsilon}\right)\right), \qquad (6.15г.2.4)$$

где $Ut = W$ – объем пропущенного раствора.

Учитывая соотношение линейных скоростей движения вещества в растворе *u* и сорбенте υ при выпуклой изотерме сорбции:

$$\upsilon = u\frac{h}{1+h},$$

где, согласно (6.8),

$$h = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\frac{c_0}{q_m},$$

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15D_S}{R^2U}\delta\left(W - U\left(\frac{x}{u\dfrac{h}{1+h}}\right)\right)\right), \qquad (6.15г.2.5)$$

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15D_S}{R^2U}\delta\left(W - U\left(\frac{L}{u\dfrac{h}{1+h}}\right)\right)\right). \qquad (6.15г.2.6)$$

Следует рассмотреть 2 случая: селективная (K>>1) и неселективная (K~1) сорбция.

При селективной сорбции, рассматриваемой в настоящей работе при сорбции физиологически активных веществ полимерными и наноструктурированными кремнийсодержащими сорбентами отношение $\frac{q_m}{c_0} >> 1$, а $h = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\frac{c_0}{q_m} << 1$, таким образом $\upsilon \approx uh$ и

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15D_S}{R^2U}\delta\left(W - U\left(\frac{x}{uh}\right)\right)\right), \qquad (6.15г.2.7)$$

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15D_S}{R^2U}\delta\left(W - U\left(\frac{x}{\dfrac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\dfrac{c_0}{q_m}}\right)\right)\right). \qquad (6.15г.2.8)$$

Принимая во внимание, что $E = (1-\varepsilon)q_m SL$ – полная обменная емкость ионита; $U = \varepsilon uS$ – объемная скорость пропускания раствора, а также *x=L:*

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15D_S}{R^2U}\delta\left(W - U\left(\frac{1}{\dfrac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\dfrac{uS}{SL}\dfrac{c_0}{q_m}}\right)\right)\right), \qquad (6.15г.2.9)$$

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15D_S}{R^2U}\delta\left(W - U\left(\frac{E}{Uc_0}\right)\right)\right), \qquad (6.15г.2.10)$$

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\frac{15D_S}{R^2U}\delta\left(W - \left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right). \qquad (6.15г.2.11)$$

Можно видеть, что, как уже было отмечено в работе [281], на выходной кривой можно определить концентрационное соотношение c/c_0, соответствующее объему фильтрата:

$$W_{\phi}^{экв} = \frac{KE}{(1+\Theta)c}, \qquad (6.15г.2.12)$$

который необходим для полного отрабатывания слоя сорбента в идеальном случае фронта с прямым обрывом концентрации сорбата при равновесном режиме в отсутствие кинетического сопротивления [281]:

$$\Theta = (K-1)n_0, \tag{6.15г.2.13}$$

$$W_{\phi}^{экв} = \frac{KE}{(1+(K-1))c_0}, \tag{6.15г.2.14}$$

где Θ – критерий подобия, характеризующего крутизну изотермы сорбции;

$$W_{\phi}^{экв} \to \frac{E}{c_0}. \tag{6.15г.2.15}$$

Равенство нулю подэкспоненциального выражения (6.15г.2.11) соответствует достижению насыщения сорбента аналитом и $c/c_0 = 1$. Очевидно, используя выражение (6.15г.2.11) в качестве аналитического решения в условиях предположения только сопротивления через пленку раствора на поверхности сорбента (внешнедиффузионной кинетики) невозможно ожидать адекватного совпадения с экспериментальными кривыми.

6.1.1.1.2.2 Внутридиффузионный контроль

В [322] предлагается использовать решение для прямоугольной изотермы и внешней диффузии, вводя в рассмотрение величину δ:

1. При $\xi \le 1$:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \left(\frac{15D_S}{R^2}\frac{1}{h}\frac{z}{\upsilon}\right)\exp\left(-\left(\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)\right), \tag{6.16а}$$

здесь τ' и ξ' включают вклад внутри- и внешнедиффузионной кинетики:

$$\tau' = \tau/\delta \tag{6.16б}$$

$$\xi' = \xi/\delta \tag{6.16в}$$

Тогда соотношение, характеризующее изменение концентрацию вещества в сорбенте записывают [322]:

$$\frac{\bar{q}}{\bar{q}_m} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)\right). \tag{6.16г}$$

2. При $1 \le \xi' \le 1+\tau$:

$$x = \bar{y} = 1 - \exp(-\tau' + \xi' - 1). \tag{6.16д}$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\bar{q}}{\bar{q}_m} = 1 - \exp(-\tau' + \xi' - 1). \tag{6.16д.1}$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\bar{q}}{\bar{q}_m} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right) + \frac{15D_S}{R^2}\frac{1}{h}\frac{z}{\upsilon} - 1\right). \tag{6.16д.2}$$

$$\frac{c}{c_0}=\frac{\bar{q}}{\bar{q}_m}=1-\exp\left(-\left(\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\frac{15D_S}{R^2}\frac{1}{h}\frac{z}{\upsilon}-1\right). \qquad (6.16д.3)$$

Проводя преобразования аналогично (6.15г.2.7) - (6.15г.2.11) можно показать, что при $1\le\xi'\le 1+\tau'$

$$\frac{c}{c_0}=\frac{\bar{q}}{\bar{q}_m}=1-\exp\left(-\left(\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right)\right). \qquad (6.16д.4)$$

3. При $1+\tau'\le\xi'$

$$W_{\phi}^{экв}\to\frac{E}{c_0}, \qquad (6.16д.5)$$

подэкспоненциальное выражение уравнения (6.16д.4) равно нулю, а

$$\frac{c}{c_0}=\frac{\bar{q}}{\bar{q}_m}\to 1 \qquad (6.16д.6)$$

В общем случае учет только внешне- (при $\delta=0$) или только внутридиффузионного лимитирования (при $\delta=\infty$) не позволяет получить аналитическое решение при $x=\upsilon t, z=0$, характеризующее движение фронта сорбции.

$$\frac{c}{c_0}=\begin{cases}\exp\left(\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right), \text{при}\frac{c}{c_0}\le\frac{1}{1+\delta}, \text{для}\ \delta\to 0 \text{ или аналогично [433]}\frac{c}{c_0}\le\frac{\eta}{1+\eta};\\ 1-\exp\left(-\left(\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right)\right), \frac{c}{c_0}\ge\frac{1}{1+\delta}\ \text{для}\ \delta\to\infty, \frac{c}{c_0}\ge\frac{\eta}{1+\eta}\text{[433]}.\end{cases} \qquad (6.17)$$

6.1.1.1.2.3 Смешанно-диффузионный контроль

Йошида (Yoshida) с соавт. [322] представил общий вид аналитического решения уравнения (1.37а) в виде (1.38а)-(1.38р), при условии прямоугольной изотермы и незначительной продольной диффузии (осевой дисперсии). Однако такие выражения требуют преобразований для их использования при описании экспериментальных выходных кривых. Сорбция веществ пористыми материалами может рассматриваться при условии преобладания внутри- и внешнедиффузионной кинетики процесса.

Как было отмечено выше, невозможно получить адекватные расчетные выходные кривые при рассмотрении решений при условии предположения только внешне- (при $\delta=0$) или внутридиффузионного лимитирования скорости сорбции (при $\delta=\infty$). Описание реальных систем можно представить как результат комбинации условий и представления уравнений, предполагающих смешанно-диффузионную кинетику, особенно при δ близких к 1.

При условии смешанно-диффузионного контроля решение в рамках гомогенной модели твердофазной диффузии при прямоугольных (выпуклых) изотермах [322] имеет смысл принимать во внимание два предельных случая: $1-\delta\ge 1$ смешанно-диффузионный контроль при

преобладании внутренней диффузии и 2 – $\delta \le 1$- преобладание внешней диффузии. Рассмотрим каждый из них.

1. При $\delta \ge 1$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\delta}\exp\left(\tau - \xi + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right), \tag{6.18а}$$

для $\tau - \xi \le -\delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\delta}\exp\left(\left(k_f \frac{c_0}{q_m}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - \left(k_f \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\right) + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right), \tag{6.18а.1}$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\delta}\exp\left(\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - \left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right) + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right), \tag{6.18а.2}$$

Условие

$$\tau - \xi \le -\delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right) \tag{6.18а.3.1}$$

можно переписать:

$$-(\tau - \xi) \ge \delta - 1 - \frac{1}{\delta} + \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right) \tag{6.18а.3.2}$$

Будем рассматривать (6.18а) при условии значительного вклада внутридиффузионной кинетики, принимая во внимание уравнения (1.45), (1.46), (1.47) и (6.15в1)- (6.15в5):

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\delta}\exp\left(-\left(-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) + \left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)\right) + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right), \tag{6.18а.3.3}$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\delta}\exp\left(-\left(\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right) - \left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right)\right) + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right), \tag{6.18а.3.4}$$

так как $-(\tau - \xi) \ge \delta - 1 - \frac{1}{\delta} + \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$, и можно рассмотреть 2 варианта:

а) $-(\tau - \xi) = \left(\delta - 1 - \frac{1}{\delta} + \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right)$ и

б) $-(\tau - \xi) > \left(\delta - 1 - \frac{1}{\delta} + \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right)$.

С учетом условий (6.18а.3.1), (6.18а.3.2) в выражениях (6.18а.3.3), (6.18а.3.4) требуется учесть слагаемое $\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$. В этом случае можно записать:

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{\delta}\exp\left(-\left(-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\delta-1-\frac{1}{\delta}+\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right),$$

(6.18а.3.5)

В первом варианте с учетом $-(\tau-\xi)=\delta-1-\frac{1}{\delta}+\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$ выражение (6.18а.3.4) можно представить как:

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{\delta}\exp\left(-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right)=\frac{\frac{1}{\delta}}{\frac{1+\delta}{\delta}}=\frac{1}{1+\delta}.$$ (6.18а.3.6)

Во втором случае при $-(\tau-\xi)>\delta-1-\frac{1}{\delta}+\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{\delta}\exp\left(-\left(-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\delta-1-\frac{1}{\delta}+\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right),$$

и при условиях $\bar{x}=\upsilon t$ или z=0 при $\left(W=\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)$,

проводя преобразования аналогично (6.15г.2.7) - (6.15г.2.11) можно представить как

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{1+\delta}\exp\left(\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right).$$

или в общем случае условие $-(\tau-\xi)\geq\left(\delta-1-\frac{1}{\delta}+\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right)$ эквивалентно $\frac{c}{c_0}\leq\frac{1}{1+\delta}$ и

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{1+\delta}\exp\left(\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right).$$

В условиях асимптотической модели сорбции при $t\to\infty$ отпадает необходимость в начальном условии при t=0, что позволяет сократить количество граничных условий. Физический смысл этих условий, определенный Рачинским [275], в том, что на выходной кривой справа от z=0 при $z\to+\infty$ всегда будет находиться область сорбента, до которой вещество еще не дошло, а слева от z=0 при $z\to-\infty$ – область, где отмечается насыщение сорбента сорбируемым веществом. Таким образом, при $\tau-\xi\leq-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$ можно считать, что $c/c_0\to0$.

Более интересным для рассмотрения является условие $\tau-\xi\geq-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$ и представленное в [322] решение:

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\tau+\xi-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right]\right),$$ (6.18б)

где δ, τ и ξ можно определить по уравнениям (6.15в1)- (6.15в5). Тогда решение (6.18б) будет иметь вид:

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(k_f\,\frac{c_0}{q_m}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(k_f\,\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\right)-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right]\right). \qquad (6.18б.1)$$

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\,\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\,\frac{q_m}{c_0}\,\frac{z}{\upsilon}\right)-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right]\right). \qquad (6.18б.2)$$

В условиях смешанно-диффузионной кинетики при преобладании внутридиффузионного контроля удобно проводить рассмотрение решения, используя уравнение (6.18б.2).

При условии $\bar{x}=\upsilon t$ (z =x – vt) характеризующем движение фронта сорбции с постоянной скоростью при прямоугольной (выпуклой) изотерме сорбции

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\,\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\,\frac{q_m}{c_0}\,\frac{z}{\upsilon}\right)-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right]\right). \qquad (6.18б.3.1.1)$$

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right]\right). \qquad (6.18б.3.1.2)$$

Будем последовательно рассматривать два случая: при $\delta=1$ и $\delta>1$.

а) При $\delta=1$ решение (6.18б.2) можно представить аналогично (6.15г.2.9). В уравнении (6.18б.2) вследствие условия $\tau-\xi\geq-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$, а также учитывая условие асимптотичности при ($t\to\infty$) в выражении (6.18б.3.1.1):

$$\left(-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\,\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\,\frac{q_m}{c_0}\,\frac{z}{\upsilon}\right)\right)>>\left(-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right).$$

Тогда при $\bar{x}=\upsilon t$ или z=0:

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)\right]\right), \qquad (6.18б.3.2)$$

и уравнение (6.18а.3.1), проводя преобразования аналогично (6.15г.2.7) - (6.15г.2.11), можно представить как:

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{UR^2}\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right)\right]\right) \qquad (6.18б.3.3)$$

или

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\frac{15D_S}{UR^2}\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right). \qquad (6.18б.3.4)$$

б) При $\delta > 1$ в выражении (6.18б.3.1) $\left(-\delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right) \to -\delta$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - \delta\right]\right), \quad (6.18б.3.5)$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\delta\left(\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - 1\right]\right), \quad (6.18б.3.6)$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\left[-\left(\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - 1\right]\right). \quad (6.18б.3.7)$$

В условиях асимптотической модели сорбции при ($t \to \infty$) $\left(\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) >> 1$ и аналогично (6.18б.3.4), имеем:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\frac{15D_S}{UR^2}\left(W - \left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right). \quad (6.18б.3.8)$$

2. При $\delta \le 1$ и условии $\tau - \xi \le 1 - \ln(1+\delta)$ [322] решение имеет вид:

$$\frac{c}{c_0} = \exp(\tau - \xi - 1). \quad (6.18в)$$

В условиях асимптотической модели сорбции при ($t \to \infty$) [275] на выходной кривой справа от z=0 при $z \to +\infty$ всегда будет находиться область сорбента, до которой вещество еще не дошло, а слева от z=0 при $z \to -\infty$ - область, где отмечается насыщение сорбента сорбируемым веществом. Таким образом, при $\tau - \xi \le 1 - \ln(1+\delta)$ можно считать, что $c/c_0 \to 0$.

Рассмотрим решение (6.18в) при условии $\tau - \xi \ge 1 - \ln(1+\delta)$ [322]:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\tau + \xi - \delta + 1 - \ln(1+\delta)\right]\right). \quad (6.18г.1)$$

При δ, τ и ξ, которые определяются по уравнениям (6.15в.1)-(6.15в.5), аналогичным (1.45), (1.46) и (1.47):

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(k_f\frac{c_0}{q_m}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) + \left(k_f\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\right) - \delta + 1 - \ln(1+\delta)\right]\right). \quad (6.18г.2)$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) + \left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right) - \delta + 1 - \ln(1+\delta)\right]\right). \quad (6.18г.3)$$

Будем последовательно рассматривать два случая: при $\delta = 1$ и $\delta < 1$.

а) При $\delta = 1$ решение (6.18г.3), считая $(-\delta + 1 - \ln(1+\delta))$ пренебрежимо малым или $\tau - \xi \ge 1 - \ln(1+\delta)$ можно переписать:

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)\right]\right). \qquad (6.18г.4)$$

При условии $\bar{x}=\upsilon t$ или z=0

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)\right]\right). \qquad (6.18г.5)$$

Уравнение (6.18г.5), проводя преобразования аналогично (6.15г.2.7) - (6.15г.2.11), можно представить как

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{UR^2}\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right)\right]\right) \qquad (6.18г.6)$$

или

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\frac{15D_S}{UR^2}\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right), \qquad (6.18г.7)$$

что совпадает с решением (6.18б.3.8).

б) При $\delta<1$ в уравнении (6.18г.3) вследствие условия $\tau-\xi\geq 1-\ln(1+\delta)$, а также учитывая условие асимптотичности при $(t\to\infty)$, в выражении (6.18г.3) $\left(-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)\right)>>\left(-\delta+1-\ln(1+\delta)\right)$. При этом можно записать:

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)\right]\right). \qquad (6.18г.8)$$

При условии $\bar{x}=\upsilon t$ или z=0

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)\right]\right). \qquad (6.18г.9)$$

Проводя преобразования аналогично (6.15г.2.7) - (6.15г.2.11), получаем решение (6.18г.7):

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\frac{15D_S}{UR^2}\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right),$$

Аналитические выражения, приведенные в [322], получены с учетом уравнения (1.37а), при линейной аппроксимации. Уравнения (1.45) – (1.47) при известных концентрациях контактирующего раствора (c_0), линейной скорости (υ), радиусе зерна (R), длине колонки (L) и порозности слоя (ε) обеспечивают предсказание выходных кривых после того, как будут определены равновесная емкость q_m, коэффициент диффузии D_s, (в серии лабораторных экспериментов в тонком слое сорбента или методом ограниченного объема), в то время как внешний коэффици-

ент переноса массы, k_f, может быть оценен на основе корреляционных соотношений с использованием уравнения (6.15в.1).

Таким образом, с учетом общего вида аналитических решений в рамках гомогенной модели поверхностной диффузии, представленных Иошида с соавт. [322], при различных вкладах внешне- и внутридиффузионного лимитирования при смешанно-диффузионном контроле при условии прямоугольной (выпуклой) изотермы имеем систему уравнений (6.19) аналогично (6.14) [433]:

$$\frac{c}{c_0} = \begin{cases} \dfrac{1}{1+\delta}\exp\left(\dfrac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\dfrac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \left(\dfrac{c}{c_0} \le \dfrac{1}{1+\delta}\right); \\ 1-\dfrac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\dfrac{15D_S}{UR^2}\left(W-\left(\dfrac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \left(\dfrac{c}{c_0} \ge \dfrac{1}{1+\delta}\right). \end{cases} \qquad (6.19)$$

Система уравнений (6.19) описывает асимптотические решения и форму стационарного фронта в колонке при выпуклой изотерме обмена и смешенном механизме диффузии с учетом концентрации и скорости пропускания раствора и распределительного концентрационного отношения между раствором и сорбентом.

В отличие от системы (6.17) расчет выходных кривых по уравнениям (6.19) позволяет получить кривые "проскока", сходящиеся при $\dfrac{c}{c_0} = \dfrac{1}{1+\delta}$. При этом анализ представленного решения позволяет показать влияние таких факторов, как коэффициент диффузии D_S, скорость подвижной фазы U, сорбционная емкость E.

Проведенный в настоящей работе теоретический расчет выходных кривых по уравнениям (6.19) (рис.6.1-6.3) показывает, что, как и следовало ожидать, объем раствора, соответствующий "проскоку" тем больше, чем выше сорбционная емкость и ниже объемная скорость подвижной фазы. Наиболее ценным является заключение о возрастании степени размывания фронта сорбции при уменьшении коэффициентов диффузии D_S, *что особенно важно при выборе сорбентов для эффективного разделения близких по природе веществ, а также для достижения максимальной степени использования сорбционной емкости с наименьшим вкладом диффузионного размывания*. Очевидно, скорость массопереноса сорбата, его доставка к сорбционному центру определяется природой сорбента и сорбата, природой взаимодействий, а также структурой сорбента. Последняя в значительной степени может определять скорость массопереноса вещества и, как следствие, размывание фронта сорбции. При работе с многокомпонентными смесями, необходимости разделения близких по природе веществ, важно использовать сорбенты, в которых коэффициенты диффузии будут максимальны. Для полимерных материалов указанное условие достижимо в большей мере для минеральных ионов. При сорбции веществ с "объемными" молекулами увеличение коэффициентов диффузии, особенно со значи-

тельным вкладом внутридиффузионной составляющей достижимо только при структурированности материала, упорядоченности расположения сорбционных центров. Более детально этот вопрос будет рассмотрен далее.

Другой важный вывод, который можно сделать при анализе уравнений (6.19), следует из расчета степени завершенности процесса c/c_0 при $W = \left(\frac{E}{c_0}\right)$. В этом случае можно говорить о полноте использовании сорбционной емкости сорбента в отсутствие кинетических (диффузионных) факторов, определяющих особенности транспорта сорбата и обусловливающих размывание фронта сорбции. Кроме этого можно показать, что условие $x = \upsilon t,\ z = 0$, характеризующее движение фронта сорбции, совпадает с величиной $W = \left(\frac{E}{c_0}\right)$. Указанное условие позволяет рассчитать соответствующую степень завершенности процесса c/c_0 при различных δ и определять зависимость от соотношения вкладов внешней и внутренней диффузии. Расчетные выходные кривые представлены на рис. 6.1 – 6.3.

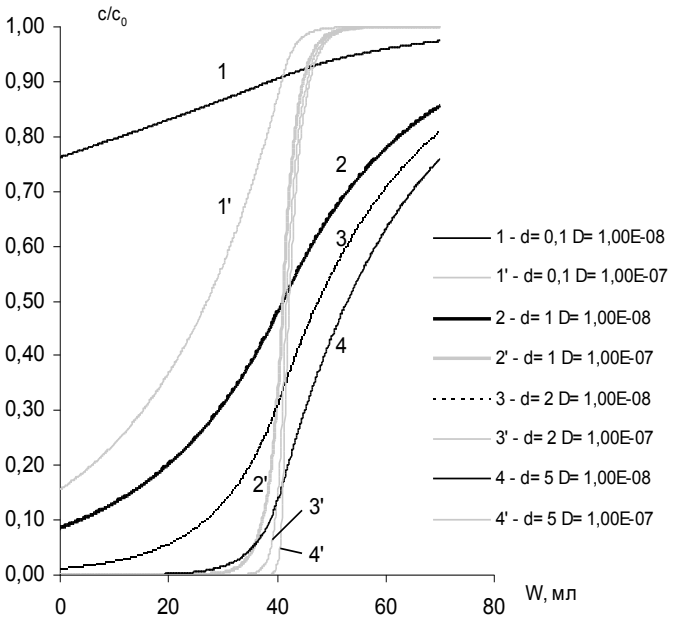
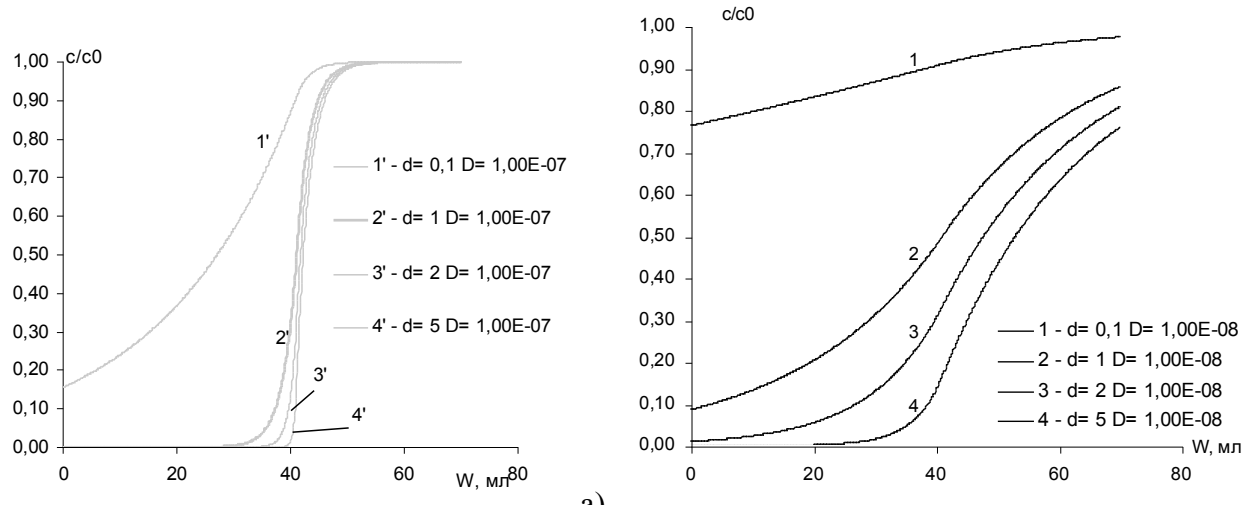


Рис. 6.1 Расчетные выходные кривые сорбции по уравнениям (6.19) при D_S =1.0*10^{-8} см^2/с (кривые 1-4) и D_S=1.0*10^{-7} см^2/с (кривые 1'-4') при $\delta = 0.1$ (а), $\delta = 1$ (б), $\delta = 2$ (в) и $\delta = 5$ (г) (параметры расчета приведены в табл. 6.1).



а) б)

Рис. 6.2 Расчетные выходные кривые сорбции по уравнениям (6.19) при D_S =1.0*10^{-8} см^2/с (кривые 1-4) (а) и D_S =1.0*10^{-7} см^2/с (кривые 1'-4') (б) при $\delta = 0.1,\ \delta = 1,\ \delta = 2$ и $\delta = 5$ (параметры расчета приведены в табл. 6.1).

Таблица 6.1 Параметры расчета выходных кривых

R, см	0.012875
U, см^3/с	0.021
$E=E'm$, ммоль	0.095
m, г	0.35
$E'=Q_{max}$, ммоль/г	0.271
c_0, ммоль/см^3	0.0023

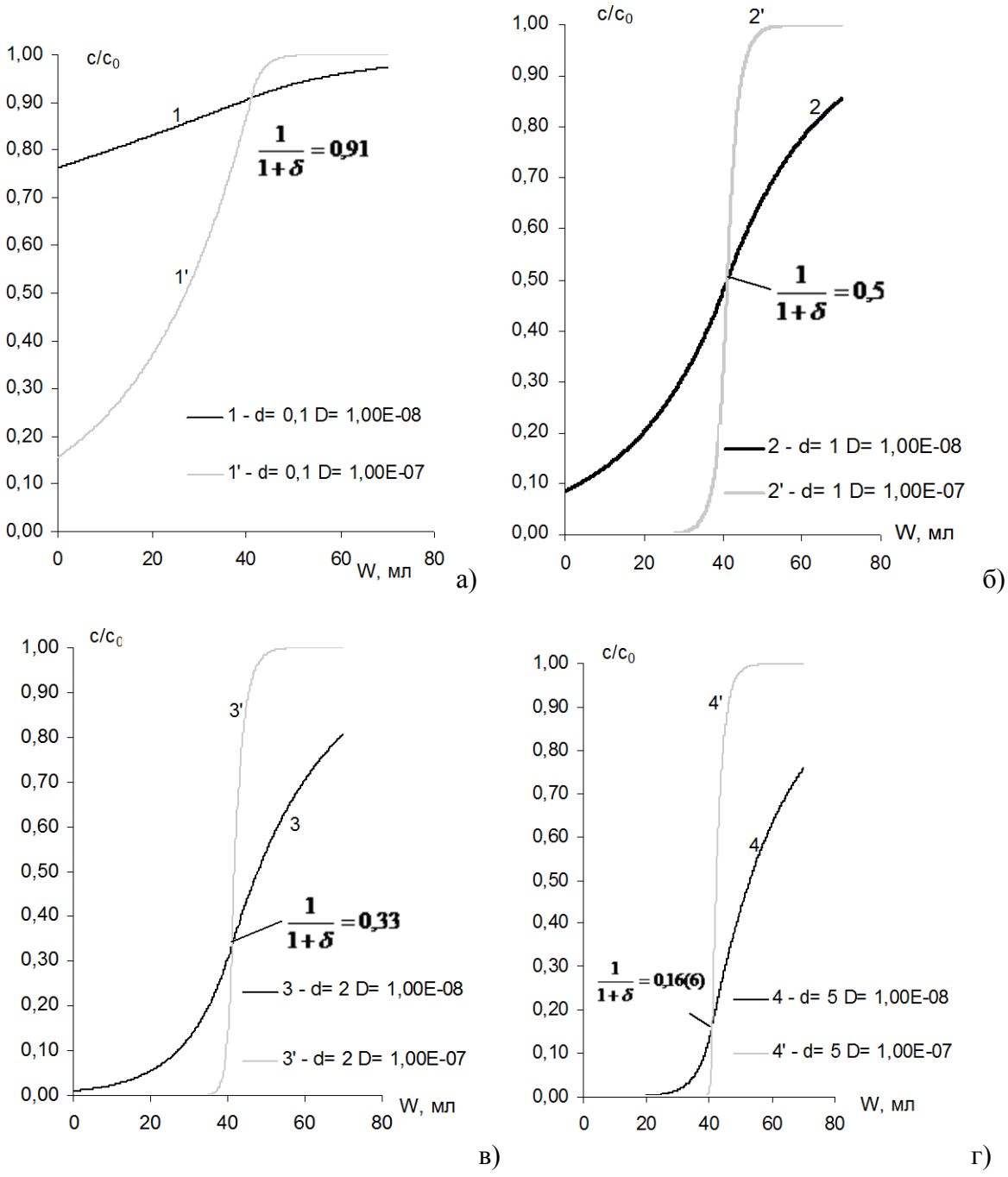


Рис. 6.3 Расчетные выходные кривые сорбции по уравнениям (6.19) при D_S =1.0*10^{-8} см^2/с (кривые 1-4) и D_S =1.0*10^{-7} см^2/с (кривые 1'-4') при $\delta = 0.1$ (а), $\delta = 1$ (б), $\delta = 2$ (в) и $\delta = 5$ (г) (параметры расчета приведены в табл. 6.1).

В условиях преобладания внешнедиффузионного массопереноса $\delta << 1$ концентрационное соотношение c/c_0 при $W = \left(\frac{E}{c_0}\right)$ значительно смещено в область больших значений с сильным размыванием начальной части выходной кривой $\frac{c}{c_0} < \frac{1}{1+\delta}$ (рис. 6.3а). Например, при $\delta = 0.1$ $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\delta} = 0.91$ при $W = \left(\frac{E}{c_0}\right)$.

Напротив, преобладание внутридиффузионного лимитирования способствует размыванию фронта на конечных этапах при $\frac{c}{c_0} > \frac{1}{1+\delta}$ (рис. 6.3в и 6.3г). Условие равенства $W = \left(\frac{E}{c_0}\right)$ достигается при $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\delta} = 0.16(6)$ для $\delta = 5$ и $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\delta} = 0.33$ для $\delta = 2$.

Симметричное же размывание фронта сорбции реализуется только при $\delta = 1$; $W = \left(\frac{E}{c_0}\right)$ достигается при $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\delta} = 0.5$ (рис. 6.3б).

Таким образом, предполагая, что сорбция вещества полимерными и неорганическими материалами различной степени упорядоченности описывается уравнениями выпуклых изотерм (при их близости к прямоугольным), можно представить аналитическое решение динамики сорбции с учетом смешанно-диффузионной кинетики в виде асимптотических выражений (6.14) или (6.19).

6.1.1.2 Теоретическое рассмотрение динамики сорбции веществ с использованием квазихимической кинетической модели (модель Бохарта-Адамса)

В модели Бохарта-Адамса, предложенной для случая прямоугольных изотерм [325], предполагается, что взаимодействие сорбат-адсорбент может быть представлено выражением скорости (1.58) квазихимической кинетической модели:

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial t} = k_3 c(q_m - \overline{q}). \qquad (1.51)$$

При равновесии (∂q/∂t = 0) уравнение (1.51) сводится к выражению, применимому к необратимой (прямоугольной) изотерме, характеризующей равновесное соотношение между объемом раствора и адсорбента:

$$(\overline{q} = q_e = q_m). \qquad (1.51а)$$

Аналитическое решение уравнения (1.51), если пренебречь продольной диффузией (дисперсией), впервые получено Бохартом (Bohart G.S.) и Адамсом (Adams E.Q.) [325] и определяется по формуле:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp(u)}{\exp(u) + \exp(\omega) - 1}, \tag{1.52}$$

где

$$u = k_{BA} c_0 \left(t - \frac{L}{\upsilon} \right),$$

$$\omega = k_{BA} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\rho_p q_m L}{\upsilon}.$$

Здесь ρ_p (г/см^3) – плотность адсорбента, причем иногда используют плотность слоя сорбента $\rho_b = (1-\varepsilon)\rho_p$.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp\left(k_{BA} c_0 \left(t - \frac{L}{\upsilon} \right) \right)}{\exp\left(k_{BA} c_0 \left(t - \frac{L}{\upsilon} \right) \right) + \exp\left(k_{BA} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\rho_p q_m L}{\upsilon} \right) - 1}. \tag{1.53a}$$

Формальное решение в виде (1.53а), как показано в работе [542], может быть превращено в наиболее часто цитируемое выражение в форме уравнений модели Бохарта-Адамса:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{BA}}{Q} (q_m m - c_0 V) \right]} \tag{1.53}$$

с помощью двух упрощений [542]. Во-первых, оба подэкспоненциального выражения exp(u) и exp(ω), как правило, значительно больше 1, так что единицей и членом в правой части уравнения (1.53а) можно пренебречь. И, во-вторых, время, необходимое для сорбции вещества, для его выхода из колонки гораздо больше, чем время, необходимое для прохождения через слой сорбента объемного потока раствора (от входа до выхода из колонны). При этом в уравнении (1.53а) можно представить соотношение, которое задается как $\frac{z}{\upsilon} = \frac{L}{\upsilon}$. Поэтому мы можем предположить, что при $t >> \frac{z}{\upsilon}$ можно не учитывать слагаемое $\frac{L}{\upsilon}$ для u в выражении (1.52).

Второй вариант, позволяющий провести преобразования – использование характеристического уравнения, которое определяет координату $\bar{x} = \upsilon t$ или $z = 0$, относительно которой по обе стороны произошло размывание фронта.

Скорость движения размытого стационарного фронта при наличии продольных эффектов ($\overline{D}^* \neq 0$) [275], аналогично скорости движения фронта с прямым обрывом (при выпуклой изотерме) при $\overline{D}^* = 0$. Как показано Рачинским [275], координата $\bar{x} = \upsilon t$ фронта с обрывом при $\overline{D}^* = 0$ совпадает с началом отсчета $z = 0$ в координатной системе, движущейся со скоростью υ вместе с размытым стационарным фронтом при $\overline{D}^* \neq 0$.

Эти два приближения позволяют упростить уравнение (1.53а):

$$\frac{c}{c_0}\exp\left(k_{BA}c_0t\right)=\exp\left(k_{BA}c_0t\right)+\exp\left(k_{BA}\frac{\left(1-\varepsilon\right)}{\varepsilon}\frac{\rho_p q_m L}{\upsilon}\right). \qquad (6.20а)$$

Разделив уравнение (6.20а) на $\exp\left(k_{BA}c_0t\right)$ и взяв натуральный логарифм можно показать, что получаемое уравнение (6.20б) имеет вид [542]:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)=k_{BA}\frac{\left(1-\varepsilon\right)}{\varepsilon}\frac{\rho_p q_m L}{\upsilon}-k_{BA}c_0t\,. \qquad (6.20б)$$

Приведенное выше выражение показывает, что $\rho_p q_m\left(1-\varepsilon\right)$ формально совпадает с N_0, и определяется как сорбционная емкость на единицу объема слоя. Произведение $\varepsilon\upsilon$ эквивалентно скорости u. Далее, принимая во внимание, что L, S – соответственно длина и площадь поперечного сечения колонки, то $N_0=Em=\left(1-\varepsilon\right)q_mSL$ – полная обменная емкость ионита; $U=\varepsilon uS$ – объемная скорость пропускания раствора. Можно показать, что

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)=\frac{k_{BA}N_0L}{u}-k_{BA}c_0t\,,$$

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)=\frac{k_{BA}N_0LS}{U}-k_{BA}c_0t\,.$$

В работе [542] показано, что модель Томаса является частным случаем модели Бохарта–Адамса и может быть показан их взаимный переход, позволяющий учитывать кинетические коэффициенты $k_{Th}=k_{BA}$. С учетом замены $u=\frac{Q}{S}$, учитывая взаимосвязь объемной и линейной скорости подвижной фазы $N_0LS=q_mm$ и принимая во внимание, что константа (коэффициент) Томаса $k_{Th}=k_{BA}$, можно получить выражения, встречаемые в литературе как уравнения модели Томаса:

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{1+\exp\left[\frac{k_{Th}q_mm}{Q}-k_{Th}c_0t\right]}. \qquad (1.59)$$

Его линеаризованная форма:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)=\frac{k_{Th}q_mm}{Q}-k_{Th}c_0t\,. \qquad (1.60)$$

Таким образом, кинетические параметры рассматриваемых моделей Бохарта-Адамса и модели Томаса могут быть эквиваленты кинетическим параметрам диффузионной модели. Выражение (1.53) можно записать с учетом (6.15в.2) -(6.15в.5) модели гомогенной твердофазной диффузии [322]:

$$\tau=k_f\frac{c_0}{q_m}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right), \qquad (6.15в.2)$$

$$\tau = \frac{15D_S}{R^2}\delta\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right), \tag{6.15в.3}$$

$$\xi = k_f \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\ . \tag{6.15в.4}$$

$$\xi = \delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon} = \delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{1}{h}\frac{z}{\upsilon}. \tag{6.15в.5}$$

В условиях смешанно-диффузионной кинетики, k_f имеет физический смысл эффективного кинетического коэффициента, учитывающего как массоперенос в пленке жидкости, так и с учетом критерия Гельфериха δ диффузию внутри гранулы сорбента. Так что при

$$k_f \frac{c_0}{q_m}\left(t - \frac{L}{\upsilon}\right) = k_{BA}c_0\left(t - \frac{L}{\upsilon}\right) = \frac{15D_S}{R^2}\delta\left(t - \frac{L}{\upsilon}\right), \tag{6.20в.1}$$

имеем:

$$k_f \frac{c_0}{q_m} = k_{BA}c_0 = \frac{15D_S}{R^2}\delta\ . \tag{6.20в.2}$$

Тогда эффективный кинетический коэффициент Бохарта-Адамса можно представить как:

$$k_{BA} = k_f \frac{1}{q_m} = \frac{15D_S}{R^2}\delta\frac{1}{c_0}\ . \tag{6.20в.3}$$

Проводя преобразования, аналогичные уравнениям (6.15г.2.1):

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(\left(k_f \frac{c_0}{q_m}\left(t - \frac{z}{\upsilon}\right)\right) - \left(k_f \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\right) - 1\right) \tag{6.15г.2.1}$$

и принимая во внимание различные обозначения объемной скорости ПФ в рассматривемых моделях как $Q \equiv U$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\dfrac{15D_S}{UR^2}\delta\dfrac{1}{c_0}\left(q_m m - c_0 V\right)\right]}, \tag{6.20в.4}$$

а также, что L, S – соответственно длина и площадь поперечного сечения колонки, а $E = (1-\varepsilon)q_m SL$ – полная обменная емкость ионита; $U = \varepsilon u S$ – объемная скорость пропускания раствора; $N_0 = Em = (1-\varepsilon)q_m SL$ – полная обменная емкость ионита, можно записать:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[-\dfrac{15D_S}{UR^2}\delta\left(V - \dfrac{E}{c_0}\right)\right]}. \tag{6.21}$$

Константа скорости k_{BA} в уравнении (1.53) эквивалентна эффективному кинетическому коэффициенту. Решение обратной задачи динамики сорбции в рамках квазихимической кинетики (модели Бохарта-Адамса) позволяет определить физико-химические параметры, учиты-

вающие диффузию вещества в сорбционной системе, а также определить сорбционную емкость сорбента, другие равновесные и кинетические параметры: E, k_{BA}, и др.

Представив выражение (6.21) в виде:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)=\frac{15D_S}{UR^2}\delta V-\frac{15D_S}{UR^2}\delta\frac{E}{c_0}, \qquad (6.21a)$$

и построив соответствующую зависимость в координатах $\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)$ от объема пропущенного раствора V, как и для модели Томаса, можно по отсекаемому отрезку определить сорбционную емкость, а по $tg\alpha=\frac{15D_S}{UR^2}\delta V$ определить величину коэффициента диффузии. Очевидно, что уравнение (6.21) является частным случаем выражения модели Бохарта-Адамса.

Теоретический расчет выходных кривых в рамках указанной модели (рис. 6.4, 6.5) позволяет получить качественную картину влияния физико-химических параметров на вид выходных кривых аналогично рассмотренному ранее решению уравнения динамики сорбции в рамках асимптотической смешанно-диффузионной динамики Кузьминых (уравнение (6.14) [276-278, 433]), а также в рамках модели твердофазной диффузии.

Стоит отметить, что теоретические выходные кривые, рассчитанные по уравнению (6.21), как и в рамках модели Бохарта-Адамса симметричны.

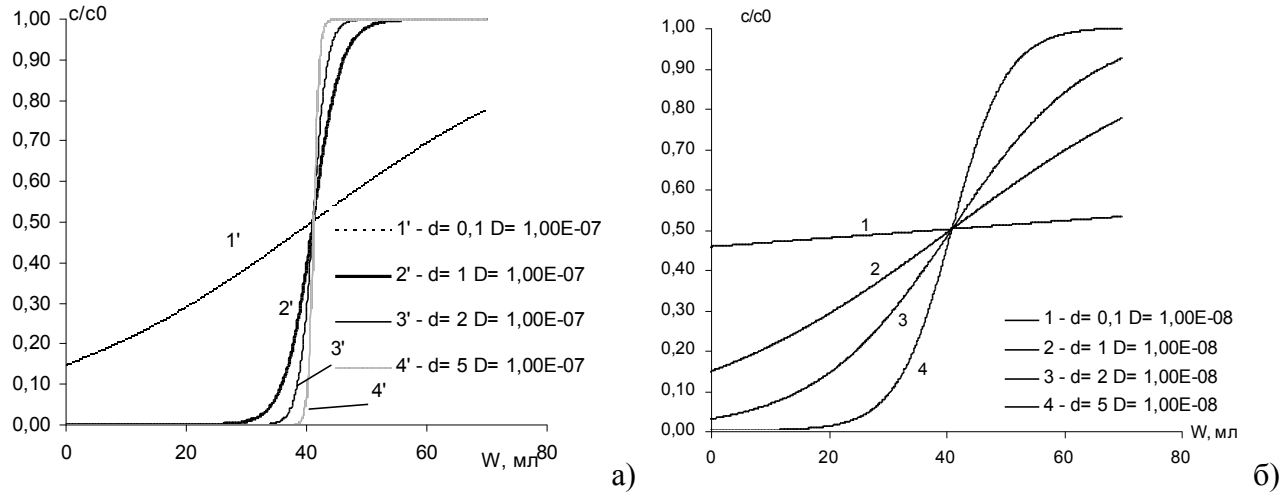


Рис. 6.4 Расчетные выходные кривые сорбции по уравнению (6.21) при D_S =1.0*10^{-8} см^2/с (кривые 1-4) (а) и D_S =1.0*10^{-7} см^2/с (кривые 1'-4') (б) при $\delta=0.1$, $\delta=1$, $\delta=2$ и $\delta=5$ (параметры расчета приведены в табл. 6.1).

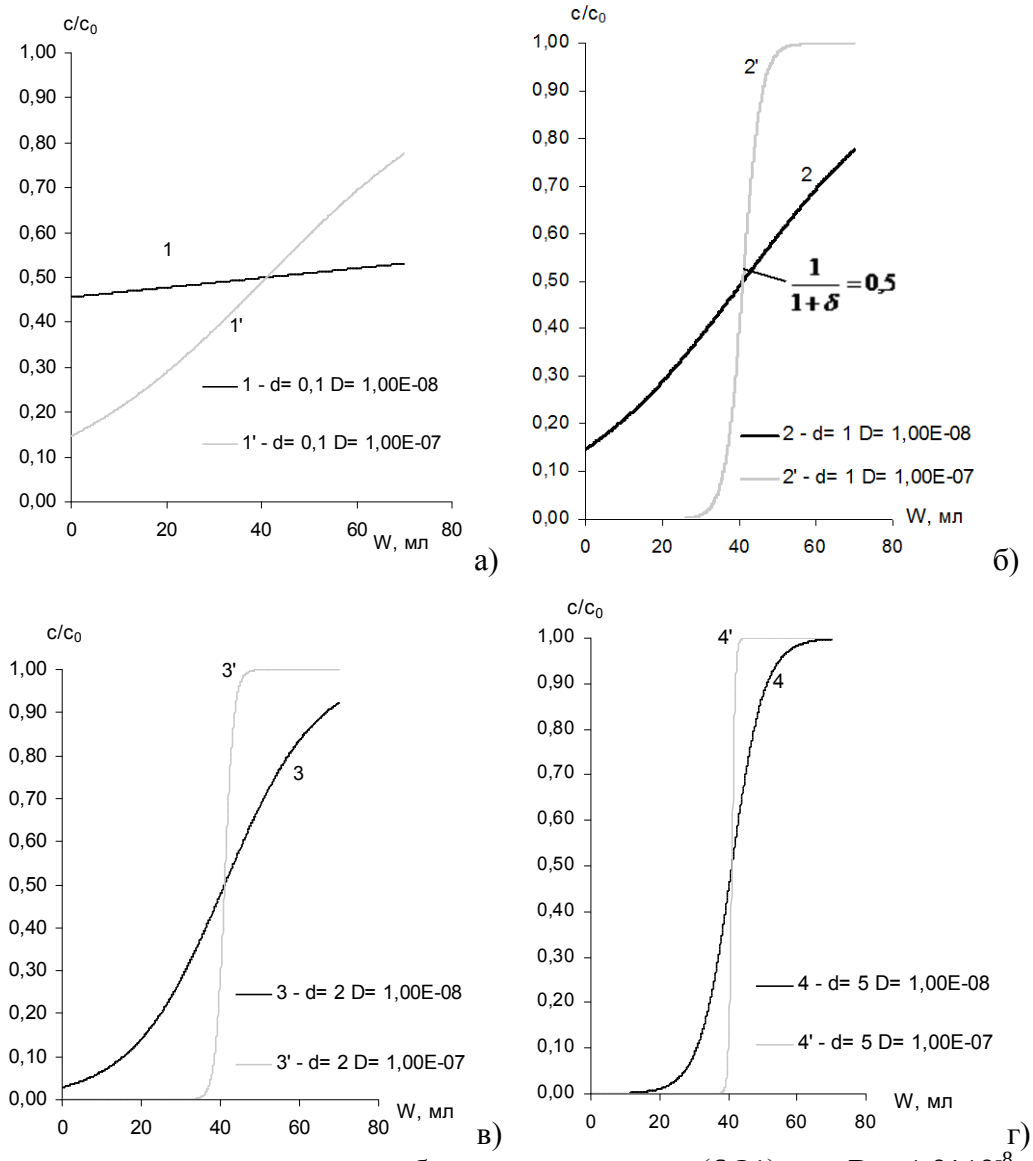


Рис. 6.5 Расчетные выходные кривые сорбции по уравнениям (6.21) при D_S =1.0*10^{-8} см^2/с (кривые 1-4) и D_S =1.0*10^{-7} см^2/с (кривые 1'-4') при $\delta = 0.1$ (а), $\delta = 1$ (б), $\delta = 2$ (в) и $\delta = 5$ (г) (параметры расчета приведены в табл. 6.1).

Вид кривых на рис. 6.4, 6.5 подтверждает выводы, представленные в работе [542], о том, что указанная модель в отличие от модели твердофазной диффузии не в состоянии объяснить асимметричные выходные кривые. Для реальных процессов скорость сорбции в гранулах сорбента в значительной степени контролируется смешенной диффузией, а при быстром массопереносе может зависеть и от кинетических констант химических реакций. При этом в процессе сорбции возможно изменение соотношения кинетических коэффициентов, характеризующих внутреннюю и внешнюю диффузию, адсорбцию, что не учитывается в модели Бохарта-Адамса, так как в ней в расчет принимается единственный (постоянный) кинетический коэффициент. Отмеченные достоинства и недостатки, а также адекватность рассмотренных теорий при расчете выходных кривых будут в дальнейшем рассмотрены на основе сопоставления с экспериментальными динамическими кривыми.

6.1.2 Экспериментальное определение кинетических параметров по выходным кривым сорбции кверцетина анионообменником АВ-17-8 в динамических условиях

Традиционные методы извлечения флавоноидов из растений предполагают экстракционное (твердо- и жидкофазное) выделение с предварительным концентрированием и последующим хроматографическим разделением [434-436]. Однако эти методы не подходят для крупномасштабного промышленного производства с учетом чрезмерного расхода органических растворителей, проблем безопасности и низкой эффективности. Макропористые смолы с подходящей полярностью (неполярные и малогидрофильные полимеры) имеют высокую адсорбционную способность. По сравнению с обычными матрицами, макропористые материалы имеют ряд преимуществ, таких как механическая прочность, разнообразность структур, хорошая производительность, низкие затраты и экологичность при сорбционном выделении и концентрировании веществ. Макропористые материалы успешно применяются при извлечении и разделении биологически активных веществ из растительного сырья в промышленной практике [437]. В литературе также обсуждается использованием полимерных смол при обогащении флавоновых С-гликозидов из цветков растений [438] и других растительных материалов [439-441]. Имеющиеся в литературе данные о сорбции флавоноидов полимерными материалами [442, 443] в большинстве случаев рассматривают только равновесные параметры сорбции веществ, реже учитывается кинетика сорбции. Однако современные процессы концентрирования, сорбционно-хроматографического разделения аналитов реализуются в динамических условиях и мало изучены. Особенно это справедливо для органических веществ, для которых характерно многообразие механизмов удерживания в сорбционно-хроматографической системе и требует детального рассмотрения.

Как было показано в главе 5, ионообменные материалы, обладающие полимерной матрицей, способны селективно сорбировать органические молекулы. При этом удерживание веществ ионообменниками может протекать как за счет реализации ионообменного процесса, так и при распределительном механизме.

На рис. 6.6, 6.7 представлены выходные кривые сорбции кверцетина, выбранные таким образом, чтобы продемонстрировать влияние равновесных и кинетических параметров сорбции. Количество сорбированного кверцетина анионообменником АВ-17-8 в ОН-форме значительно выше по сравнению с Cl-формой (рис. 6.6).

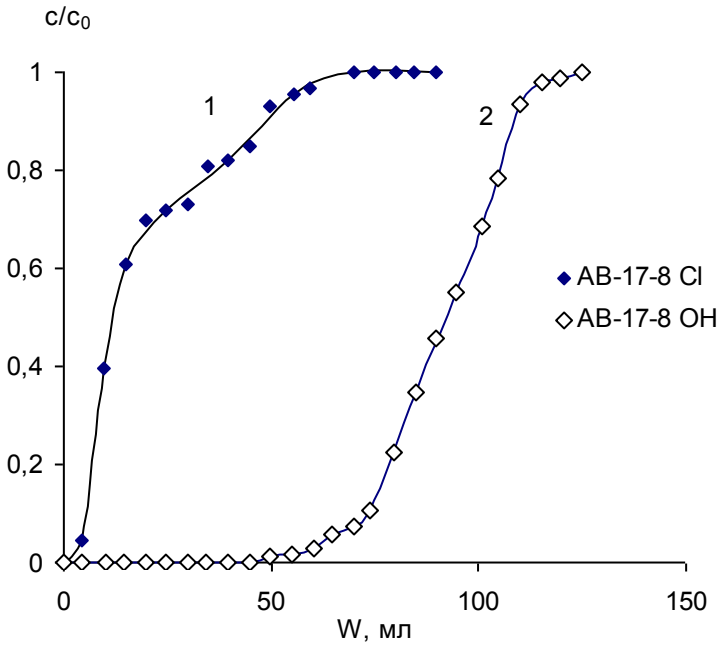


Рис. 6.6 Выходные кривые кверцетина при сорбции из 70-% этанольных растворов (c_0=4 мМ) анионообменником АВ-17-8 в Cl (1) и OH (2) формах

Как известно из теории динамики сорбции, для больших ионов и молекул органических веществ часто [21, 83] отмечается внутридиффузионное лимитирование кинетики, что связано со стерическими препятствиями массопереноса объемных молекул в порах и каналах сорбента. При этом медленная диффузия обуславливает протекание процесса сорбции в технологически невыгодном нерегулярном режиме. Форма таких выходных кривых, как в случае сорбции кверцетина на аниоците в хлоридной форме (рис. 6.6, кривая 1) оказывается резко асимметричной, точка перегиба смещается в область малых времен и низких концентраций. Емкость сорбента в таких условиях используется не полностью, велики потери веществ. Несмотря на выпуклые изотермы сорбции, являющиеся необходимым условием обострения границ сорбционных зон [83], для объемных молекул органических веществ в колонке не успевает установиться режим параллельного переноса. Все это делает такой режим неблагоприятным для реализации сорбционных методов выделения, разделения и анализа веществ.

Таблица 6.2

Параметры реализации процесса сорбции кверцетина анионообменником АВ-17 в динамических условиях

Сорбент		α	$\overline{D}$, см^2/с	K_d	x, см	R, см	U, см/с
АВ-17-8	Cl	0.4	$(0.57\text{-}1.5)\cdot10^{-8}$	17	0.75	0.01875	0.0125
	OH		$1.1\cdot10^{-8}$	88	1.50	0,01875	0.0031

Можно полагать, что для извлечения кверцетина из этанольных растворов лучше использовать OH-форму анионообменника АВ-17-8 при снижении линейной скорости протекания

раствора. Изменение ионной формы сорбента способствует, как было показано методом ИК-спектроскопии, изменить набухание материала и повысить тем самым доступность сорбционных центров и увеличить способность материала удерживать флавоноды. Действительно, ОН-форма анионообменника характеризуется большим временем "проскока", а значит и большей сорбционной емкостью и может более эффективно использоваться в процессах извлечения и концентрирования флавоноида.

Описание сорбции органических веществ полимерными материалами в динамических условиях, очевидно, более обоснованным может быть в рамках модели смешанно-диффузионной динамики сорбции при избирательном поглощении веществ. Наиболее удобно сорбцию веществ полимерными сорбентами, используемыми в настоящей работе, рассматривать в рамках моделей, предложенных В.А. Кузьминых [276-278, 433], в которых наряду с решением прямой задачи динамики сорбции были представлены подходы к графо-аналитическому решению обратной задачи динамики сорбции. Указанная модель применена в нашей работе для определения кинетических и равновесных параметров сорбции флавоноидов анионообменником АВ-17-8.

Как показано Кузьминых [276, 277, 433], для случая смешанно-диффузионной кинетики избирательной сорбции веществ, критерием правильно найденного значения критерия подобия η, описываемого уравнением (6.13), служит наличие линейной зависимости между W и функцией φ, рассчитанной и табулированной [21, 276] для этого значения η. Зависимости $F = F(W) = c_L / c_0$ – получены экспериментально. Значение внутридиффузионного коэффициента $12\overline{D}/r_0^2$ авторы [433] предлагают находить графически из наклона получаемой прямой, а величину внешнедиффузионного коэффициента по формуле перехода $12\overline{D}/r_0^2 = 4\beta/Bi = \beta\eta/s_\infty$ для найденных η и $12\overline{D}/r_0^2$. Эквивалентному объему раствора отвечает длина отрезка, отсекаемого получаемой прямой по оси ординат W [433]. Представленные уравнения (4.12)-(4.15) позволяют учитывать совместно обе стадии кинетики.

Ниже с учетом представленных уравнений будет проведен анализ применимости указанных уравнений к описанию сорбционного концентрирования и фронтального хроматографического разделения близких по природе веществ.

Учет внутридиффузионной или внешнедиффузионной стадии кинетики основан на использовании для описания выходных кривых сорбции уравнений (6.14) [433]:

$$C_L/C_0 = \begin{cases} \dfrac{\eta}{1+\eta}\exp\left(\dfrac{1}{\eta}-1\right)\exp\left[\dfrac{12\overline{D}}{Ur_0^2\eta}\left(W - E/C_0\right)\right], & C_L/C_0 \le \dfrac{\eta}{1+\eta}, \\ 1-\dfrac{1}{1+\eta}\exp(\eta-1)\exp\left[-\dfrac{12\overline{D}}{Ur_0^2\eta}\left(W - E/C_0\right)\right], & C_L/C_0 \ge \dfrac{\eta}{1+\eta}, \end{cases} \qquad (6.14)$$

где W (см^3) – объем раствора сорбтива; C_0 (моль/дм^3) – исходная концентрация вещества в растворе; U (см^3/с) – объемная скорость раствора; E (ммоль) – количество сорбированного вещества ($E = E' \cdot m$, где E' (ммоль/г) – емкость сорбента, m (г) – масса сорбента); r_0 (см) – средний радиус зерен; $\overline{D}$ (см^2/с) – эффективный коэффициент диффузии; C_L (моль/г) – концентрация сорбтива на выходе из слоя высотой L; Bi – критерий Био, $\eta = 4/Bi$.

Критерий Био Bi отражает соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику обмена. При значениях критерия Био более 4 лимитирующей стадией является внутренняя диффузия, при значениях Bi меньше 4 преобладает внешнедиффузионная стадия. Для подтверждения преобладания внутри- или внешнедиффузионного механизма сорбции необходим экспериментальный расчет Bi.

Кинетические и равновесные параметры сорбции кверцетина ионообменными смолами представлены ранее [13]. Результатs изучения сорбции кверцетина анионообменниками АВ-17 показыва.т, что ионообменные смолы могут использоваться для извлечения, концентрирования таких веществ. Флавоноиды способны к массопереносу в сорбционной системе с эффективными коэффициентами диффузии, сопоставимыми с дифильными органическими молекулами, такими как додецилсульфат натрия. Однако преимуществом является то, что массоперенос реализуется не в водных средах, а в водно-этанольных, в которых набухание и доступность сорбционных центров значительно ниже. Кроме этого, молекулы растворителя в меньшей степени способны экранировать функциональные группы. Отмеченные особенности массопереноса и удерживания полифенольных веществ практически не рассматриваются, что ограничивает возможность управления процессом сорбционного выделения, разделения и концентрирования полифенольных веществ с использованием ионообменных смол.

Размытие конечного участка сорбционного фронта (рис. 6.6, кривая 1) обусловлено замедлением диффузии кверцетина внутри зерна ионообменника, т.е. проявляется внутридиффузионное лимитирование процесса поглощения.

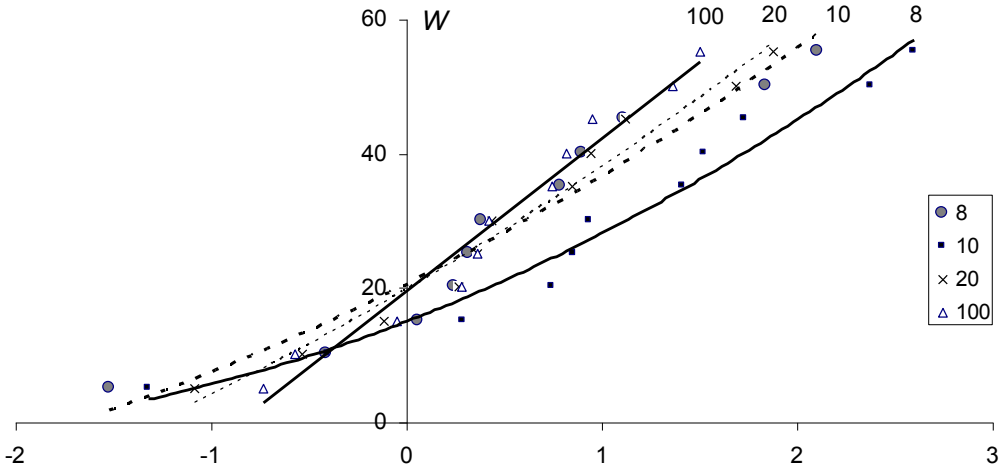


Рис. 6.7 Схема графического определения Bi при сорбции кверцетина анионообменником АВ-17-8 в Cl-форме

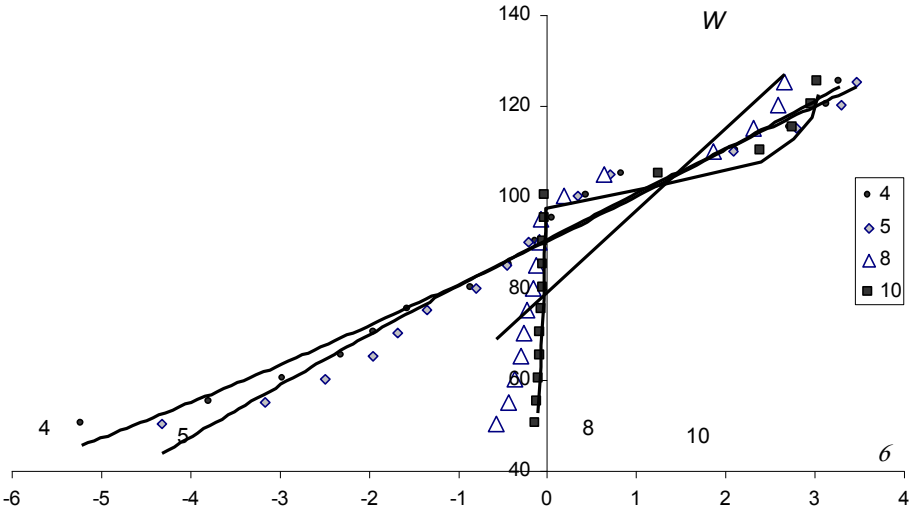


Рис. 6.8 Схема графического определения *Bi* при сорбции кверцетина анионообменником АВ-17-8 в ОН-форме

Графическое представление выходных кривых (рис. 6.7, 6.8) в координатах $W - \varphi$, показало, что *Bi* на ОН- и Cl-форме АВ-17-8 значительно различаются. Если для хлоридной ионной формы характерно большее влияние внутридиффузионного лимитирования, так как величина коэффициента Био принимает значения порядка 8, то для ОН-формы имеет место смешанно-диффузионное лимитирование с коэффициентом Био 4-5.

Для оценки вклада внутренней диффузии в кинетику сорбционного процесса экспериментальные выходные кривые (рис. 6.6) представляли в виде линейной зависимости:

$$Y_i = Y_i^0 + (-1)^i K_i X, \qquad (6.22а)$$

связанной с уравнением (6.14) , где i – индекс, принимающий значение 1, если $Bi > 4$ и $i = 2$ при $Bi < 4$, X и Y – функциональные координаты:

$$X = W - E/C_0, \qquad (6.22б)$$

$$Y = -\ln C_L/C_0\,, \qquad (6.22в)$$

$$Y = -\ln (1-C_L/C_0). \qquad (6.22г)$$

где X – исправленный объем, который мог быть очищен без учета кинетики. Эффективный коэффициент диффузии может быть определен с учетом выражения:

$$K_1 = K_2\eta = 12\overline{D}\Big/ Ur_0^{\,2}\,. \qquad (6.22д)$$

На основе выходных кривых сорбции находятся значения функциональных координат с использованием уравнений (6.22а) – (6.22в). Искомый графический коэффициент K_i определен как тангенс угла наклона кривой, представленной в функциональных координатах X-Y.

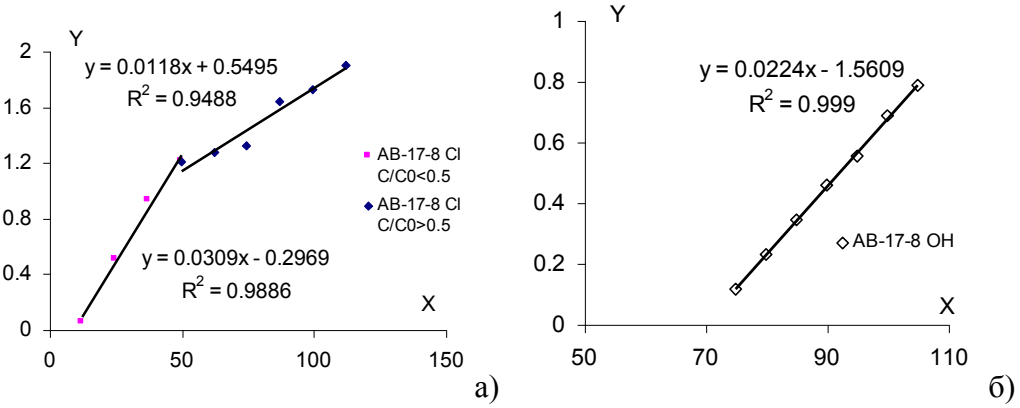


Рис. 6.9 Графическая интерпретация выходных кривых в виде функциональных координат при сорбции кверцетина (c_0=4 мМ) анионообменником АВ-17-8 в Cl- (а) и OH- форме (б)

Анализ выходных кривых в виде функциональных координат $X - Y$ при сорбции кверцетина анионообменником в хлоридной форме демонстрирует наличие двух участков с ярко выраженным перегибом. Можно предполагать, что выходная кривая является суперпозицией двух процессов. Первый участок характеризует нерегулярный режим массопереноса вещества вместе с растворителем. Таким образом расчет c/c_0, по уравнению (6.14) можно использовать для определения точки перегиба на выходной кривой, которая при нерегулярном процессе смещена в область низких значений обобщенного времени τ. Второй же участок может быть обусловлен массопереносом вещества в фазе сорбента при внутридиффузионном лимитировании. Именно эту часть зависимости имеет смысл использовать при определении коэффициентов диффузии $\overline{D}$ в ионообменнике. На основе представления данных были оценены $\overline{D}$, которые приведены в таблице 6.4.

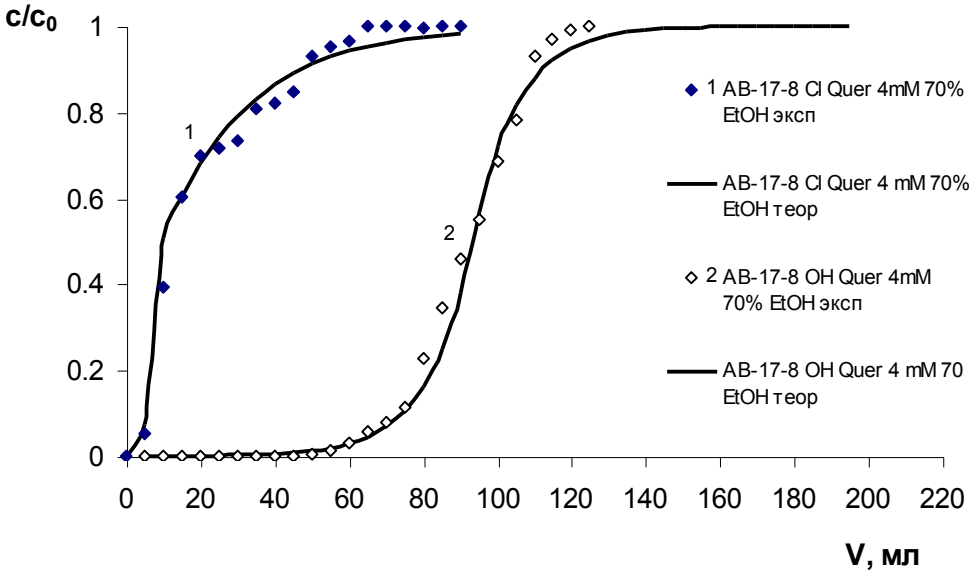


Рис. 6.10 Экспериментальные (◊, ♦) и расчетные (сплошная линия) выходные кривые кверцетина при его сорбции анионообменником АВ-17-8 в Cl (1) и OH (2) форме из 70%-ных этанольных растворов (c_0=4 мМ).

Если регулярный режим достигается в эксперименте, то это дает удобный способ определения кинетических характеристик с использованием асимптотического приближения кинетической кривой к прямой линии, описываемой уравнением (1.28) [83]. Действительно, сопоставление данных кинетики сорбции и результатов определения коэффициентов диффузии на основе динамических опытов позволяет говорить не только о качественном, но и количественном совпадении величин коэффициентов диффузии, принимающих значения порядка (1.0-1.5)·10^{-8} $см^2/с$ (см. табл.6.3).

В случае же нерегулярного режима смешанно-диффузионной кинетики сорбции кверцетина на хлоридной форме выходные кривые начинаются с резкого скачка концентрации от нуля до величины

$$c / c_0 = \exp\left(-\frac{\mathrm{Bi}\,\lambda}{1+\rho+\rho^2}\right), \qquad (6.23)$$

где ρ=1 – l/R – относительный радиус непоглощающего ядра; $\lambda = 3(1-\alpha)K_d\overline{D}h/(R^2U)$ – безразмерная длина колонки [78]. Здесь α – часть свободного объема в колонке; $\overline{D}$ ($см^2/с$) – эффективный коэффициент диффузии; h (см) – высота слоя сорбента; U (см/с) – линейная скорость потока раствора; R (см) – радиус гранулы сорбента; K_d – коэффициент объемного распределения вещества.

Данные об относительном радиусе непоглощающего ядра при сорбции флавоноида анионообменником отсутствуют. Можно полагать, что возможны два предельных случая, когда $\rho\to0$, если молекулы способны проникать в любую точку сорбента и тогда выражение (6.23) можно преобразовать в (6.24):

$$c / c_0 = \exp\left(-\mathrm{Bi}\,\lambda\right) \qquad (6.24)$$

Второй предельный случай можно охарактеризовать как незначительную сорбцию вещества на поверхности сорбента и $\rho\to1$. Тогда выражение (6.23) будет иметь вид:

$$c / c_0 = \exp\left(-\frac{\mathrm{Bi}\,\lambda}{3}\right). \qquad (6.25)$$

В данном случае наблюдается проскок сорбата одновременно с появлением растворителя. *S*-образный перегиб отсутствует на выходной кривой сорбции кверцетина на анионообменнике АВ-17-8 в хлоридной форме. При условиях сорбции, приведенных в таблице 6.2, произведение Biλ<0.64 и удовлетворяет условию Bi$\lambda\le(2\pm0{,}4)(1+\rho+\rho^2)$ [83]. При больших значениях Biλ точка перегиба, как и при внутридиффузионной кинетике смещена в область низких значений обобщенного времени τ.

Расчет по экспериментальным кривым при сорбции кверцетина на анионообменнике АВ-17 показал, что коэффициент Био Bi варьируется в зависимости от пористости, ионной формы и принимает значения от 4 до 100.

Таблица 6.3

Параметры динамики сорбции кверцетина на анионообменнике АВ-17-8

		c, мМ	Bi	Q, ммоль/г	$\overline{D}$		λ		c/c_0*	
					$c_L/c_0 \le \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \ge \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \le \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \ge \frac{\eta}{1+\eta}$	ρ→0	ρ→1
АВ-17-8	Cl	4.0	8*	0.070	$5.76\cdot10^{-9}$ **	$1.5\cdot10^{-8}$	0.03	0.08	0.78	0.92
	OH		4	0.355	$1.09\cdot10^{-8}$		2.38		<0.001	0.04

* – c/c_0, соответствующая резкому скачку концентрации на выходной кривой,

** – определены в условиях нерегулярного процесса.

Таблица 6.4

Эффективные коэффициенты диффузии кверцетина при его сорбции анионообменником АВ-17-8 в Cl-форме в динамических условиях

Растворитель	c, М	$\overline{D}$, см^2/с
96% этанол	$4\cdot10^{-5}$	$2.8\cdot10^{-8}$
	$4\cdot10^{-4}$	$9.3\cdot10^{-8}$
	$4\cdot10^{-3}$	$2.6\cdot10^{-7}$
70% этанол	$4\cdot10^{-5}$	$2.9\cdot10^{-8}$
	$4\cdot10^{-4}$	$1.9\cdot10^{-7}$
	$4\cdot10^{-3}$	$5.6\cdot10^{-7}$

Вид выходной кривой и величины эффективных коэффициентов диффузии флавоноида в значительной степени зависят от состава растворителя. Рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии при сорбции кверцетина анионообменником АВ-17-8 представлены в табл. 6.4. Эффективные коэффициенты диффузии кверцетина больше при сорбции из 70% этанольных растворов, и увеличиваются по мере повышения концентрации кверцетина в растворе.

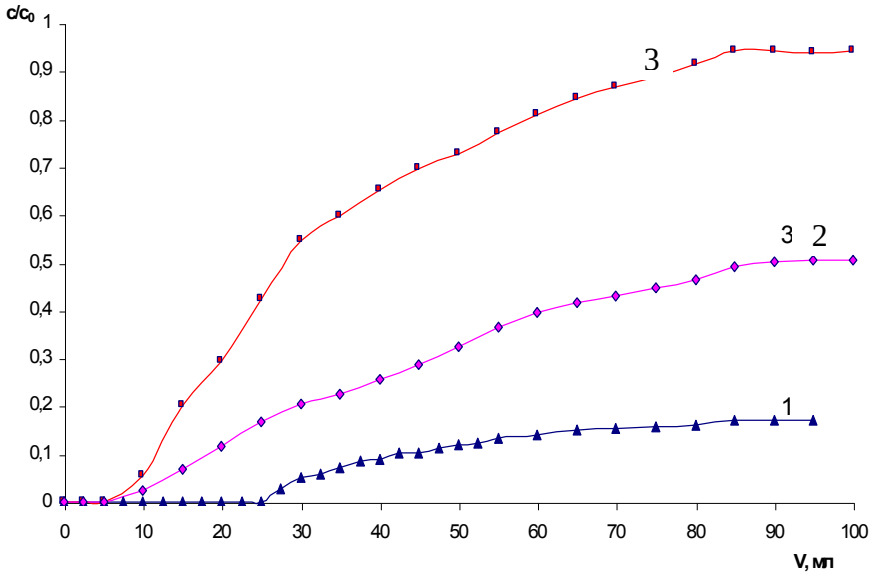


Рис. 6.11 Выходные кривые сорбции кверцетина из 70% этанольных растворов с концентрацией $4.0\cdot10^{-5}$ М (1), $4.0\cdot10^{-4}$ М (2), $4.0\cdot10^{-3}$ М (3)

На процесс сорбции кверцетина влияет как концентрация флавоноида, так и состав элюента и ионная форма сорбента. При сорбции кверцетина из 70%-х этанольных растворов

проскок наблюдается гораздо раньше, чем при поглощении из 96%-х этанольных растворов. В случае сорбции кверцетина анионообменником АВ-17-8 в ОН-форме количество сорбированного флавоноида значительно выше по сравнению с Cl-формой.

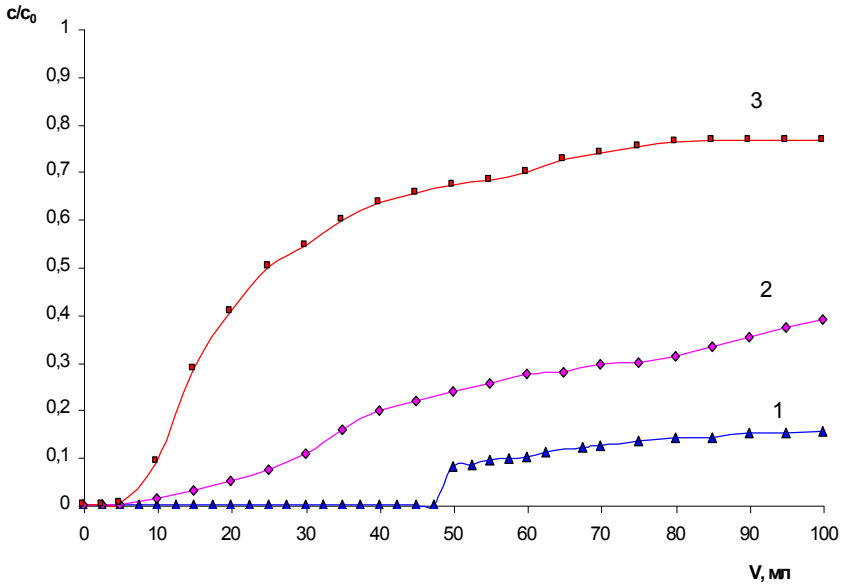


Рис. 6.12 Выходные кривые сорбции кверцетина из 96% этанольных растворов с концентрацией $4.0 \cdot 10^{-5}$ М (1), $4.0 \cdot 10^{-4}$ М (2), $4.0 \cdot 10^{-3}$ М (3)

Использование полимерных ионообменников ограничено сложностью регенерации сорбента. Кверцетин лучше элюируется растворами на основе 70% этанола, в то время как десорбция 96% этанолом протекает в меньшей степени. Десорбция кверцетина из анионообменника, насыщенного флавоноидом после контакта с растворами большей концентрацией, происходит в большей мере, чем из ионообменника, контактировавшего с растворами меньшей концентрации. При сорбции кверцетина из растворов с низкой концентрацией флавоноид удерживается основными функциональными группами сорбента за счет ион-ионных, ион-дипольных взаимодействий. При этом сказывается полифенольная природа вещества и его способность проявлять кислотные свойства фенольных групп. При более высоких концентрациях, наряду с взаимодействиями сорбат-сорбент, имеют место сорбат-сорбатные. При этом образуются более слабые водородные связи, которые могут быть разрушены молекулами элюента, что приводит к элюированию флавоноида.

Целесообразность применения любых сорбентов, в том числе и ионообменников, для выделения флавоноидов из растительного сырья определяется не только успешными процессами сорбции, но и эффективностью их десорбции из ионита. Процент десорбции флавоноида из фазы ионообменника не превышает 60%. В этом случае сохраняется большой процент флавоноида, остающегося в ионообменнике, что указывает на невозможность использования ионообменников для разделения и выделения флавоноидов.

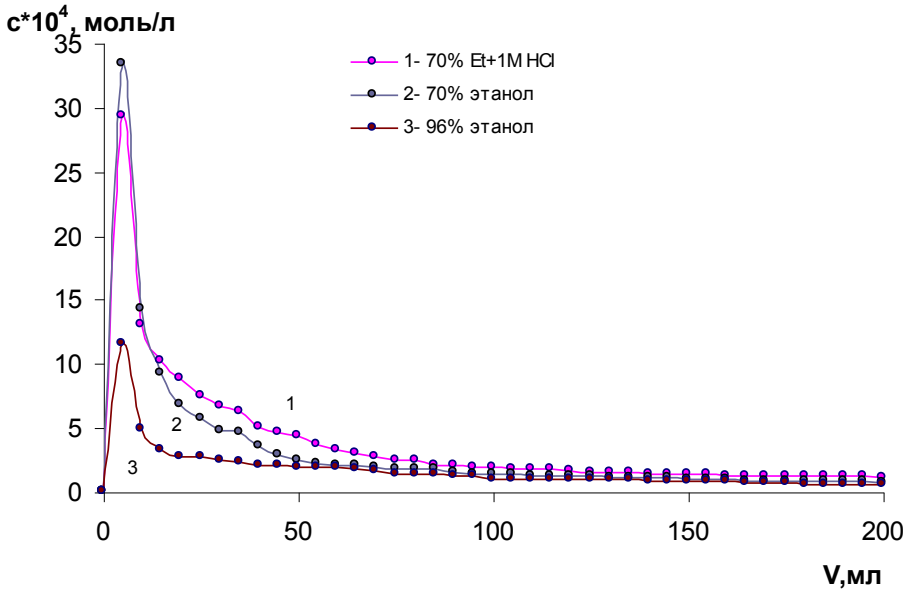


Рис. 6.13 Десорбция кверцетина из анионообменника АВ-17-8 в Cl-форме; Элюенты: 1 – 70% этанольный раствор + 1М HCl; 2 – 70% этанольный раствор; 3 – 96% этанольный раствор

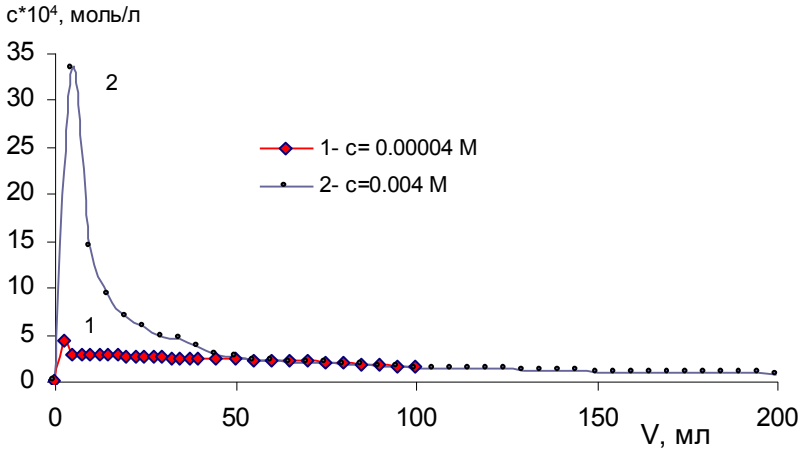


Рис. 6.14 Выходные кривые десорбции кверцетина различной концентрации анионообменником АВ-17-8 в Cl-форме (элюент – 70% этанольный раствор)

Таблица 6.5

Десорбция кверцетина на анионообменнике АВ-17-8 в Cl-форме

Элюент	Полнота десорбции кверцетина (%)	
	$4.0 \cdot 10^{-5}$ М	$4.0 \cdot 10^{-3}$ М
70% этанольный раствор	17 ± 1	64 ± 4
70% этанольный раствор + 1М HCl	16 ± 1	61 ± 4
96% этанольный раствор	15 ± 1	31 ± 2

Таким образом, можно говорить о высоком сродстве ионообменника к флавоноиду. Все рассмотренные элюенты способны десорбировать только необменно-поглощенный слабо закрепленный в фазе смолы кверцетин (рис. 6.13, 6.14, табл. 6.5.).

Сорбция флавоноидов ионообменником АВ-17-8 в гидроксильной форме в отличие от хлоридной формы характеризуется большими коэффициентами распределения и сорбционной емкости, более высокой селективностью. Наличие ОН-групп способствует диссоциации фенольных групп кверцетина и приводит к большему сродству сорбента, с одной стороны, и, с другой – отсутствию возможности десорбировать флавоноид (менее 1%) после его сорбции.

Расчет коэффициентов диффузии по динамическим кривым и сравнение с коэффициентами диффузии, определенными в ходе кинетического эксперимента в статических условиях, демонстрирует необходимость комплексного решения задач динамики сорбции с учетом равновесных параметров (величины коэффициента распределения, сорбционной емкости), а также кинетических параметров (коэффициентов диффузии и критерия Био, соотношения вкладов внешней и внутренней диффузии). Если в случае кинетики сорбции в ограниченном объеме можно говорить об оценке именно коэффициента внутренней диффузии, то при сорбции органического вещества в динамических условиях оценивается массоперенос молекул (ионов) в сорбционной системе в целом. Коэффициент диффузии, определенный в динамических условиях представляет собой величину, характеризующуюся суперпозицией массопереноса вещества в сорбенте и растворе.

Можно выделить четыре случая:

1) При ***медленном массопереносе сорбата, значительном сродстве к нему сорбента*** следует ожидать ***высокой сорбционной емкости***; коэффициенты диффузии в сорбенте на несколько порядков меньше, чем в растворе.

2) При ***быстром массопереносе сорбата***, большем сродстве сорбента, ***высокой его сорбционной емкости*** следует ожидать значительного удерживания вещества; коэффициенты диффузии молекул в этом случае сопоставимы или на 1-2 порядка меньше коэффициентов диффузии вещества в растворе.

3) При ***медленном массопереносе сорбата*** и ***низком сродстве к нему сорбента*** или ***малой сорбционной емкости*** следует ожидать быстрого проскока вещества в колонке со значительным размыванием выходной кривой (хроматографического пика);

4) При ***быстром массопереносе аналита*** и ***малой емкости к нему сорбента***, следует также ожидать быстрого проскока вещества в колонке.

В третьем и четвертом случае коэффициенты диффузии сорбата в сорбенте имеют близкие по величине значения кинетических параметров в растворе. В этом случае сложно учесть сорбцию вещества сорбентом и невозможно оценить его коэффициенты диффузии в сорбенте по динамическим кривым.

Первый и третий варианты, наиболее часто встречающиеся, характерны для большинства используемых сорбентов. Второй – может реализовываться в достаточно упорядоченной

сорбционной системе и с хорошо развитой поверхностью, в которой осуществляется быстрая доставка сорбата к каждому сорбционному центру. Таким условиям, очевидно, не удовлетворяют ни большинство полимерных сорбентов, ни силикагели с их сложной конфигурацией пор и каналов, в которых транспорт молекул, особенно объемных органических, весьма затруднен.

Появившееся в конце 20 века направление по синтезу высокоупорядоченных материалов, в том числе кристаллитов, способствует реализации второго варианта. Экспериментальное подтверждение будет приведено и проанализировано в разделе 6.2 при сорбции органических веществ органофункционализированными композитами на основе мезопористых сорбентов типа МСМ-41.

6.2 Сорбция флавоноидов мезопористым материалом типа МСМ-41 и композитами на его основе в динамических условиях

6.2.1 Экспериментальное определение кинетических параметров сорбции полифенолов по выходным кривым

На стыке физической и аналитической химии возникает большое количество задач, которые требуют дальнейшего развития теории и практики сорбционных процессов [567]. В связи с этим актуальные задачи физической химии, а именно установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, изучение механизмов собционных процессов, обуславливает важность рассмотрения сорбционных свойств новых наноструктурированных материалов и связь сорбционной способности материалов с их строением и условиями осуществления. В разделе 6.1 была продемонстрирована возможность оценки кинетических параметров сорбции органических веществ ионообменными смолами. При сорбционном разделении, концентрировании веществ важно решение прямой задачи [21, 275]: зная исходные концентрации веществ в смеси, характер взаимодействия между сорбентом и компонентами и др. условия, влияющие на движение и распределение веществ, найти функции пространственного распределения веществ в сорбирующей среде для любого момента времени. Для управления процессом сорбционного разделения необходимо также и решение обратных задач: нахождения зависимостей распределения вещества между ПФ и НФ, определение равновесных и кинетических параметров и др. Как отмечено в [280], длительность процессов сорбции-десорбции достигает десятков часов [508, 509], что следует рассматривать как недостаток методов концентрирования и разделения веществ. Это связано с медленным массопереносом веществ, которые диффундируют в виде больших органических молекул или ионов в НФ. Длительность ионообменных процессов приводит к значительным потерям целевого продукта на стадии выделения, а при анализе дает пики-артефакты вследствие нестабильности ряда веществ, способных проявлять высокую реакционную способность

в водных растворах и в адсорбированном состоянии, особенно вещества, обладающие антиоксидантными свойствами [30, 83, 241].

В разделе 6.1 рассмотрен массоперенос органического вещества при сорбции полимерными ионнобменниками. Было отмечено, что большую роль в процессе сорбции играют ионная форма сорбента, концентрация сорбата и особое значение в массопереносе органических молекул приобретает гидратация сорбента, набухание ионообменника. При рассмотрении сорбции полифенольных веществ мезопористыми неорганическими кремнеземами часто отмечают большую роль растворителя, сольватирующего поверхностные силанольные группы и, тем самым, определяющего сродство материала к физиологически активным веществам.

В настоящем разделе будет рассмотрено влияние природы и состава растворителя (ацетонитрил, этанол), на массоперенос кверцетина и (+)-катехина в слое сорбентов типа МСМ-41 и композитов на его основе. При моделировании процесса в динамических условиях наибольшее внимание стоит уделить решению обратной задачи динамики сорбции [276, 277, 433] для определения кинетических (коэффициентов диффузии) и равновесных (сорбционной емкости) параметров, позволяющих в дальнейшем выявлять факторы, оказывающие наибольшее влияние на сорбционный процесс для эффективного управления сорбционно-хроматографическим разделением аналитов.

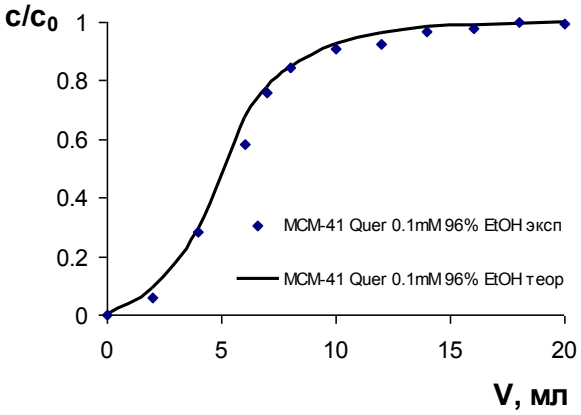


Рис. 6.15 Экспериментальные (♦) и расчетные (сплошная линия) выходные кривые кверцетина при сорбции мезопористым композитом МСМ-41 из 96% этанольных растворов

Для описания неравновесной кинетики и динамики сорбции органических молекул удобно использовать модели [21,276,433], учитывающие возможность смены кинетического режима в динамических условиях, следовательно, обоснованным является применение моделей смешаннодиффузионной динамики сорбции веществ.

В работе [433] охарактеризовано решение асимптотической задачи неравновесной динамики сорбции при сильновыпуклых изотермах и смешаннодиффузионной кинетике в режиме параллельного переноса, полученное интегральным методом в первом линейном приближении концентрационных профилей в зерне ионита и его приповерхностном растворе при выполнении условий сформированности толщины диффузионного пограничного слоя раствора и достижении диффундирующим веществом центра зерна. Кузьминых с соавт. [433] были представлены подходы к оценке вклада внешне- и внутридиффузионной стадии по выходным кривым сорбции веществ. Наличие лимитирования при транспорте в фазе сорбента и в межгранульном пространстве предполагает необходимость выявления наиболее медленной стадии сорбционного

процесса. Факт преобладания внутри- или внешнедиффузионной стадии кинетики дает основание использовать для расчета эффективных коэффициентов диффузии по одному из уравнений, приведенных в разделе 6.1:

$$c_L / c_0 = \begin{cases} \dfrac{\eta}{1+\eta}\exp\left(\dfrac{1}{\eta}-1\right)\exp\left[\dfrac{12\overline{D}}{Ur_0{}^2\eta}\left(W - E/c_0\right)\right], & c_L / c_0 \le \dfrac{\eta}{1+\eta}; \\ 1-\dfrac{1}{1+\eta}\exp(\eta-1)\exp\left[-\dfrac{12\overline{D}}{Ur_0{}^2\eta}\left(W - E/c_0\right)\right], & c_L / c_0 \ge \dfrac{\eta}{1+\eta} \end{cases} \quad (6.14)$$

где W (см^3) – объем элюата; c_0 (моль/дм^3) – исходная концентрация вещества в объеме раствора,; U (см^3/с) – объемная скорость ПФ; E (ммоль) – количество сорбированного вещества, ($E = E'{\cdot}m$, где E' (ммоль/г)– сорбционная емкость, m (г) – масса сорбента); r_0 (см) – средний радиус гранул сорбента; $\overline{D}$ (см^2/с) – эффективный коэффициент диффузии; c_L (моль/дм^3) – концентрация вещества на выходе из слоя высотой L; $\eta = 4/Bi$ – критерий подобия, где Bi – критерий Био.

Аналогичная постановка динамической задачи рассмотрена Иошида с соавт. [322] для случая прямоугольной изотермы сорбции в рамках модели однородной поверхностной диффузии. Учитывая особенности сорбции ФАВ материалами типа МСМ-41 можно полагать, что указанный подход может давать соответствие экспериментальных и расчетных кривых и быть использован как при решении прямой, так и обратной задач динамики сорбции веществ. Для проверки этого предположения в настоящей работе на основе аналитических решений [322] в разделе 6.1 получена система асимптотических уравнений (6.19), позволяющая учитывать смешанно-диффузионный контроль скорости массопереноса в сорбционной системе.

$$\frac{c}{c_0} = \begin{cases} \dfrac{1}{1+\delta}\exp\left(\dfrac{15D_S}{UR^2}\,\delta\left(W-\left(\dfrac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \dfrac{c}{c_0} \le \dfrac{1}{1+\delta}; \\ 1-\dfrac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\dfrac{15D_S}{UR^2}\left(W-\left(\dfrac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \dfrac{c}{c_0} \ge \dfrac{1}{1+\delta}. \end{cases} \quad (6.19)$$

где δ - диффузионный критерий Гельфериха; D_S (см^2/с) - коэффициент поверхностной диффузии; R (см) - радиус гранул сорбента.

Решение (6.19), аналогично (6.14) является асимптотическим по отношению к неявным решениям [322] и [277, 278] соответственно. В отличие от неявных решений, как указывают авторы [433], системы уравнений (6.19) и (6.14) выражают зависимость между объемом пропущенного раствора и концентрацией сорбированного вещества в фильтрате. Помимо явного вида достоинством полученных уравнений (6.14) и (6.19) является возможность их использования для графо-аналитического решения обратной задачи смешаннодиффузионной динамики сорбции. Для этого достаточно по концентрационному соотношению $c_L/c_0 - W$ найти значение кинетического критерия Био. При этом c_L/c_0 характеризует объем фильтрата, эквивалентный по общему содержанию сорбируемого вещества сорбционной емкости E в объеме W элюата:

$$W = E/c_0 = \int_0^{\infty} (1 - c_L / c_0) dW , \qquad (6.26)$$

Аналогичные уравнения могут быть использованы для моделирования динамики сорбции органических веществ на мезопористых материалах. Для подтверждения преобладания одного из механизмов сорбции необходим расчет критерия Био, отражающего соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии. При *Bi*>4 считается [21], что лимитирующей стадией является внутренняя диффузия, при *Bi*<4 - внешняя диффузия. Для определения критерия Био в настоящей работе [525, 548], используя подход, описанный в [21], выходную кривую представляли в координатах *W*-φ, где φ - функция степени отработки поверхности зерна ионита, формы изотермы обмена и критерия Био. Значение φ рассчитаны и табулированы В. А. Кузьминых [21]. Линейная зависимость W-φ соответствует величине критерия Био [21].

По величине *Bi*, как показано в [433], определяется необходимое для расчета одно из уравнений (6.14) c_L / c_0, которое характеризует переход процесса из смешанно-диффузионной во внутридиффузионную область кинетики на выходе из слоя. Графическое представление выходных кривых (рис. 6.15) в координатах *W*-φ (рис. 6.16), показало, что величина критерия Био принимает значения 8-10, что указывает на смешанно-диффузионный механизм сорбции, с преобладанием внутридиффузионного контроля. Исходя из этого, определяемые коэффициенты диффузии характеризуют в большей степени массоперенос в грануле (мезопорах) сорбента.

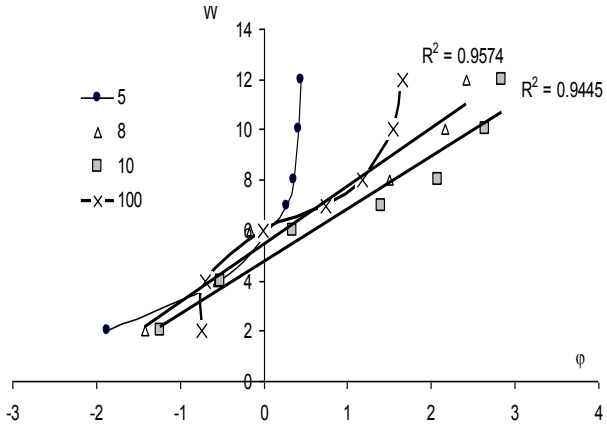


Рис. 6.16 Графическое определение параметра *Bi* при сорбции кверцетина на МСМ-41 из 96% этанольных растворов

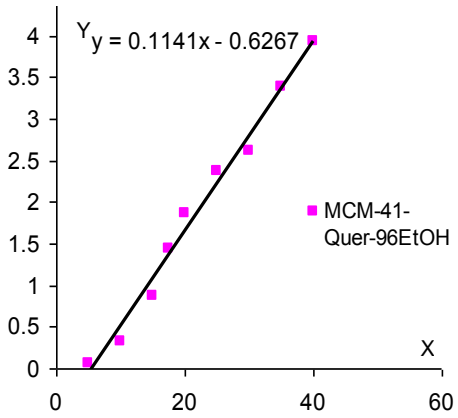


Рис. 6.17 Графическая интерпретация выходной кривой кверцетина при его сорбции из 96% этанольных растворов на МСМ-41 в виде функциональных координат *X*-*Y*

В разделе 6.1.2 при рассмотрении динамики сорбции веществ ионообменными материалами было показано, что представление выходных кривых сорбции веществ в функциональных координатах *X*-*Y* (рассчитываемые по уравнениям (6.22а)-(6.22г)) позволяет рассчитать эффективные коэффициенты диффузии органических молекул в сорбционной системе. При внутридиффузионном лимитировании могут быть рассчитаны кинетические коэффициенты, которые

имеют физический смысл коэффициентов диффузии в фазе сорбента. Аналогичные зависимости могут быть использованы при рассмотрении сорбции органических веществ, как ионообменными материалами, так и упорядоченными сорбентами типа МСМ-41. Пример линейной функциональной зависимости в координатах *X*-*Y* приведен на рис. 6.17. При этом *X* – имеет смысл исправленного объема, который мог быть очищен в отсутствии кинетических затруднений.

Отличительной особенностью массопереноса в мезопористых материалах является широкий интервал линейности функциональной зависимости, описываемой уравнением (6.22а). Линейность при c/c_0 от 0.1 до 0.95 указывает на относительное постоянство в ходе сорбции параметров, характеризующих массоперенос вещества (коэффициенты распределения, коэффициенты диффузии).

При сорбции органических веществ ионообменными материалами, как было показано в главе 4, меняются как коэффициенты распределения веществ, так и не остаются постоянными коэффициенты диффузии, что связано с возможностью набухания, изменения радиуса зерна сорбента и, как следствие, изменение проницаемости полимерного материала. В случае же сорбции веществ мезопористыми материалами можно констатировать меньшую зависимость равновесных и кинетических параметров от степени завершенности процесса, что связано с одной стороны с жесткой структурой матрицы сорбента, а с другой стороны с высокой упорядоченностью системы мезопор.

Графически определяемый коэффициент K_i в функциональной зависимости *X*-*Y*, как постоянная величина, позволяет оценить величину коэффициента диффузии кверцетина при его сорбции мезопористым материалом МСМ-41 по уравнению (6.22д), приведенному ранее в главе 6.1. Как видно из рис. 6.17, в процессе сорбции тангенс угла наклона функциональной зависимости практически не меняется, что не всегда наблюдалось при описании сорбции органических веществ ионообменными материалами.

$$K_1 = K_{2\eta} = 12\overline{D} \Big/ U r_0^{\,2}, \qquad (6.22д)$$

из которого легко находится коэффициент диффузии $\overline{D}$:

$$\overline{D} = \frac{K \cdot r_0^{\,2} \cdot U}{12}. \qquad (6.27)$$

Величина коэффициента диффузии с учетом радиуса зерна $12\overline{D}/r_0^2$ находится графически из угла наклона получаемой прямой, а коэффициент внешней диффузии по формуле перехода $12\overline{D}/r_0^2 = 4\beta/Bi$ для найденных η и $12\overline{D}/r_0^2$ [21]. Ниже будет представлен анализ экспериментальных и оценка адекватности использования асимптотических уравнений динамики сорбции в рамках модели смешанно-диффузионной динамики сорбции при выпуклых изотермах.

6.2.2 Влияние кинетических и равновесных параметров на размывание хроматографического фронта при сорбции ФАВ упорядоченными мезопористыми материалами в динамических условиях

Использование в данной работе подхода к описанию динамических кривых при оценке вклада внутри и внешнедиффузионной кинетики дает возможность проводить моделирование процесса сорбции ФАВ по динамическим кривым. Предварительная оценка величин коэффициентов диффузии, определенных в ходе кинетического эксперимента (табл. 6.6), позволила рассчитывать теоретические кривые при условии предварительной оценки величин критерия Био. Для большинства рассматриваемых систем при сорбции кверцетина и (+)-катехина из 96% этанольных и ацетонитрильных растворов мезопористым МСМ-41 и композитом на его основе ММet величина *Bi* составляет 8-10. Исключением является сорбция кверцетина на ММet из ацетонитрильных растворов. Данная система характеризуется максимальной из всех рассматриваемых сорбционной емкостью МСМ-41 по отношению к флавоноиду. Коэффициент Био принимает значения более 20, что указывает на преобладание внутридиффузионного лимитирования скорости сорбции кверцетина на композите ММet.

Особенности массопереноса больших органических молекул в фазе полимерного сорбента при учете набухания (сжатия) гранул ионообменника, а также в системе мезопор силикагеля и упорядоченных материалов типа МСМ-41 и его композитов предполагают возможность взаимного перехода от внешне- к внутридиффузионному лимитированию в зависимости от условий сорбции веществ.

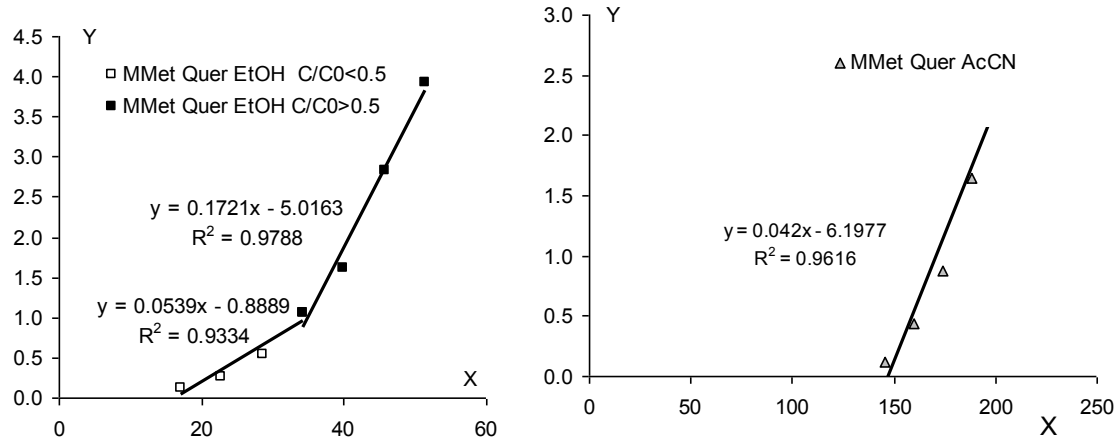


Рис. 6.18 Графическая интерпретация выходных кривых кверцетина в виде функциональных координат *X*-*Y* при его сорбции из 96%-этанольного (при $c_L / c_0 \le \frac{\eta}{1+\eta}$ (□), $c_L / c_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$ (■)) и из ацетонитрильного растворов (△) мезопористым сорбентом ММet

Графическое представление выходных кривых кверцетина в виде функциональных координат при его сорбции из 96%-этанольного и ацетонитрильного растворов мезопористым сорбентом ММet-41 (рис. 6.18) демонстрирует наличие перегиба на выходной кривой, указы-

вающей на возможность смены кинетического режима транспорта флавоноида в сорбционной системе. Можно полагать, что в условиях заполнения мезопор при низких степенях заполнения $c_L / c_0 \le \frac{\eta}{1+\eta}$ (при значениях критерия Био близких к 4 $c/c_0 \le 0.5$) преобладает внутридиффузионное лимитирование. «Проскок» вещества на выходной кривой наблюдается по мере использования сорбционной емкости материала. Увеличение степени заполнения сорбента веществом ($c_L / c_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$) приводит к тому, что достигнутое на поверхности сорбента насыщение сорбатом при медленной его внутренней диффузии способствует дальнейшему движению фронта сорбции. Массоперенос объемных молекул в мезопорах замедляется вследствие пространственных затруднений, обусловленных необходимостью диффундировать молекулам к сорбционным центрам, что приводит к значительному уменьшению коэффициентов внутренней диффузии. С другой стороны вследствие эксклюзионного эффекта объемные молекулы флавоноидов переносятся в сорбционной системе без удерживания, что объясняет резкий «проскок» вещества с малым размыванием. Значительное размывание фронта сорбции при $c_L / c_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$ объясняется медленной диффузией сорбата в грануле сорбента, что неоднократно отмечалось в работах [30, 254 и др.]. Однако остается неопределенность расчета коэффициентов диффузии в условиях сорбции объемных органических молекул.

При оценке вклада внутри- и внешнедиффузионной стадии часто используется модифицированный критерии Био, определяемый по формуле (6.28) [240, 241] :

$$Bi = \frac{D \cdot r_0}{\delta K_d \overline{D}}, \qquad (6.28)$$

где β ($с^{-1}$) - коэффициент массопередачи; r_0 (см) – радиус зерна сорбента; K_d - коэффициент распределения , D и $\overline{D}$ ($см^2/с$) - коэффициенты внешней и внутренней диффузии.

Как показано нами в работе [525], графически определяемый коэффициент K_i (6.20) в функциональной зависимости *X*-*Y* с учетом уравнения (6.22д) позволяет рассматривать влияние модифицированного критерия Био (6.21) [83], аналогичного по своему физическому смыслу критерию Гельфериха [241] (см. раздел 1.2.2.1.4).

$$K_i = \frac{4\beta}{Bi \cdot U}, \qquad (6.29)$$

$$Bi' = \frac{D^* \cdot c \cdot r_0}{\delta \cdot \overline{q} \cdot \overline{D}^*}, \qquad (6.30)$$

где δ (см) – толщина диффузионного слоя; D^* и $\overline{D}^*$ ($см^2/с$) – эффективные коэффициенты внешней и внутренней диффузии сорбтива.

При этом кинетический коэффициент массопереноса β при внутридиффузионном лимитировании записывается как [525]:

$$\beta = \frac{3\overline{D}Bi}{r_0^2}, \tag{6.31}$$

а при внешнедиффузионном лимитировании как [525]:

$$\beta = \frac{3 \cdot D}{\delta r_0 K_d}. \tag{6.32}$$

Принимая во внимание эффективные величины коэффициентов диффузии D^* и $\overline{D}^*$, большее соответствие эксперимента и расчетов может быть достигнуто при использовании модифицированного коэффициента Био Bi' по уравнению (6.30). Графически определяемый коэффициент K_i (6.22д) в зависимости X - Y функционально связан с кинетическим коэффициентом массопереноса β (6.33) и учитывает модифицированный критерии Био (6.34), как показано в работе [525].

$$K_i = \frac{4\beta}{Bi' \cdot U}, \tag{6.33}$$

$$Bi' = \frac{D^* \cdot r_0}{\delta \cdot K_d \cdot \overline{D}^*}, \tag{6.34}$$

где K_d – отношение равновесных концентраций сорбируемого вещества в фазе сорбента и в растворе (равновесный коэффициент объемного распределения), определяемый тангенсом угла наклона секущей, соединяющей начало координат с точкой (q_0,c_0) на изотерме сорбции [83].

При смешанно-диффузионном лимитировании со значительным вкладом внутридиффузионного контроля коэффициент массопередачи β записывается как [525]

$$\beta = \frac{3 \cdot \overline{D}^* \cdot Bi}{r_0^2}, \tag{6.35}$$

а при значительном вкладе внешнедиффузионной составляющей [525]:

$$\beta = \frac{3 \cdot D^*}{\delta \cdot r_0 \cdot K_d}. \tag{6.36}$$

Коэффициент массопередачи β при смешаннодиффузионном контроле, как видно из уравнения (6.35) [525], зависит от коэффициента внутренней диффузии, критерия Био и r_0^2. Шатаевой с соавт. [83] отмечено, что при быстро идущей обратимой реакции образования комплекса сорбтива с сорбентом при большом различии между константами скоростей прямой и обратной реакции коэффициент внутренней диффузии уменьшается приблизительно во столько же раз, во сколько различаются упомянутые константы. С учетом этого, эффективный коэффициент внутренней диффузии D^* определяется по уравнению (6.37) [83, 525]:

$$\overline{D}^* = \frac{\overline{D}}{(1 + K_p)}, \tag{6.37}$$

где K_p – константа равновесия обратимой реакции образования комплекса сорбтива с сорбентом. Тогда коэффициент массопереноса с учетом скорости химической стадии [525]

$$\beta = \frac{3 \cdot \overline{D} \cdot Bi}{(1 + K_p) \cdot r_0^2}, \tag{6.38}$$

или коэффициент β приобретает смысл кинетического параметра, входящего в обобщенное время (число Фурье) [525]:

$$F_0 = \beta t\,, \tag{6.39}$$

$$F_0 = \frac{3 \cdot \overline{D} \cdot Bi}{(1+K_p) \cdot r_0^2} \cdot t\,. \tag{6.40}$$

Очевидно, в зависимости от степени завершенности процесса сорбции, степени заполнения пор сорбента, можно ожидать изменение кинетического коэффициента и соответствующего коэффициента K_i (6.28) в функциональной зависимости *X - Y*. Таким образом, графически определяемый коэффициент K_i позволяет учитывать смешанно-диффузионное лимитирование сорбции со значительным вкладом химической (адсорбционной) кинетики [525].

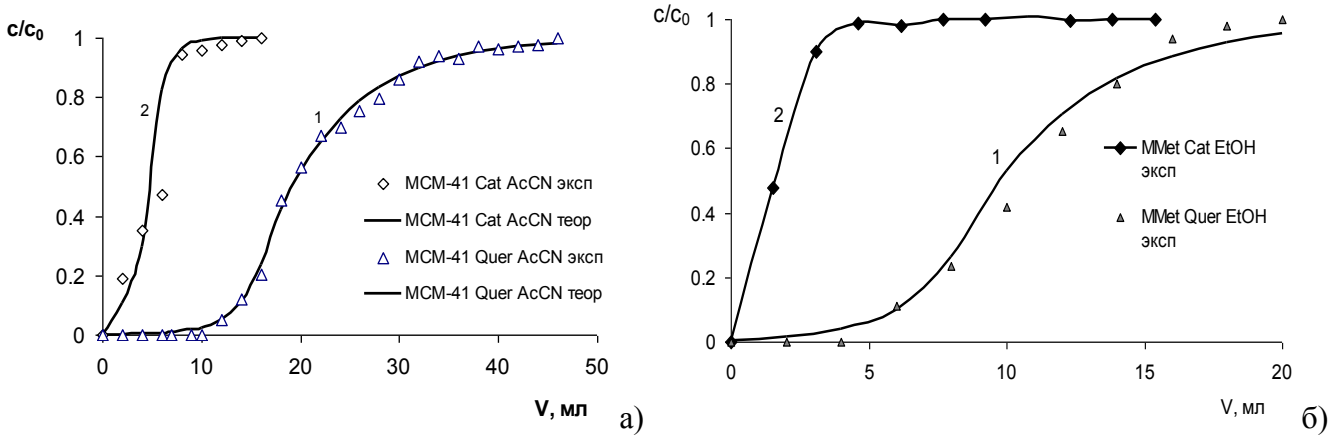


Рис. 6.19 Выходные кривые кверцетина (1) и (+)-катехина (2)
а) сорбция МСМ-41 из ацетонитрильных растворов б) сорбции MMet из 96% этанольных растворов

Как видно из уравнения (6.31), при внутридиффузионном лимитировании коэффициент массопереноса β зависит от коэффициента внутренней диффузии, критерия Био. При внутридиффузионном эффективный коэффициент диффузии выражается как:

$$\overline{D}^* = \frac{\overline{D} \cdot Bi}{1+K_p}\,. \tag{6.41}$$

В условиях локального равновесия можно принять равенство K_P=K_d и:

$$\overline{D}^* = \frac{\overline{D} \cdot Bi}{1+K_d}\,. \tag{6.42}$$

В настоящей работе проведен расчет теоретических выходных кривых по уравнениям (6.14) и (6.19) с учетом изменения эффективных коэффициентов диффузии по уравнению (6.27). При сорбции кверцетина и (+)-катехина на наноструктурированном материале МСМ-41 и его композитах (например, MMet) из этанольных растворов необходимо учитывать коэффициенты распределения при определении величины эффективных коэффициентов диффузии по уравнению (6.42). Подстановка коэффициентов *K,* определенных графо-аналитически по уравнениям (6.22д), (6.29), (6.30) с учетом коэффициентов распределения, в уравнения динамики

сорбции (6.19) позволяет получить качественное и количественное соответствие экспериментальных и расчетных выходных кривых флавоноидов (рис. 6.15, 6.19).

Отклонения экспериментальных и теоретических точек, особенно в случае низкой сорбционной способности мезопористого материала, имеет место при контакте с этанольными растворами флавоноидов. Ранее уже было отмечено, что этанол, как и вода, хорошо адсорбируется на поверхности мезопористого материала и способен экранировать сорбционные центры, а именно поверхностные силанольные группы. В этих условиях недостаточно учитывать только массоперенос сорбата в фазе сорбента, а требуется также рассмотрение изменения сольватации поверхностных силанольных групп. Очевидно, это приводит к варьированию как констант адсорбции, так и коэффициентов диффузии вещества в мезопорах с изменяющимся содержанием сольватного этанола.

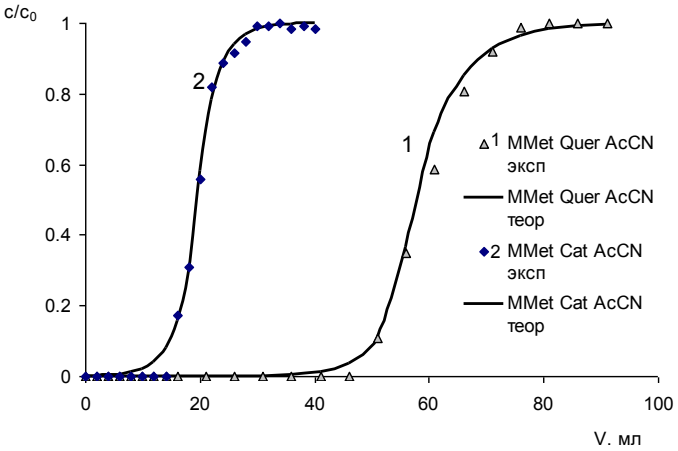


Рис. 6.20 Выходные кривые кверцетина (1) и (+)-катехина (2) при сорбции мезопористым композитом MMet из ацетонитрильных растворов

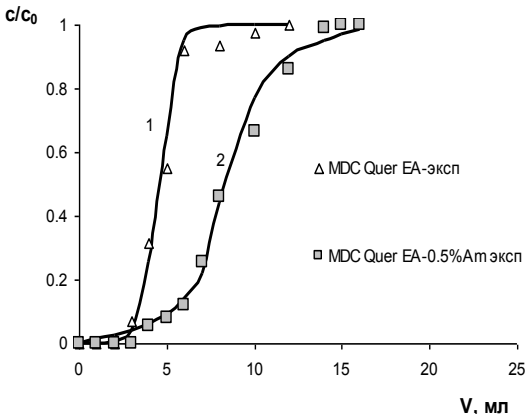


Рис. 6.21 Выходные кривые кверцетина при сорбции композитом MDC из этилацетатных растворов (1) и в присутствии 0,5% аммиака (2)

Другой особенностью выходных кривых является изменение коэффициентов диффузии сорбатов. Для кверцетина при его сорбции на МСМ-41 из ацетонитрильных растворов, а также на MMet из этанольных и ацетонитрильных растворов, характерно более значительное размывание фронта сорбции при $C_L / C_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$. Это указывает на внутридиффузионное лимитирование сорбции веществ, что, как отмечено в работе [21], приводит к размыванию фронта сорбции. Однако предварительная экспериментальная оценка величины *Bi* (табл. 6.6) демонстрирует, что размывание фронта сорбции при $C_L / C_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$ не может быть обосновано только внутридиффузионным лимитированием сорбции.

Иной характер изменения коэффициентов диффузии наблюдается при сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов мезопористым композитом MMet (рис. 6.20). Наряду со значительным увеличением сорбционной емкости по сравнению с МСМ-41 и сорбцией веществ из этанольных растворов, изменяются и условия массопереноса флавоноидов. Меньшая

сольватация силанольных групп в ацетонитрильной среде для силилированного MMet способствует снижению диффузионного сопротивления при сорбции полифенольных веществ.

Таблица. 6.6

Параметры сорбции кверцетина и (+)-катехина мезопористым материалом MCM-41 и его композитами MMet и MDC

Сорбент	Вещество	Концентрация, растворитель	Q, ммоль/г	W*, мл	$\overline{D}$, см^2/с		Bi	λ	
					$C_L/C_0 < \frac{\eta}{1+\eta}$	$C_L/C_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$		$C_L/C_0 < \frac{\eta}{1+\eta}$	$C_L/C_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$
MCM-41	кверцетин	0.1 мМ 96% этанол	0.0015	6.0	$4.0\cdot10^{-9}$(***)		8	0.45	0.29
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0063	24	$3.1\cdot10^{-9}$	$8.9\cdot10^{-10}$ (***)	20	1.41	0.40
	(+)-катехин	0.1 мМ 96% этанол	-**	2.1	-	-	-	-	-
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0012	4.4	$7.9\cdot10^{-9}$ (***)	$1.2\cdot10^{-8}$	8	0.55	0.91
MMet	кверцетин	0.1 мМ 96% этанол	0.0028	10.5	$3.5\cdot10^{-9}$ (***)		10	0.41	
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0163	61	$1.2\cdot10^{-8}$		6	3.44	
	(+)-катехин	0.1 мМ 96% этанол	-	2.1	-	-	-	-	-
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0054	20	$2.5\cdot10^{-8}$		8	1.29	
MDC	кверцетин	0.5 мМ этилацетат	0.0107	4.5	$1.55\cdot10^{-8}$ (***)		8	1.00	
		0.5 мМ этилацетат+ 0.5%NH_3	0.0200	7.9	$7.6\cdot10^{-9}$ (***)		8	0.51	

* - исправленный объем, который мог быть очищен в случае отсутствия кинетических затруднений.

** - определить не удалось ввиду малой сорбции вещества.

*** - расчет эффективных коэффициентов диффузии с учетом коэффициента распределения по уравнению (6.42)

Эффективные коэффициенты диффузии флавоноида на 1-2 порядка большие (табл. 6.6) по сравнению с $\overline{D}*$ в MCM-41 и силикагеле. При сорбции кверцетина на MMet фронт сорбции кверцетина и (+)-катехина заострен, а его размывание значительно меньше по сравнению с выходными кривыми на MCM-41. Величина эффективного коэффициента диффузии при сорбции флавоноида на композите с привитыми группами триметилсилана не зависит от коэффициентов распределения. Как отмечено Вебером с соавт. [321, 342], пористость влияет на соотношение доли внешнего объема раствора ε и доли внутреннего объема сорбента, заполняемого раствором α. При массопереносе в пористой системе может выполняться соотношение:

$$\overline{D} = \frac{D_p + D_S(K-1)}{K}. \qquad (1.36)$$

Если предположить, что для поверхностной диффузии D_S=0, то $\overline{D} = D_P / K$. В этом случае, как это наблюдается при сорбции на MCM-41, коэффициент диффузии может характеризовать массоперенос с учетом диффузии в мезопорах.

Напротив, если диффузия в порах нивелирована (D_P=0), как в случае сорбции кверцетина на композите MMet, коэффициент диффузии характеризуется величиной коэффициента поверхностной диффузии D_S:

$$\overline{D} = \frac{D_S (K-1)}{K}, \qquad (1.36.1)$$

а при K>>1 $\overline{D} \approx D_S$.

Отстутствие зависимости коэффициентов диффузии от степени завершенности процесса позволяет предполагать для MMet существенное увеличение хроматографической эффективности при сорбции флавоноидов, и будет продемонстрировано ниже в разделе 6.3.

Сорбция флавоноидов на мезопористом материале MDC с привитыми группами метилфенилсилана из растворов флавоноидов в этилацетате характеризуется снижением проницаемости сорбента, что приводит, как и в случае сорбции из этанольных растворов, к большему размыванию фронта сорбции (рис. 6.21). Стоит отметить, что добавление в раствор акцептора протона (0,5% аммиака) приводит к увеличению степени диссоциации фенольных групп флавоноида и способствует увеличению избирательности сорбции кверцетина. Б*о*льшая величина коэффициентов распределения (рис. 5.23) при низких значениях коэффициентов диффузии (табл. 6.6) сопровождается размыванием фронта сорбции (рис. 6.21, кривая 2). Увеличение сродства сорбента к флавоноиду за счет более сильных ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий фенольных групп флавоноида с силанольными группами кремнезема наряду с увеличением сорбционной емкости сорбента приводит к значительному размыванию фронта сорбции кверцетина.

Результаты исследования динамики сорбции позволяют оптимизировать процесс выделения и динамического концентрирования аналита, выбирать рациональные условия, соответствующие максимальной эффективности хроматографических колонок. Хроматографическое разделение веществ зависит как от физико-химических параметров непосредственно рассматриваемой системы (коэффициенты диффузии, параметры Био), так и характеристик, которые могут варьироваться экспериментатором (высота слоя сорбента, размер гранул сорбента, скорость подвижной фазы), в свою очередь способных оказывать влияние на первую группу параметров. Известно, что динамический процесс находится под влиянием двух факторов – кинетического, способствующего размыванию хроматографического фронта (рис. 6.19 а), и равновесного, часто способствующего обострению хроматографического фронта. Коэффициент Био, определяемый по уравнению (6.34), включает в себя величины коэффициента массопередачи β, коэффициента диффузии D и коэффициента распределения K_d, радиус зерна сорбента r_0. Изменение соотношения рассматриваемых параметров, а именно вклада внешне- и внутридиффузионной кинетики также влияет на размывание фронта сорбции. Проведенный расчет выходных кривых по уравнениям (6.19) демонстрирует, что наибольшее размывание хроматографической

зоны реализуется при внешнедиффузионном лимитировании при Bi<4 (рис. 6.22 б). Обострение фронта сорбции достигается при увеличении *Bi*.

Масса сорбента и высота слоя сорбента определяют объем раствора, который необходимо пропустить через слой сорбента до «проскока» на выходной кривой. Очевидно, с увеличением высоты слоя сорбента (массы сорбента) при всех прочих равных параметрах увеличивается объем удерживания и одновременно стоит отметить и увеличение размывания фронта сорбции (рис. 6.22 в). Данный вывод согласуется с представлениями динамики сорбции об увеличении ширины фронта сорбции пропорционально $t^{1/2}$ [275].

Снижение скорости пропускания растворов в меньшей степени оказывает влияние на ширину фронта сорбции (рис. 6.22 г), что подтверждает соответствие расчетных выходных кривых закономерностям, отмеченным авторами [279, 280, 492]. Кроме того, стационарный фронт устанавливается на гранулах малого диаметра на небольшой высоте слоя сорбента и сохраняется, когда скорость введения растворов увеличивается, что также способствует работе с тонкими слоями сорбента при высокой скорости введения растворов [492]. Однако, как и в современных вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии, это приводит к возрастанию давления в хроматографической системе и необходимости применения насосов для ВЭЖХ.

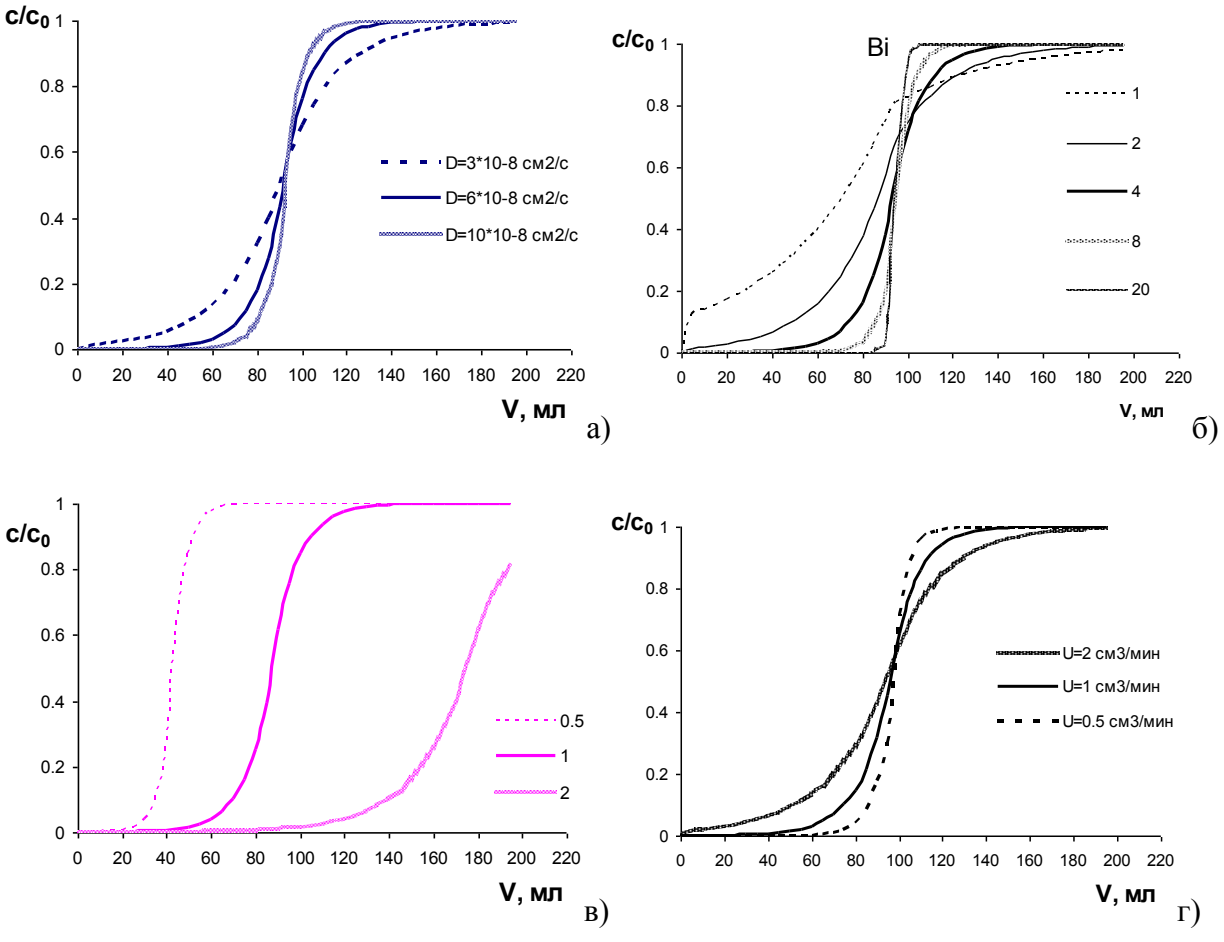


Рис. 6.22 Расчетные выходные кривые веществ при сорбции с учетом влияния коэффициентов диффузии (а), величины Био (б), массы сорбента (в) и скорости подвижной фазы (г)

В случае же наноструктурированных мезопористых материалов аналогичного эффекта можно достигнуть не за счет уменьшения размера частиц, а благодаря высокоразвитой поверхности упорядоченного материала. Возможность использования упорядоченных сорбентов будет обсуждаться в следующей главе при рассмотрении хроматографического разделения смесей физиологически активных веществ с использованием упорядоченных мезопористых материалов типа МСМ-41 и композитов на его основе.

6.3 Эффективность мезопористых материалов при сорбции флавоноидов

Для определения хроматографической эффективности сорбентов в динамических условиях рассчитывают число теоретических тарелок (ЧТТ), используя подход, приведенный в работе [510]. С учетом этого подхода были рассчитаны объем удерживания (V_R), стандартное отклонение объема пропущенного раствора (σ_V) и ЧТТ (N) для каждой динамической кривой (табл. 6.7). σ_V, характеризующее ширину фронта сорбции, определяется при c_L / c_0=0.159-0.5 и c_L / c_0=0.50-0.841 [510] и принимает одинаковые значения только в случае идеальной симметричности выходной кривой.

Уравнение для расчета числа теоретических тарелок представлено формулой:

$$N = V_R (V_R - \sigma_V) / \sigma_V^2 . \qquad (6.\ 43)$$

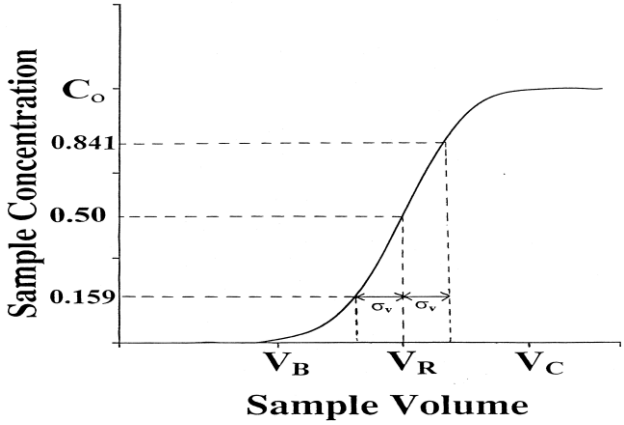


Рис. 6.23 Типичный вид выходной кривой и определяемые параметры [510]:

N – число теоретических тарелок; 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

Данные таблицы 6.7 показывают, что ЧТТ при сорбции кверцетина для рассматриваемых сорбентов значительно больше, чем при сорбции (+)-катехина. Для флаванола существенно возрастают величины объемов удерживания по сравнению с флаван-3-олом ((+)-катехином). Рассматриваемые материалы имеют большее сродство к кверцетину, который удерживается на МСМ-41 и композите на его основе с большими коэффициентами распределения (табл. 5.3, рис. 5.24). В то же время (+)-катехин сорбируется значительно меньше рассматриваемыми сорбентами и имеет небольшую величину эффективности процесса с меньшими значениями ЧТТ (табл. 6.7). Необходимо учитывать не только сродство к неподвижной фазе, но и к подвижной, а их соотношение будет давать мобильность сорбата и его способность к массопереносу в потоке растворителя с большим или

меньшим размыванием. Как показывают величины ЧТТ, сродство к элюенту для (+)-катехина значительно выше, чем у кверцетина.

Число теоретических тарелок в значительной степени увеличивается при сорбции веществ на MMet (прививка к МСМ-41 групп триметилхлорсилана). Возрастание эффективности сорбции полифенолов из ацетонитрильных растворов на композите, модифицированном органосиланом, объясняется распределительным механизмом удерживания флавоноидов (распределение между раствором и менее полярной фазой мезопористого материала) с меньшим вкладом адсорбции полифенола на силанольных группах. Данный факт согласуется с имеющимися представлениями о большей применимости гидрофобных материалов для разделения относительно полярных веществ. Уменьшение поверхностной плотности силанольных групп при силилировании органосиланом способствует меньшей адсорбции растворителя, конкурирующего с сорбатом, и увеличению возможности адсорбции флавоноидов. В этих условиях проявляется большая роль сорбента, способствующая дифференциации свойств близких по природе флавоноидов кверцетина и (+)-катехина.

Оценка эффективности хроматографической системы при разделении смеси флавоноидов (табл. 6.8). для рассматриваемых МСМ-41 и MMet, демонстрирует резкое увеличение значений объемов удерживания кверцетина относительно (+)-катехина за счет большей упорядоченности МСМ-41 по сравнению с силикагелем и больших значений удельной площади поверхности. Несмотря на различие в объемах удерживания флавоноидов при их сорбции на силикагеле и МСМ-41, эффективность хроматографирования остается сопоставимой (табл. 6.7). В данном случае влияние силикатной основы на сродство флавоноидов к подвижной и неподвижной фазам аналогично и для силикагеля, и МСМ-41.

Таблица 6.7

Параметры удерживания флавоноидов при сорбции из ацетонитрильных растворов и хроматографическая эффективность сорбентов

Сорбент	Вещество	h, см	Q, мкмоль/г	V_R, см^3	σ_V, см^3		N, т.т/м	
					$c_L/c_0 \le \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \ge \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \le \frac{\eta}{1+\eta}$	$c_L/c_0 \ge \frac{\eta}{1+\eta}$
Силикагель	Кверцетин	0.85	0.3	2.3	1.55	1.4	<80	130
		1.9	1.8	19.5	3.7	3.0	1200	1900
	(+)-катехин	0.85	0.40	3.2	1.7	4.2	<10	80
МСМ-41	кверцетин	1.9	3.6	21	4.1	4.9	1150	760
	(+)-катехин	1.8	0.51	4.2	2.3	14.5	<15	20
MMet	кверцетин	1.8	13.1	59	7.0	9.9	3450	1700
	(+)-катехин	1.8	4.20	19.5	3.7	3.0	780	2050

Число теоретических тарелок МСМ-41 при сорбции кверцетина значительно превосходит ЧТТ, рассчитанные при сорбции второго флавоноида. С другой стороны, рост эффективно-

сти MMet при хроматографическом разделении кверцетина и (+)-катехина достигается за счет изменения природы взаимодействий флавоноида с поверхностью сорбента.

Таблица 6.8

Число теоретических тарелок при сорбции флавоноидов при варьировании растворителя

Сорбент	Сорбат	N, т.т/м при $c_L / c_0 \le \frac{\eta}{1+\eta}$		N, т.т/м при $c_L / c_0 > \frac{\eta}{1+\eta}$	
		Этанол	Ацетонитрил	Этанол	Ацетонитрил
Силикагель	кверцетин	<120	<70	<30	7
	(+)-катехин	<120	<10	<20	80
	нарингин	<120	<140	40	50
MCM-41	кверцетин	<170	1150	<50	760
	(+)-катехин	<40	<15	55	20
	нарингин	82	2200	93	1400
MMet	кверцетин	335	3450	350	1700
	(+)-катехин	40	780	20	2050
	нарингин	34	625	17	250

Увеличение эффективности сорбента по отношению к полифенолам наблюдается в ряду силикагель<MCM-41<MMet. При рассмотрении сорбции полярных аналитов в динамических условиях помимо малых объемов удерживания, как отмечают авторы [511], важно учитывать большую химическую стойкость MCM-41 и его композитов [454, 546], меньшее удельную плотность силанольных групп на поверхностности [529, 530], большую стабильность матрицы упорядоченного кремнезема в широком диапазоне pH (глава 5) и возможностью варьировать селективность при модификации. Очевидно, что по сравнению с модифицированным силикагелем с низким сродством к фенольным веществам, отмеченным в работе [512], упорядоченные мезопористые материалы на основе MCM-41 проявляют большую сорбционную способность, что является преимуществом по сравнению с силикагелями и потенциальной возможностью использования композитов на основе MCM-41 для извлечения флавоноидов с высокой эффективностью.

Заключение по главе 6

Выбор сорбента и состава контактирующего раствора можно проводить в зависимости от цели (извлечения, концентрирования или разделения веществ). В процессах извлечения и концентрирования аналита в ***статических условиях*** менее важна степень размывания фронта сорбции, и требуется максимальная полнота перераспределения (сорбции) сорбата в твердую фазу. Предполагается учет данных равновесия сорбции ФАВ материалами различной природы (исходного MCM-41 или его композитов), равновесных параметров (емкости сорбента Q_0 , коэффициентов распределения K_d, селективности сорбента и др.)

Иначе следует подходить к выбору сорбента и состава ПФ при ***динамическом*** выделении, концентрировании и разделении веществ. В этом случае важна ширина фронта сорбции, определяющая потери целевого компонента (см. главу 7). ***В динамических условиях*** важно влияние не только ***равновесных***, но и ***кинетических*** параметров сорбции. Предпочтительными становятся материалы с малым диффузионным сопротивлением массопереносу сорбата, быстрой его доставкой к сорбционному центру.

Актуален выбор сорбентов с ненабухающей жесткой матрицей с более упорядоченной системой пор и каналов. Привлекательными могут быть мезопористые сорбенты типа МСМ-41, получившие в последнее время широкое распространение благодаря упорядоченной структуре, узкому распределению пор по размеру (2.0-4.5 нм), большой величине удельной площади поверхности (более 1000 $м^2/г$), и объема пор (~ 1 $см^3/г$). С одной стороны, отмеченные характеристики сорбентов могут обуславливать улучшение кинетических параметров сорбции веществ, что вытекает из упорядоченной системы мезопор. С другой стороны, большие значения объема пор и удельной площади поверхности указывают на потенциально высокую сорбционную емкость материалов.

В главе 6 рассмотрены вопросы моделирования процессов динамики сорбции полифенольных веществ на МСМ-41 с учетом равновесных и кинетических свойств (параметров). Нами представлено теоретическое рассмотрение применимости квазихимической кинетической модели (модель Бохарта-Адамса) для описания динамики сорбции веществ сорбентами различной природы при выпуклых изотермах сорбции. Теоретический расчет выходных кривых в рамках модели Бохарта-Адамса позволил получить качественную картину влияния физико-химических параметров на вид кривых "проскока". Стоит отметить, что теоретические выходные кривые, полученные из решения уравнений модели Бохарта-Адамса, симметричны. Указанная модель не в состоянии объяснить асимметричные выходные кривые при сорбции полифенольных веществ наноструктурированными кремнеземами, силикагелями и полимерными ионообменниками. В процессе сорбции возможно изменение соотношения кинетических коэффициентов, характеризующих внутреннюю и внешнюю диффузию, адсорбцию, что не учитывается в модели Бохарта-Адамса, так как в расчет принимается единственный (постоянный) кинетический коэффициент.

Отмечено, что сорбция веществ пористыми материалами более адекватно может быть описана в рамках диффузионных моделей динамики сорбции. Описание сорбции веществ пористыми материалами представлено с использованием диффузионного критерия δ, позволяющего учитывать сооотношение внешне- и внутридиффузионной динамики сорбции. Показано, что моделирование сорбционно-хроматографического процесса возможно при оценке вклада внутри и внешнедиффузионной кинетики с учетом диффузионного критерия Гельфериха (Био). Было отмечено, что при сорбции органических веществ пористыми материалами не всегда возможно по-

лучить адекватное соответствие экспериментальных и расчетных выходных кривых при рассмотрении решений при условии предположения только внешне- (при ($\delta = 0$)) или внутридиффузионного лимитирования скорости сорбции (при $\delta = \infty$). Для реальных процессов скорость сорбции в гранулах сорбента в значительной степени контролируется смешенной диффузией. При быстром массопереносе в сорбционной системе, что было отмечено в главе 5 при рассмотрении кинетики сорбции полифенолов наноструктурированным кремнеземом МСМ-41, скорость сорбции может зависеть и от скорости адсорбции.

В главе 6 динамика сорбции полифенолов мезопористыми материалами рассмотрена в рамках модели смешенно-диффузионной динамики сорбции Йошида с соавт. [322]. Нами представлена модель смешанно-диффузионной динамики при выпуклых изотермах, адаптированная для описания сорбции ФАВ на полимерных ионообменниках и упорядоченных аналогах МСМ-41. Решение задач динамики сорбции при прямоугольных (выпуклых) изотермах представлено как результат комбинации уравнений, внешнедиффузионной модели (при $\delta = 0$) [338], и внутридиффузионной модели (при $\delta = \infty$) [343]. На основе аналитических решений Йошида с соавт. [322] задач динамики сорбции при прямоугольных (выпуклых) изотермах и учете внешне- и внутридиффузионного механизма сорбции нами представлена система асимптотический уравнений решения задачи динамики сорбции. Указанная система уравнений учитывает комбинацию сопротивления, включая массоперенос в "пленке" жидкости и твердофазное сопротивление. При использовании представленной асимптотической модели динамики сорбции отмечено адекватное соответствие экспериментальных и расчетных кривых динамики сорбции.

Отмечено, что расчет теоретических выходных кривых по уравнениям смешанно-диффузионной динамики сорбции при сильновыпуклых изотермах предполагает учет изменения эффективных коэффициентов диффузии при сорбции ФАВ на упорядоченным МСМ-41 и его композитах. Графо-аналитическое решение обратной задачи динамики сорбции позволило получить качественное и количественное соответствие экспериментальных и расчетных выходных кривых сорбции физиологически активных веществ указанными материалами. Решение обратной задачи динамики сорбции с использованием предложенной в работе системы асимптотических уравнений позволило в динамических условиях определять равновесные и кинетические параметры сорбции полифенолов сорбентами с различной степенью упорядоченности.

Выявлены факторы, оказывающие существенное влияние на динамику сорбции полифенольных веществ мезопористыми кремнеземами с упорядоченной структурой гексагональных пор. Преимущество наноструктурированных материалов типа МСМ-41 в их сорбционных свойствах может быть результатом варьирования природы сорбента (НФ) при модификации органосиланами или в условиях прививки ионогенных групп (аминосиланов) с учетом прирорды сорбата. Снижение диффузионного сопротивления при сорбции полифенольных веществ и уменьше-

нию размывания фронта сорбции ФАВ из полярных растворителей может быть достигнуто на композите MMet с привитыми группами органосилана. Отмеченный эффект обусловлен меньшей сольватацией силанольных групп в ацетонитрильной среде по сравнению с МСМ-41, что способствует увеличению хроматографической эффективности при сорбции флавоноидов.

Доказана применимость теории динамики сорбции при выпуклых изотермах и смешанно-диффузионной кинетике для описания выделения, концентрирования и разделения полифенолов полимерными и неорганическими сорбентами. Обоснованы преимущества сорбционных свойств наноструктурированных материалов по сравнению с неупорядоченными кремнеземами и полимерными ионообменниками. Результаты исследования динамики сорбции позволяют выбирать рациональные условия сорбции ФАВ наноструктурированными материалами в динамических условиях, соответствующих максимальной эффективности хроматографических колонок.

Увеличение хроматографической эффективности в динамических условиях наноструктурированных кремнеземов МСМ-41 и его композитов подтверждено расчетом числа теоретических тарелок (ЧТТ). Эффективность сорбции флавоноидов в динамических условиях существенным образом зависит от природы сорбата: при сорбции кверцетина для МСМ-41 ЧТТ значительно больше, чем при сорбции (+)-катехина. Число теоретических тарелок в значительной степени увеличивается при сорбции флавоноидов на MMet (композит МСМ-41 с привитыми группами гидрофобного триметилхлорсилана). Возрастание эффективности сорбции полифенолов из ацетонитрильных растворов на композите, модифицированном органосиланом, объясняется снижением конкурентной адсорбции растворителя для менее полярной фазы мезопористого материала MMet.

Анализ динамики сорбции позволяет проводить оптимизацию динамического сорбционного концентрирования и разделения смеси аналитов, что будет рассмотрено в главе 7.

Глава 7 Сорбционно-хроматографическое выделение, концентрирование и разделение физиологически активных веществ с использованием упорядоченных мезопористых композитов на основе МСМ-41

Экстракты растительного сырья представляют собой многокомпонентные смеси со значительным содержанием полярных (флавоноиды, органические кислоты и др.) и неполярных (жирорастворимые витамины, фитостеролы, фосфолипиды и др.) веществ, относящихся к различным классам химических соединений. В свою очередь каждая группа веществ представляет собой смесь близких по природе компонентов. Так, в многокомпонентных растворах близких по физико-химическим свойствам полярных полифенолов могут присутствовать флавоноиды (гликозиды и агликоны флавонолов, флаван-3-олов и проч.), органические кислоты (бензойная, кумаровая, галловая, коричная и др.), антоцианидины, ауроны, халконы и др. Представляется актуальным решение задачи дифференцировать вещества, часто различающиеся лишь положением и количеством гидроксильных групп, наличием кратной связи или заместителя (мета-, пара-, орто-). Для определения и использования веществ, обладающих ценными антиоксидантными свойствами, необходимо разрабатывать схемы их выделения, концентрирования и разделения. Для сложных многокомпонентных матриц важно использование комплекса химических, физико-химических, физических методов. В настоящее время широко применяются хроматографические методы разделения [546-557] и определения веществ, комбинируемые со спектральными, электрохимическими методами детектирования. В представленной работе рассматриваются результаты качественного и количественного определения с привлечением таких наиболее широко распространенных методов, как жидкостная, твердофазная экстракция, тонкослойная, жидкостная хроматография, оптические методы анализа. Сорбционные методы активно используются на стадиях пробоподготовки, при концентрировании [546-551], разделении близких по физико-химическим свойствам веществ [372, 552-557], для их последующего определения хроматографическими и спектральными методами. Использование классических и перспективных наноструктурированных материалов, рассмотренных в предыдущих разделах, с оптическими методами определения (УФ-спектрофотометрия, ИК-спектроскопия) позволяет комбинировать экстракционное выделение физиологически активных веществ и хроматографическое разделение близких по природе и свойствам веществ многокомпонентных экстрактов. Природа сорбатов, их полярность и способность участвовать в различного рода взаимодействиях [21, 83, 542-545, 557] обуславливает выбор сорбентов для извлечения и концентрирования веществ методом твердофазной экстракции (ТФЭ), разделения ФАВ в условиях жидкостной хроматографии (ЖХ). Возможность синтеза и управляемой модификации сорбентов дает возможность использовать их в вариантах нормально-фазовой (НФ) и обращенно-фазовой (ОФ) ТФЭ и ЖХ.

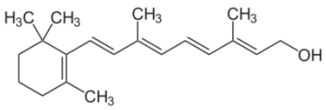
7.1 Сорбционное извлечение и концентрирование ФАВ

7.1.1 Сорбционное извлечение и концентрирование витаминов групп A, D, E

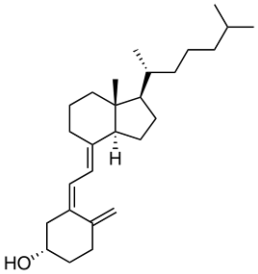
Анализ экстрактов растительного сырья и биологических жидкостей в настоящее время привлекает значительный интерес [1-18, 114-120, 123-138, 362-374, 383-386, 399-410, 434-443,515-517 и др.], что связано с многокомпонентностью растворов, взаимным влиянием аналитов и ограничениями использования аналитических методов. Наиболее перспективными и часто используемыми для анализа, препаративного выделения и очистки являются варианты жидкостной хроматографии. Комбинирование твердофазной экстракцией (ТФЭ) с современными физико-химическими методами анализа в значительной мере способствует снижению затрат на пробоподготовку, а также дает возможность повысить точность определения веществ [518-520, 546-549]. В качестве сорбентов для нормально- (НФ) и обращено-фазовых (ОФ) вариантов ТФЭ и ЖХ используются "нормальные" силикагели и химически модифицированные кремнеземы [139] с привитыми полярными и неполярными модификаторами. Ограничениями использования таких материалов является невысокая степень извлечения целевых компонентов. Отсутствие информации о структуре и физико-химических свойствах сорбентов часто затрудняют или делают невозможным интерпретацию механизма сорбции и затрудняют управление процессами извлечения, концентрирования, разделения и определения физиологически активных веществ. Последние годы бурно развивается направление использования сверхсшитого полистирола [88, 113-116, 157, 305, 521], в том числе в анализе водо- и жирорастворимых витаминов. Появление коммерчески доступных материалов нового типа, сочетающих высокую емкость, механическую прочность и химическую стабильность обуславливают успехи в применении ТФЭ. К таким материалам можно отнести высокоупорядоченный мезопористый материал МСМ-41 [159], свойства которого подробно описаны в главах 5 и 6. Как уже было отмечено, гексагональная структура, развитая система мезопор, удельная площадь поверхности более 1000 $м^2/г$, с одной стороны, способствует высокой сорбционной емкости по отношению к аналитам [216, 221]. С другой стороны, наноструктурированность материалов позволяет расширять области использования благодаря простоте модификации, прививки органосилановых и органофункционализированных групп с возможностью оперативного контроля структуры и свойств современными физико-химическими методами анализа. Последнее особенно важно при учете влияния на селективность материала к извлекаемым и разделяемым веществам. Поверхностная модификация дает возможность варьировать природу взаимодействий сорбент-сорбат-растворитель.

Особенности строения упорядоченных матриц мезопористых материалов обуславливают перспективность их использования в процессах пробоподготовки при концентрировании и

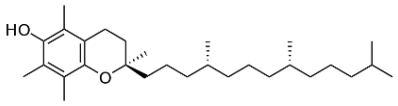
определении жирорастворимых веществ. С настоящей работе изучена сорбционная способность упорядоченного мезопористого материала МСМ-41 в сравнении с коммерчески доступными сорбентами (Phenomenex, Strata, США) по отношению к жирорастворимым витаминам А, D_3 и Е.



Витамин А (ретинол),



Витамин D_3 (холекальциферо́л)



Витамин Е (α-токоферол)

Методом жидкостной хроматографии при поливолновом детектировании (см. условия в подписях к рис. 7.1) можно определять ретинол, холекальциферол и α-токоферол в отсутствии примесных компонентов при условии их предварительного извлечения и концентрирования.

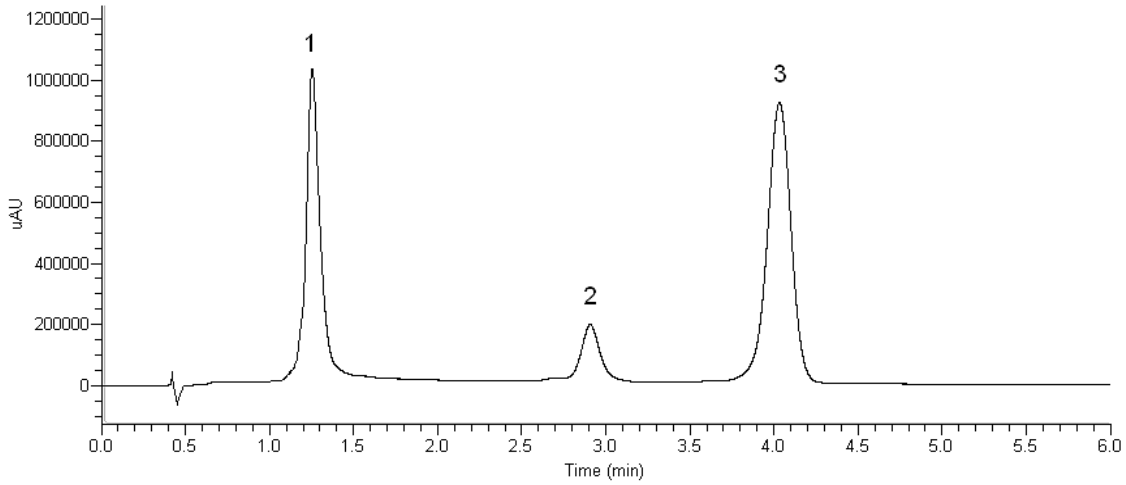


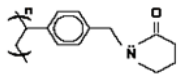
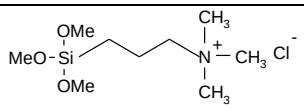
Рис. 7.1 Хроматограмма модельной смеси жирорастворимых витаминов: колонка Hypersil GOLD 50 x 2.1 mm 1.9 μm (Thermo Fisher Scientific, США); изократический режим разделения при t=25^{0}C, состав ПФ: ацетонитрил – вода (95:5), объемный расход ПФ 400 мкл/мин; объем вводимой пробы 10 мкл. 1 – витамин А (ретинол), λ_{max}=325 нм; 2 – витамин D_3 (холекальциферол), λ_{max}=265 нм; 3 – витамин Е (α-токоферол), λ_{max}=292 нм

Использование режима поливолнового детектирования в методе обращенно-фазовой ВЭЖХ было рассмотрено нами в работе [523] для увеличения чувствительности определения веществ при совместном присутствии, особенно в пищевых продуктах, витаминно-минеральных комплексах, комбикормах, премиксах и сыворотке крови. Как было показано в главе 6, использование твердофазных сорбентов позволяет селективно извлекать жирорастворимые витамины, такие как α-токоферол из гексановых сред. При этом стоит учитывать и их растворимость в этаноле, что может приводить к их экстракции при извлечении полярных ве-

ществ, таких как полифенолы. Извлечение и предварительное концентрирование ФАВ часто проводят, применяя картриджи для ТФЭ с использованием сорбентов, подходящих для соответствующих веществ (табл. 7.1.).

Таблица. 7.1

Характеристики сорбентов

Фаза	Размер частиц, мкм	Модификация поверхности	d_p, Å	$S_{уд}$, $м^2/г$	V_p, $см^3/г$	Энд-кеп-пинг	Механизм удерживания
Сорбенты на основе силикагеля							
Si-1 (Silica)	55	-	60	500	0.89	-	НФ
C18-E	55	$C_{18}H_{37}$	70	500	0.87	есть	ОФ
NH_2	55	$C_3H_6NH_2$	70	485	0.86	-	НФ+ИО
Сорбент на основе полимера							
Strata-X	33		85	800	1.2	-	ОФ
Сорбент на основе MCM-41 и его композитов							
MCM-41	10	-	27	1250	1.3	-	НФ
MQ	10	-	30	1100	1.1	-	НФ
MNM	10		21	1000	0.91	-	НФ, ОФ, ИО

Определение полярных и неполярных веществ в одной пробе проводилось при варьировании природы сорбентов и растворителей. В этом случае рассматривались коммерчески доступные Strata-Si-1 и Strata-NH_2 для работы в нормально-фазовом (НФ) режиме жидкостной хроматографии (ЖХ) и ТФЭ, а также Strata-C-18E и Strata-X для реализации обращенно-фазового (ОФ) варианта ЖХ и ТФЭ. Использование раздельного определения полярных и неполярных веществ приводит к увеличению количества стадий аналитического процесса. Возможность определения таких веществ в одной пробе возможна при использовании сорбентов, применимых в средах различной полярности. В этом случае, перспективно использование мезопористого материала типа MCM-41 (Sued-Chemie, Germany), его аналогов и органофункционализированных композитов с учетом свойств, отмеченных в главах 5 и 6.

Использование мезопористого материала, модифицированного хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (TMTMAC) [412, 457] – MNM, а также мезопористого материал типа MQ, синтезированного в присутствии кверцетина [209] позволило регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс мезопористых сорбентов, а также варьировать механизм удерживания ФАВ. Сорбционные свойства наноструктурированных материалов MCM-41, MQ, MNM, как было показано ранее, позволяют использовать данные сорбенты на стадиях извлечения, концентрирования и разделения близких по физико-химическим свойствам веществ. Полнота извлечения жирорастворимых витаминов A, D_3, E из растворов смеси мето-

дом ТФЭ позволяет использовать картриджи, заполненные одним из сорбентов (MCM-41, MQ или MNM), при определении указанных веществ.

Таблица 7.2

Коэффициенты извлечения R (%) витаминов A, D_3, E при ТФЭ. Сорбция из модельной смеси в н-C_6H_{14} (I), CH_3CN (II), растворе H_2O – CH_3OH (1:1) (III); элюирование CH_3OH

Вариант ТФЭ по механизму удерживания			Нормально-фазовый			Обращенно-фазовый					
№	сорбент	m, мг	I			II			III		
			A	D3	E	A	D3	E	A	D3	E
1	MCM-41	200	22.7	89.2	60.4	73.8	98.8	55.2	-*	-	-
2	MQ3	200	70.1	78.7	76.9	79.4	84.0	74.0	61.3	51.8	46.3
3	MNM	200	30.2	93.2	71.8	84.3	92.7	77.7	63.6	55.1	53.7
ОФ	Strata-C-18E	500	-	-	-	91.8	55.4	49.3	85.0	78.4	67.2
	Strata-X	60	-	-	-	77.5	90.8	61.8	92.3	69.5	64.4
НФ	Strata-NH2	500	**98.5**	**93.4**	**92.3**	-	-	-	-	-	-
	Strata-Si-1	500	82.2	72.3	63.3	-	-	-	-	-	-

*ТФЭ затруднена. Отсутствует возможность определения *R* из-за сопротивления массопереносу; прохождение ПФ через слой сорбента II и III возможно с использованием насосов при высоких давлениях.

В табл. 7.2 приведены значения степени извлечения R (%) витаминов при использовании для твердофазной экстракции рассматриваемых сорбентов в сравнении с коммерчески доступными образцами. В первом варианте ТФЭ сорбцию витаминов проводили из н-гексана (I), во втором – из ацетонитрила (II) и 50% водного раствора метанола (III). В качестве элюента во всех системах использовали метанол, как растворитель, обладающий наибольшим сродством по отношению к аналитам по сравнению с другими органическими растворителями. Степень извлечения (в %) рассчитывали как отношение концентраций аналита в элюате после ТФЭ и в исходном растворе модельной смеси.

Мезопористые сорбенты типа MCM-41, обладая матрицей с силанольными и силоксановыми группами, по химической природе, сходной с силикагелем, могут использоваться в ТФЭ с неполярными растворителями. Степень извлечения витамина D_3 мезопористыми сорбентами MCM-41, MQ из гексановых растворов достигает 79-90 %, что превышает соответствующие значения для коммерческих сорбентов (Strata-Si-1 -72 %) (табл. 7.2). Для аминированных композитов Strata-NH_2 и упорядоченного мезопористого сорбента MNM степень извлечения витамина D_3 достигает 93 %. Можно говорить о перспективности использования MCM-41, MQ и MNM для извлечения витамина D_3 из гексановых экстрактов растительного сырья и концентрировании аналита. Обращают на себя внимание низкие значения степени извлечения для витамина A из гексановых растворов мезопористыми материалами типа MCM-41 и композите MNM на его основе (табл.7.2), что указывает на существенное сродство сорбента к аналиту и пространственные затруднения десорбции ретинола.

Степень извлечения α-токоферола из ацетонитрильных растворов мезопористым МСМ-41 сопоставима, а при использовании композитов MQ и MNM значительно выше по сравнению с сорбентами Strata-C-18E и полимерными Strata-X (табл. 7.2). Еще более существенные преимущества использования упорядоченных композитов отмечаются для витамина D_3, коэффициенты извлечения для которого достигают 92 (для MNM) и 98-99% для МСМ-41.

Для увеличения эффективности использования сорбентов на стадиях извлечения и концентрирования аналитов необходимо более детальное изучение влияния природы ПФ на ТФЭ и хроматографическое разделение веществ. Важную роль в процессах сорбционного концентрирования играет состав элюента, сольватация адсорбционных центров и природа взаимодействий сорбат-сорбент-растворитель. Изменение механизма удерживания аналитов достигается использованием апротонных и протогенных полярных растворителей (ацетонитрила, водно-метанольных, водно-этанольных растворов). Структура мезопор МСМ-41 и композитов на его основе обуславливает снижение поверхностной плотности силанольных групп (до 3.0-1.7 ОН групп/нм^2) по сравнению с силикагелями (5-8 ОН групп/нм^2) [231,530]. Как результат, увеличивается гидрофобность сорбента и уменьшается конкурентная адсорбция воды и полярных растворителей [530, 532, 546]. Особенно это важно при работе в варианте ОФ ТФЭ, когда в качестве растворителя используются ацетонитрил, метанол, этанол, вода и др., способные конкурировать с аналитами за сорбционные центры, такие как силанольные группы кремнеземов и снижать тем самым емкость сорбентов.

7.1.2 Сорбционное извлечение кверцетина и группы флаван-3-олов при анализе растительного сырья и фармацевтических препаратов

Как отмечено ранее в главе 1, наиболее популярными сорбентами при сорбционном концентрировании и определении полифенольных веществ в растительных материалах и биологических жидкостях являются НФ силикагель и ОФ силикагель (с привитыми октадецильными группами C_{18}). Ранее нами [501, 522] было показано, что силикагель обладает каталитической активностью по отношению к флавоноидам. Поэтому применение его при реализации адсорбционного механизма удерживания флавоноидов ограничено. По своей химической природе МСМ-41 аналогичен силикагелям, однако его преимуществами является б*о*льшая величина $S_{уд}$, узкое распределение пор по размерам, значительно меньшая удельная плотность силанольных групп на поверхности мезопор. Б*о*льшие значения удельной площади поверхности с объемом пор более 1.0 см^3/г позволяют достигать существенной сорбционной емкости к целевым компонентам. Участие поверхностных силанольных групп в протолитических взаимодействиях может приводить к каталитической активности кремнеземов (в том числе МСМ-41, хотя и менее заметной по сравнению с классическими силикагелями) по отношению к флавоноидам. Для по-

давления каталитической активности, хемосорбции флавоноидов нежелательной при использовании материала в качестве сорбента, в данной работе было применено два подхода:

а) силилирование;

б) получение мезопористых сорбентов с молекулярными отпечатками.

В главе 6.2 было показано, что наибольшим сродством по отношению к кверцетину и (+)-катехину обладают материалы с молекулярными отпечатками флавоноидов. Поэтому определение кверцетина в семенах винограда и в фармацевтическом препарате «Трансверол» проводили после сорбционного концентрирования полифенольных веществ на сорбенте MQ1, синтезированном в присутствии кверцетина. На рис. 7.2 представлена выходная кривая кверцетина при его твердофазной экстракции на сорбенте, синтезированном в присутствии аналита (реэкстракции из жидких экстрактов препарата «Трансверол»).

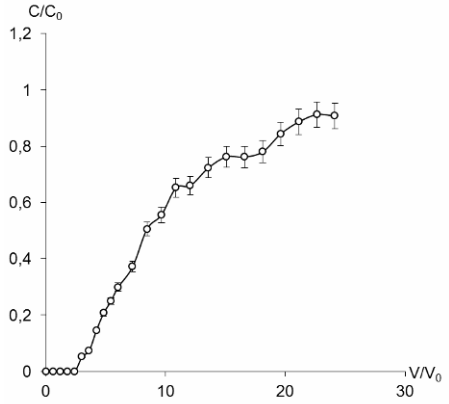


Рис. 7.2 Выходная кривая кверцетина при его сорбции на MQ из аммиачного (0.5%) раствора в ацетонитриле (фармацевтический препарат «Трансверол»)

Таблица 7.3

Результаты определения флавоноидов при анализе растительного сырья и фармацевтического препарата с использованием мезопористого материала MQ1

Объект исследования	Введено, мг	Найдено после концентрирования, мг	S_r
«Трансверол»	25	23±2	0.05
Экстракт винограда*	170	167±4	0.02

*- в пересчете на определение методом ВЭЖХ

Концентрирование флавоноидов проводили в динамическом режиме на колонке ($d_{кол}$=1.3 см, h=2.5 см), заполненной мезопористым сорбентом, синтезированным в присутствии кверцетина MQ1. Для элюирования флавоноидов из фазы сорбента использовали 96% этанол. Установлено, что при пропускании первых 2.00 см^3 растворителя кверцетин экстрагируется на 75%, а увеличение объема до 5.00 см^3 позволяет десорбировать 94%. Результаты свидетельствуют о том, что сорбенты с молекулярными отпечатками кверцетина позволяют достигать удовлетворительной степени извлечения и концентрирования флавоноидов, что позволяет их использовать в аналитической химии флавоноидов. Применение данных материалов при прове-

дении пробоподготовки позволяет достигать более полного извлечения аналита из растительного сырья, его концентрирования и последующего определения с минимальной погрешностью, что обусловлено сокращением числа стадий аналитического процесса.

7.1.3 Сорбционное концентрирование ФАВ на мезопористых материалах типа МСМ-41 при выпуклых изотермах

7.1.3.1 Оптимизация сорбционного концентрирования при варьировании вида изотерм. Линейная изотерма сорбции

Рассмотрим особенности решений задач динамики сорбции при сорбционном концентрировании аналитов при различных типах изотерм. Очевидно, что большинство сорбционных процессов наиболее просто описываются линейными изотермами в однокомпонентном приближении, что приводит к достаточно простым решениям задач динамики сорбции. Как было показано Рачинским [275], линейность изотермы сорбции – это фактор сохранения размытия фронта динамики сорбции, а с учетом диффузии (продольной) фронт сорбции при линейных изотермах расширяется пропорционально $t^{1/2}$ [275].

В указанных условиях необходимо учитывать

- ***возрастание потерь целевого компонента*** при извлечении вещества в динамических условиях,

- снижение эффективности концентрирования при ***уменьшении доли сорбционной емкости до "проскока"*** (теоретические кривые и расчет коэффициентов концентрирования представлен ниже в разделе 7.1.3.2.4)

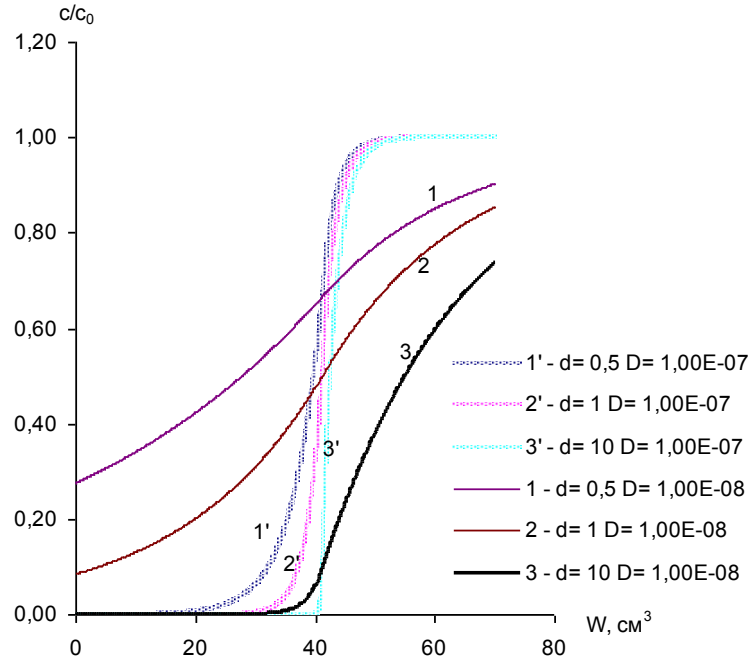


Рис. 7.3 Расчетные выходные кривые сорбции по уравнениям (4.19) при $D=1.0*10^{-8}$ см^2/с (кривые 1-3) и $D=1.0*10^{-7}$ см^2/с (кривые 1'-3') при $\delta = 0.5$ (а), $\delta = 1$ (б) и $\delta = 10$ (в) (параметры расчета приведены в табл. 4.7). (в подписях на рисунке d- диффузионный критерий δ)

7.1.3.2 Оптимизация динамического концентрирования при выпуклых изотермах

Влияние нелинейности изотерм освещено в работах [298-303] и позволяет оптимизировать процессы сорбционного концентрирования и разделения более широкого круга аналитов, в том числе органических веществ (ФАВ).

Для этих целей, как указано [298], требуется:

- выбор и обоснование феноменологических моделей динамики сорбции с учетом конкретных физико-химических параметров и, принимая во внимание, уравнения кинетики и изотермы сорбции;

- постановка серии экспериментов для верификации модели и ее параметризации;

- постановка и решение обратной задачи динамики сорбции для расчета сорбционных параметров модели;

- постановка и решение задачи оптимизации при выборе сорбентов, подвижных фаз, оптимальных условий динамического процесса.

7.1.3.2.1 Выбор и обоснование моделей динамики сорбции с учетом конкретных физико-химических параметров, уравнений кинетики и изотермы сорбции

При моделировании сорбционного концентрирования в динамических условиях и хроматографическом разделении веществ предполагается решение задачи динамики сорбции, предусматривающее рассмотрение материального баланса, кинетики и равновесия (изотермы) с начальными и граничными условиями.

Материальный баланс вещества при описании динамики сорбции физиологически активных веществ пористыми материалами, очевидно, можно описать уравнениями при малом вкладе продольных диффузионных эффектов

$$\upsilon\frac{\partial c}{\partial z}+\frac{\partial c}{\partial t}+\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{\partial \overline{q}}{\partial t}=0\,, \qquad (1.37a)$$

или аналогично (4.9):

$$\frac{\partial n}{\partial t}+u\frac{\partial n}{\partial x}+w\frac{\partial \overline{N}}{\partial x}=0,\quad w=(1-\varepsilon)a/\varepsilon c\,. \qquad (6.1)$$

Решение задачи динамики сорбции предполагает использование начальных и граничных условий, учитывает выражения (6.1)-(6.19), подробно рассмотренные в разделе 6.1.1.1. Массоперенос вещества может способствовать изменению содержания вещества, как в сорбенте, так и в пленке раствора, находящегося на поверхности сорбента (в зависимости от типа кинетики). Кинетика сорбционного процесса может лимитироваться скоростью одной или совокупностью диффузионных стадий (внешне- и внутридиффузионных), а также скоростью химической стадии. Скорость химической стадии обычно велика и считают, что ее влияние на общую скорость процесса минимально. Однако, как показывают работы [264,265], в ряде сорбционных процес-

сов на мезопористых материалах, в том числе типа МСМ-41 [256], кинетика может быть описана моделями кинетики псевдопервого и псевдовторого порядка.

Наиболее часто используемой моделью, учитывающей химическую кинетику, является модели Томаса [324], Бохарта-Адамса [325]. Как показано в работе [542], первая является частным случаем второй. Кинетика сорбции ФАВ наноструктурированными материалами (см. главу 6) может быть описана в рамках дмиффузионных и адсорбционных кинетических моделей. Наряду с рассмотрением динамики сорбции в рамках диффузионных моделей, рассмотренных выше, сорбция в динамических условиях (расчет выходных кривых) может быть описана с использованием адсорбцилонных моделей, например в рамках модели Бохарта-Адамса. Далее будет представлено сопоставление результатов расчета динамических кривых в рамках феноменологических кинетических моделей и диффузионных моделей, рассмотренных в главе 6 для оценки адекватности их использования при описании сорбции физиологически активных веществ мезопористыми материалами типа МСМ-41 и композитов на его основе.

7.1.3.2.2 Верификация моделей динамики сорбции и их параметризация. Постановка и решение обратной задачи. Расчет сорбционных параметров модели

Верификацию моделей, наиболее подходящих для описания сорбции физиологически активных веществ наноструктурированными кремнийсодержащими сорбентами в динамических условиях проведем с использованием экспериментальных выходных кривых флавоноидов при их сорбции наноструктурированными материалами типа МСМ-41 и композитами на его основе, представленными в главе 6.

При рассмотрении кинетики сорбции нельзя не учитывать массоперенос веществ в растворе (в том числе через "пленку" раствора в приповерхностном пространстве). В литературе такое лимитирование скорости сорбции описывается уравнениями в***нешнедиффузионной кинетики.*** При этом наиболее распространенным является уравнение (7.1) [275, 278]:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \beta(c - f^{-1}(\bar{q})). \qquad (7.1)$$

Здесь β – эффективный коэффициент массопереноса микрокомпонента в растворе, учитывающий конвективную, диффузионную (включая молекулярную и продольную) составляющие и определяемый природой сорбента, растворителя и сорбата. При всех прочих одинаковых условиях, как указано в работе [298], β зависит от скорости потока ν жидкости и радиуса гранулы сорбента R. Немаловажным является слагаемое определяющее влияние вида изотермы – $f^{-1}(\bar{q})$ – функция, обратная изотерме. Правильный выбор модели динамики сорбции в значительной мере зависит от вида изотермы. Внимание часто сосредотачивают на двух предельных формах равновесных изотерм: линейной и прямоугольной, так как для этих случаев можно получить аналитические выражения для выходной кривой. Наряду с пониманием динамического поведе-

ния на качественном уровне, такие решения позволяют получить адекватное количественное описание реальных систем.

Кинетика сорбции может определяться не только внешней диффузией. Часто необходимо учитывать внутридиффузионное лимитирование скорости сорбционного процесса, что связано с большим сопротивлением массопереносу сорбата в твердой фазе сорбента (***внутридиффузионная кинетика).***

Ранее было показано, что наиболее адекватно сорбцию флавоноидов сорбентами типа МСМ-41 можно описать с учетом смешанно-диффузионного лимитирования скорости сорбционного процесса с использованием системы уравнений (6.14), предложенной Кузьминых [433]. Границы применимости с использованием указанных уравнений установить не удалось. При рассмотрении кинетики сорбции ФАВ мезопористыми материалами нами уже было отмечено, что процесс описывается уравнениями смешанно-диффузионной кинетики [544, 545]. В этих условиях следует также ожидать согласованное изменение содержания вещества [322] в соответствие с кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \gamma(\varphi(c) - \bar{q}), \qquad (1.37б)$$

где $\gamma(\varphi(c) - \bar{q})$ - функция, характеризующая скорость сорбции с учетом изменения концентрации вещества $\varphi(c)$ во внешней пленке раствора.

Для простоты указанную функциональную зависимость можно представить как в [322] в виде соотношения линейных движущих сил (1.37в):

$$\frac{\mathrm{d}\bar{q}}{\mathrm{d}t} = -k_f(c - c^*) - k_P(q^* - \bar{q}), \qquad (1.37в)$$

В главе 6 записаны уравнения, в которых вместо критериев подобия η в уравнениях (6.14), рассматривается диффузионный критерий δ в выражениях (6.19) с учетом аналитических решений, представленных Йошида с соавторами [322] при учете внешней и внутренней диффузии. Особенностью указанных уравнений является их применимость для описания сорбции не только при прямоугольных, но и выпуклых изотерм с точностью, удовлетворительной для использования аналитических решений для практического применения [321, 322].

Как отмечено ранее, спецификой сорбции ФАВ пористыми материалами является выпуклый (или S-образный) вид изотерм, а кинетика описывается системой уравнений, предполагающих смешанно-диффузионный контроль. Очевидно, такие граничные условия значительно усложняют получение аналитических решений и решение обратной задачи динамики сорбции для расчета сорбционных параметров модели.

Вид выходных кривых (рис. 7.4.1-7.4.3) с учетом закономерностей движения равновесного фронта, отмеченных выше, характеризующих "проскок" сорбата может реализовываться только в квазиравновесных условиях, либо когда в сорбционной системе устанавливается ***регу-***

лярный режим движения размытого стационарного фронта. Только в подобных условиях правомерными становятся предположения о наличии особой точки $z = x - \upsilon t$, движущейся с постоянной скоростью и возможность получения решений задачи при рассмотрении асимптотической стадии динамики сорбции.

При ($t \to \infty$) отпадает необходимость в начальном условии при t=0, что позволяет сократить количество граничных условий. Физический смысл этих условий, определенный Рачинским [275], в том, что на выходной кривой справа от z=0 при $z \to +\infty$ всегда будет находиться область сорбента, до которой вещество еще не дошло, а слева от z=0 при $z \to -\infty -$ область, где отмечается насыщение сорбента сорбируемым веществом. Условие z=0, как указано в работе [278] соответствует началу координат в подвижной системе координат при замене переменных через подстановку (6.13). Эффективная концентрация, соответствует z=0, а, следовательно, $x = \upsilon t$, и определяют как особую точку, характеризующую движение фронта с постоянной скоростью.

В указанных условиях правомерными становятся предположения о том, что в выражениях (6.16а), (6.18а) время, необходимое для сорбции вещества, для его выхода из колонки гораздо больше, чем время, необходимое для прохождения через слой сорбента объемного потока раствора (от входа до выхода из колонны). При этом, как в уравнении (1.46), так и в уравнении (1.53а) можно представить соотношение, которое задается $\frac{z}{\upsilon} = \frac{L}{\upsilon}$. Поэтому мы можем предположить, что $t >> \frac{z}{\upsilon}$ и игнорировать слагаемое $\frac{L}{\upsilon}$ в выражении u (1.52).

Для обоснования выбора моделей для описания сорбционного концентрирования приведем основные уравнения динамики сорбции в рамках модели гомогенной твердофазной диффузии при прямоугольной (выпуклой) изотерме с учетом смешанно-диффузионного лимитирования, представленной Иошида с соавт. [322], и преобразованной нами в систему асимптотических уравнений (4.19). Более подробно решение задачи динамики сорбции при прямоугольной (выпуклой) изотерме с учетом смешанно-диффузионного лимитирования рассмотрено в главе 4.

При условии смешанно-диффузионного контроля решение в рамках гомогенной модели твердофазной диффузии при прямоугольных (выпуклых) изотермах [322] определяется:

1. При $\delta \geq 1$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\delta}\exp\left(\tau - \xi + \delta - 1 - \frac{1}{\delta}\right), \qquad (6.18а)$$

для $\tau - \xi \leq -\delta + 1 + \frac{1}{\delta} - \ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{\delta}\exp\left(\left(k_f\frac{c_0}{q_m}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)-\left(k_f\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{z}{\upsilon}\right)+\delta-1-\frac{1}{\delta}\right), \quad (6.18а.1)$$

$$\text{или } \frac{c}{c_0}=\frac{1}{\delta}\exp\left(\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)+\delta-1-\frac{1}{\delta}\right). \quad (6.18а.2)$$

с учетом $\tau-\xi\le-\delta+1+\frac{1}{\delta}-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$ или $-(\tau-\xi)\ge\delta-1-\frac{1}{\delta}+\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)$

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{\delta}\exp\left(-\left(-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\delta-1-\frac{1}{\delta}+\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)-\ln\left(\frac{1+\delta}{\delta}\right)\right),$$

При условиях, близких к $\bar{x}=\upsilon t$ или z=0 при $(W=E/c_0)$, проводя преобразования аналогично (6.15г.2.1) - (6.15г.2.11), можно представить как:

$$\frac{c}{c_0}=\frac{1}{1+\delta}\exp\left(\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right).$$

2. При $\delta\le1$ при $\tau-\xi\le1-\ln(1+\delta)$,

$$\frac{c}{c_0}=\exp(\tau-\xi-1) \quad (6.18в)$$

$$\frac{c}{c_0}=1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(\frac{1}{\delta}\left[-\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\left(t-\frac{z}{\upsilon}\right)\right)+\left(\delta\frac{15D_S}{R^2}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{q_m}{c_0}\frac{z}{\upsilon}\right)-\delta+1-\ln(1+\delta)\right]\right). \quad (6.18г.3)$$

С учетом общего вида аналитических решений в рамках гомогенной модели, представленных Иошида с соавт. [322], при смешанно-диффузионном контроле (при различных вкладах внешне- и внутридиффузионного лимитирования) в условияж прямоугольной (выпуклой) изотермы система уравнений в главе 6 записана в виде (6.19):

$$\frac{c}{c_0}=\begin{cases}\frac{1}{1+\delta}\exp\left(\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \left(\frac{c}{c_0}\le\frac{1}{1+\delta}\right);\\ 1-\frac{\delta}{1+\delta}\exp\left(-\frac{15D_S}{R^2}\left(W-\left(\frac{E}{c_0}\right)\right)\right), & \left(\frac{c}{c_0}\ge\frac{1}{1+\delta}\right).\end{cases} \quad (6.19)$$

Система уравнений (4.19) описывает асимптотическое решение задачи динамики сорбции и форму стационарного фронта в колонке при выпуклой изотерме обмена и смешенном механизме диффузии с учетом концентрации и скорости пропускания раствора и распределительного отношения между раствором и сорбентом (6.7). Указанные выражения справедливы при $t\to\infty$, когда отпадает необходимость в начальном условии при t=0, что позволяет сократить количество граничных условий. Очевидно, оптимизацию процессов сорбционного концентрирования можно проводить с учетом указанного условия.

Еще один важный вывод для эффективного использования сорбционных процессов при концентрировании целевых компонентов сделан в разделе 6.1.1.1.2.3. А именно при анализе уравнений (6.19) из расчета степени завершенности процесса c/c$_0$ при $W=E/c_0$ можно судить о полноте использования сорбционной емкости сорбента в отсутствие кинетических (диффузионных) факторов, определяющих особенности транспорта сорбата и обусловливающих размывание фронта сорбции. Особая точка, характеризующая движение фронта сорбции и совпада-

ющая с величиной $W = E / c_0$, позволяет рассчитать соответствующую степень завершенности процесса c/c_0, при различных δ (диффузионный параметр $\delta = \frac{k_f c_0}{k_p \bar{q}_0}$) и определять зависимость от соотношения вкладов внешней (k_f), внутренней диффузии (k_p) и вида изотермы (c_0/q_0)(см. уравнение 1.37д). Расчетные выходные кривые представлены на рис. 6.2–6.4, 7.4.1–7.4.3.

Существенной особенностью выражений (6.19), полученных с учетом аналитических решений, представленных Йошида с соавторами [321] при внешне- и/или внутридиффузионном лимитировании, является их асимптотичность, позволяющая решать обратную задачу динамики сорбции и использовать физико-химические (сорбционные) параметры, определенные в ходе такого решения, для моделирования сорбционно-хроматографических процессов. Расчет выходных кривых по асимптотическим уравнениям (6.19) проведен при предположении различного вклада внешней и внутренней диффузии при $\delta = 1$ (пунктирные линии), и при $\delta > 1$ (сплошные линии).

Таблица. 7.4

Параметры сорбции кверцетина и (+)-катехина мезопористым материалом МСМ-41 и его композитами ММet с привитыми группами триметилсилана

Сорбент	Вещество	Концентрация, растворитель	Q, ммоль/г	$\overline{D}$, см^2/с	δ
МСМ-41	кверцетин	0.1 мМ 96% этанол	0.0015	$1.2 \cdot 10^{-8}$	2,5
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0063	$4.4 \cdot 10^{-9}$	5
	(+)-катехин	0.1 мМ 96% этанол	-*	-	-
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0012	$1.7 \cdot 10^{-8}$	1
ММet	кверцетин	0.1 мМ 96% этанол	0.0028	$1.3 \cdot 10^{-8}$	1.25
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0163	$1.7 \cdot 10^{-8}$	1.5
	(+)-катехин	0.1 мМ 96% этанол	-*	-	-
		0.1 мМ ацетонитрил	0.0054	$3.9 \cdot 10^{-8}$	1.5

* - определить не удалось ввиду малой сорбции вещества.

Как видно из рис. 7.4.1–7.4.3, во всех случаях расчетные кривые при $\delta > 1$ более адекватно описывают экспериментальные выходные кривые. В табл. 7.4 приведены параметры сорбции флавоноидов рассматриваемыми материалами типа МСМ-41 при варьировании природы сорбента и растворителя. Закономерности изменения вида выходных кривых на качественном уровне совпадают с закономерностями, выявленными ранее на основе асимптотической модели Кузьминых [433]. А именно, следует отметить существенную роль растворителя. Использование в качестве растворителя ацетонитрила, меньше конкурирующего с полифенолами

за сорбционные центры, способствует более значительному сродству мезопористого кремнийсодержащего сорбента к флавоноидам с большей сорбционной емкостью. Наличие силанольных поверхностных групп приводит к более существенному внутридиффузионному лимитированию сорбции по сравнению с композитами с привитыми группами органосилана (триметилсилана), снижающему вклад внутридиффузионной составляющей. Можно полагать, что в этом случае адсорбция растворителя способствует росту сопротивления массопереносу внутри мезопор сорбента при доставке сорбата к сорбционным центрам, что подтверждают и рассчитанные соответствующие коэффициенты диффузии (табл. 7.4).

Представление кривых "проскока" возможно и при описании сорбции в рамках квазихимической кинетической модели Бохарта-Адамса по уравнению:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp\left(k_{BA}c_0\left(t-\frac{L}{\upsilon}\right)\right)}{\exp\left(k_{BA}c_0\left(t-\frac{L}{\upsilon}\right)\right)+\exp\left(k_{BA}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{\rho_p q_m L}{\upsilon}\right)-1}. \qquad (1.53a)$$

Константа скорости k_{BA} должна быть эквивалентна эффективному кинетическому коэффициенту и учитывать коэффициент диффузии. Принимая во внимание, что часто модели кинетики и динамики сорбции рассматриваются, включая вклад химической кинетики в величину эффективного коэффициента диффузии в главе 4 (раздел 4.3.1.2), было показано, что уравнение выходной кривой может быть преобразовано в рамках модели Бохарта-Адамса с учетом коэффициентов диффузии в виде (6.21):

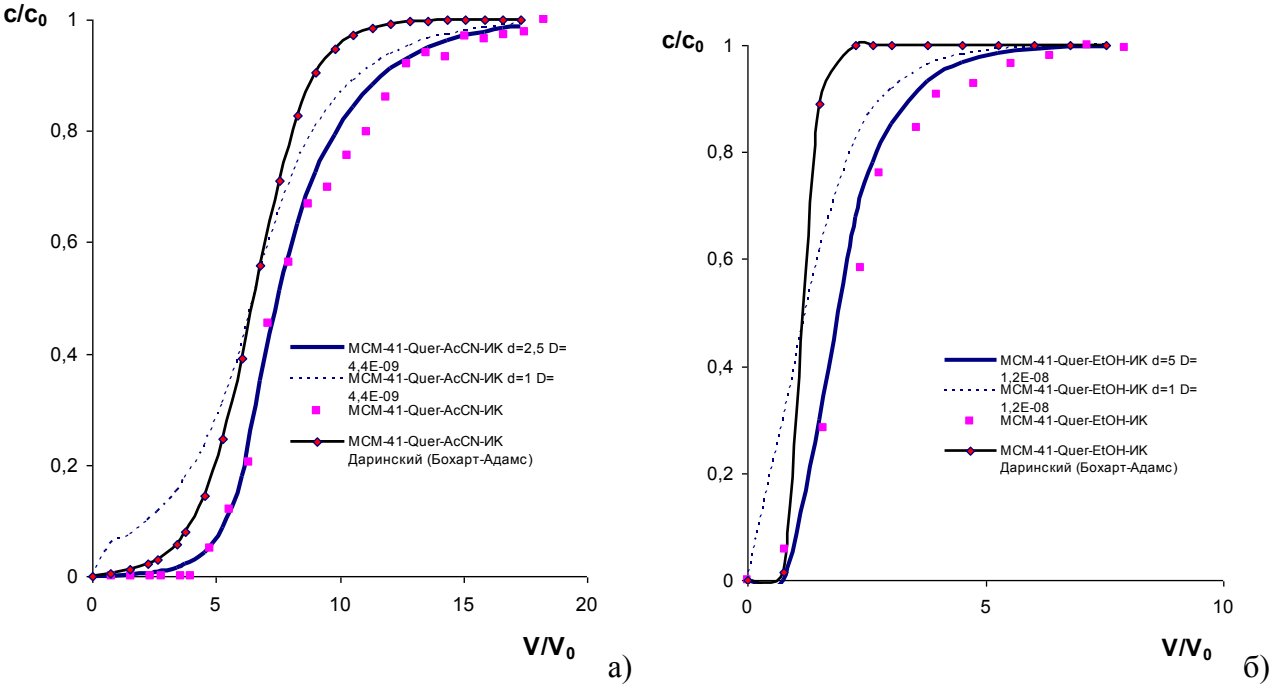
$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+\exp\left[-\frac{15D_S}{UR^2}\delta\left(V-\frac{E}{c_0}\right)\right]}, \qquad (6.21)$$

Уравнение (6.21) можно считать частным случаем выражения модели Бохарта-Адамса. Расчет теоретических выходных кривых по уравнениям (4.21) (рис. 7.4.1-7.4.3 - сплошная линия с ромбами (◊)) позволяет оценить адекватность описания сорбционного процесса в рамках квазихимической модели и сравнить с результатами расчета по уравнениям асимптотических диффузионных моделей при прямоугольной и выпуклой изотермах (6.19). Решение обратной задачи динамики сорбции в рамках квазихимической кинетики (модели Бохарта-Адамса) позволяет определить физико-химические параметры, учитывающие диффузию вещества в сорбционной системе, а также определить емкость сорбента, другие равновесные и кинетические параметры: *E*, k_{BA} и др. Представление выражения в виде

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right) = \frac{15D_S}{UR^2}\delta W - \frac{15D_S}{UR^2}\delta\frac{E}{c_0}, \qquad (6.21a)$$

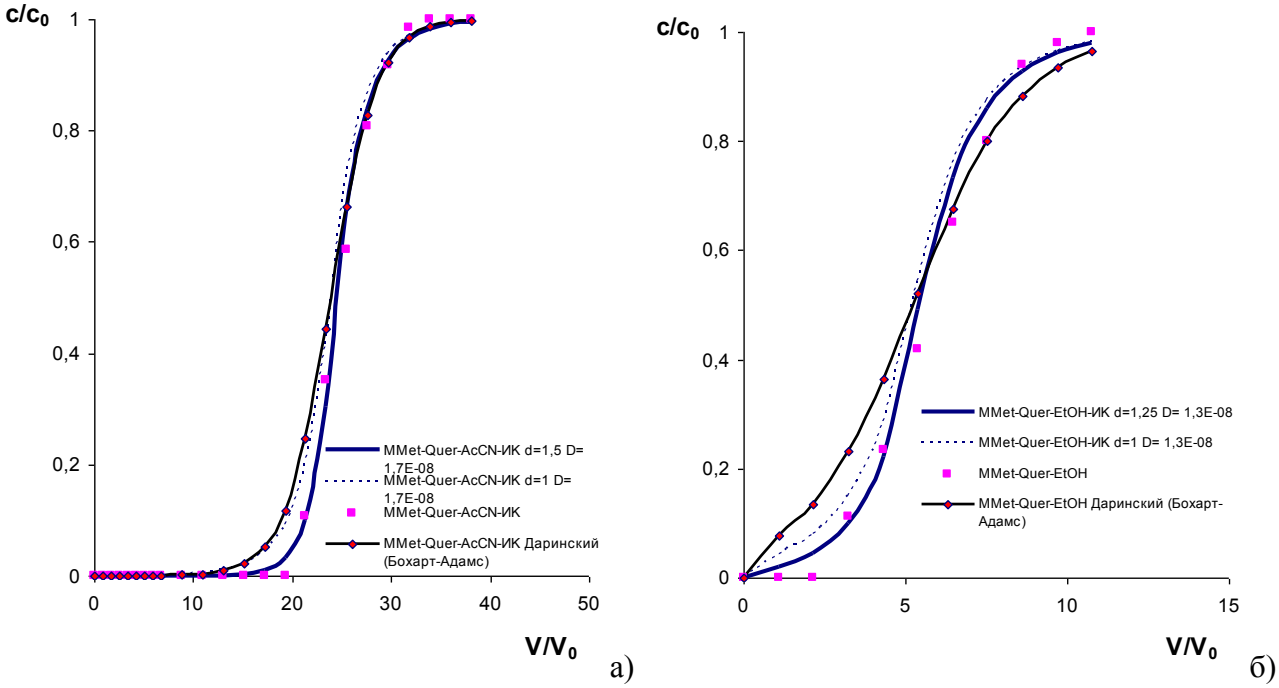
и построение экспериментальных кривых "проскока" в координатах $\ln\left(\frac{c_0}{c}-1\right)$, от объема пропущенного раствора *W,* позволяет по отрезку отсекаемому на оси ординат определить сорбци-

онную емкость, а по $tg\alpha = \frac{15D_S}{UR^2}\delta$ определить величину коэффициента диффузии (табл. 7.4). Здесь и далее в подписях на рис. 7.4.1-7.4.5 "d" - диффузионный критерий δ.



а) б)

Рис. 7.4.1 Экспериментальные (■) и расчетные (линии) выходные кривые сорбции кверцетина на MCM-41 из растворов в ацетонитриле (а) и этаноле (б). Расчет по уравнениям (6.19) при $\delta = 1$ (пунктирные линии), и при $\delta > 1$ (сплошные линии). Расчет по модифицированным уравнениям модели Бохарта-Адамса (6.21) – сплошная линия с ромбами (◊)



а) б)

Рис. 7.4.2 Экспериментальные (■) и расчетные (линии) выходные кривые сорбции кверцетина на композите MMet (MCM-41 с привитыми группами триметилсилана) из растворов в ацетонитриле (в) и этаноле (б). Расчет по уравнениям (6.19) при $\delta = 1$ (пунктирные линии), и при $\delta > 1$ (сплошные линии). Расчет по модифицированным уравнениям модели Бохарта-Адамса (6.21) – сплошная линия с ромбами (◊)

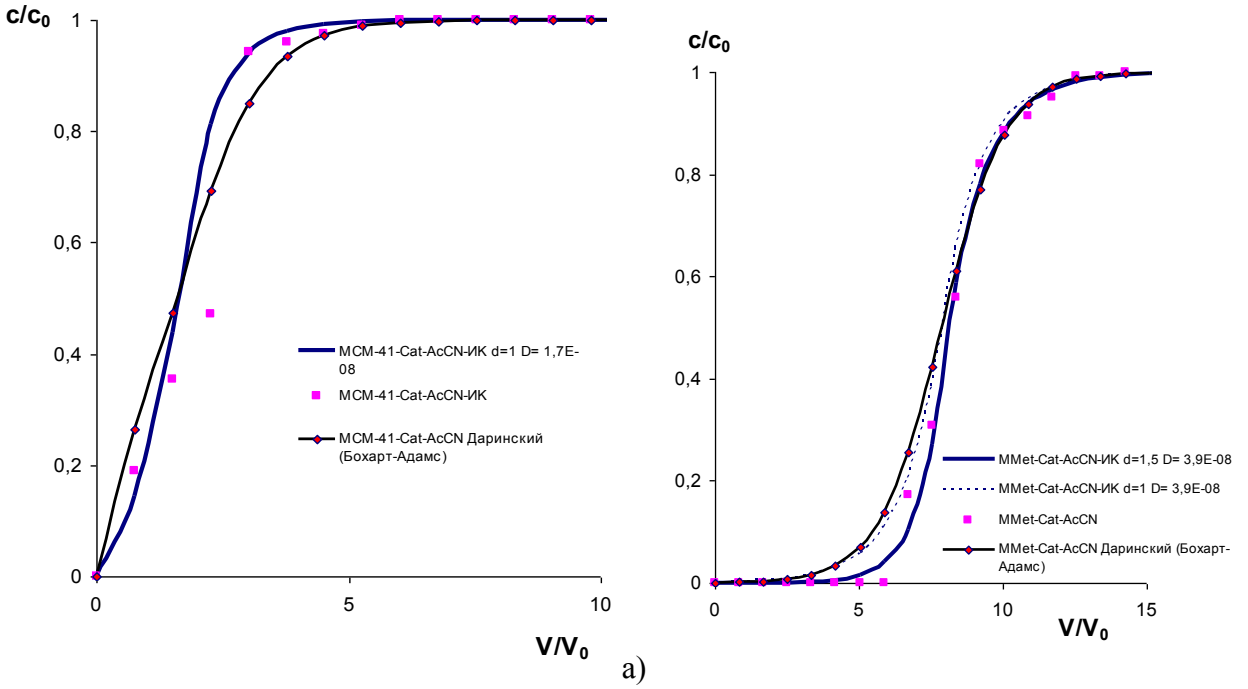


Рис. 7.4.3 Экспериментальные (■) и расчетные (линии) выходные кривые сорбции кверцетина на композите MMet (MCM-41 с привитыми группами триметилсилана) из растворов в ацетонитриле (а) и этаноле (б). Расчет по уравнениям (6.19) при $\delta = 1$ (пунктирные линии), и при $\delta > 1$ (сплошные линии). Расчет по модифицированным уравнениям модели Бохарта-Адамса (6.21) – сплошная линия с ромбами (◊)

Как видно из рис. 7.4.1-7.4.3 модель Бохарта-Адамса менее адекватно описывает динамику сорбции флавоноидов мезопористыми материалами типа MCM-41 и композитами на его основе. Модель Бохарта-Адамса, хоть и является более удобной и простой для использования, и не предполагает рассмотрение системы уравнений, как в случае асимптотической модели, намного хуже описывает сорбцию особенно при значительном вкладе внутридиффузионной составляющей. При δ>1 приходится констатировать существенное отклонение теоретических (расчетных) от экспериментальных выходных кривых.

Более адекватно уравнениями модели Бохарта-Адамса описывается сорбция неполярных ФАВ, таких как фосфолипиды (рис. 7.4.4-7.4.5), синтетическими аналогами MCM-41 (рис. 7.4.4а), SBA-15 (рис. 7.4.4б) и на мезопористом аналоге MCM-41, синтезированном в присутствии α-токоферола MKPh (рис.7.4.5а). Неполярный растворитель значительно меньше адсорбируется силанольными группам сорбента, что значительно повышает сорбционную емкость материалов по отношению к неполярным вещества по сравнению с флавоноидами, сорбирующимися в меньших количествах из более полярных растворителей (ацетонитрила и тем более этанола).

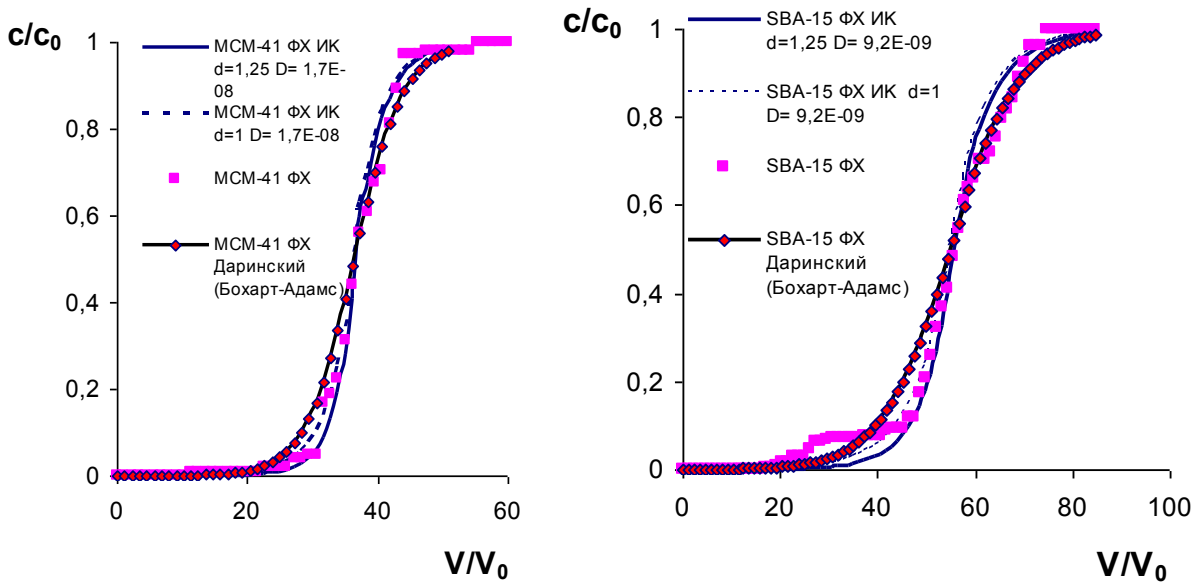


Рис. 7.4.4 Экспериментальные (■) и расчетные (линии) выходные кривые сорбции фосфатидилхолина на синтетических аналогах МСМ-41 (а) и SBA-15(б) из растворов в гексане. Расчет по уравнениям (6.19) при $\delta = 1$ (пунктирные линии), и при $\delta > 1$(δ=1.25) (сплошные линии). Расчет по модифицированным уравнениям модели Бохарта-Адамса (6.21) – сплошная линия с ромбами (◊)

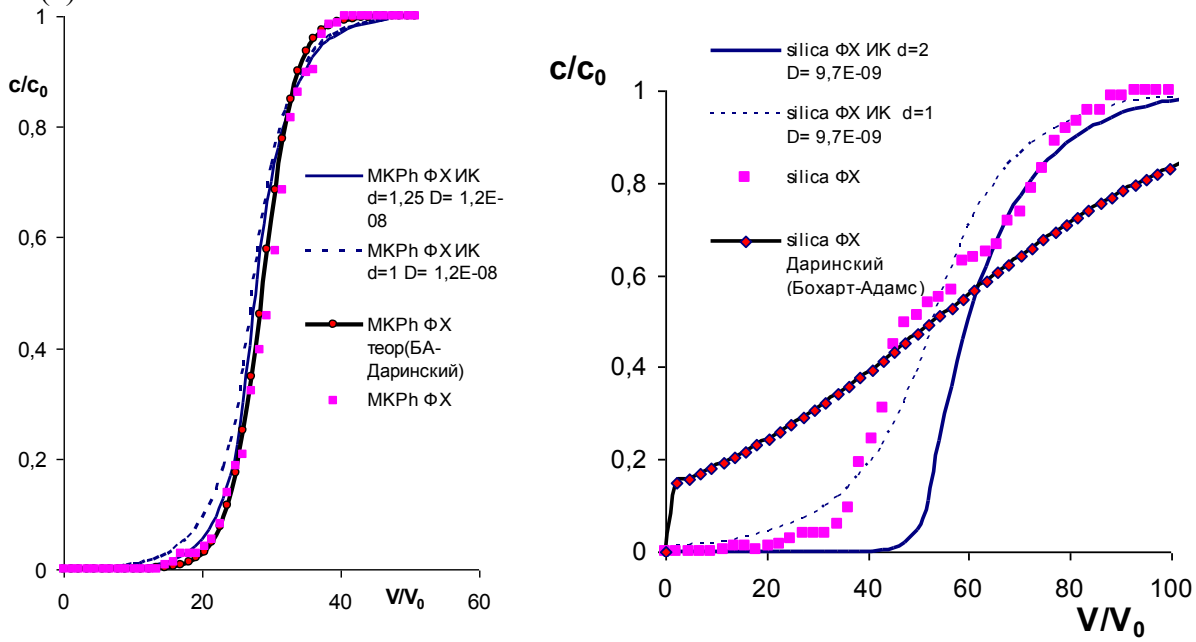


Рис. 7.4.5 Экспериментальные (■) и расчетные (линии) выходные кривые сорбции фосфатидилхолина на мезопористом аналоге МСМ-41, синтезированном в присутствии α-токоферола MKPh (а) и силикагеле «Имид» (б) из растворов в гексане. Расчет по уравнениям (6.19) при $\delta = 1$ (пунктирные линии), и при $\delta > 1$ (сплошные линии). Расчет по модифицированным уравнениям модели Бохарта-Адамса (6.21) – линия с ромбами (◊)

Стоит отметить также и близость к единице диффузионного критерия δ, что значительно облегчает описание сорбции фосфолипида мезопористыми материалами типа МСМ-41 и его наноструктурированных аналогов. При этом удается варьировать сорбционную емкость [548], возрастающую в ряду MKPh<MCM-41<SBA-15 в зависимости от способа синтеза наноструктурированного материала.

Менее адекватно описание сорбции фосфолипида в рамках рассматриваемых моделей классическими силикагелями (рис. 7.4.5б). Можно полагать, что широкое распределение пор по размеру для низкоструктурированного силикагеля с хаотичным расположением пор и каналов способствует варьированию механизмов сорбции вещества и большей неравномерности массопереноса молекул в системе пор, а, следовательно, меньшей адекватности описания моделями, предполагающими конкретный механизм сорбции аналита.

Таким образом, анализ моделей сорбции показал, что наиболее адекватно сорбция флавоноидов и фосфолипидов мезопористыми кремнеземами описывается системой асимптотических уравнений (6.19), выведенных с использованием аналитических решений при условии смешанно-диффузионного контроля в рамках гомогенной модели твердофазной диффузии при прямоугольных (выпуклых) изотермах [322].

7.1.3.2.3 Постановка и решение задачи оптимизации при выборе сорбентов, подвижных фаз, оптимальных условий динамического процесса

Оптимизация сорбционного процесса в динамических условиях

Процедура оптимизации любого процесса важна при выборе условий как сорбционного концентрирования, так и хроматографического разделения. При выборе сорбентов, подвижных фаз, оптимальных условий динамического процесса оптимизация предполагает постановку и решение соответствующей задачи с учетом физико-химических параметров, определенных в ходе решения обратной задачи динамики сорбции. Выбор и верификация моделей уже обсуждались в предыдущих разделах главы 7. В настоящем разделе будут представлены результаты решения задачи оптимизации с использованием уравнений (6.19) асимптотической модели смешаннодиффузионной динамики сорбции.

Очевидно, при изучении процессов сорбционного концентрирования ФАВ с использованием полимерных и наноструктурированных сорбентов, как и в любом процессе оптимизации, необходим выбор критерия, по которому может быть проведена оптимизации динамического процесса сорбционного концентрирования ФАВ. В работе [298] представлен обобщенный критерий оптимизации, характеризующий общую производительность концентрирования – эффективность концентрирования, как увеличение аналитического сигнала за счет концентрирования в единицу времени [298]. Применительно к стадии концентрирования в динамических условиях величина $CE = \omega / V_C$, может быть определена как коэффициент концентрирования [298], достигаемый в единицу времени при количественном извлечении концентрируемого компонента, то есть как объемная скорость пропускания раствора ω, отнесенная к объему слоя сорбента V_c. Деление CE на площадь сечения колонки S, позволяет, как указано в [298], получить отношение линейной скорости υ к длине слоя сорбента x_0, что важно при выборе сорбента для целей концентрирования и хроматографии.

Ограничениями, накладываемыми на решение задачи оптимизации при динамическом концентрировании и сформулированными авторами [298], могут быть доля использованной емкости сорбционного слоя в момент прекращения потока η, описываемая уравнениями (1.71), (1.72) и "потери" целевого компонента χ (1.73). В работе [298] показано, что коэффициент концентрирования K_K, рассчитываемый как (1.71) [278]:

$$K_K = \eta K_d, \tag{1.71}$$

функционально зависит от доли использованной емкости сорбционного слоя η в момент прекращения потока раствора сорбата:

$$\eta = \int_0^l \frac{a(x,t)}{K_d C_0} dx, \tag{1.72}$$

$$\eta = \frac{\sum_{k=1}^{l}\left(1-\frac{c}{c_0}\right)\frac{c_0}{m}\left(W_k - W_{k-1}\right)}{E} = \frac{\sum_{k=1}^{j}\left(\frac{c_0-c}{c_0}\right)\frac{c_0}{m}\left(W_k - W_{k-1}\right)}{E}, \tag{7.1}$$

$$\text{или } \eta = \frac{\sum_{k=1}^{l}\left(c_0 - c\right)\frac{c_0}{m}\left(W_k - W_{k-1}\right)}{c_0 E} = \frac{\sum_{k=0}^{l}\left(q_k\right)\frac{c_0}{m}}{c_0 E} \tag{7.2}$$

Суммирование проводят для проб $0<j\leq k$ при $c/c_0 < 0.05\,(0{,}1)$

Стоит отметить, что с учетом соотношения (1.71) коэффициент концентрирования не может быть больше коэффициента распределения. Особенно это важно при сорбции органических веществ, для которых коэффициент распределения иногда не превышает 100, а в условиях медленной кинетики процесса и неполного использования сорбционной емкости сложно ожидать больших значений коэффициентов концентрирования. Очевидно, что для концентрирования необходимо рассматривать такие системы, для которых коэффициент распределения достигал максимальных значений, а кинетика процесса позволяла бы наиболее полно использовать сорбционную емкость для достижения максимального значения η. Как отмечено в работе [278], величина η может быть рассчитана как функция безразмерных X и T. Для вычислений η выходные кривые представляют в виде изолиний [298] в плоскости X и T.

Второе ограничение, используемое при оптимизации концентрирования, как отмечено авторами [298], связано с уровнем "проскока" – допустимых "потерь" целевого компонента – доли χ от всего поступившего в слой количества вещества [298]:

$$\chi = \frac{Q_b}{Q_0}, \tag{1.73}$$

где Q_b (моль или г) – количество или масса "проскока"; Q_0 (моль или г) – количество (масса) поступившего в слой концентрированного компонента.

Эта функция может быть рассчитана из решения задачи динамики сорбции для одного из типов кинетики и вида изотерм. Для линейной изотермы указанные кривые табулированы в работе [543].

В случае внешнедиффузионной кинетики ($Bi \to 0$ или $\delta \to 0$) используются соответствующие масштабы длины и времени $\tau = \frac{\Gamma}{\beta}, \chi = \frac{\upsilon}{\beta}$.

Для внешнедиффузионного лимитирования:

$$X = x/\chi = \frac{x\beta}{\upsilon}, \tag{1.64}$$

$$T = t/\tau = \frac{t\beta}{\Gamma}, \tag{1.65}$$

где $\Gamma = K_d \varepsilon$ безразмерный коэффициент распределения сорбируемого компонента, ε (г/см^3) - насыпная плотность сорбента.

В случае внутридиффузионной кинетики ($Bi \to \infty$ или $\delta \to \infty$) масштабы времени и длины соответственно $\tau = \frac{R^2}{\overline{D}}$ и $\chi = \frac{\upsilon R^2}{\overline{D}\Gamma}$, а безразмерные переменные времени и координаты для внутридиффузионного лимитирования:

$$X = x/\chi = \frac{x\overline{D}\Gamma}{\upsilon R^2}, \tag{1.66}$$

$$T = t/\tau = \frac{t\overline{D}}{R^2}. \tag{1.67}$$

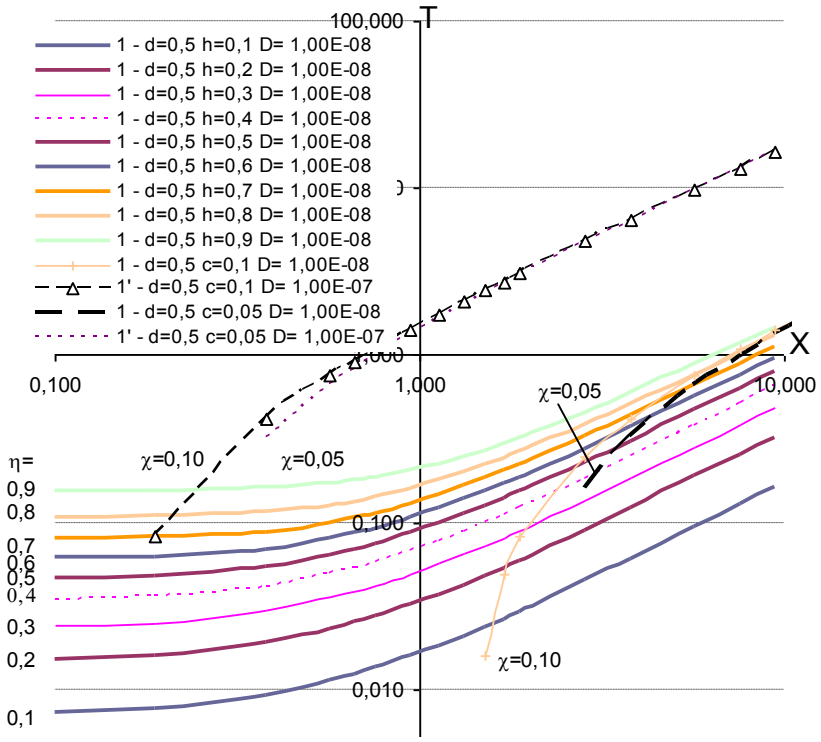


Рис. 7.5.1 Теоретические функции полноты использования сорбционной емкости $\eta(X,T)$ и уровня проскока $\chi(X,T)$=0.05, $\chi(X,T)$=0.1 (пунктирные линии) при δ=0.5. Здесь и далее на рис. 7.5.1-7.5.3 "d" - диффузионный критерий δ; c - уровень потери целевого компонента χ; h - полнота использования сорбционной емкости η.

Для случая смешанно-диффузионной кинетики, как указано в [298], можно выбрать внешнедиффузионные масштабы аргументов. В таком случае набор кривых строится для каждого конкретного значения параметра Био. Как отмечено в работе [298], для внутридиффузионной динамики сорбции в литературе отсутствуют табулированные значения функций $\eta(X,T)$ и $\chi(X,T)$.

Экспериментаторам приходится прибегать к численным расчетам. В настоящей работе получены указанные изолинии (рис. 7.5.1-7.5.4) с использованием системы уравнений (6.19) при K_d=100 с учетом выражений (1.66), (1.67). Параметры расчета приведены в таблице 6.12. В тех же координатах X и T построены и изолинии для η(h) (рис.7.5.1-7.5.4), принимающих фиксированные значения от 0.1 до 0.9.

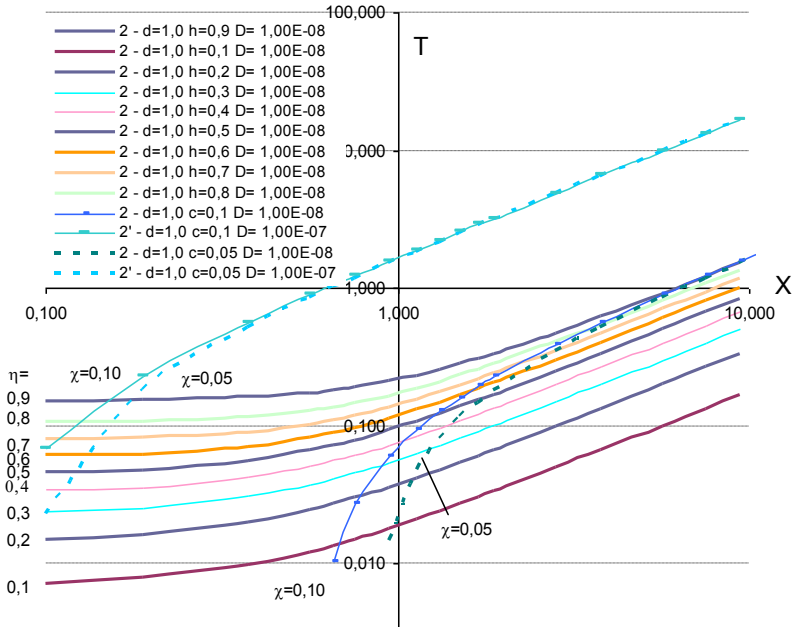


Рис. 7.5.2 Теоретические функции полноты использования сорбционной емкости $\eta(X,T)$ и уровня проскока $\chi(X,T)$=0.05, $\chi(X,T)$=0.1 (пунктирные линии) при δ=1.0

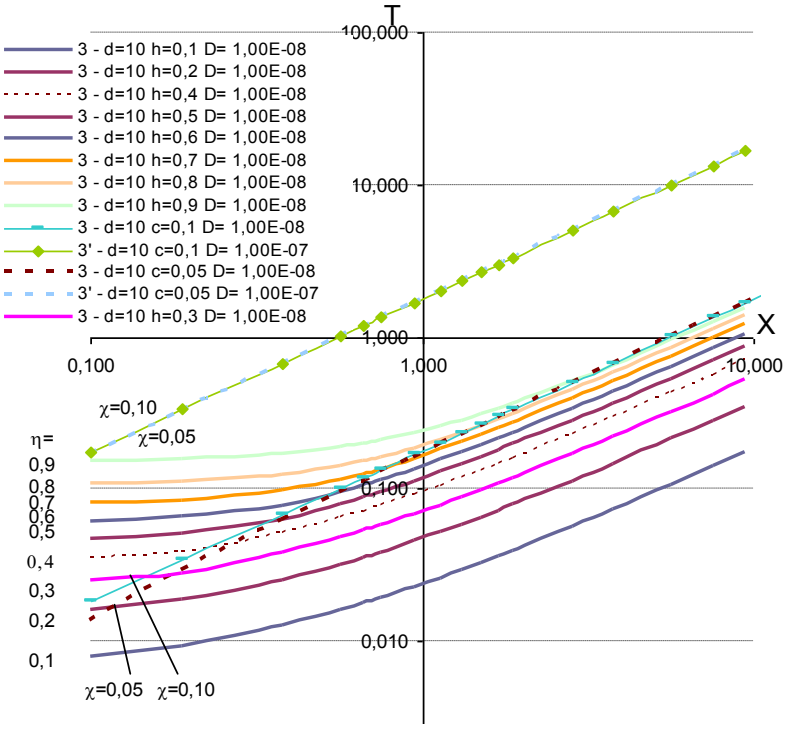


Рис. 7.5.3 Теоретические функции полноты использования сорбционной емкости $\eta(X,T)$ и уровня проскока $\chi(X,T)$=0.05, $\chi(X,T)$=0.1 (пунктирные линии) при δ=10

С учетом сделанных ограничений на величину" проскока" и степень использования сорбционной емкости сорбента возможна оптимизация задачи сорбционного концентрирования [298]. При заданных метрологических требованиях, например при уровне проскока в 0.05 или 0.1 можно оптимизировать сорбционное концентрирование с учетом максимально возможного использования сорбционной емкости материала.

Точки пересечения линий η и χ, как отмечено в работе [298], позволяют определить $X_{опт}$ (рис. 7.5.4а) и $T_{опт}$ (рис.7.5.4б). Нами проведен расчет теоретических кривых (рис.7.5.4), который показывает существенное влияние диффузионного критерия δ на длину сорбционного слоя и время "проскока" аналита заданной величины (0.05 или 0.1).

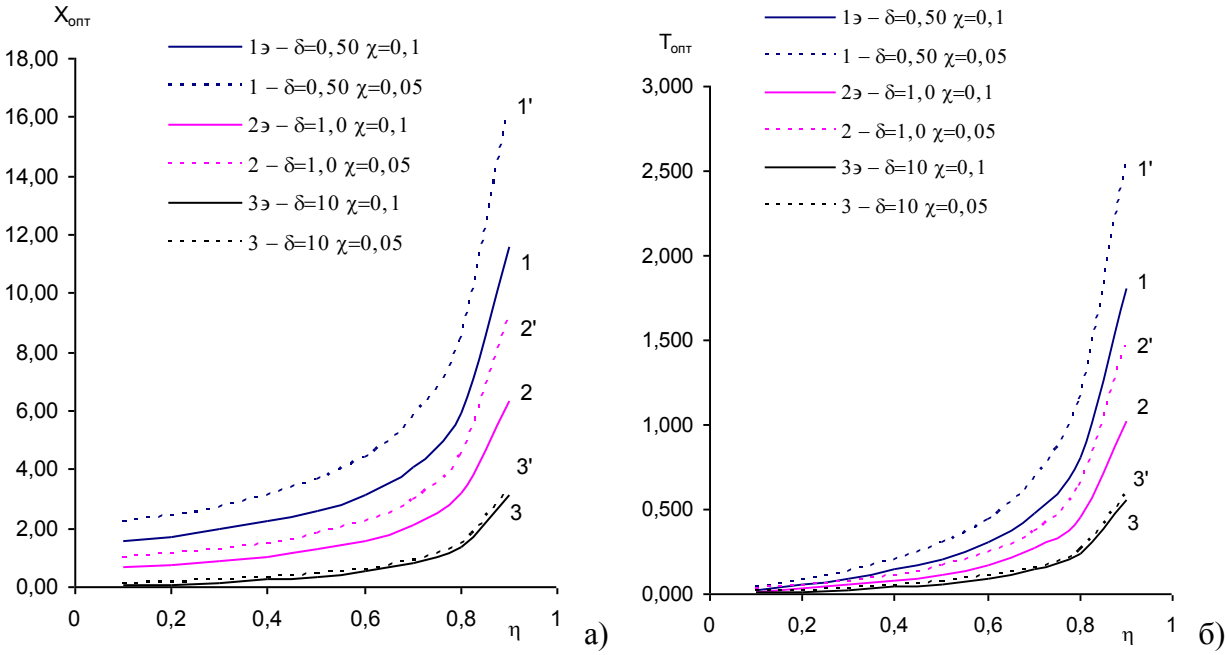


Рис. 7.5.4 Безразмерные параметры высоты слоя сорбента $X_{опт}$ (а) и времени $T_{опт}$ (б) при варьировании полноты использования сорбционной емкости η. Расчет на основе модели асимптотической смешанно-диффузионной динамики.

Можно видеть, что увеличение вклада внутридиффузионной составляющей (рост δ) способствует синхронному снижению безразмерных параметров высоты слоя сорбента $X_{опт}$ (рис. 7.5.4 а) и времени $T_{опт}$ (рис. 7.5.4 б). При δ<1 (например, δ=0.5, рис 7.5.4) $X_{опт}$ (рис. 7.5.4 а) и $T_{опт}$ (рис. 7.5.4 б) существенным образом зависят от установленных метрологических характеристик сорбционного (хроматографического) процесса, а именно, от уровня "проскока" χ (допустимых "потерь" сорбата). Наименьшая зависимость наблюдается при значениях δ существенно больше единицы. Так, кривые изменения $X_{опт}$ (а) и $T_{опт}$ (б) от полноты использования сорбционной емкости η практически сливаются, что обусловлено формированием фронта сорбции с обрывом, и заострением фронта сорбции (рис. 7.5.5), способствующему быстрому "проскоку" и малому различию при χ=0.05 *и* χ=0.1.

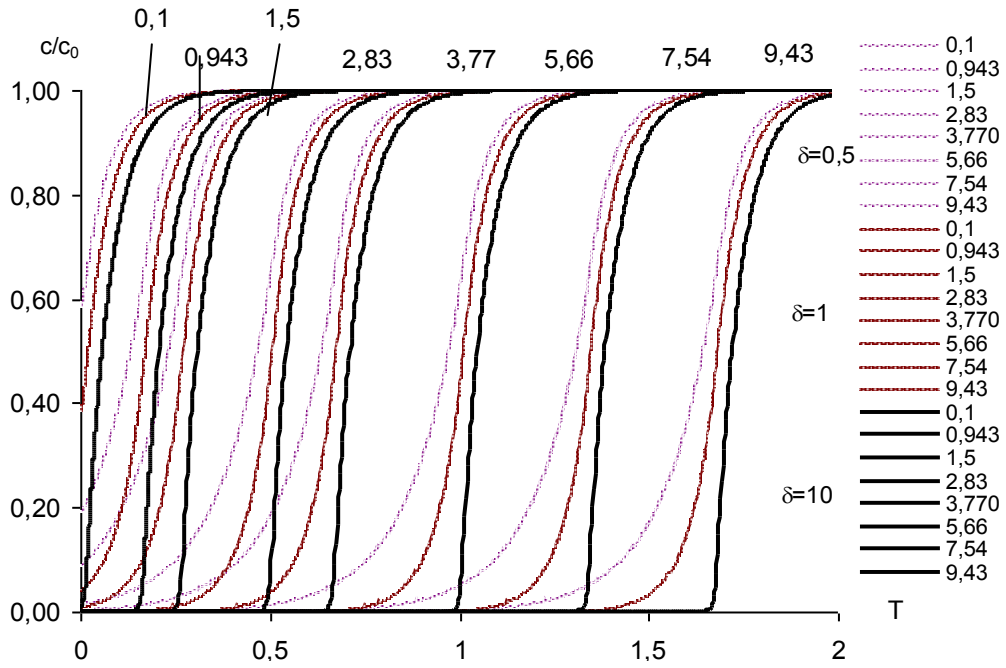


Рис. 7.5.5 Теоретические выходные кривые в координатах c/c_0 от безразмерного параметра времени T при варьировании параметра безразмерной длины слоя сорбента X и при диффузионном критерии δ=0,5 (пунктирные линии), δ=1,0 (штрихпунктирные линии) и δ=10 (сплошные линии). Расчет на основе модели асимптотической смешанно-диффузионной динамики по уравнения (4.19). Параметры расчета приведены в табл. 4.2.

Следует отметить, что во всех рассматриваемых случаях несущественный рост X_{onm} (рис. 7.5.4 а) и T_{onm} (рис. 7.5.4 б) характерен при $\eta < 0.8$. Дальнейшее увеличение полноты использования сорбционной емкости приводит к резкому возрастанию безразмерных параметров высоты слоя сорбента X_{onm} (рис. 7.5.4 а) и времени T_{onm} (рис. 7.5.4 а и б). Оптимальные значения длины слоя x_0 (рис.7.5.5а) и времени сорбции t_0 (рис.7.5.5б) можно получить с учетом безразмерных переменных, аналогично [298]. При внешнедиффузионной кинетике указанные величины можно рассчитать как

$$x_0 = \frac{X_{onm}\upsilon}{\beta}, \tag{1.74}$$

$$t_0 = \frac{T_{onm}K_d}{\beta}. \tag{1.75}$$

В случае внутридиффузионной кинетики ($Bi \to \infty$ или $\delta \to \infty$) масштабы длины с учетом уравнений (1.74), (1.75) могут быть определены по формулам (7.5), (7.6):

$$x_0 = X_{onm}\chi = X_{onm}\frac{\upsilon R^2}{\overline{D}K_d}, \tag{7.3}$$

$$t_0 = T_{onm}\tau = T_{onm}\frac{R^2}{\overline{D}}. \tag{7.4}$$

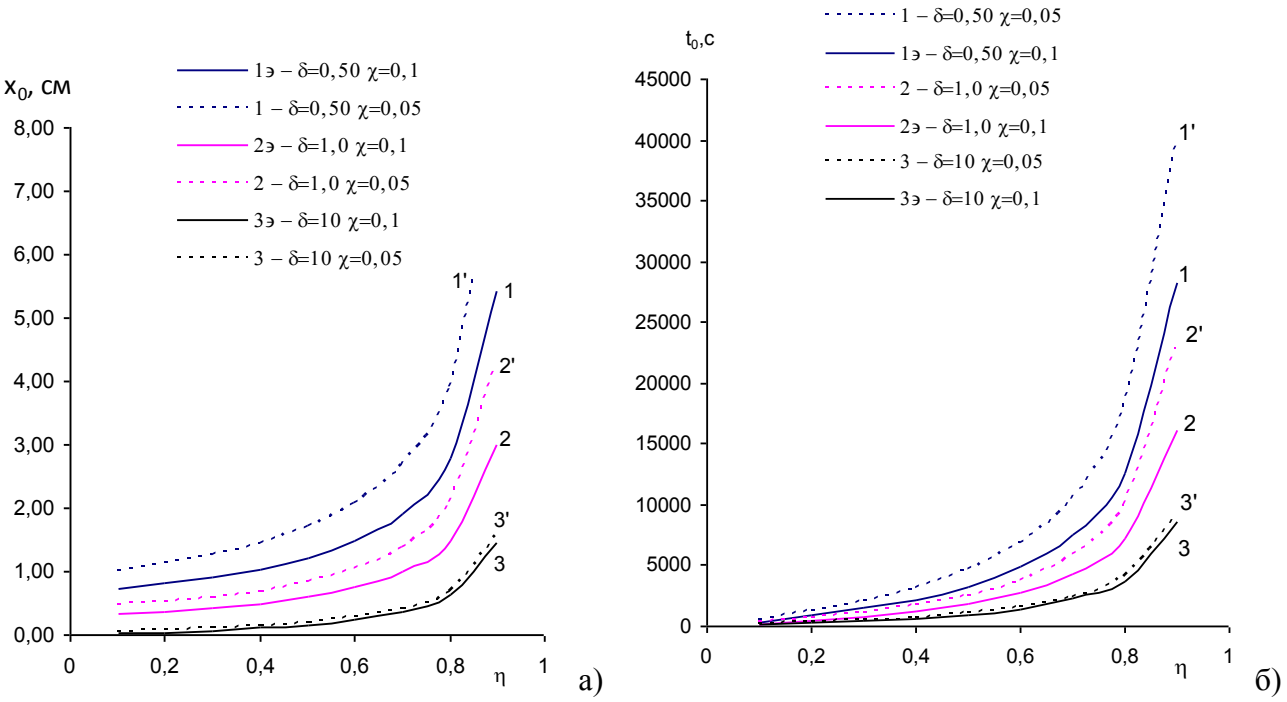


Рис.7.5.6 Оптимальные значения длины слоя x_0 (а) и времени сорбции t_0 (б) при варьировании полноты использования сорбционной емкости η. Расчет на основе модели асимптотической смешанно-диффузионной динамики по уравнениям (4.19).

Аналогично тому как при $\eta > 0.8$ резко увеличиваются X_{onm} и Топт, значительно растут и величины оптимальных значений длины слоя x_0 и времени сорбции t_0 (рис.7.5.6а и б). При δ<1 (например, δ=0.5, рис 7.5.6) x_0 и t_0 (рис. 7.5.6 б) также как и X_{onm} и T_{onm} существенным образом зависят от уровня допустимых "потерь" сорбата χ. В меньшей степени отмечается указанная зависимость при значениях δ>>1. Кривые изменения x_0 и (рис 7.5.6а) и t_0 (рис 7.5.6б) от полноты использования сорбционной емкости η практически сливаются при малых значениях χ, что обусловлено заострением фронта сорбции, и очень важно при необходимости еще более существенного понижения χ, например до 0.005.

Эффективность динамического концентрирования *CE* (c^{-1}), как критерий оптимальности, связан с коэффициентом распределения K_d. Как указано авторами [298], при рассматриваемых условиях *CE* тем выше, чем меньше зернение и больше скорость сорбции и меньше время достижения требуемой степени использования сорбционной емкости материала:

$$CE = \frac{T_{onm} K_d}{X_{onm} t_0}. \qquad (1.76)$$

Очевидно, что увеличение линейной скорости и уменьшение диаметра сорбента приводит к дополнительным ограничениям, связанным с перепадом давления в колонке, что является хорошо известной закономерностью в хроматографии. В реальных же лабораторных или промышленных условиях либо дисперсность, либо длина колонки определены *a priori*. В этом случае для достижения оптимальных значений *CE* следует строго учитывать ограничения на η (до-

лю использованной емкости сорбционного слоя в момент прекращения потока) и "потери" целевого компонента χ.

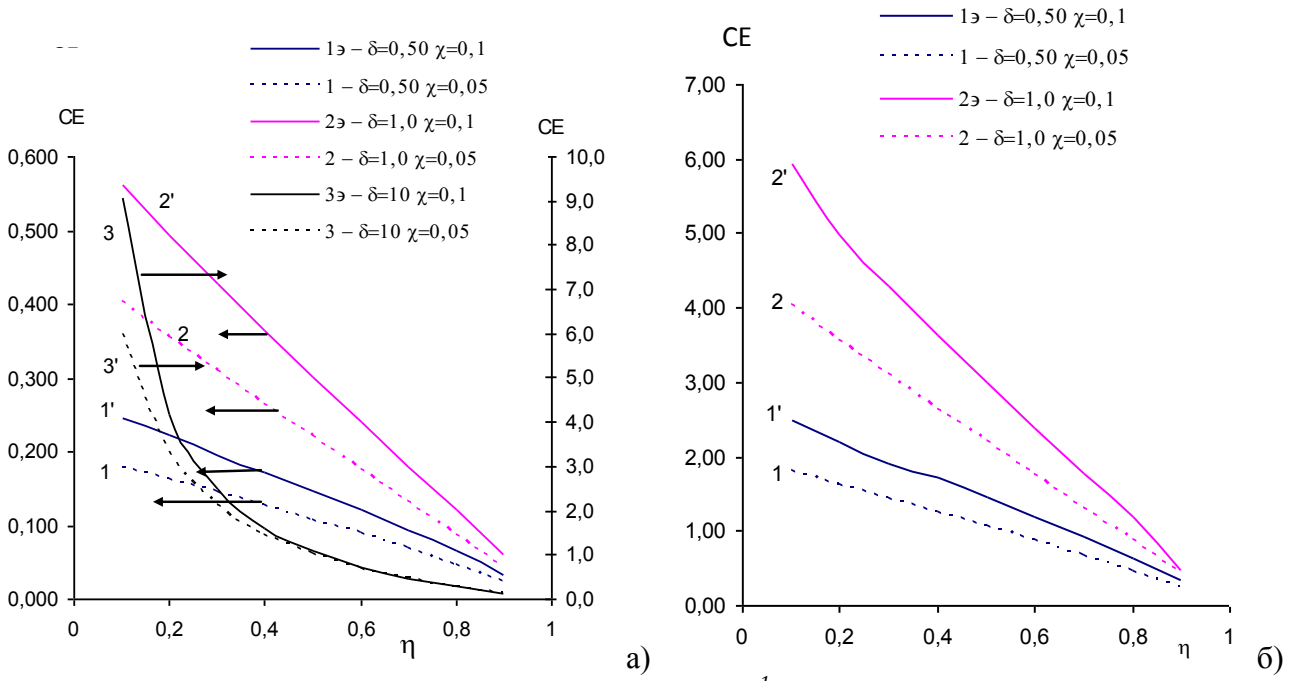


Рис. 7.5.7. Величина критерия оптимальности *CE* (c^{-1}) при варьировании полноты использования сорбционную емкость η для сорбата с коэффициентами диффузии $\overline{D} = 1.0 \cdot 10^{-8}$ (а) и $\overline{D} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ см^2/с (б).

В настоящей работе на основе модели асимптотической смешанно-диффузионной динамики сорбции рассчитаны теоретические значения *CE* (c^{-1}) при коэффициенте распределения K_d=100, скорости потока υ=0,18 см/мин при варьировании полноты использования сорбционной емкости η для сорбата с коэффициентами диффузии $\overline{D} = 1.0 \cdot 10^{-8}$ и $\overline{D} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ см^2/с. Как видно из рис. 7.5.7 максимальные значения *CE* достигаются при малых η. Особенно существенное падение эффективности концентрирования можно отметить при внутридиффузионной динамике при малых коэффициентах диффузии сорбата. Как видно из рис. 7.5.7, величина *CE* много больше при максимальных значениях коэффициентов диффузии. Так при $\overline{D} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ см^2/с на 1-2 порядка больше соответствующих параметров при $\overline{D} = 1.0 \cdot 10^{-8}$ см^2/с.

Подход к оптимизации динамического сорбционного концентрирования, описанный в работе [298], и основанный на применении феноменологических моделей сорбции, применен в настоящей работе для оптимизации динамики сорбции ФАВ наноструктурированными материалами типа МСМ-41. Такой подход позволяет сократить объем экспериментальных исследований при выборе эффективных сорбентов для сорбционного концентрирования, хроматографического разделения близких по природе веществ.

В качестве моделей были выбраны модель смешанно-диффузионной динамики сорбции, на основе асимптотических уравнений, учитывающих вклад внешне- и внутридиффузионного лимитирования и позволяющей решить обратную задачу динамики сорбции для определения

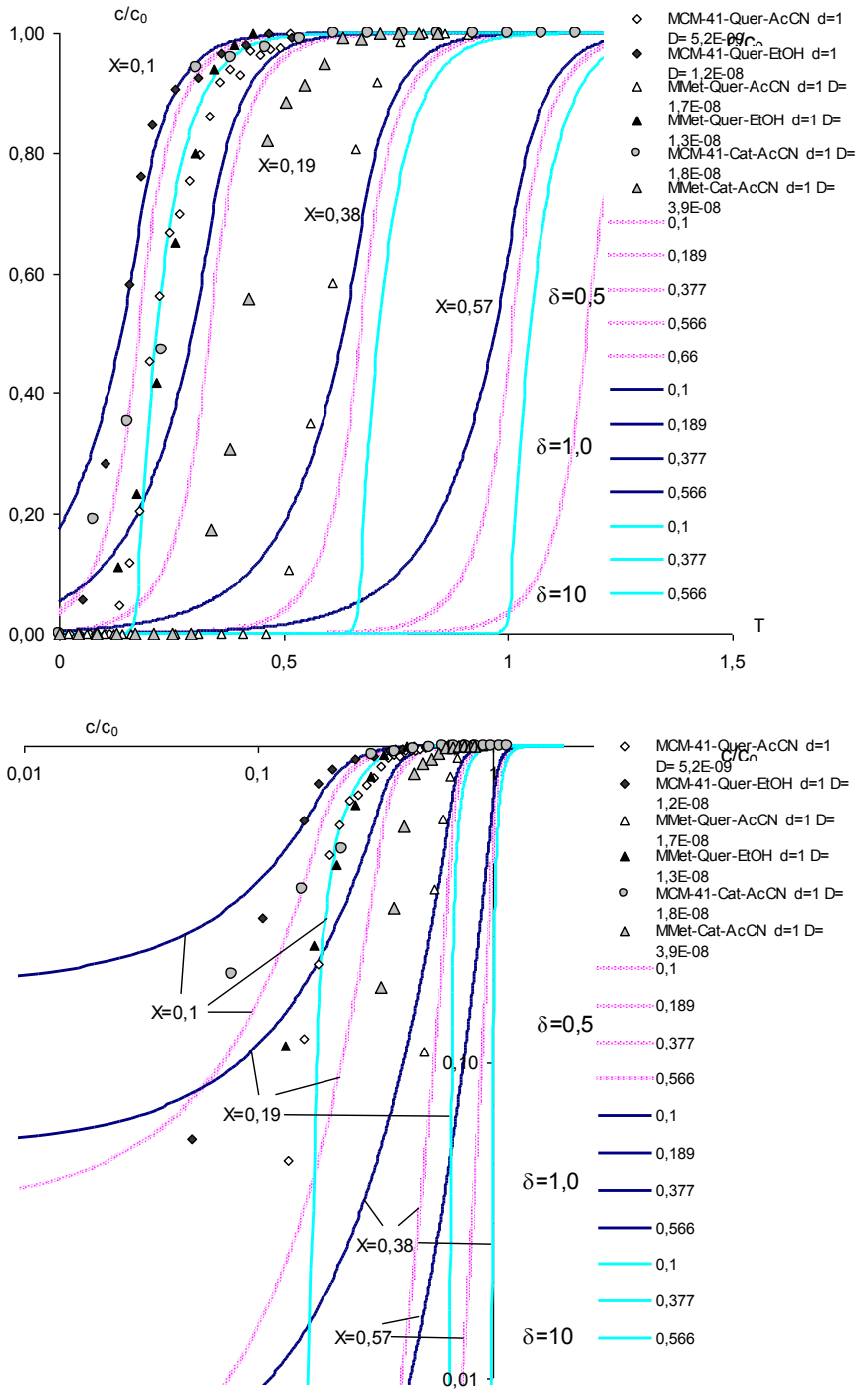
кинетических и динамических параметров сорбции ФАВ новыми наноструктурированными сорбентами.

Для оценки возможности применения новых материалов с гексагональной структурой для сорбционного концентрирования ФАВ, таких как флавоноиды, проведена верификация асимптотической модели смешанно-диффузионной динамики и решение обратной задачи динамики сорбции. Совмещение экспериментальных кривых, построенных в безразмерных координатах c/c_0 от безразмерного параметра времени, рассчитанного по уравнению (1.84) при коэффициентах диффузии, определенных в кинетических экспериментах, демонстрирует адекватность описания сорбции в динамических условиях уравнениями асимптотической модели смешанно-диффузионной динамики. Подтверждается значительная роль внутренней диффузии флавоноидов при их сорбции наноструктурированными материалами типа МСМ-41. Следует указать, что для полифенольных веществ значительный вклад внутридиффузионного лимитирования отмечается для случаев сорбции материалами, характеризующимися более высоким сродством (селективностью) к молекулам ФАВ. Существенные диффузионные ограничения наблюдаются также при конкурентном влиянии растворителя на удерживание сорбата и его массоперенос в мезопористой системе сорбента.

Подобный характер может быть обусловлен влиянием вида изотермы на формирование фронта сорбции и на выходные кривые сорбатов (при выпуклых изотермах). При сорбции же неполярных фосфолипидов, α-токоферола из гексановых растворов можно отметить большую симметричность выходных кривых, диффузионный критерий δ близок к единице. Экспериментальные кривые сорбции фосфатидилхолина (рис. 7.5.9) наноструктурированными аналогами МСМ-41 показывают адекватность применения асимптотической модели смешанно-диффузионной динамики при описании сорбции флавоноидов, фосфолипидов, жирорастворимых витаминов. Здесь МКРh – мезопористый аналог МСМ-41, синтезированный в присутствии α-токоферола, SBA-15 - синтезированный нами наноструктурированный материал, с большим, по сравнению с МСМ-41, размером мезопор.

Адекватность применения рассматриваемой модели позволяет решать задачу оптимизации динамического сорбционного концентрирования с учетом $X_{опт}$ и $T_{опт}$ (рис. 7.5.4), определять оптимальные значения эффективности концентрирования CE (рис. 7.5.7) с учетом допустимых потерь целевого компонента χ и необходимости максимально возможной полноты использования сорбционной емкости сорбента η. Очевидно, можно ограничиться небольшими сорбционными емкостями, которые характерны для классических силикагелей. Однако, как видно из рис. 7.5.9, значительное размывание выходных кривых обуславливает значительные потери целевого компонента и существенное возрастание затрат времени и реагентов, в том числе на десорбцию (регенерацию сорбента). Напротив, более эффективно использование нано-

структурированных сорбентов типа MCM41, которые существенно снижают затраты реактивов на концентрирование аналита. При малом размывании фронта сорбции значительно снижается время сорбции для достижения требуемой степени извлечения и концентрирования.



а)

б)

Рис. 7.5.8 Динамические выходные кривые кверцетина (Quer) и (+)-катехина (Cat) при их сорбции из этанольных (EtOH) и ацетонитрильных (AcCN) растворов на MCM-41 и силилированном композите MMet. Теоретические выходные кривые в координатах c/c_0 (а) и в логарифмических координатах (б) от безразмерного параметра времени T при варьировании безразмерной длины слоя сорбента X и при диффузионном критерии δ=0.5 (пунктирные линии), δ=1.0 (штрихпунктирные линии) и δ=10 (сплошные линии). Расчет по уравнениям (6.19).

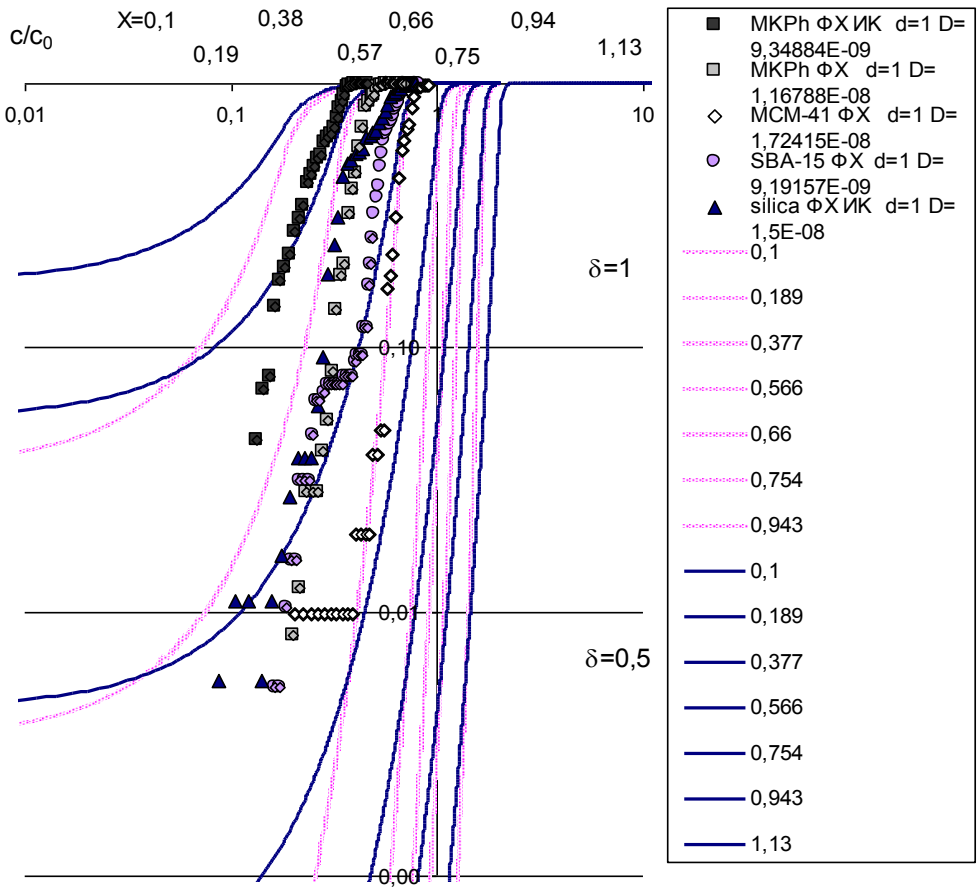


Рис. 7.5.9 Выходные кривые фосфатидилхолина (ФХ) при его сорбции силикагелем (silica), наноструктурированными материалами MCM-41 и его аналогами MKPh, SBA-15. Теоретические выходные кривые в координатах c/c_0 от T при варьировании параметра безразмерной длины слоя сорбента X и при диффузионном критерии δ=0.5 (пунктирные линии) и δ=1.0 (сплошные линии). Параметры расчета приведены в табл. 6.1.

7.1.4 Концентрирование флавоноидов с использованием мезопористых композитов МСМ-41

Хроматография, как наиболее эффективный из сорбционных методов выделения, концентрирования и разделения веществ является одним из наиболее ярких примеров использования сорбционных процессов в аналитической химии. Ранее была показана применимость полимерных (глава 4) и наноструктурированных материалов (глава 6) при сорбционном разделении полифенольных веществ в динамических условиях. Однако в ряде случаев хроматографический процесс и последующее определение невозможно без предварительного сорбционного концентрирования. Особенно это справедливо при динамическом концентрировании аналитов для сильно неравновесных систем. Реализация процессов в далеких от состояния равновесия условиях способствует снижению эффективности хроматографических колонок. Напротив, повышение селективности извлечения целевых компонентов возможно за счет кинетических особенностей их сорбции.

Сравнение материалов для динамического сорбционного концентрирования и разделения аналитов, а также определение оптимальных условий сорбции предполагает использование критериев, характеризующих их эффективность. Выбор сорбционной системы может быть проведен при использовании необходимого коэффициента концентрирования ($K_к$) и степени извлечения R целевого компонента (табл. 7.5). Как универсальный критерий сравнения эффективности динамических сорбционных систем может быть рассчитана CE_{max} – максимально достижимая эффективность концентрирования [122]. Динамическое концентрирование со степенью извлечения R зависит от емкости системы до «проскока» Q_b, количества вещества, извлекаемого сорбентом до момента времени, при котором степень извлечения падает ниже заданной величины [122, 513], связанной с допустимыми "потерями" целевого компонента χ [298]. В условиях максимальной эффективности сорбционного концентрирования доля емкости сорбента, израсходованной до момента проскока η должна стремиться к единице (максимальное использование сорбционной емкости при минимальном влиянии кинетических факторов).

При сорбции кверцетина мезопористым материалом МСМ-41 в динамических условиях величины CE и η равны соответственно 0.19 и 0.67 при χ=0.10. Соизмеримых параметров при использовании силикагеля в качестве сорбента удается достичь лишь при увеличении массы до 0.8 г. Но даже и в этом случае параметр CE принимает значение 0.057 $мин^{-1}$(табл. 7.5). При сорбции (+)-катехина силикагелем (m=0.35 г) и МСМ-41 (m=0.35 г) в динамических условиях проскок на выходной кривой наблюдается при c/c_0 0.200 и 0.165 соответственно. В связи с чем отсутствует возможность расчета таких параметров, как CE, η и $К_к$.

Таблица. 7.5 Параметры концентрирования кверцетина и (+)-катехина кремнийсодержащими сорбентами

Параметр\ сорбент	Силикагель		МСМ-41		ММet	
Флавоноид	кверце-тин*	(+)-катехин**	кверце-тин**	(+)-катехин**	кверце-тин**	(+)-катехин**
R, %	73	-	78	72	84	-[5*]
СЕ, мин$^{-1}$	0.057	-	0.19	-	0.39	0.17
$K_к$	19	-	52	7	130	50
Q_b, мкмоль/г	1.8	0.40	3.6	0.51	13.1	4.2
η	0.71***	-	0.67***	-	0.87***	0.67****
K_d	27	5	87	14	149	74

* m=0.8 г; **m=0.35 г; ***χ=0.10; ****χ=0.17; [5*] - нет данных

На основе данных сорбции флавоноидов из ацетонитрильных растворов рассчитана степень извлечения (*R*,%) веществ (табл. 7.5), которая для кверцетина увеличивается в ряду сорбентов МСМ-41<ММet<MQ. Свойства MQ обращают на себя особое внимание. Материал, синтезированный в присутствии молекул аналитов, с одной стороны, характеризуется значительно меньшим количеством поверхностных силанольных групп (1.0 ОН групп/нм^2 [209] для MQ против 1.7-3.0 ОН групп/нм^{2}для МСМ-41 и его аналогов и 5-8 ОН групп/нм^2 для силикагелей [231,530]). Такое количество силанольных групп в меньшей степени способствует как адсорбции растворителя, так и необратимой сорбции полифенольных веществ. Еще одна важная черта указанных сорбентов – практически полное отсутствие каталитической активности в процессах выделения полифенолов. Подавление адсорбционной и каталитической активности силанольных групп мезопористого композита ММet при модификации МСМ-41 органосиланами показана в главе 5. Прививка неполярных групп триметилхлорсилана сказывается также и на сорбционных свойствах композитов на основе МСМ-41. Уменьшение поверхностной плотности силанольных групп сопровождается ростом степени извлечения кверцетина силилированным композитом из ацетонитрильных растворов (табл. 7.6). Очевидно, величина уровня проскока χ, удовлетворительная для концентрирования полифенольных веществ, составляющая 0.05-0.25 [122], достигается для композитов ММet, MQ.

Увеличение степени извлечения достигается при возрастании сродства сорбента к флавоноиду. Как было показано в главе 6, коэффициенты распределения принимают максимальные значения в аммиачных растворах полифенольных веществ, что обусловлено влиянием основной среды на диссоциацию фенольных групп и их более значительное удерживание силанольными группами сорбента. На МСМ-41, ММet кверцетин и (+)-катехин извлекаются из раствора в молекулярной форме (р$К_{a1}$(кверцетин)=7.4, р$К_{a1}$((+)-катехин)=9.1). Добавление к ацетонитрильно-

му раствору флавоноида аммиака (0.5%) способствует увеличению доли диссоциированной формы полифенолов, что на MQ приводит к извлечению кверцетина до 95%.

Аналогичного, хотя и меньшего эффекта, следует ожидать и на других сорбентах. Однако применение аммиака ограничено при использовании силикагелей из-за разрушения матрицы кремнезема в щелочной среде при pH близкой к pK_a. Таким образом, максимальная степень извлечения флавоноида при использовании упорядоченных мезопористых сорбентов типа MCM-41 и композитов на его основе достигается в основной среде при использовании сорбента, синтезированного в присутствии кверцетина (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Степень извлечения (R, %) и коэффициенты распределения (K_d) кверцетина мезопористыми сорбентами

Сорбент	R,%	χ	K_d
Силикагель	40±5	0.60	100
MCM-41	60±6	0.40	130
MMet	74±5	0.26	270
MQ	78±5	0.22	350
MQ*	95±5	0.05	1360

*- аммиачный (0,5%) раствор в ацетонитриле

При динамическом концентрировании важно количественно выделить целевой компонент из раствора на минимальном количестве сорбента за минимальное время. Важными параметрами при этом являются эффективность концентрирования, учитывающая термодинамические и кинетические параметры сорбции (глава 6) и коэффициент концентрирования $K_к$ [122, 298].

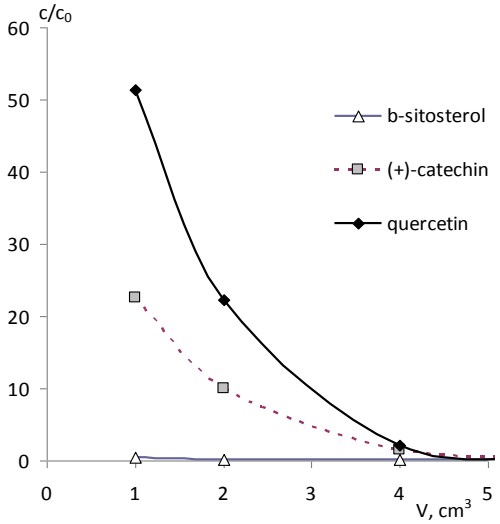


Рис. 7.6 а Выходная кривая десорбции (+)-катехина (■), кверцетина (◆) в присутствии β-ситостерола (Δ)

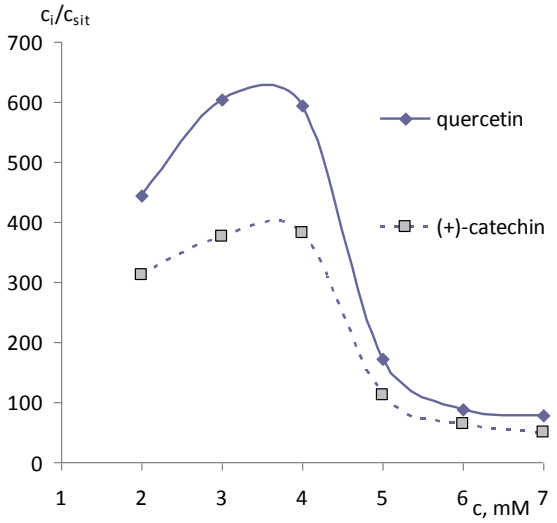


Рис. 7.6 б Сорбционное концентрирование (+)-катехина (■), кверцетина (◆) относительно β-ситостерола при варьировании концентрации флавоноида

Десорбция ФАВ из мезопористого материала MQ этанолом; $m_{сорб}$=0.35 г, $d_{кол}$=1.3 см, $h_{кол}$=2.5 см, U=0.3 см^3/мин

Использование мезопористых композитов на основе MCM-41, а также материалов, синтезированных с молекулярными отпечатками флавоноидов, позволяет достигать снижения времени сорбции за счет более быстрого массопереноса сорбата при наибольшей доступности

сорбционных центров (табл. 6.2). На упорядоченных материалах удается значительно повысить коэффициенты концентрирования ($K_к$), рассчитанные по формуле (1.71) [298] по сравнению с традиционными кремнеземами (см. табл. 7.5, 7.6, раздел. 7.1.3).

При работе с силикагелями, характеризующимися низкой сорбционной емкостью к флавоноидам, сорбцию ФАВ можно рассматривать только из сильно разбавленных растворов. Для мезопористых материалов типа МСМ-41 значительная сорбционная емкость (благодаря большим значениям $S_{уд}$ и V_p), а также доступность сорбционных центров позволяет существенно повысить вклад в величину $K_к$ доли полной емкости сорбента η, использованной к моменту окончания концентрирования (уменьшить влияние кинетических факторов). На мезопористых композитах на основе МСМ-41 достигается 20-50 кратное концентрирование флавоноидов по сравнению с исходной концентрацией c_0 флавоноидов в растворе (рис.7.6 а) и 350-600 кратное концентрирование (c_i/c_{sit}) относительно неполярных веществ (например β-ситостерола, рис. 7.6 б). Сорбционное концентрирование аналита сопровождается значительным снижением объема элюента для десорбции сорбата. Последнее особенно важно, так как уменьшается количество стадий, время пробоподготовки, анализа многокомпонентных систем (экстрактов растительного сырья, физиологических жидкостей и проч.) при предварительной твердофазной экстракции ФАВ с последующим их определением одним из физико-химических методов анализа.

Многократное использование сорбентов при выделении, разделении и концентрировании веществ является неотъемлемой частью аналитического процесса. Возможность эффективного разделения близких по природе веществ, их концентрирования при низком содержании в анализируемых объектах с последующим определением физико-химическими методами предполагает учет влияния взаимодействий групп сорбента и аналита и роли растворителя.

Наиболее часто используемыми при извлечении и элюировании полифенольных веществ являются спиртовые растворы (метанольные, этанольные) [11-13]. Меньшая применимость метанола связана с его высокой токсичностью. При работе с физиологически активными веществами более обоснованным может быть рассмотрение десорбции этанольными растворами (96%-ым этанолом) полифенольных веществ после их сорбции мезопористыми материалами типа МСМ-41, его аналогами и композитами. Концентрирование кверцетина наноструктурированными материалами типа МСМ-41 в 1.5 раза больше, чем на традиционных силикагелях (табл. 7.6). На основе данных о кинетике (раздел 6.1) с учетом механизма по изотермам сорбции (раздел 6.2) и принимая во внимание сольватацию сорбентов и структуру материалов, наличие силанольных групп по результатам ИК-спектроскопии (разделы 4.2.4, 4.4.4) и термогравиметрии (табл. 4.10), было сделано заключение, что наибольшая эффективность сорбционного концентрирования флавоноидов может быть достигнута, с одной стороны, при блокировке силанольных групп, а с другой – при уменьшении их удельной плотности на поверхности мезопор

наноструктурированного материала. Как было показано в главах 5 и 6, блокировка SiOH- групп достигается прививкой органосиланов (например, триметилхлорсилана (MMet) диметоксидиметилсилата (MC2), триметоксиоктилсилана (MC8), дихлорометилфенилсилана (MDC) (табл.4.1) и др.). Как показано в главе 4 (табл. 4.2), максимальных значений удельной площади поверхности и объема пор с максимальной сорбционной емкости кремнезема по полифенолам удается достичь для композита, модифицированного триметилсиланом. Максимальная сорбция флавоноидов при снижении конкурентной адсорбции растворителя отмечена для MQ - аналога MCM-41, синтезированного в присутствии аналита (кверцетина). Следует отметить снижение в 4 раза гидратации кремнезема при уменьшении в 1.8 раза удельной плотности силанольных групп на поверхности MQ (табл.4.10). В ряду рассматриваемых мезопористых материалов MCM-41<MMet<MQ наблюдается увеличение степени и скорости десорбции флавоноидов из фазы сорбента. Существенного концентрирования кверцетина удается добиться при использовании упорядоченного композита с привитыми группами триметилсилана (MMet) ($K_к$=22) и мезопористого материала MQ, синтезированного в присутствии аналита ($K_к$=30) (рис. 7.7). Экстракция флавоноидов в динамических условиях упорядоченными сорбентами типа MCM-41 и его композитами позволяет, с одной стороны, добиться значительного концентрирования целевого компонента, а с другой – снизить время десорбции, что связано с быстрым массопереносом аналита в системе мезопор наноструктурированных сорбентов. Все это дает возможность уменьшить расход растворителя на элюирование флавоноида. При пропускании уже первых 2.0 см^3 растворителя флавоноид экстрагируется на 75%, а увеличение объема до 5.0 см^3 степень десорбции возрастает до 94%.

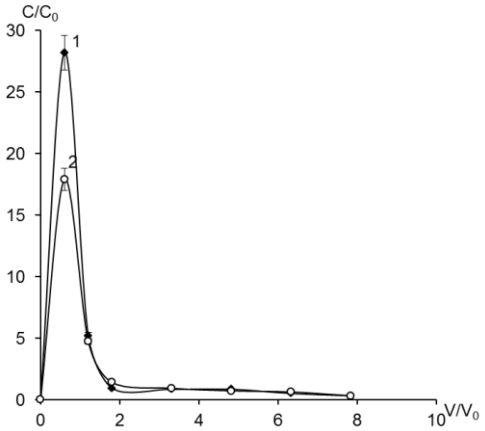


Рис. 7.7 Выходные кривые (+)-катехина (1) и кверцетина (2) при десорбции этанолом из MQ ($m_{сорб}$=0.20 г, фракция R=0.05-0.125 мм, $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=1.5 см, U=1.0 см^3/мин).

(+)-Катехин намного хуже сорбируется по сравнению с кверцетином как силикагелем, так и мезопористыми материалами. Малая сорбция этого флавоноида может обуславливать значительное увеличение погрешности его определения в биологических и растительных объектах. Однако при $K_к$=10 увеличение степени десорбции до 54% на материале с молекулярными отпечатками (по сравнению с 12% на силикагеле) позволяет применять данный материал на стадиях концентрирования флаван-3-ола.

7.2 Разделение ФАВ с использованием мезопористых композитов МСМ-41

7.2.1 Сорбционно-хроматографическое разделение флавоноидов при совместном присутствии в динамических условиях

Сорбционное извлечение, концентрирование и хроматографическое разделение веществ может использоваться на стадиях, предшествующих определению целевых компонентов одним из физико-химических методов. Отличие природы упорядоченных мезопористых материалов типа МСМ-41 и композитов на его основе от силикагелей с неупорядоченной системой мезопор, а именно варьирование удельной площади поверхности, объема пор, поверхностной плотности силанольных групп, их доступности, способности участвовать в образовании водородных связей, позволяет управлять процессами сорбции и выбирать сорбенты для их использования в анализе. В главе 6 продемонстрировано большее сродство МСМ-41 и его аналогов к неполярным молекулам, таким как α-токоферол и β-ситостерол при использовании соответственно неполярных растворителей, таких как гексан. Мезопористые кремнеземы различной степени упорядоченности при варьировании поверхностных, объемных и, следовательно, сорбционных свойств, могут применяться для извлечения, концентрирования и определения более полярных веществ – полифенолов. Прививка алифатических и ароматических органосиланов (MMet, MC2, MC8, MDC и др.), а также функционализированных органосиланов (аминированный MNM) позволяет в широких пределах варьировать кинетику, механизм сорбции, и сродство материалов к аналитам. На механизм сорбции, и как результат, на хроматографическое разделение веществ (при дифференцировании их сорбционных свойств), можно влиять, изменяя адсорбцию молекул растворителя и возможность сорбатов участвовать во взаимодействиях с силанольными группами сорбента. Все выше сказанное позволяет использовать сорбенты типа МСМ-41 и композитов на его основе на различных стадиях аналитического процесса, на которых необходимо добиться разделения близких по природе веществ. Фронтальная хроматография таких веществ позволяет оценить сорбционную емкость материала по отношению к ФАВ, а также добиться разделения целевых компонентов.

Для выбора условий, позволяющих достигать разделения близких по природе и сорбционным свойствам веществ была изучена сорбция кверцетина и (+)-катехина в варианте фронтальной хроматографии. При использовании классических силикагелей [500, 501, 522] хроматографическое разделение флавоноидов с веществами, близкими физико-химическими свойствам, затруднено. В настоящей работе представлены результаты изучения сорбции полифенольных веществ в динамических условиях на наноструктурированных кремнеземах. При этом варьировалась как природа сорбента (силикагель (Имид"), МСМ-41 и модифицированные композиты), так и состав подвижной фазы (растворы флавоноидов в 70 -, 96 %-м этаноле и ацетонитриле).

При пропускании водно-этанольных растворов через слой силикагеля достигнуть разделения кверцетина и (+)-катехина практически не удается, что может быть связано со значительным влиянием растворителя (подавлением сорбции полифенолов) за счет конкурентной адсорбции компонентов подвижной фазы. Пропускание раствора смеси флавоноидов через колонку, заполненную МСМ-41 позволяет разделять кверцетин и (+)-катехин. Использование апротонного растворителя (ацетонитрила) позволяет получать фракцию, обогащенную (+)-катехином (рис. 7.8.1а) (до 5 относительных объемов раствора $m_{сорб}$=0.20 г, $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=1.5 см и U=0.2 см^3/мин), при отсутствии в элюате кверцетина. Удовлетворительное разделение близких по природе полифенольных веществ кверцетина и (+)-катехина может быть реализовано за счет меньшего сродства МСМ-41 к флаван-3-олу или гликозиду – нарингину при относительно быстром транспорте флавоноидов в системе упорядоченных мезопор материала. Кверцетин характеризуется бо́льшим объемом удерживания с "проскоком" при V/V_0=5 (рис. 7.8.1 а, 7.8.3а).

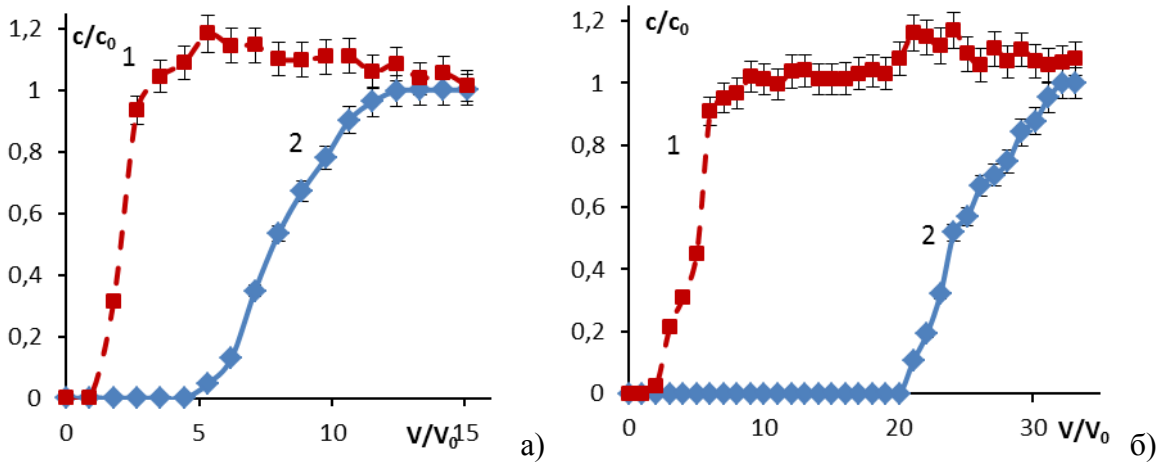


Рис. 7.8.1 Выходные кривые (+)-катехина (1) и кверцетина (2) при сорбции из ацетонитрильного раствора их смеси на МСМ-41 (а) и ММеt (б). $m_{сорб}$=0.35 г, $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=2.5 см, U=0.2 см^3/мин

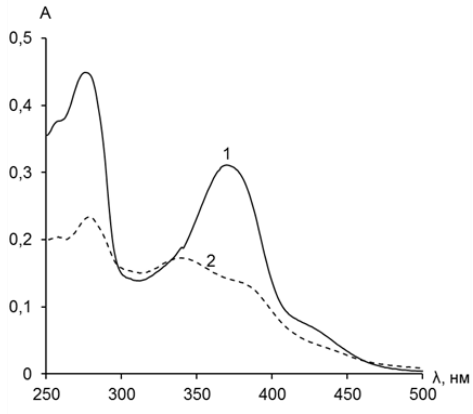


Рис. 7.8.2 УФ-спектры растворов смеси кверцетина и (+)-катехина до (1) и после (2) контакта с МСМ-41

Стоит отметить необратимую сорбцию незначительного количества кверцетина, вследствие фиксирования флавоноида остаточными силанольными группами мезопористого материала МСМ-41. Об этом свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и спекторофотометрии в УФ- и видимой области света. Спектры поглощения электромагнитного излучения в растворах кверцетина до (максимум при λ_{max}= 374 нм) и после контакта с сорбентом (λ_{max}= 335 нм и λ_{max}= 382 нм) значительно различаются (рис. 7.8.2), что указывает на изменения в структуре аналита. Как и в случае силикагеля, причиной могут быть взаимодействия феноль-

ных групп флавоноида с силанольными группами на поверхности твердой фазы. Отмеченный факт влияния групп сорбента на структуру сорбата ограничивает возможность применения МСМ-41 для хроматографического разделения флавоноидов.

Подавление каталитической активности силанольных групп возможно путем прививки органосиланов по группам Si-OH кремнезема. Кроме этого при использовании ММet (рис. 7.8.1б, 7.8.3б) наблюдается рост сорбционной емкости по кверцетину по сравнению с нормальным МСМ-41. Проскок кверцетина после пропускания его раствора через слой сорбента на выходной кривой в присутствии (+)-катехина наблюдается при V/V_0=20 (рис. 7.8.1). Объем раствора, соответствующий проскоку кверцетина уменьшается при пропускании раствора смеси с нарингином (V/V_0=10, рис. 7.8.3). При этом стоит отметить размывание выходной кривой вследствие конкуренции гликозида флавоноида за сорбционные центры. При сорбции флавоноидов из растворов их смеси на выходной кривой нарингина появляются максимумы, что, как указано Долгоносовым с соавт. [282] и Калиничевым [291], может быть связано с вытеснением вещества, к которому сорбент проявляет наибольшее сродство, сорбата с большим коэффициентом диффузии, но меньшим коэффициентом распределения.

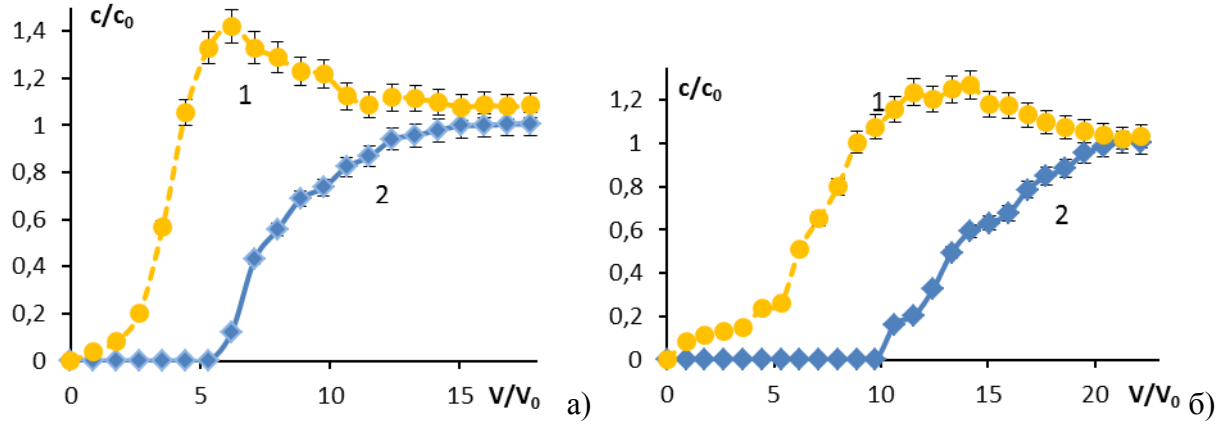


Рис. 7.8.3 Выходные кривые нарингина (1) и кверцетина (2) при сорбции на МСМ-41 (а) и ММet из ацетонитрильных растворов их смеси $m_{сорб}$=0.35 г, $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=2.5 см, U=0.2 см^3/мин

Изменение удерживания веществ, как показано на рис. 7.9, может достигаться не только при поверхностной модификации МСМ-41, но и при получении материала с молекулярными отпечатками (см. главу 5). В данном случае синтез сорбентов с заданными свойствами (при меньшей удельной плотности силанольных групп), позволяет регулировать доступность силанольных групп и их способность участвовать в процессах необратимой сорбции флавоноидов и увеличивать сродство упорядоченного кремнезема к одному из аналитов. При этом необходимо отметить большую роль ПФ – растворителя, который может влиять на процессы, протекающие в фазе сорбента.

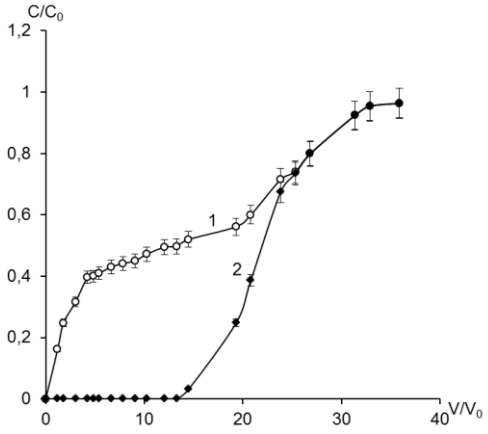


Рис. 7.9. Выходные кривые (+)-катехина (1) и кверцетина (2) при их сорбции из раствора смеси на сорбенте MQ. Растворитель – ацетонитрил с добавкой аммиака (0.5%) $m_{сорб}$=0.35 г, $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=2.5 см, U=0.2 см^3/мин

При сорбции аналитов, способных участвовать в протолитических реакциях, важно также учитывать возможность дифференцирования (нивелирования различий) сорбционных свойств аналитов при использовании добавок кислот и оснований. Добавление к ацетонитрильному раствору кверцетина и (+)-катехина аммиака (0.5% по объему) позволяет регулировать возможность образования водородных связей между силанольными группами сорбента и гидроксильными группами сорбата. При пропускании 14 относительных объемов смеси на выходе можно получить фракцию чистого (+)-катехина (рис. 7.9).

7.2.2 Сорбционно-хроматографическое разделение кверцетина и (+)-катехина из растворов смеси с β-ситостеролом

Очевидно, что сорбционное концентрирование и разделение объемных молекул, относящихся к разным классам органических веществ (полифенолы и жирорастворимые витамины группы A, D, E, фитостеролы), предполагает учет влияния кинетических, равновесных параметров сорбции, особенностей массопереноса в колонке. Однако новизна материалов типа MCM-41 обуславливает практически полное отсутствие исследований динамики сорбции физиологически активных веществ из многокомпонентных смесей. Для учета свойств различных по природе веществ была рассмотрена сорбция кверцетина (флавонола), (+)-катехина и β-ситостерола (фитостерола), относящихся к различным подгруппам органических соединений. Высокое сродство MCM-41 и композитов на его основе к флавоноидам, имеющим в своем составе несколько фенольных групп, может быть обусловлено их участием в образовании водородных связей с силанольными группами сорбента. Как уже было отмечено в ряде работ [487, 500, 501, 522] варьирование состава подвижной фазы практически не позволяет добиться удовлетворительного разделения близких по физико-химическим свойствам кверцетина и (+)-катехина. β-Ситостерол, напротив, относится к относительно неполярным молекулам и способен адсорбироваться за счет гидрофобных взаимодействий. Как уже было отмечено ранее, мезопористые материалы типа MCM-41 являются относительно неполярными сорбентами, обладающими большим сродством к молекулам толуола по сравнению с молекулами воды. В указанных условиях возникает необходимость оценки влияния неполярных молекул β-ситостерола на сорбционное разделение молекул кверцетина и катехина.

Использование MCM-41 позволяет достигать удовлетворительного разделения не только флавоноидов. Низкое сродство сорбента к (+)-катехину и β-ситостеролу при использовании

ацетонитрила в качестве растворителя приводит к проскоку указанных веществ в первых фракциях раствора пропущенного через слой сорбента, что позволяет отделить их от кверцетина.

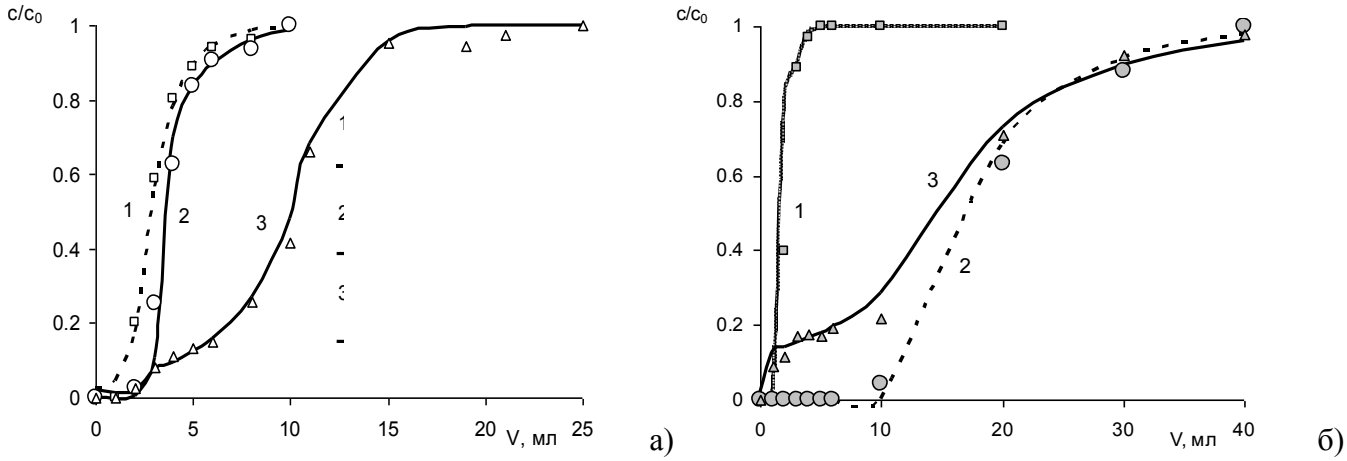


Рис. 7.10 Выходные кривые β-ситостерола(1), (+)-катехина (2), кверцетина (3) при их сорбции из ацетонитрильного раствора смеси
а) мезопористым материалом MCM-41 б) композитом MNM
$m_{сорб}$=0.20 г, фракция R=0.1-0.15 мм, $d_{кол}$=1.0 см, $h_{кол}$=1.5 см, U=1.0 см^3/мин.

Учет величин коэффициентов распределения позволяет варьировать удерживание флавоноидов и порядок их выхода в хроматографической системе. Соотношение величин коэффициентов распределения позволяет добиваться инверсии порядка элюирования (+)-катехина и кверцетина (рис. 7.10 а и б).

Синтез в настоящей работе аминированного композита MNM (с привитыми группами четвертичного аминосилана, см. раздел 5.3), позволил значительно увеличить сродство мезопористых кремнеземов типа MCM-41 к полифенольным веществам. Коэффициенты распределения кверцетина при его сорбции наноструктурированными материалами типа MCM-41 из ацетонитрильных растворов достигают нескольких тысяч и нескольких десятков тысяч при сорбции флавоноида из растворов в этилацетате (рис. 6.10, раздел 6.2.2). Стоит отметить, что такие материалы более применимы в процессах сорбционного концентрирования. Меньшая их эффективность при хроматографическом разделении близких по природе веществ (в том числе полифенольных ФАВ), обусловлена тем, что увеличение коэффициентов распределения наблюдается для всех флавоноидов, что уменьшает селективность композита по сравнению с нормальным MCM-41. В то же время, возможность селективной адсорбции аналитов аминогруппами, позволяет проводить групповое разделение флавоноидов и неполярных веществ.

7.3 Количественное определение флаван-3-олов в растительных объектах

Высокоэффективная жидкостная хроматография является арбитражным методом при определении органических веществ. Согласно [514], ВЭЖХ может быть применена для определения флаван-3-олов при контроле качества и безопасности биологически активных добавок к пище. Недостатком данного метода является необходимость использования дорогостоящего

оборудования. Более экспрессным и недорогостоящим является разделение с последующим определением веществ методом тонкослойной хроматографии. Одним из недостатком техники ТСХ является невозможность ее использования при очень малых концентрациях. Представленные в работе способы концентрирования флавоноидов с использованием мезопористых материалов расширяют возможности использования метода ТСХ в анализе полифенолов и других ФАВ. Ранее нами уже было показана возможность определения флавоноидов методами ТСХ и спектрофотометрии [500, 522]. Количественное определение флавоноидов в тонком слое сорбента является одним из слабых мест тонкослойной хроматографии, что связано с особенностями детектирования аналитов. В большинстве случаев требуется экстракция зон разделенных компонентов, что приводит к возрастанию погрешности определения за счет увеличения количества стадий аналитического процесса. Выбор оптимальных проявителей, проведенный нами в работах [500, 501, 522] дал возможность детектировать флавоноиды в тонком слое сорбента без предварительного элюирования аналитов.

Рис. 7.11 Хроматограмма (+)-катехина в интервале концентрации $(0.25 \div 5.0) \cdot 10^{-2}$М (хроматографические условия см. по тексту)

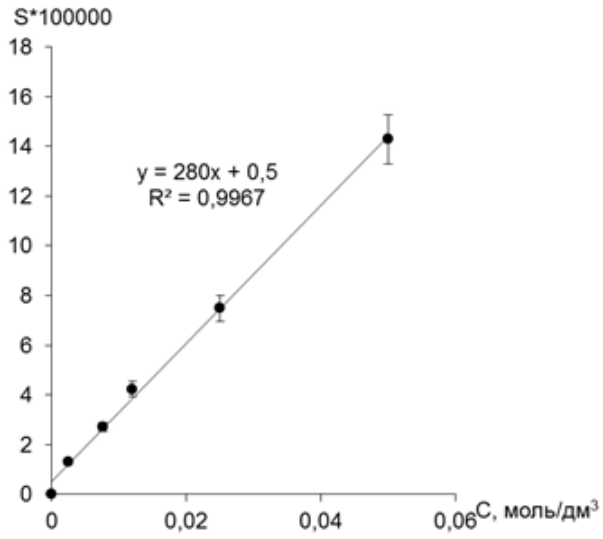


Рис. 7.12 Зависимость площади хроматографической зоны от концентрации (+)-катехина

В данном случае использование денситометрического детектирования с обработкой сканированных хроматограмм с помощью компьютерной программы «Sorbfil TLC Videodensitometer» позволяет использовать метод градуировочного графика при количественном определении флавоноидов в смеси. Наличие диапазона линейной зависимости аналитического сигнала (площади хроматографического пика) от концентрации (+)-катехина и кверцетина (рис. 7.11, 7.12) позволяет определить содержания флавоноидов денситометрическим методом. Как было показано в работах [500, 501], для количественного определения важен выбор состава элюента, позволяющего с одной стороны достигать удовлетворительного разделения веществ, а с другой –

характеризуется линейной изотермой адсорбции аналита, способствующей симметричности хроматографических зон с малым размыванием. В качестве такой подвижной фазы при разделении флавоноидов удобно использовать смесь амиловый спирт-уксусная кислота-вода (50:25:25) (АУВ) [500, 501], удовлетворяющей указанным требованиям. Аналитические характеристики методики определения кверцетина и (+)-катехина в индивидуальных растворах приведены в табл. 7.7. Более подробно методика описана в разделе 3.3.2.2.

Таблица 7.7

Аналитические характеристики определения кверцетина и (+)-катехина при детектировании методом денситометрии с предварительным разделением методом ТСХ

Вещество	Диапазон концентраций, М	Градуировочная зависимость	c_{min}, М	$\frac{\Delta C}{\overline{C}} \cdot 100, \%$
(+)-Катехин	$(0.25 \div 5.0) \cdot 10^{-2}$	$S = (280 \pm 22) \cdot c + (0.5 \pm 0.1)$ R^2=0.9967	$0.25 \cdot 10^{-2}$	7.2
Кверцетин	$(0.3 \div 0.8) \cdot 10^{-2}$	$S = (450 \pm 98) \cdot c + (0.9 \pm 0.2)$ R^2=0.9937	$0.3 \cdot 10^{-2}$	8.5

Невысокая чувствительность денситометрического метода обуславливает границы использования метода ТСХ при определении (+)-катехина в диапазоне концентраций $(0.25 \div 5.0) \cdot 10^{-2}$ $М^3$, а кверцетина $(0.3 \div 0.8) \cdot 10^{-2}$ М. В связи с этим пределы обнаружения также ограничены чувствительностью детектирования ($0.25 \cdot 10^{-2}$ и $0.3 \cdot 10^{-2}$ М соответственно). Относительные погрешности определения (+)-катехина и кверцетина не превышают 7.2 и 8.5%, что позволяет использовать данный способ для определения флавоноидов в растительных объектах но со значительным ограничением концентрации аналита. Метод ТСХ наиболее эффективен при определении флавоноидов в растительных материалах и фармпрепаратах при достаточно высоком их содержании (табл. 7.5). Для определения следовых количеств флавоноидов необходимо предварительное концентрирование веществ, как это было описано в разделе 7.3-7.4. При анализе растворов с малым содержанием физиологически активных веществ также могут быть использовать методы с большей чувствительностью детектирования флавоноидов (спектрофотометрические определение или ВЭЖХ с различными вариантами детектирования).

При выделении флавоноидов из реальных объектов сорбционное концентрирование может быть использовано после предварительного извлечения веществ различными растворителями. Полифенольные вещества содержатся во всех частях растений, а их многообразие и антиоксидантная активность, способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях усложняют выбор методов их выделения, разделения и концентрирования. Так как сопутствующие компоненты могут затруднять определение и извлечение целевых веществ, необходимо подобрать условия для уменьшения числа стадий аналитического процесса, минимизации потерь аналита и снижения погрешности определения ФАВ. Для данной цели могут быть исполь-

зованы методы жидкостной и твердофазной экстракции. В настоящем разделе будет рассмотрен способ выделения флава-3-олов из семян винограда с использованием жидкостной экстракции.

Для выделения полифенольных соединений наиболее часто применяются как прототропные растворители – спирты (метанол и этанол) [6, 7], вода [16, 19], а также растворители обладающие более выраженной способностью к дипольным взаимодействиям – этилацетат [6, 12, 16], ацетонитрил [374], диэтиловый эфир [7]. Метод ТСХ позволяет определить в пробе сопутствующие липофильные и конденсированные дубильные вещества, препятствующие определению полифенольных веществ. Они на хроматографической пластинке образуют «дорожки» [12], т.е. неразделенные зоны от линии старта до R_f=0.85 (рис. 7.11). Экстракция без предварительного извлечения примесных компонентов является нецелесообразной, так как помимо флавоноидов, (например флаван-3-олов), в растворах присутствуют продукты конденсации флавоноидов, а также большое количество липофильных соединений [7] (рис. 7.13.).

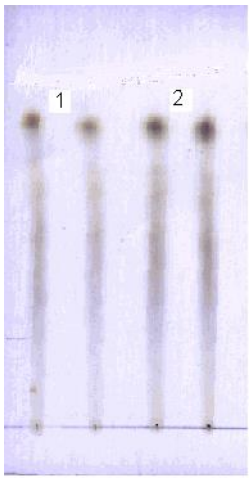


Рис. 7.13 Хроматограмма экстрактов семян винограда: этанол (1), этиловый эфир (2)

Рис. 7.14 Хроматограмма этанольного экстракта семян винограда после предварительного извлечения примесных веществ трихлорметаном в аппарате Сокслета

Многократная предварительная экстракция полифенолов из растительного сырья методом мацерации не позволяет селективно извлекать аналиты без существенного количества примесей. Экстракция из твердых веществ является длительным процессом, поэтому в данном случае предпочтительны непрерывные процессы. Экстрагирование трихлорметаном в аппарате Сокслета (в течение 24 ч. при t=61 ^{0}C) веществ, мешающих определению флавоноидов позволяет наиболее полно извлекать примеси при сохранении антиоксидантной активности полифенолов. На хроматограммах в этом случае не обнаруживаются неразделенные зоны примесных компонентов (рис. 7.14). Таким образом, можно полагать, что наиболее эффективным является способ извлечения флаван-3-олов, в котором проводится предварительная экстракция неполярных веществ.

Применение способа жидкостной экстракции (после предварительного извлечения сопутствующих компонентов) при выделении полифенольных веществ из семян винограда позволило провести количественное определение целевых компонентов в растительном сырье с относительно высоким содержанием (+)-катехина. Одним из таких объектов являются семена вино-

града. Методами тонкослойной хроматографии и спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра [522] было проведено качественное и количественное определение флавоноидов в экстракте семян винограда сорта «Лидия», произрастающего в Воронежской области. Экстракт был получен по методике, представленной в главе 2.7. Из семян винограда выделили вещество, которое по данным тонкослойной хроматографии (R_f=0,74 – подвижная фаза АУВ (2:1:1) [522]) с использованием реагентов для детектирования, приведенных в табл. 4.1, можно отнести к флаван-3-олам. На рис. 7.15. представлена хроматограмма (+)-катехина и веществ, выделенных из семян винограда.

Рис. 7.15 Хроматограмма (+)-катехина (1) и соединений, выделенных из семян винограда (2)

Наличие флаван-3-олов в семенах винограда подтверждено как с использованием хроматографических параметров (рис. 7.13), так и методами УФ-спектрофотометрии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Наличие максимума поглощения электромагнитного излучения этанольным раствором на спектрах экстрактов при λ=280 нм (рис. 5.8), а также данные ИК-спектроскопии (рис. П. 1 - 3) и масс-спектрометриии (рис. П.8) подтверждают наличие полифенола в экстрактах семян винограда сорта "Лидия", произрастающего в Воронежской области.

Оценка правильности результатов количественного определения флавоноидов методом ТСХ была проведена с использованием стандартных образцов рассматриваемых полифенолов, а также сопоставлением результатов анализа другими методами (ВЭЖХ, спектрофотометрия) (табл. 7.6). Вышеуказанные способы применялись в настоящей работе при определении флаван-3-олов в семенах винограда. Методом ВЭЖХ с использованием колонки LUNA C_{18} удалось показать, что в пределах зоны с R_f=0.74 могут присутствовать не только (+)-катехин, но и другие флаван-3-олы, а также вещества с близкими физико-химическим свойствами. В тонком слое сорбента не удается полностью дифференцировать флаван-3-олы из-за близости структуры. Как видно из рис. 7.17, хроматографическое разделение методом ВЭЖХ экстракта зоны с R_f=0.74 с поверхности тонкого слоя силикагеля позволяет показать, что в пределах зоны присутствует смесь трех веществ, требующих дополнительной идентификации. Использование метода внутреннего стандарта при хроматографировании указанной смеси веществ на колонке с обращенно-фазовым носителем (C_{18}) и системы элюирования (ацетонитрил-1% фосфорная кислота(15:85)) (условия хроматографического разделения приведены в разделе 3.3.2.3.2). позволяет их разделять и идентифицировать вещество 2 как (+)-катехин (рис. 7.16). Два других вещества могут быть отнесены к галловой кислоте и эпигаллокатехину, которые также присутствуют в

семенах винограда [7]. На рис. 7.16, 7.17 представлены хроматограммы этанольного раствора (+)-катехина и веществ, выделенных из семян винограда.

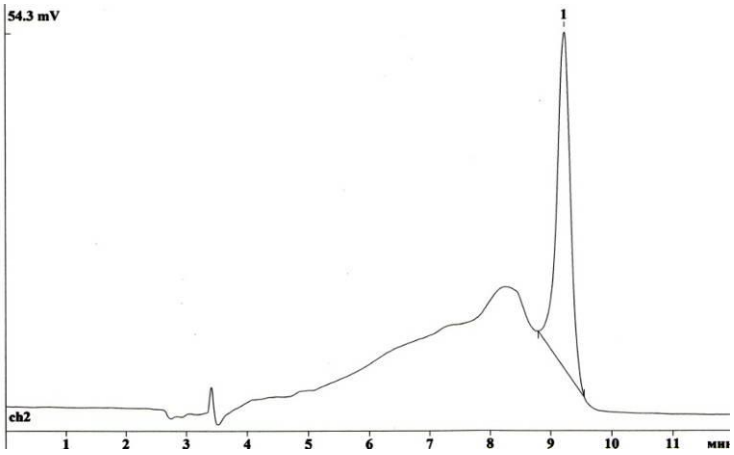


Рис. 7.16 Хроматограмма этанольного раствора (+)-катехина

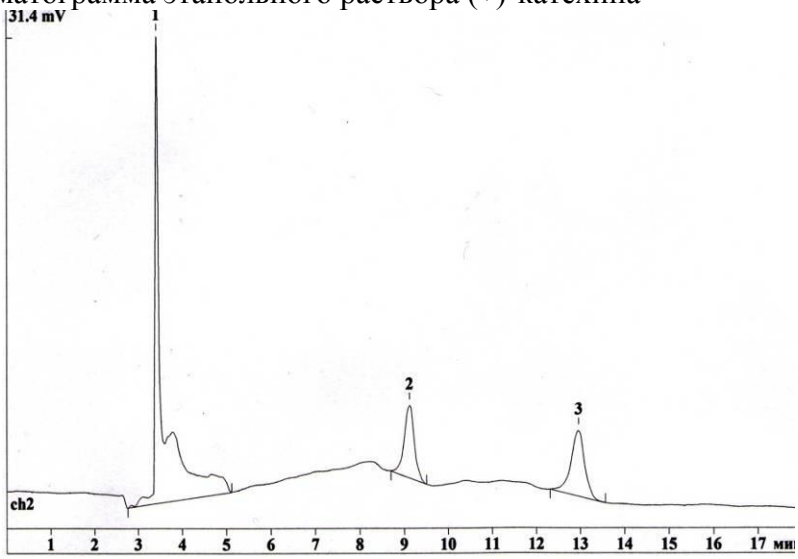


Рис. 7.17 Хроматограмма этанольного экстракта семян винограда сорта «Лидия»

Правильность определения оценена методом «введено-найдено». Общее содержание полифенольных веществ при определении всеми используемыми методами (ВЭЖХ, ТСХ, УФ-спектрофотометрия) составляет 3.4-4.2%, что позволяет говорить о правильности определения рассматриваемыми методами. Массовая доля (+)-катехина может быть определена лишь при комбинации методов экстракционного выделения (ТФЭ), сорбционной очистки (с использованием селективных сорбентов), хроматографического разделения с последующим определением методом ОФ ВЭЖХ.

При относительно малом содержании (+)-катехина (около 0.5%), очевидно следовало бы ожидать потери целевого компонента, так как отсутствует возможность прямой оценки правильности определения (+)-катехина в экстрактах семян винограда. В табл. 7.8 приведены данные по определению полифенольных веществ в семенах винограда различными методами. Внутрилабораторная прецизионность использованных трех методов наименьшая при определении веществ методом ВЭЖХ (S_r=0.03, табл. 7.8). Метод ВЭЖХ может использоваться в каче-

стве арбитражного. Однако и для тонкослойной хроматографии относительное стандартное отклонение составляет S_r=0.09, (табл. 7.8).

Таблица 7.8

Содержание полифенольных веществ в семенах винограда сорта «Лидия» при определении методами ТСХ, ВЭЖХ и спектрофотометрии в УФ- и видимой областях (n=5, P=0,95)

ВЭЖХ		ТСХ		Спектрофотомерия			
				λ=280 нм		λ=500 нм*	
C, %	S_r	C, %	S_r	C, %	S_r	C, %	S_r
3.4±0.2	0.03	4.2±0.4	0.09	3.6±0.3	0.03	3.5±0.3	0.07

* - определение в присутствии ванилина

Информацию о содержании флаван-3-олов можно получить при проведении анализа методом жидкостной экстракции (извлечение), ТСХ (разделение веществ, относящихся к разным классам соединений) и ВЭЖХ (более детальный анализ близких по природе и физико-химическим свойствам веществ, относящихся в группе катехинов, и родственным их полифенолов). Метод ТСХ, как наиболее дешевый и экспрессный, позволяет получать информацию о природе веществ и их количестве с погрешностью, не превышающей 5-10%. Его применение наиболее эффективно при относительно высоком содержании веществ (C_{min}=0,25·10^{-2} М). При более низком содержании наиболее эффективно применение спектральных методов, что обусловлено пределом обнаружения C_{min}=4,7·10^{-5} М.

На основе того, что методы жидкостной хроматографии позволяют разделять вещества, близкие по физико-химическим свойствам, можно предположить, что варьируя природу сорбента, учитывая механизм удерживания, гидрофобность молекул и пр., можно проводить хроматографическое разделение и концентрирование целевых компонентов для их последующего определения одним из подходящих физико-химических методов анализа.

Заключение по главе 7

Изучение сорбции физиологически активных веществ материалами типа МСМ-41 и его композитами демонстрирует перспективность использования наноструктурированных сорбентов на различных стадиях выделения, концентрирования и разделения ФАВ.

1. Значительная сорбционная емкость МСМ-41 по отношению к физиологически активным веществам позволила применять данный мезопористыми материал на стадии **выделения**:

а) полифенолов из растительных объектов при использовании мезопористых материалов в режиме нормально-фазовой ТФЭ с последующим спектрофотометрическим определением;

б) жирорастворимых витаминов А, D_3, Е при использовании мезопористых материалов в режиме НФ, ОФ ТФЭ с последующим хроматографическим определением ФАВ.

Рост селективности извлечения ФАВ достигается прививкой ионогенных аминогрупп, что приводит к возрастанию сродства к полифенольным молекулам. Показано, что для большей из-

бирательности сорбента к полифенольным веществам мезопористый материал может быть модифицирован органосиланом с четвертичными аммониевыми группами, способствующими увеличению вклада ион-дипольных, диполь-дипольных взаимодействий в удерживание аналита. Увеличение доли ионизированных фенольных групп флавоноидов в присутствии аммиака, с одной стороны, способствует возрастанию сродства сорбента к полифенольным веществам. С другой стороны, увеличение pH приводит к нивелированию свойств флавоноидов и их неселективной сорбции мезопористыми кремнеземами.

2. Простота модификации наноструктурированных материалов, возможность в широких пределах варьировать гидрофобно-гидрофильный баланс ММ наряду с развитой системой мезопор, высокой их упорядоченностью позволило выбирать условия **разделения** близких по природе веществ. Представлены способы разделения веществ близких по физико-химическим свойствам. Показано, что использование композитов мезопористого материала МСМ-41 позволяет разделять ФАВ по полярности.

Разделение неполярных жирорастворимых и полифенольных веществ, как и на широко используемых силикагелях, возможно за счет варьирования состава подвижной фазы, а также природы модификатора, степени его прививки. Разделение флавоноидов кверцетина и (+)-катехина, имеющих сходную полифенольную структуру молекул, характеризующихся близкими значениями констант протолиза полифенольных групп, реализуется на наноструктурированном композите с привитыми группами триметилхлорсилана, за счет регулирования адсорбции растворителя и способности флавоноидов распределяться между ПФ и НФ.

3. При низких содержаниях физиологически активных веществ предложено использование мезопористых материалов на стадиях **концентрирования**:

а) (+)-катехина и кверцетина мезопористым материалом типа МСМ-41, синтезированным с молекулярными отпечатками флавоноида для дальнейшего определения полифенольных веществ методом ТСХ, ВЭЖХ, спектрофотометрии.

б) витаминов группы A, D, E мезопористыми сорбентами типа МСМ-41, силилированным композитом ММet, а также материалами, синтезированными с молекулярными отпечатками аналитов. Степени извлечения ФАВ мезопористыми композитами сопоставимы, а для некоторых веществ (например, витамин D_3) значительно выше по сравнению с коммерчески доступными сорбентами. Сорбционные свойства упорядоченных материалов, простота модификации позволяет использовать их в вариантах НФ, так и ОФ ТФЭ, а также для селективного концентрирования целевой группы веществ при прививке ионогенного модификатора. Последнее весьма важно для выбора наиболее подходящего сорбента для концентрирования аналитов методом ТФЭ для их дальнейшего определения методами ТСХ, ВЭЖХ, спектрофотометрии.

Предложены способы определения полифенольных веществ в растительных объектах, фармпрепаратах. Представлены данные оценки правильности и прецизионности определения флавоноидов методами ВЭЖХ, ТСХ, спектрофотометрии. Показано, что методом ТСХ на классических нормально-фазных силикагелях не удается удовлетворительно разделить близкие по природе полифенолы, что требует дополнительного увеличения стадийности аналитического процесса и неблагоприятно сказывается на правильности и прецизионности анализа сложных многокомпонентных смесей физиологически активных веществ.

Использование мезопористых материалов на основе МСМ-41, композитов на его основе, сочетающих высокую сорбционную способность, быстрый массоперенос аналита в сорбционной системе, возможность регулирования гидрофобно-гидрофильного баланса сорбента с оптимальным составом ПФ делает перспективным применение наноструктурированных материалов в процессах сорбционно-хроматографического выделения, разделения, определения физиологически активных веществ.

Выводы

1. Установлена взаимосвязь сорбционной способности наноструктурированных кремнеземов с их строением и условиями получения. Улучшение сорбционных свойств мезопористого материала МСМ-41 обусловлено его высокой удельной поверхностью, узким распределением размеров пор, объемом пор более 1.0 $см^3/г$ и энергетической однородностью упорядоченных сорбционных центров. Разработаны способы синтеза мезопористых материалов, обеспечивающие более высокую емкость сорбентов к молекулам физиологически активных веществ и улучшение кинетических параметров по сравнению с неупорядоченными силикагелями. Предложены принципы управления сорбционными свойствами нанокомпозитов на основе МСМ-41 путем прививки групп органо- и органофункциональных силанов. Показано, что модификация сорбента позволяет варьировать его селективность к полярным и неполярным ФАВ. Прививка неионогенных органосиланов к матрице МСМ-41 обеспечивает рост сорбционной емкости при подавлении конкурентной адсорбции растворителя и увеличение кинетических коэффициентов сорбции полифенолов.

2. Доказано, что упорядоченность кремнезема МСМ-41 с гексагональной структурой мезопор, узкое распределение пор по размеру обуславливают преимущества в кинетике сорбции полифенольных веществ по сравнению с неупорядоченными кремнеземами (силикагелями) и полимерными сорбентами. Показано, что перераспределение сорбционных центров между объемом и поверхностью кремнезема обеспечивают более быстрое установление равновесия сорбции флавоноидов. Увеличение сорбционной емкости при высокой доступности сорбционных центров повышает эффективность извлечения, концентрирования и разделения веществ в динамических условиях. Подавление конкурентной адсорбции растворителя при модификации способствует увеличению коэффициентов диффузии полифенолов при их сорбции из растворов в полярных растворителях, что позволяет проводить хроматографическое разделение близких по природе флавоноидов.

3. Разработана асимптотическая модель смешанно-диффузионной динамики сорбции при выпуклой изотерме и обосновано ее применение для описания сорбции ФАВ нанокомпозитами на основе МСМ-41. Путем решения обратной задачи найдены параметры этой модели, подтверждающие эффективность композитов МСМ-41 в процессах сорбционного выделения полифенолов, фитостеролов, фосфолипидов, их концентрирования и хроматографического разделения с близкими по природе веществами.

4 Доказана перспективность практического использования наноструктурированных аналогов МСМ-41 при сорбционном концентрировании и хроматографическом разделении близких по физико-химическим свойствам веществ на базе теоретических представлений кинетики

и динамики сорбции. Обоснованы критерии оптимизации и найдены некоторые оптимальные режимы при динамическом сорбционном концентрировании ФАВ с использованием разработанной модели динамики сорбции. Показано, что оптимальные режимы реализуются в динамических условиях за счет значительного увеличения динамической сорбционной емкости "до проскока" по сравнению с неупорядоченными силикагелями. В наноструктурированных сорбентах типа МСМ-41 доля сорбционных центров, участвующих в удерживании веществ, составляет 80-90%. В гелевых сорбентах она менее 30%. При этом снижаются потери целевого компонента при динамическом сорбционном концентрировании.

Отмечено повышение эффективности наноструктурированных сорбентов при хроматографическом разделении близких по свойствам физиологически активных веществ за улучшения кинетики. Число теоретических тарелок при этом на 1-2 порядка выше, чем для полимерных сорбентов и силикагелей. Разработаны способы разделения полифенолов с близкими физико-химическими свойствами на наноструктурированных материалах.

Автор выражает искреннюю благодарность Заслуженному деятелю науки РФ, д.х.н, профессору Селеменеву В.Ф. за консультации, ценные замечания при обсуждении результатов, а также заведующему кафедрой промышленной химии Ольденбургского университета им. К. Оссецки. профессору Ф. Ресснеру за помощь в проведении исследований в рамках гранта DAAD и Минобранауки РФ по проекту «Михаил Ломоносов» в 2006-2012 г.г., а также за ценные замечания при обсуждении результатов.

Список литературы

1.Запрометов М. Н. Биохимия катехинов / М. Н. Запрометов. – Москва : Наука, 1964. – 296 с.

2.Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека / Я. И. Яшин, В. Ю.Рыжнев, А. Я. Яшин, Н. И. Черноусова. – Москва : ТрансЛит, 2009. – 212 с.

3.Comprehensive analysis of commercial willow bark extracts by new technology platform: Combined use of metabolomics, high-performance liquid chromatography-solid-phase extraction-nuclear magnetic resonance spectroscopy and high-resolution radical scavenging assay / S. Agnolet, S. Wiese, R.Verpoorte, D. Staerk // Journal of Chromatography. A. – 2012. – Vol. 1262. – P. 130-137. - DOI: 10.1016/j.chroma.2012.09.013.

4.Хроматография в тонких слоях / под ред. Э. Шталя. – Москва : Мир, 1965. – 508 с.

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

6.Efficient procedure for isolating methylated catechins from green tea and effective simultaneous analysis of ten catechins, three purine alkaloids, and gallic acid in tea by high-performance liquid chromatography with diode array detection / B. Hu [et al.] // Journal of Chromatography. A. – 2009. - Vol. 1216, № 15. - P. 3223-3231. - DOI: 10.1016/j.chroma.2009.02.020.

7.Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений / М. Н. Запрометов. – Москва : Высшая школа, 1974. – 276 с.

8.Запрометов М. Н. Фенольные соединения / М. Н. Запрометов. – Москва : Наука, 1993. – 272 с.

9.Antioxidant activity and phenolic content of 16 raisin grape (Vitis vinifera L.) cultivars and selections / A. P. Breksa [et al.] // Food Chemistry. – 2010. – № 121. – P. 740-745.

10. Suárez B. Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatographic determination of polyphenols in apple musts and ciders / B. Suárez, A. Picinelli, J. J. Mangas // Journal of Chromatography. A. – 1996. – Vol. 727, № 2. – P. 203-209.

11. Полифенолы косточек Vitis vinifera / А. Ж. Пирниязов [и др.] // Химия природных соединений. – 2003. – № 4. – С. 281-285.

12. Природные флавоноиды / Д. Ю. Корулькин [и др.]. – Новосибирск : Гео, 2007. – 232 с.

13. Сорбция кверцетина высокоосновными анионообменниками / Н. А. Удалова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, И. А. Шармар. // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 6. – С. 1143-1149.

14. Gogoi P. Adsorption of catechin from agueous 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.

15. Минаева В. Г. Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование / В. Г. Минаева. – Новосибирск : Наука, 1978. – 256 с.

16. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов / Г. Бриттон. – Москва : Мир, 1986. – 424 с.

17. Болотов В. М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение / В. М. Болотов, А. П. Нечаев, Л. А. Сарафанова. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2008. – 240 с.

18. Максютина Н. П. Методы выделения и исследования флавоноидных соединений / Н. П. Максютина, В. И. Литвиненко // Фенольные соединения и их биологические функции : материалы 1-го Всесоюзного симпозиума по фенольным соединениям. – Москва, 1968. – С. 422.

19. Харборн Дж. Биохимия природных соединений / Дж. Харборн. – Москва : Мир, 1968. – 452 с.

20. 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 : Издательство Воронежского университета, 2001. – 300 с.

21. Практикум по ионному обмену / В. Ф. Селеменев, Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов, В. А. Иванов. – Воронеж : Издательство Воронежского университета, 2004. – 160 с.

22. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. – Ленинград : Химия, 1980. – 150 с.

23. Писарев О. А. Современные подходы к конструированию структуры полимерных сорбентов для препаративной хроматографии биологически активных веществ / О. А. Писарев, Н. М. Ежова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – № 4. – С. 535-552.

24. Самсонов Г. В. Новые принципы препаративной ионообменной хроматографии и их применение для выделения, очистки и суперочистки антибиотиков / Г. В. Самсонов, О. А. Писарев // Прикладная биохимия и микробиология. – 1992. – Т. 28, № 1. – С. 5-17.

25. Писарев О. А. Взаимодействие эритромицина с полимерными сорбентами, настроенными на молекулу антибиотика / О. А. Писарев, Н. М. Ежова, И. С. Гаркушина // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, № 5. – С. 632-637.

26. Писарев О. А. Фронтально-вытеснительная хроматография мелиттина на сетчатых полимерных ионитах. / О. А. Писарев, С. Г. Юнышева, Г. В. Самсонов // Прикладная биохимия и микробиология. - 1998. – Т. 34, № 5. – С.480-484.

27. Писарев О. А. Применение новых методов препаративной хроматографии низкого давления для повышения качества лекарственных препаратов / О. А. Писарев, Н. В. Глазова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1, № 2. – С. 415-424.

28. Либинсон Г. С. Сорбция органических соединений ионитами / Г. С. Либинсон. – Москва : Медицина, 1979. – 181 с.

29. Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г. А. Чикина, О. Н. Мягкого. – Воронеж : ВГУ, 1984. – 387 с.

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

31. Избирательность сорбции в системах органический ион-полиэлектролит / А. Д. Морозова, Л. В. Дмитриенко, В. С. Пирогов, Г. В. Самсонов // Известия АН СССР. Сер. химическая. – 1972, № 8. – С. 1747-1750.

32. Измайлов Н. А. Особенности ионного обмена больших органических ионов на синтетических ионообменных смолах / Н. А. Измайлов, С. Х. Мушинская // Доклады академии наук СССР. – 1955. – Т. 100, № 1. – С. 101-104.

33. Особенности взаимодействия органических ионов с ионитами и их значение для технологии выделения лекарственных веществ / Ю. В. Шостенко [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1985. – Вып. 17. – С. 52-57.

34. Избирательность сорбции ионов органических веществ в связи с механизмом сорбции и структуры ионообменных смол / Г. В. Самсонов [и др.] // Коллоидный журнал. – 1963. – Т. 25, № 2. – С. 222-228.

35. Самсонов Г. В. Термодинамические, кинетические и динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ / Г. В. Самсонов // Ионный обмен : сборник. – Москва, 1981. – С. 126-136.

36. Чикин Г. А. Равновесие при сорбции цветных веществ анионообменными смолами / Г. А. Чикин, В. П. Мелешко // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1972. – Вып. 4. – С.25-27.

37. Рожкова М. В. Взаимодействие красящих веществ сахарных растворов анионообменными смолами. 2. Кинетика сорбции / М. В. Рожкова, В. М. Рогозина, Г. А. Чикин // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1973. – Вып. 8. – С. 38-41.

38. Рожкова М. В. Взаимодействие красящих веществ сахарных растворов анионообменными смолами. 2. Механизм сорбции / М. В. Рожкова, В. М. Рогозина // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1973. – Вып. 8. – С. 42-45.

39. Рожкова М. В. Некоторые закономерности сорбции органических веществ полярного характера ионосорбентами типа ИА-1 / М. В. Рожкова, В. М. Рогозина // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1973. – Вып. 8. – С. 58-61.

40. Либинсон Г. С. Состояние ложного равновесия при сорбции органических ионов сульфокатионитами / Г. С. Либинсон, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс // Ионообменная технология : сборник. – Москва, 1965. – С.141-145.

41. Либинсон Г. С. Кинетика ионообменных процессов. 1. Сорбция красителя метиленового голубого на сульфокатионитах типа КУ-2 / Г. С. Либинсон, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс // Журнал физической химии. – 1963. – Т. 37, № 2. – С. 420-425.

42. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена / Р. Гриссбах; под ред. К. В. Чмутова. – Москва : ИЛ, 1963. – 499 с.

43. Аленицкая С. Г. Анионный обмен в растворах слабых органических электролитов / С. Г. Аленицкая, Г. Л. Старобинец, И. Ф. Глейм // Теория ионного обмена и хроматографии : сборник. – Москва, 1968. – С. 67-72.

44. Старобинец Г. Л., Новицкая Л. В. Набухание ионитов в бинарных растворах. III Гидратация катионитов / Г. Л. Старобинец, Л. В. Новицкая // Теория ионного обмена и хроматографии : сборник. – Москва, 1966. – С.14-20.

45. Давыдов А. Т. Многокатионный обмен на сульфоугле и вофатите / А. Т. Давыдов, Р. Ф. Скоблионок // Коллоидный журнал. – 1954. – Т. 16, № 1. – С. 13-16.

46. Давыдов А. Т. Обменная сорбция органических катионов и анионов / А. Т. Давыдов, Л. И. Понировская, Р. Ф. Скоблионок // Хроматография, ее теория и применение : труды Всесоюзного совещания по хроматографии. – Москва, 1960. – С. 116-121.

47. Чикин Г. А. О природе сорбции цветных веществ анионообменными смолами / Г. А. Чикин, В. П. Мелешко // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1972. – Вып. 4. – С.21-24.

48. Сорбционные взаимодействия в системе сапонин-анионит АВ-17 в Cl-форме / И. А. Власова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2005. - Т. 5, № 3. - С. 333-339.

49. Хохлова О. Н. Расчет коэффициентов активности компонентов фазы сорбента при необменной сорбции аминокислот низкоосновными анионитами / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79, № 2. – С. 313-317.

50. Хохлова О. Н. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионитами / О. Н. Хохлова, Н. Г. Распопина / Сорбционные и хроматографические процессы. - 2001. - Т. 1, № 6. - С. 957-967.

51. Ионообменные равновесия в системе фенилаланин-высокоосновный анионит / В. Ф. Селеменев [и др.] // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, № 6. – С. 1214-1217.

52. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами/ О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, Л. В. Кузнецова, В. Ю. Хохлов // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 11. – С. 2011-2015.

53. Муравьев Д. Н. Ионообменное изотермическое пересыщение аминокислот / Д. Н. Муравьев // Журнал физической химии. – 1979. – Т. 53, № 2. – С. 438-442.

54. Гидратация и явления пересыщения аминокислот в ионообменниках / В. Ф. Селеменев [и др.] // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66, № 6. – С. 1388-1391.

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

56. Гидратационные свойства катионитов в аминокислотных формах / В. Ф. Селеменев [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1999. – Вып. 25. - С. 168-185.

57. Гидратация катионообменных мембран, сорбировавших основные аминокислоты / Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. - 2009. -- Т. 83, № 11. - С. 2145-2147.

58. Славинская Г. В. Влияние воды на избирательность сорбции органических веществ ионитами / Г. В. Славинская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, вып. 2. – С. 303-308.

59. Петру А. Промышленные сточные воды / А. Петру. – Москва, 1965. – 336 с.

60. Мелешко В. П. Сорбция неионогенных ПАВ катионитами различного типа / В. П. Мелешко, Н. С. Куролап, Т. Л. Хаустова // Ионный обмен и хроматография : сборник. – Воронеж, 1976. – С. 74-75.

61. Сорбция неионогенных ПАВ катионообменниками / В. П. Мелешко [и др.] // Ионообменные материалы в народном хозяйстве : сборник. – Москва, 1977. – С. 79-80.

62. Мелешко В. П. Сорбция некаля анионитом АВ-16Г в статических условиях / В. П. Мелешко, Н. С. Куролап // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1969. – Вып. 3. – С. 10-15.

63. Куролап Н. С. Кинетика сорбции некаля анионитами / Н. С. Куролап, В. П. Мелешко // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1968. – Вып. 2. – С. 18-22.

64. Куролап Н. С. О некоторых закономерностях сорбции мепазинсульфоната натрия (волгоната) анионитом АВ-16Г в статических условиях / Н. С. Куролап, В. П. Мелешко // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1971. – Вып. 5. – С. 55-60.

65. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества, их химия и технические применения / А. Шварц, Дж. Перри; под ред. А.Б. Таубмана. – Москва : Иностранная литература, 1953. – 544 с.

66. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура; под ред. А. Б. Таубмана, З. Н. Маркиной. – Москва : Мир, 1966. – 317 с.

67. Мелешко В. П. Сорбция некаля анионитом АВ-16Г в динамических условиях / В. П. Мелешко, Н. С. Куролап // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1971. – Вып. 5. – С. 40-45.

68. Исследование процесса сорбции и десорбции неионогенных ПАВ катионитами различного типа / Н. С. Куролап, Д. Р. Измайлова, Н. И. Косьянова, Н. Г. Обыденная // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1982. – Вып. 15. – С. 29-33.

69. Куролап Н. С. Сорбция неионогенных ПАВ типа ОП-7 на катионите КУ-2-8 и активированных углях / Н. С. Куролап, Т. Л. Хаустова, Л. П. Евсикова // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1974. – Вып. 9. – С. 62-68.

70. Коновалова О .В. Изучение возможности применения анионитов для очистки воды от поверхностно-активных веществ / О. В. Коновалова // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья : материалы 3-й Международной научной конференции. – Белгород: Издательство БелГУ. – 2008. – С. 103-106.

71. Пушкарев В. В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ / В. В. Пушкарев, Д. И. Трофимов. – Москва : Химия, 1975. – 144 с.

72. Куролап Н. С. Изучение закономерностей сорбции поверхностно-активных веществ анионного типа ионообменными смолами : дис. ... канд. хим. наук / Н. С. Куролап. – Воронеж, 1970. – 188 с.

73. Langmuir I. The Constitution and fundamental properties of solids and liquids / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1917. – Vol. 39, № 9. – P. 1848–1906.

74. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва : Мир, 1984. – 310 с.

75. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60. – P. 309–319.

76. Сорбция тирозина катионитом КУ-2-8 / В. Ф. Селеменев [и др.] // Пищевая технология. – 1983. – № 5. – С. 39-42.

77. Ныс П. С. Ионный обмен в системах Н-сульфокатионит-раствор аминокислоты при различных значениях pH / П. С. Ныс, Е. М. Савицкая // Ионообменная технология : сборник. – Москва, 1965. – С. 151-156.

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

79. Муравьев Д. Н. Исследование сверхэквивалентной сорбции цвиттерионов / Д. Н. Муравьев, О. Н. Обрезков // Журнал физической химии. – 1986. – Т.60, №2. – С. 396-398.

80. Кокотов Ю. А. Теоретические основы ионного обмена / Ю. А. Кокотов, П. П. Золотарев, Г. Е. Елькин. – Ленинград : Химия, 1986. – 280 с.

81. Кон В. Разделение биологически важных веществ при помощи ионообменной хроматографии / В. Кон // Ионообменные смолы в медицине и биологии. – Москва, 1956. – С. 201-229.

82. Самсонов Г. В. Механизм сорбции диполярных ионов ионитами / Г. В. Самсонов, Н. П. Кузнецова // Доклады академии наук СССР. – 1957. – Т. 115, № 2. – С. 351-353.

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

84. Савицкая Е. М. О равновесном распределении аминокислоты в системе вода-ионит / Е. М. Савицкая, П. С. Ныс, Б. Л. Брунс // Доклады Академии наук СССР. – 1965. – Т. 164, № 2. – С. 378-381.

85. Савицкая Е. М. Сорбция аминокислот сульфокатионитом в тройной системе / Е. М. Савицкая, П. С. Ныс // Ионообменная технология : сборник. – Москва, 1965. – С. 130-135.

86. Савицкая Е. М. Ионообменная технология получения биологически активных веществ / Е. М. Савицкая, Л. Ф. Яхонтова, Н. С. Ныс // Ионный обмен : сборник. – Москва, 1981. - С. 229-248.

87. Старобинец Г. Л. Молекулярная сорбция алифатических кислот нормального строения на галогенидных формах анионита Дауэкс-1 / Г. Л. Старобинец, И. Ф. Глейм, С. Г.Аленицкая // Теория ионного обмена и хроматографии : сборник. – Москва, 1968. – С. 72-77.

88. Определение ароматических аминокислот на сверхсшитых полистирольных сорбентах «Стиросрб» / Ю. А. Рассулин, М. П. Цурюпа, В. С. Соковых, В. А. Даванков // Материалы 3-го Всесоюзного совещания по аминокислотам. – Ереван, 1984. – С. 131-132.

89. Чикин Г. А. Ионообменные технологические процессы в пищевой промышленности / Г. А. Чикин, И. П. Шамрицкая, В. Ф. Селеменев // Прикладная хроматография : сборник статей. – Москва, 1984. – С. 141-156.

90. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В. А. Углянская, Г. А. Чикин, В. Ф. Селеменев, Т. А. Завьялова. – Воронеж : ВГУ, 1989. – 208 с.

91. Селеменев В. Ф. Ион-молекулярные взаимодействия в системе ионит-физиологически активное вещество / В. Ф. Селеменев // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. 2, Естественные науки. – 1996. – № 2. – С. 151-166.

92. Особенности состояния воды в анионите АВ-17-2П, насыщенном глутаминовой кислотой / В. Ф. Селеменев [и др.] // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 60, № 8. – С. 2269-2271.

93. Селеменев В. Ф. Особенности гидратации анионита АВ-17-2П, насыщенного аминокислотами / В. Ф. Селеменев, Л. Б. Антаканова, Д. Л. Котова // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 4, № 11. – С. 1405-1407.

94. Селеменев В. Ф. Особенности гидратации сульфокатионита КУ-2-8 при сорбции аминокислот / В. Ф. Селеменев, Д. Л. Котова, Л. Б. Антаканова // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68, № 8. – С. 1512-1514.

95. Селеменев В. Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит-вода-аминокислота : автореф. дис. … д-ра хим. наук / В. Ф. Селеменев. – Воронеж, 1993. – 49 с.

96. Влияние гидрофобных взаимодействий на характер массопереноса ароматических аминокислот в сорбционной системе / С. И. Карпов [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : материалы 1-й всероссийской конференции. – Воронеж, 2002. – С. 445-446.

97. Котова Д. Л. Термохимические характеристики растворения гистидина / Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина, Т. А. Крысанова // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 3. – С. 458-461.

98. Крысанова Т. А. Равновесие и кинетика сорбции ароматических аминокислот сульфокатионитом КУ-2-8 : дис. … канд. хим. наук / Т. А. Крысанова – Воронеж, 2000. – 160 с.

99. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / В. К. Абросимов [и др.]. – Москва : Наука, 2001. – 403 с.

100. Демин А. А. Особенности многокомпонентной сорбции белков катионитсодержащими композитами / А. А. Демин, А. Д. Могилевская, Г. В. Самсонов // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 11. – С. 2059-2062.

101. Ионообменная очистка глутаминовой кислоты от примесей минеральных солей с использованием противоточных колонн / Д. Н. Муравьев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52, № 5. – С. 1183-1185.

102. Беленький Б. Г. Хроматография полимеров / Б. Г. Беленький, Л. З. Вилейчик. – Москва : Химия, 1978. – 343 с.

103. Орос Г. Ю. О механизме поглощения глутаминовой кислоты катионитом КУ-2 в Н-форме / Г. Ю. Орос, В. Ф. Селеменев // Теория и практика ионного обмена. – Воронеж, 1976. - Вып. 11. – С. 22-25.

104. Некоторые особенности взаимодействия глутаминовой кислоты с анионитом АВ-17-2П / В. Ф. Селеменев [и др.] // Журнал физической химии. – 1984. – Т.58, № 10. – С. 2525-2528.

105. Определение физико-химических характеристик ионообменных материалов методом ИКС / В. Ф. Селеменев [и др.]// Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1987 . – Вып. 19. – С. 98-100.

106. Хамизов Р. Х. Ионный обмен в пересыщенных растворах и коллоидных системах / Р. Х. Хамизов, Н. А. Тихонов // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : материалы 1-й всероссийской конференции. – Воронеж, 2002. – С. 522-523.

107. Муравьев Д. Н. Ионообменное изотермическое пересыщение растворов аминокислот / Д. Н. Муравьев // Журнал физической химии. – 1979. – Т. 53, № 2. – С. 438-442.

108. Тихонов Н. А. Описание динамики ионообменных процессов при изотермическом пересыщении раствора с учетом закономерностей образования слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента / Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов, В. В. Киршин // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74, № 2. – С. 309-315.

109. Расчет коэффициентов активности и констант ионного обмена в системе триптофан-вода-высокоосновный анионит АВ-17-2П (ОН-форма) с использованием различных подходов / А. В. Казначеев, О. Н. Хохолова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74, № 2. – С. 283-287.

110. Солдатов В. С. Ионобменные равновесия в многокомпонентных системах / В. С. Солдатов, В. А. Бычкова. – Минск : Наука и техника, 1988. – 360 с.

111. Adachi T. Fundamental characteristics of synthetic adsorbents intended for industrial chromatographic separation / T. Adachi, E. Isobe // Journal of Chromatography. A. – 2004. – Vol. 1036, № 1. – P. 33-44.

112. Даванков В. А. Новый подход к созданию равномерно сшитых макросетчатых полистирольных структур / В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа // Высокомолекулярные соединения. Б. – 1973. – № 6. – С. 463- 466.

113. Davankov V. A. Structure and properties of porous hypercrosslinked polystyrene sorbents Styrosorb / V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa // Pure and Applied Chemistry. – 1989. – Vol. 61. – P. 1881-1888.

114. 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. Объедкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 1. – С. 5-14.

115. Руденко А. О. Выявление возможностей сорбента Purosep-200 на основе сверхсшитого полистерола при анализе водо- и жирорастворимых витаминов / А. О. Руденко, Л. А. Карцова, В. А. Даванков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 6. – С. 766-773.

116. Разделение и определение флавоноидов методом обращено-фазовой ВЭЖХ после сорбционного концентрирования на сверхсшитом полистироле / В. В. Апяри, А. В. Степанова, В. А. Кудринская, С. Г. Дмитриенко // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы Всероссийской конференции. – Краснодар, 2010. – С. 71.

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

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

119. Дмитриенко С. Г. Методы выделения, концентрирования и определения кверцетина / С. Г. Дмитриенко, В. А. Кудринская, В. В. Апяри // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т.67, № 4. – С. 340-353.

120. 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.

121. Препаративная жидкостная хроматография / под ред. Б. Бидлинггмейера. – Москва : Мир, 1990. - 359 с.

122. 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.

123. Christie W. W. Solid-phase extraction columns in the analysis of lipids / W. W. Christie // Advances in Lipid Methodology – One. – 1992. – P. 1-17.

124. Настойки, экстракты, эликсиры и их стандартизация / В. А. Багирова, В. А. Северцев; под ред. проф. В. А. Багировой. – Санкт-Петербург : СпецЛит, 2001. – 223 с.

125. Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии. Хроматография. Методы анализа / Я. И. Коренман. – Воронеж : ВГТА, 2000. – 336 с.

126. Красиков В. Д. Основы планарной хроматографии / В. Д. Красиков. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2005. – 231 с.

127. Mabry T. J. The Systematic Identification of Flavonoids / T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas. - Springer Verlag, Berlin. - 1970. - P. 20–22.

128. Тонкослойная хроматография в России / В. Г. Беленький Е. А. Гурков, Ю.Д. Кочан, В. Д. Красиков // 100 лет хроматографии: сборник научных трудов. – Москва, 2003. – С. 61-69.

129. Males Z. Optimization of TLC analysis of flavonoids and phenolic acids of Helleborus atrorubens Waldst. et Kit. / Z. Males, M. Medic-Saric / Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2001. – Vol. 24. – P. 353–359.

130. Спутник хроматографиста / О. Б. Рудаков [и др.]. – Воронеж : Водолей, 2004. – 528 с.

131. Карцова Л. А. Использование селективного комплексообразования катехинов с ионами Fe^{3+} при определении кофеина в чае методом высокоэффективной тонкослойной хроматогра-

фии / Л. А. Карцова, А. В. Алексеева // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 954-958.

132. Погорелый В. К. Закономерности адсорбции природных биоактивных соединений на поверхности нанодисперсного кремнезема / В. К. Погорелый // Поверхность. – 2009. – Вып. 1. – С. 322.

133. Каррер П. Курс органической химии / П. Каррер. – Ленинград : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 1216 с.

134. Suárez B. Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatographic determination of polyphenols in apple musts and ciders / B. Suárez, A. Picinelli, J. J. Mangas // Journal of Chromatography. A. – 1996. - Vol. 727. – P. 203-209.

135. Запрометов М. Н. Фенольные соединения растений и их биогенез / М. Н. Запрометов // Итоги науки и техники. Сер. Биологическая химия. – 1988. – Т. 27. – С. 2-188.

136. Watson D. G. Solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry determination of kaempferol and quercetin in human urine after consumption of Ginkgo biloba tablets / D. G. Watson, E. J. Oliveira // Journal of Chromatography. B. – 1999. – № 723. – P. 203-210.

137. Grotewold E. The science of flavonoids / E. Grotewold. – Ohio : Springer, 2006. – 274 p.

138. Дурмишидзе С. В. Флавоноиды и оксикоричные кислоты некоторых представителей дикорастущей флоры Грузии / С. В. Дурмишидзе. – Тбилиси : Мецниебера, 1981. – 177 с.

139. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В Лисичкина. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

140. Srinivasan G. Influence of Solvents on the Conformational Order of C18 Alkyl Modified Silica Gels / G. Srinivasan, K. Müller // Journal of Chromatography. A. – 2006. – Vol. 97. – P. 508-512.

141. Engelhardt H. Alkoxy Silanes for the Preparation of Silica Based Stationary Phases with Bonded Polar Functional Groups / H. Engelhardt, P. Orth // Journal of Liquid Chromatography. - 1987. – Vol. 10, № 8-9 : Special Issue on Forty Years on Chromatography. – P. 1999-2022.

142. Luechinger M. Automated immobilization of amino acids on mesoporous silica support/ M. Luechinger, R. Prins, G. D. Pirngruber // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – Vol. 158, Part 2. – P. 1193-1200.

143. Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of $Cl(CH_2)_3SiCl_3$ 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.

144. Engelhardt H. Hydrophilic Silica-Based Anion Exchanger with Adjustable Cabacity for HPLC of Nucleotides / H. Engelhardt, E. Schweinheim // Chromatographia. – 1986. – Vol. 22. – P. 425-429.

145. Unger K. K. Packings and Stationary Phases for Biopolymer Separations by HPLC / K. K. Unger, R. Janzen, G. Jilge // Chromatographia. – 1987. – Vol. 24. – P. 144-154.

146. O'Connor C. J. A rapid and sensitive separation of retinol and retinyl palmitate using a small, disposable bonded-phase column: kinetic applications / C. J. O'Connor, B. J. Yaghi // The Journal of Lipid Research. – 1988. – Vol. 29, № 12. – P. 1693-1697.

147. Nash A.M. Limited extraction of soybeans with hexane / A. M. Nash, E. N. Frankel // Journal of American Oil Chemical Society. – 1986. – Vol. 63. – P. 244-246.

148. Comparison of the lipid composition of breast milk from mothers of term and preterm infants / J. Bitman [et al.] // American Journal Clinical Nutrition. – 1983. – Vol. 38. - № 2. – P. 300-312.

149. Tsui I.C. Rapid determination of total cholesterol in homogenized milk / I. C. Tsui // Journal - Association of Official Analytical Chemists. – 1989. – Vol. 72, № 3. – P. 421-424.

150. Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compounds / V. Ruiz-Gutiérrez, M. C. Pérez-Camino// Journal of Chromatography. A. - 2000. - Vol. 885. - P. 321-341.

151. Isolation and Analysis of Phospholipids in Dairy Foods / L. Pimentel, A. Gomes, M. Pintado, L. M. Rodríguez-Alcalá // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2016. - P. 12. – DOI : 10.1155/2016/9827369.

152. Fat-soluable vitamins / M. Scognamiglio, B. D'Abrosca, S. Pacifico, M. Isidori, A. Fiorentino // Handbook of Food Analysis. - Boca Raton, 2015. – P. 563–586. – DOI : 10.1201/b18668-30.

153. Lee B.-L. Comparative analysis of tea catechins and theaflavins by high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis / B.-L. Lee, C.-N. Ong. // Journal of Chromatography. A. – 2000. – Vol. 881. – P. 439-447.

154. Weiss D. J. Determination of catechins in matcha green tea by micellar electrokinetic chromatography / D. J. Weiss, C. R. Anderton // Journal of Chromatography. A. – 2003. – Vol. 1011. – P.173-180.

155. Садек П. Растворители для ВЭЖХ / П. Садек. – Москва : Бином, 2006. – 704 с.

156. Continuous-flow determination of natural and synthetic antioxidants in foods by gas chromatography / M. Gonzalez [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 1998. – Vol. 359. – P. 47-55.

157. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material. Mechanisms of retention / V. A. Davankov, C. S. Sychov, M. M. Ilyin, K. O. Sochilina // Journal of Chromatography. A. – 2003. – Vol. 987. – P. 67-75.

158. Selective Adsorption of Vitamin E from Palm Fatty Acid Distillate on Silica-Packed Fixed-Bed Columns / B.S. Chu [et al.] // International Journal of Food Engineering. – 2009. – Vol. 5. – P. 1-15.

159. A new family of mesoporous molecular sieves / J. S. Beck [et al.] // Journal of the American Chemical Society – 1992. – Vol. 114. – P. 10834-10843.

160. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C. T. Kresge [et al.] // Nature. – 1992. – Vol. 359. – P. 710-712.

161. The Preparation of Alkyltriinethylaininonium-Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials / T. Yanagisawa [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1990. – Vol. 63. – P. 988-992.

162. Inagaki S. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate / S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda // Journal of the Chemical Society Chemical Communications. – 1993. – P. 680-682.

163. Synthetic Mesoporous Crystalline Material : US Patent 5098684 / C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli. - March 24. - 1992.

164. Kresge C. T. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective / C. T. Kresge, W. J. Roth // Chemical Society Reviews. - 2013. - Vol. 42. - P. 3663-3670.

165. Tanev P. T. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies / P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia // Science. –1995. – Vol. 267. – P. 865-869.

166. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures / D. Zhao [et al.] // Journal of the American Chemical Society – 1998. – Vol. 12. – P. 6024-6036.

167. Bagshaw S. A. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants / S. A. Bagshaw, E. Prouset, T. J. Pinnavaia // Science. – 1995. – Vol. 269. – P. 1242-1244.

168. Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores / D. Zhao [et al.] // Science. –1998. – Vol. 279. – P. 548-552.

169. Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows / P. Schmidt-Winkel [et al.] // Journal of the American Chemical Society – 1999. – Vol. 121. – P. 254-255.

170. Branton P. J. To probe the unique adsorption characteristics of M41S materials, adsorbates / P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing // Adsorption. – 1994. – Vol. 1. – P.77-83.

171. Probing the Hydrophobic properties of the MCM-41-type materials by the hydrophobicity index / R. Glaeser [et al.] // Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalyst. – 1997. – Vol. 105. – P. 695-702.

172. Nanoarchitectonics for Mesoporous Materials / K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 2012. - Vol. 85, № 1. - P. 1-32. – DOI : 10.1246/bcsj.20110162.

173. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid / F. Hoffmann [et al.] // Materials Angewandte Chemie. International Edition. – 2006. – Vol. 45. – P. 3216-3251.

174. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace / K. Ariga [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2007. – Vol. 251. – P. 2562-2591.

175. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials / D. Trong On [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 253. – P. 545-602.

176. Vallet-Regi M. Ordered Mesoporous Materials in the Context of Drug Delivery Systems and Bone Tissue Engineering / M. Vallet-Regi // Chemistry – 2006. - Vol. 12, № 23. – P. 5934-5943.

177. Способ ускоренного получения мезопористых мезоструктурированных силикатных материалов типа MCM-41 : пат. 2287485 Рос. Федерация : МПК C01B33/20 / О. В. Белоусов, В. А. Парфенов, Л. А. Соловьев, С. Д. Кирик. – № 2005121458/15 ; заявл. 07.07.05 ; опубл. 20.11.06.

178. 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. – Vol. 316. – P. 193-200.

179. Ryoo R. Structural Order in MCM-41 controlled by Shifting Silicate Polymerization Equilibrium / R. Ryoo, J. M. Kim // Journal of Chemical Society. Chemical Communications. – 1995. – P. 711-712.

180. Photochemistry of benzophenone adsorbed on MCM-41 surface / J.P. Da Silva [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – Vol. 84. – P. 1-10.

181. Влияние одновалентного электролита на эффективность солюбилизационной композиции при темплатном синтезе кремнеземных наносорбентов / Н. А. Ярошенко [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1544–1554.

182. Fireman-Shoresh S. Adsorption/Desorption Characteristics of cis-Platin on Mercapto-Silylated Silica Surfaces / S. Fireman-Shoresh, N. Huesing, D. Avnir // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – P. 5958-5963.

183. Fonseca M. G. Silylating Agents Grafted onto Silica Derived from Leached Chrysotile / M. G. Fonseca, A. S. Oliveira, C. Airoldi // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 240. – P. 533-538.

184. Olieman C. In situ silylation of an octadecylsilyl-silica stationary phase applied to the analysis of peptides, such as secretin and glucagon / C. Olieman, E. Sedlick, D. Voskamp // Journal of Chromatography. – 1981. – Vol. 207. – P. 421-424.

185. Study on π-π interaction in high performance liquid chromatography / K. Nakashima, [et al.] // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies. – 2000. – Vol. 23. – P. 2533-2540.

186. Preparation and characterization of monodisperse polystyrene-silica nanocomposites / E. Kim, S. Kim, S. S. Kim // Macromolecular Research. - 2015. - Vol. 23. - № 8. - P. 787.

187. Chen T.-Y. Prepartion of Novel Core-Shell Nanocomposite by Controlled Polymer Bridging / T.-Y.Chen, P. Somasundaran // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81. – P. 140-144.

188. Tsubokawa N. Graft Polymerization of Methyl Methacrylate from Silica Initiated by Peroxide Groups Introduced onto the Surface / N. Tsubokawa, H. Ishida // Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. – 1992. – Vol. 30. – P. 2241-2246.

189. Graft polymerization of vinyl acetate onto silica / V. Nguyen, W. Yoshida, Y. Cohen // Journal of Applied Polymer Science. - 2002. - Vol. 87, № 2. - P. 300-310.

190. Surface Functionalization and Stabilization of Mesoporous Silica Spheres by Silanization and Their Adsorption Characteristics / A. Matsumoto [et al.] // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. –P. 4014-4019.

191. Multilayer Alkoxysilane Silylation of Oxide Surfaces / W. Yoshida [et al.] // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – P. 5882-5888.

192. Kailasam K. Physico-chemical characterization of MCM 41 silica spheres made by the pseudomorphic route and grafted with octadecyl chains / K. Kailasam, K. Müller // Journal of Chromatography. A. – 2008. – Vol. 1191. – P. 125-135.

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

194. Chiarakorn S. Influence of functional silanes on hydrophobicity of MCM-41 synthesized from rice husk / S. Chiarakorn, T. Areerob, N. Grisdanurak // Science and Technology of Advanced Materials. – 2007. – Vol. 8. – P. 110-115.

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

196. Yang H. Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of $Cl(CH_2)_3SiCl_3$ 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.

197. Фоменко О.Е. Модифицирование силиконовых поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями / О. Е. Фоменко, Ф. Рёсснер // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 5. – С 633-642.

198. Salmio H. Distribution of Amino Groups on a Mesoporous Silica Surface after Submonolayer Deposition of Aminopropylsilanes from an Anhydrous Liquid Phase / H. Salmio, D. Brühwiler // The Journal of Physical Chemistry. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 923-929.

199. Brühwiler D. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica / D. Brühwiler // Nanoscale. – 2010. – Vol. 2. – P.882-887.

200. Ryoo R. Improvement of Hydrothermal Stability of MCM-41 Using Salt Effects during the Crystallization Process / R. Ryoo, S. Jun // The Journal of Physical Chemistry. B. – 1997. – Vol. 101. – P. 317-320.

201. Novel supports in chiral stationary phase development for liquid chromatography. Preparation, characterization and application of ordered mesoporous silica particles / I. Sierra, S. Morante-Zarcero, D. Perez-Quintanilla, J. Ganan // Journal of Chromatography. A. - 2014. - Vol. 1363. - P. 27-40.

202. Antochshuk V. Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkylchlorosilanes / V. Antochshuk and M. Jaroniec // Chemical Communications. - 1999. - P. 2373–2374.

203. Jaroniec C. P. Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes / C. P. Jaroniec, M. Kruk, M. Jaroniec // The Journal of Physical Chemistry. B. – 1998. – V. 102. – P. 5503-5510.

204. Tripp C. P. Direct Observation of the Surface Bonds between Self-Assembled Monolayers of Octadecyltrichlorosilane and Silica Surfaces: A Low-Frequency IR Study at the Solid/Liquid Interface / C. P. Tripp, M. L. Hair // Langmuir. – 1995. – Vol. 11, № 4. – P. 1215-1219.

205. Spherical ordered mesoporous silicas and silica monoliths as stationary phases for liquid chromatography / A. Galarneau [et al.] // Journal of Separation Science. – 2006. – V. 29. – P. 844-855.

206. Periodic mesoporous organosilicas: from simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications / P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero // Chemical Society Reviews. - 2013. - Vol. 42. - P. 3913-3955.

207. New hydrophilic materials for solid-phase extraction / N. Fontanals, R. M. Marce, F. Borrull // Trends in Analytical Chemistry. - 2005. - Vol. 24. - P. 394-406.

208. The use of M41S materials in chiral HPLC / C. Thoelen [et al.] // Chemical Communications. – 1999. – P. 1841-1842.

209. Способ получения мезопористого сорбента типа МСМ-41 с молекулярными отпечатками и кверцетина и (+)-катехина : пат 2491989 Рос. Федерация / Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Ф. Росснер. – № 2012118008/05 ; заявл. 02.05.2012 ; опубл. 10.09.2013.

210. Лисичкин Г. В. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение / Г. В. Лисичкин, Ю. А. Крутяков // Успехи химии. – 2006. - № 75. – С. 998-1017.

211. Влияние состава реакционной смеси и условий синтеза на образование мезопористых веществ в присутствии глюкооксидазы / Ю.А. Гольцов [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1999. – Т. 35, № 35. – С. 190-193.

212. Влияние условий матричной карбонизации сахарозы на структуру и адсорбционные свойства мезопористых углеродных материалов / Н. Д. Лысенко [и др.] // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 365-370.

213. Способ концентрирования и разделения флавоноидов : пат 2646805 Рос. Федерация / Н. А. Беланова, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев, Ф. Росснер, Е. О. Макаревич. – № 2016149469 ; заявл. 15.12.2016 ; опубл. 07.03.2018.

214. Organic-Inorganic Cooperative Molecular Recognition in Nanostructure of Alkyl-grafted MCM-41 / K. Inumaru [et al.] // Chemistry Letters. – 2003. – Vol. 32. – P. 1110-1111.

215. Wu Z. Ordered mesoporous materials as adsorbents / Z. Wu and Do. Zhao // Chemical Communications. - 2011. - Vol. 47. - P. 3332-3338

216. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Molecular Sieves / G. Chandrasekar [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – Vol. 158. – P. 1169-1176.

217. Current development and applications of ordered mesoporous silicas and other solegel silica-based materials in food sample preparation for xenobiotics analysis /N. Casado, D. Perez-Quintanilla, S. Morante-Zarcero, I. Sierra // Trends in Analytical Chemistry – 2017. - Vol. 88. - P. 167-184.

218. Amino Acid Adsorption on Mesoporous Materials: Influence of Types of Amino Acids, Modification of Mesoporous Materials, and Solution Conditions / Q. Gao, W. J. Xu, Y. Xu, D. Wu, Y. H. Sun, F. Deng and W. L. Shen, // The Journal of Physical Chemistry. B. - 2008. - Vol. 112. - P. 2261-2267.

219. Adsorption of amino acid on mesoporous molecular sieves / A. Vinu [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. –Vol. 156. – P. 631-636.

220. Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models / M. Miyahara [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 499, № 1-2. – P. 13-18.

221. Miyahara M. Adsorption myoglobin over mesoporous silica molecular sieves: Pore size effect and pore-filling model / M. Miyahara, A. Vinu, K. Ariga // Materials Science and Engineering: C. – 2007. – Vol. 27, № 2. – P. 232-236.

222. Гидратация и явления пересыщения аминокислот в ионообменниках / В. Ф. Селеменев [и др.] // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66, № 6. – С. 1555-1566.

223. Selemenev V. F. Interionic and Intermolecular Interactions in Ion-Exchange and Sorption Systems Involving Physiologically Active Substances / V. F. Selemenev, G. A. Chikin, V. Ju. Khokhlov // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1999. – Vol. 17, № 4. – P. 851-925.

224. Гавриленко М. А. Модифицирование силикагеля хелатным комплексом для концентрирования флавоноидов. / М. А. Гавриленко, М. А. Дучко, М. С. Бурметьева, А. Н. Волынкина // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез : материалы Всероссийской конференции. – Краснодар, 2010. – С. 68.

225. Morin Flavonoid Adsorbed on Mesoporous Silica, a Novel Antioxidant Nanomaterial / F. Arriagada, O. Correa, G. Guenther, S. Nonell, F. Mura, C. Olea-Azar, J. Morales // PLoS One. - 2016. - Vol. 11. - P. 1-22.

226. Mesoporous silica SBA-15, a new adsorbent for bioactive polyphenols from red wine / V. V. Cotea [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2012. – Vol. 732. – P.180-185.

227. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers / I. I.Slowing, J. L.Vivero-Escoto, C.-W. Wu, V. S.-Y.Lin // Advanced Drug Delivery Reviews. - 2008. - Vol. 60, № 11. - P. 1278-1288.

228. Mal N. K. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica / N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka // Nature. – 2003. – Vol. 421. – P. 350-353.

229. Mesoporous M41S materials in capillary gas chromatography / M. Raimondo [et al.] // Chemical Communications. – 1997. – Vol 15. – P. 1343-1344.

230. Grün M. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41 / M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger // Advanced Materials. – 1997. – Vol. 9, № 3. – P. 254-257.

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

232. Pirkle W. H. Chiral stationary phase design: Use of intercalative effects to enhance enantioselectivity / W. H. Pirkle, P. G. Murray // Journal of Chromatography – 1993. – Vol. 641. – P. 11-19.

233. New Column Packing Materials for Separation of Water-Soluble Vitamins by High-Performance Liquid Chromatography / S. Akiyama [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1990. – Vol. 63. – P. 289-303.

234. Characterization of mesoporous silica and its pseudomorphically transformed derivative by gas and liquid adsorption / J. Iapichella [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V. 102, № 1-3. – P. 111-121.

235. Recent advances of adsorbents in solid phase extraction for environmental samples / J. Xiao, J. Wang, H. Fan, Q. Zhou, X. Liu, // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 96. – P.407-435.

236. Recent advances of mesoporous materials in sample preparation / L. Zhao, H. Qin, R. Wu, H. Zou, // J. Chromatogr. A. - 2012. – № 1228. – P. 193-204.

237. Approaches for enantioselective resolution of pharmaceuticals by miniaturized separation techniques with new chiral phases based on nanoparticles and monolithis / I. Sierra, M.L. Marina, D. Perez-Quintanilla, S. Morante-Zarcero, M. Silva // Electrophoresis. - 2016. - Vol. 37. - P. 2538-2553.

238. Comparison of different mesoporous silicas for off-line solid phase extraction of 17b-estradiol from waters and its determination by HPLC-DAD / J. Ganan, D. Perez-Quintanilla, S. Morante-Zarcero, I. Sierra // Journal of Hazardous Materials. - 2013. - Vol. 260. - P. 609-617.

239. Recent advances of mesoporous materials in sample preparation / L. Zhao, H. Qin, R. Wu, H. Zou, // Journal of Chromatography. A. - 2012. – 1228. – P. 193-204.

240. Смирнов Н. Н. Расчет и моделирование ионообменных реакторов / Н. Н. Смирнов, А. И. Волжский, В. А. Константинов. – Ленинград : Химия, 1984. – 224 с.

241. Helfferich F. G. Ion Exchanger. Chapter 6.2. Ion Exchange kinetics / F. G. Helfferich, Y.-L. Hwang, Ed. by K. Dorfner. – Berlin : Walter de Gruyter, 1991. - P. 1277–1309.

242. Риман В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / В. Риман, Г. Уолтон. – Москва : Мир, 1973. – 376 с.

243. Boyd G. E. Exchange adsorption of ions from aqueos solutions by org. zeolites. II. Kinetics / G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. Myers. // Journal of the American Chemical Society. –1947. – Vol. 69, № 11. – P.2836-2848.

244. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – Москва : Иностранная литература, 1962. – 492 с.

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

246. Adamson A. Kinetic mechanism for ion-exchange / A. Adamson, J. J. Grossman // The Journal of Physical Chemistry. – 1949. – Vol. 17, № 10. – P. 1002-1003.

247. Чернева Е. П. Исследование кинетики ионообменной сорбции. 1. Кинетика полного обмена катионов / Е. П. Чернева, В. В. Некрасов, Н. Н. Туницкий // Журнал физической химии. – 1956. – Т. 30, № 10. – С. 2185-2189.

248. Федосеева О. П. Исследования кинетики ионообменной сорбции. II Кинетика обмена с участием водородных ионов / О. П. Федосеева, Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий // Журнал физической химии. – 1959. – Т. 33, № 4. – С. 936-942.

249. Helfferich F. Interdiffusion dans l’echange d’ions avecles gels / F. Helfferich // Journal of Chemical Physics. – 1958. – Vol. 55. – P. 157-158.

250. Hwang Y. L. Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reactions / Y. L. Hwang, F. G. Helfferich // Reactive Polymers Ion Exchangers Sorbents. – 1987. – Vol. 5. – P. 237-253.

251. Helfferich F. Non-linear waves in chromatography II. Wave interference and coherence in multicomponent systems / F. Helfferich, R. D. Whitley // Journal of Chromatography. A. – 1996. – Vol. 734, № 1. – P. 7-47.

252. Знаменский Ю. П. Коэффициенты диффузии при ионном обмене во внутридиффузионной области / Ю. П. Знаменский, А. И. Касперович, Н. В. Бычков // Журнал физической химии. – 1968. – Т. 42, № 8. – С. 2017-2021.

253. Золотарев П. П. Развитие бидисперсной сорбционно-кинетической модели микронеоднородных сред / П. П. Золотарев // Журнал физической химии. – 1996. – Т.70, № 4. – С. 583-590.

254. Золотарев П. П. Проблемы диффузионного массопереноса и сорбции в микронеоднородных материалах / П. П. Золотарев // Российский химический журнал. – 1998. – Т. XXLII, № 1. – С. 106-112.

255. Тощевиков В. П. Оценка кинетических характеристик сорбции органического иона на гетеросетчатом полимерном сорбенте при помощи бидисперсной модели / В. П. Тощевиков, А. Ю. Тощевикова, О. А Писарев // Журнал физической химии. – 2006. – Т.80, № 2. – С. 303-307.

256. Raji F. Kinetic and thermodynamic studies of Hg(II) adsorption onto MCM-41 modified by $ZnCl_2$ / F. Raji, M. Pakizeh //Applied Surface Science Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 301. – P. 568-575.

257. Roux J. O. L. E. A comparison of several kinetic models for the adsorption of gold cyanide onto activated carbon / J. O. L. E. Roux, A. W. Bryson, B. O. Young // Journal - South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1991. – Vol. 91. – P. 95-103.

258. Lazaridis N. K. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO_3 hydrotalcite / N. K. Lazaridis, D. D. Asouhidou // Water Research. – 2003. – Vol. 37. – P. 2875-2882.

259. 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 Soil Pollution. - 1985. – Vol. 24. – P. 307-322.

260. Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of Adsorption of Carbon from Solution / W. J. Weber, J. C. Morris // Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineering. – 1963. - Vol. 89, № 1. - P. 31-60.

261. Critical review in adsorption kinetic models / H. Qiu, [et al.] // Journal of Zhejiang University - Science A: Applied Physics & Engineering. – 2009. – Vol. 10, № 5. – P. 716-724.

262. Low M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. / M. J. D. Low // Chemical Reviews. – 1960. – Vol. 60, № 3. – P. 267-312.

263. 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.

264. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. / Y. S. Ho // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 136, № 3. – P. 103-111. – DOI : 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.

265. Ho Y.S. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. / Y. S. Ho, G . McKay // Process Safety and Environmental Protection. – 1998. – Vol. 76, № 4. – P.332-340. – DOI : 10.1205/095758298529696.

266. Hameed B. H. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste / B.H. Hameed // Journal of Hazardous Materials. - 2008. – Vol. 154, № 1-3. – P. 204-212. – DOI : 10.1016/ j.jhazmat.2007.10.010.

267. Hameed B. H. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. / B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary // Journal of Hazardous Materials. - 2008. – Vol. 154, № 1-3. – P. 237-244. – DOI : 10.1016/j.jhazmat.2007.10.017.

268. Hameed B. H. Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. / B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 154, № 1-3. – P. 639-648. – DOI : 10.1016/j.jhazmat.2007.10.081.

269. Hameed B. H. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. / B. H. Hameed, D. K. Mahmoud, A. L. Ahmad // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 158, № 1. – P. 65-72. – DOI : 10.1016/j.jhazmat.2008.01.034.

270. Tan I. A. W. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies / I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 154, № 1-3. – P. 337-346. – DOI : 10.1016/j.jhazmat.2007.10.031.

271. 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. – DOI : 10.1016/S0923-0467(98)00076-1. Ho Y.S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. / Y.S. Ho, G. McKay // Water Research. – 2000. – Vol. 34, № 3. – P. 735-742. – DOI : 10.1016/S0043-1354(99) 00232-8.

272. Кинетика сорбционных процессов в ограниченном объеме. 1. Модели кинетики псевдо-первого и -второго порядков / Р. Х. Хамизов, Дж. А. Свешникова, А. Е. Кучерова, Л. А. Синяева // Журнал физической химии. – 2018. – (в печати).

273. Zeldowitsch J. Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO_2 / J. Zeldowitsch // Acta Physicochimica. - 1934. - URSS 1. – P. 364-449.

274. Chien S. H. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils / S. H. Chien, W. R. Clayton // Soil Science Society of America Journal. – 1980. – Vol. 44. – P. 265-268.

275. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии / В. В. Рачинский. – Москва : Наука, 1964. – 135 с.

276. Кузьминых В. А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике. Приближенная смешанно-диффузионная кинетическая модель / В. А. Кузьминых, В. Н. Мелешко // Журнал физической химии. - 1980. - Т. 54,

№4. - С. 973-978. Кузьминых В.А. Теория приближенного расчета динамики ионного обмена и хроматографии при смешанно-диффузионной кинетике / В. А. Кузьминых, В. Н. Мелешко, Ю. В. Голицын //Журнал физической химии. – 1980. – Т. 54, № 4. – С. 979-984.

277. 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, Ю. В. Голицын // Журнал физической химии. - 1984. – Т. 58, № 11. – С. 2778-2782.

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

279. Золотарев П. П. Приближенный анализ фронтальной динамики сорбции для резко выпуклых изотерм сорбции / П. П.Золотарев // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2013. - Т. 13, вып. 1. - С. 91-97.

280. 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, № 9. – P. 1683-1689.

281. 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 : межвузовский сборник научных трудов. – Воронеж, 1983. - Вып. 16. - С. 3-12.

282. Макроскопическая модель кинетики ионного обмена для многокомпонентных систем / А. М. Долгоносов, Р. Х. Хамизов, А. Н. Крачак, А. Г. Прудковский // Доклады Академии наук. - 1995. – Т. 342, № 1. – С. 53.

283. Долгоносов А. М. Явление макроскопического электрического поля в нестационарном многокомпонентном ионном обмене / А. М. Долгоносов // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. – Т. 14, № 5. – С. 760-778.

284. Долгоносов А. М. Метод анализа растворов, основанный на принципе твердофазного разделения и определения ионов / А. М. Долгоносов // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 8. – С. 886-893. Dolgonosov A.M. Method for the analysis of solutions based on the principle of solid-phase separation and determination of ions / A.M. Dolgonosov // Journal of Analytical Chemistry. – 2003. – Vol. 58, № 8. – P. 790-796.

285. Dolgonosov A. M. Conditions for nonlinear kinetic effects in multispecies ion exchange (MIE) / A. M. Dolgonosov // Reactive and Functional Polymers. – 1999. – Vol. 41, № 1. – P. 185-190.

286. Нелинейная кинетика многокомпонентного ионного обмена. Макроскопическая модель и немонотонные кривые / А. М.Долгоносов, Р. Х. Хамизов, А. Н. Крачак, А. Г. Прудковский, Н.

К. Колотилина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 5. – С. 724-734.

287. Dynamics of ion exchange in supersaturated solutions / D. Muraviev, R. Kh. Khamizov, N. A. Tikhonov, V. V. Kirshin // Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids. – 1997. – Vol. 13, № 26. – P. 7186-7191.

288. Tikhonov N. A. Modelling the dynamics of multicomponent ion exchange with dissimilar diffusivities of components / N. A.Tikhonov, A. D.Poezd, R. Kh. Khamizov // Reactive and Functional Polymers. – 1995. – Vol. 28, № 1. – P. 21-27.

289. Золотарев П. П. Сравнительный анализ процессов внешнедиффузионной десорбции и сорбции в зернах сорбента для произвольных изотерм сорбции / П. П.Золотарев, А. Н. Груздева, Р. Х. Хамизов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, вып. 1. – С. 131-139.

290. Калиничев А. И. Влияние продольной диффузии и кинетических факторов на размывание концентрационных фронтов в многокомпонентных сорбционных системах / А. И. Калиничев // Теоретические основы химической технологии. – 1986. – Т. 20, № 4. – С. 532. Калиничев А. И. Кинетические и динамические хроматографические системы и модели массопереноса: поведение многокомпонентных концентрационных волн / А. И. Калиничев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 570-579.

291. Kalinichev A. I. Kinetic and dynamic chromatographic systems and models of mass transport: behavior of multicomponent concentration waves / A. I. Kalinichev // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – Vol. 47, № 6. – P. 698-706.

292. Kalinitchev A. I. New kinetic model of multicomponent mass transfer and concentration waves in bifunctional matrix of nanocomposites / A. I. Kalinitchev // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 6. – С. 760-774.

293. Калиничев А. И. Динамика размывания хроматографической полосы для нелинейных изотерм адсорбции / А. И. Калиничев, П. П. Золотарев // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48, № 1. – С. 138.

294. Калиничев А. И. Закономерности размывания сорбционного и десорбционного фронтов широкой хроматографической полосы вещества при нелинейной изотерме сорбции / А. И. Калиничев // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50, № 12. – С. 3135.

295. Хелль В. Х. Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем / В. Х. Хелль, А. И. Калиничев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 4. – С. 383-403.

296. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования / А. М. Долгоносов, О. Б. Рудаков, И. С. Суровцев, А. Г. Прудковский – Воронеж, 2013. – 400 с.

297. Долгоносов А. М. Связь между величиной молекулярной площадки и константой Генри при адсорбции органических молекул на неспецифическом адсорбенте // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68, № 12. – С. 2187-2190.

298. Веницианов Е. В. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии / Е. В. Веницианов, И. А. Ковалев, Г. И. Цизин // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1998. – Т. 23. – С. 24-40.

299. И. А. Ковалев, Е. В. Веницианов, Н. А. Архипова, Г. И. Цизин // Вестник МГУ. Серия 2 Химия. – 1997. – Т. 38. № 1. – С. 34.

300. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов [и др.] // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41-66. Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis / Yu. A. Zolotov [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 74, № 1. – P. 37-60.

301. Динамическое концентрирование органических веществ на неполярных сорбентах / О. А. Филиппов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 5. – С. 454-479.

302. 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. – Vol. 33, № 1. – P. 11-24.

303. Цизин Г. И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг.) / Г. И. Цизин // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 11. – С. 1135-1143.

304. Статкус М. А. Проточное сорбционно-жидкостно-хроматографическое определение полициклических ароматических углеводородов в водных растворах: выбор условий концентрирования / М. А. Статкус, Е. Н. Кадомцева, Г. И. Цизин // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, № 2. – С. 124-131.

Statkus M. A. *On-line* adsorption-liquid-chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions: selection of preconcentration conditions / M. A. Statkus, E. N. Kadomtseva, G. I. Tsizin // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 65, № 2. – P. 120-126.

305. Концентрирование антибиотиков тетрациклиновой группы на сверхсшитом полистироле и их определение в водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А. Ю. Удалова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 3. – С. 273.

306. Khamizov R. K. Dual-temperature ion exchange: a review / R. K. Khamizov, V. A. Ivanov, A. A. Madani // Reactive and Functional Polymers. – 2010. – Vol. 70, № 8. – P. 521-530.

307. Основные закономерности разделения электролитов в методе "удерживания кислоты" (acid retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов / А. Н. Крачак, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, № 1. – С. 77-88.

308. Основные закономерности разделения электролитов в методе «удерживания кислоты» (acid retardation). II. Влияние концентрации кислот и солей на их сорбцию из индивидуальных растворов / А. Н. Крачак, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 6. – С. 902-911.

309. Хамизов Р. Х. Методы математического моделирования процессов сорбционного концентрирования и разделения и возможности их использования в анализе растворов / Р. Х. Хамизов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 1. – С. 5-22.

310. Ruthven D. M. Principles of adsorption and adsorption processes / D. M. Ruthven –New York : Wiley, 1984.

311. Киселев А. В. Газоадсорбционная хроматография / А. В. Киселев, Я. И. Яшин. – Москва : Наука, 1967.

312. Авгуль Н. Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях / Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. – Москва : Химия, 1975.

313. Киселев А. В. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография / А. В. Киселев, Я. И. Яшин. – Москва : Химия, 1979.

314. Курс физической химии / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, [и др.] ; под ред. Я. И. Герасимова. – Москва : Химия. 1973. – Т. 1.

315. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А. В. Киселев. – Москва : Высшая школа, 1986. – 360 с.

316. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // Journ. Am. Chem. Soc. – 1918. – Vol. 40. – P. 1361-1403.

317. Teo W. K. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-Å molecular sieves / W. K. Teo, D. M. Ruthven // Ind Eng Chem Process Des Dev. –1986. – Vol. 25. – P. 17-21.

318. Crank J. The mathematics of diffusion / J. Crank. – Oxford University Press, London, 1975. – 414 p.

319. Loebenstein W. V. Batch adsorption from solution. Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. – 1962. – Vol. 66A, № 6. – P. 503-515.

320. Cooney D. O. The importance of axial dispersion in liquid-phase fixed-bed adsorption operations / D. O. Cooney // Chemical Engineering Community. – 1991. – Vol. 110. – P. 217-231.

321. Weber T. W. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers / T. W. Weber, R. K. Chakravorti // AIChE J. – 1974. – Vol. 20. – P. 228-238.

322. Yoshida H. Analytical solution of the breakthrough curve for rectangular isotherm systems / H. Yoshida, T. Kataoka, D. M. Ruthven // Chemical Engineering Science. – 1984. – Vol. 39, № 10. – P. 1489-1497.

323. Cooney D. O. Adsorption design for wastewater treatment / D. O. Cooney. – CRC, Boca Raton, FL. : Lewis Publishers, 1999. – 190 p.

324. Thomas H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system / H. C. Thomas // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – Vol. 66. – P. 1664-1666.

325. 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.

326. Chu K. H. Modeling of biosorption processes / K. H. Chu, Y.-T. Hung. in: L. K. Wang, J. -H, S.T.L. Tay, Y.-T. Tay, Hung (Eds.) – Handbook of Environmental Engineering. – New York : Humana Press, 2010. – P. 351-374.

327. Thomas H. C. Solid Diffusion in Chromatography / H. C. Thomas // Journal of Chemical Physics. – 1951. – Vol. 19. – P. 1213.

328. Rosen J. B. Kinetics of a Fixed Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particles / J. B. Rosen // Journal of Chemical Physics. – 1952. – Vol. 20. – P. 387.

329. Rosen J. B. General Numerical Solution for Solid Diffusion in Fixed Beds / J. B. Rosen // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1954. – Vol. 46. – P. 1590.

330. Жуховицкий А. А. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала / А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов // Журнал физической химии. – 1945. – Т. 19. – № 5. – С. 253-260.

331. Eagle S. Liquid Phase Adsorption Equilibria and Kinetics / S. Eagle, and J. W. Scott // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1950. – Vol. 42. – P. 1287.

332. Tien C. Ion Exchange Kinetics for Systems of Linear Equilibrium Relationships / C. Tien, G. Thodos // AIChE J. – 1960. – Vol. 6. – P. 364.

333. Tien C. Ion Exchange Kinetics for Systems of Nonlinear Equilibrium Relationships / C. Tien, G. Thodos // AIChE J. – 1959. – Vol. 5. – P. 373.

334. Смешаннодиффузионная кинетика сорбции из ограниченного объема раствора при прямоугольной изотерме / Г. Э. Елькин [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 1978. – Т. 12, № 3. – С. 445-448.

335. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов / М. М. Сенявин, Р. Н. Рубинштейн, Е. В. Веницианов [и др.]. – Москва : Наука, 1978. – 175 с.

336. Weber W. J., Jr. Intraparticle Transport of Sulfonated Alkylbenzenes in a Porous Solid: Diffusion with Nonlinear Adsorption / W. J., Jr. Weber, and R. R. Rumer // Water Resources Researches. – 1965. – Vol. 1. – P. 361.

337. Ditl P. Mass Transfer Kinetics of Adsorption on Suspended Solid Particles / P. Ditl, R. W. Coughlin and E. H. Jere // Journal of Colloid and Interface Science. – 1978. – Vol. 63. – P. 10-17.

338. Vermeulen T. Theory of Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion / T. Vermeulen // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1953. – Vol. 45. – P. 1664.

339. McKay G. Pore Diffusion Model for Dye Adsorption onto Peat in Batch Adsorbers / G. McKay and S. J. Allen // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1984. – Vol. 62. – P. 340.

340. Bischoff K. B. General Solution of Equations Representing Effects of Catalyst Deactivation in Fixed-bed Reactors / K. B. Bischoff // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1969. – Vol. 8. – P. 665.

341. Kinetics of Physical Adsorption of Propane from Helium on Fixed Beds of Activated Alumina / A. E. Jr. Rimpel, D. T. Camp, J. A. Kostecki, and L. N. Canjar // AIChE J. – 1968. – Vol. 14. – P. 19.

342. Lee R. G. Isothermal Adsorption in Fixed Beds / R. G. Lee, T. W. Weber // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1969. – Vol. 47. – P. 54.

343. Cooper R. S. Fixed-bed Adsorption Kinetics with Pore Diffusion Control / R. S. Cooper, D. A. Liberman // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. – 1970. – Vol. 9. – P. 620.

344. Hall K. R. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions / K. R. Hall [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1966. – Vol. 5. – P. 212.

345. Marcussen L. The Kinetics of Water Adsorption on Porous Alumina / L. Marcussen // Chemical Engineering Science. – 1970. – Vol. 25. – P. 1487.

346. Furusawa T. Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport in Slurries / T. Furusawa, J. M. Smith // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1973. – Vol. 12, № 2. – P. 197.

347. Helfferich F. Ion-Exchange Kinetics. V. Ion Exchange Accompanied by Reactions / F. Helfferich // The Journal of Physical Chemistry. – 1965. – Vol. 69, № 4. – P. 1178-1187.

348. Barrer R. M. The diffusion and sorption of water in zeolites-II. Intrinsic and self-diffusion / R. M. Barrer, B. E. F. Fender Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1961. – № 21. – P. 12-15.

349. Boyd G. E. Self-diffusion of water molecules and mobil anions in cation exchangers / G. E. Boyd, B. A. Soldano // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – Vol. 75. – P. 6105-6107.

350. Freeman D. H. Precise studies of ion-exchange systems using microscopy / D. H. Freeman // Ion exchange / ed. by J. A. Marinsky. – Vol. 1. – New York : Marcel Dekker, Inc., 1966. – P. 173-204.

351. Myers A. L. A thermodynamics cation of cation exchange selectivities / A. L. Myers, G. E. Boyd // The Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol. 60, № 5. – P. 521-529.

352. Курс физической химии / под ред. Я. И. Герасимова. – Москва : Химия. – 1970. – Т. 1. – 592 с.

353. Некоторые детали кинетики набухания катионита КУ-2 в процессе ионного обмена / И. П. Шамрицкая, [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1971. – Вып. 5. – С. 25-30.

354. О кинетике набухания карбоксильных смол / В.П. Мелешко [и др.] // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1971. – Вып. 5. – С. 5-12.

355. Мелешко В. П. Влияние степени сшитости на набухаемость карбоксильных смол / В. П. Мелешко, И. П. Шамрицкая, Р. Ф. Гринева // Теория и практика сорбционных процессов.– 1971. – Вып. 3. – С. 5-10.

356. Кинетические и равновесные параметры сорбции кверцетина анионообменниками / Н. А. Удалова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 304-313.

357. Hannum S. M. Potential Impact of Strawberries on Human Health: A Review of the Science / S. M. Hannum // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2004. – Vol. 44. – P. 1-17. – DOI: 10.1080/10408690490263756.

358. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии / М. В. Кочетова [и др.] // Успехи химии. – 2007. – № 76 (1). – С. 88-100.

359. Alonso-Salces R. M. A validated solid–liquid extraction method for the HPLC determination of polyphenols in apple tissues: comparison with pressurized liquid extraction / R. M. Alonso-Salces [et al.] // Talanta. – 2005. – № 65. – P. 654-662.

360. Ananingsih K. Green tea catechins during food processing and storage: A review on stability and detection / V. K. Ananingsih, A. Sharma, W. Zhou // Food Research International. – 2013. – Vol. 50, № 2. – P. 469-479. – DOI: 10.1016/j.foodres.2011.03.004.

361. Ignat I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables / I. Ignat, I. Volf, V. I. Popa // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 126, № 4. – – P. 1821-1835. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.12.026.

362. Anderson O. M. Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications / O. M. Anderson, K. R. Markham. – New York : Taylor & Francis Group, 2006. – 1198 p.

363. Guliyeva V. B. Hippophae rhamnoides L.: chromatographic methods to determine chemical composition, use in traditional medicine and pharmacological effects / V. B. Guliyeva, M. Gul, A. Yildirim // Journal of Chromatography. B. – 2004. – Vol. 812. – P. 291-307. – DOI: 10.1016/j.jchromb.2004.08.047.

364. Бубенчиков Р. А. Фенольные соединения и полисахариды фиалки собачьей / Р. А. Бубенчиков // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 1. – С. 156-159.

365. Simultaneous determination of catechin, rutin, quercetin kaempferol and isorhamnetin in the extract of sea buckthorn (Hippophae rhamnoides L.) leaves by RP-HPLC with DAD / Y. Zu, C. Li, Y. Fu, C. Zhao // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2006. – Vol. 41. – P. 714-719. – DOI: 10.1016/j.jpba.2005.04.052.

366. Сальникова Е. Н. Химическое исследование флавоноидов полыни горькой (Artemisia Absinhium L.), П. Сиверса (A. Sieversiana Willd.) и П. Якутской (A. Jacutica drob.) / Е. Н. Сальникова, Г. И. Калинкина, С. Е Дмитрук // Химия растительного сырья. – 2001. – № 3. – С. 71-78.

367. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols / J. Valls [et al.] // J. Chromatogr. A. – 2009. – 1216. – P. 7143-7172. – DOI:10.1016/j.chroma.2009.07.030.

368. Блажей А. Фенольные соединения растительного происхождения / А. Блажей, Ленинград. Шутый. – Москва : Мир, 1977. – 240 с.

369. Monrad J. K. Subcritical Solvent Extraction of Procyanidins from Dried Red Grape Pomace / J. K. Monrad, L. R. Howard, W. Jerry // Journal of Agricultural Food Chemistry. – 2010. – Vol. 58, № 7. – P. 4014-4021.

370. Goto V. T. Struktur and molekulare Stahelung von Anthocyanen – Variatijn der Blutenfarben / V. T. Goto, T. Kondo // Angewandte Chemie. International Edition. – 1991. – № 103. – P. 17-33.

371. Шафигулин Р. В. Сорбция катехинов в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / Р. В. Шафигулин, К. В. Егорова, А. В. Буланова // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1561-1567.

372. 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.

373. Фенольные соединения листьев Rhododendron ungernii и их терапевтическое действие / Э. П. Кемертелидзе [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. – 2007. – Т. 41, № 1. – С. 10-13.

374. Bi W. Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization / W. Bi, M. Tian, K. H. Row // Journal of Chromatography A. – 2013. – Vol. 1285. – P. 22-30 –DOI:10.1016/j.chroma.2013.02.041.

375. Надиров Н. К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве / Надиров Н. К. – Москва : Наука, 1991. – 336 с.

376. Колотилова А. И. Витамины. Химия, биохимия и физиологическая роль. / А. И. Колотилова, Е. П. Глушанков. – Ленинград: Издательство Ленингр. Университета, 1976. – 248 с.

377. Plant Sterols and Risk of Stomach Cancer: A Case-Control Study in Uruguay / Stefani De Eduardo, [et al.] // Nutrition and Cancer. – 2000. – Vol. 37, № 2. – P. 140-144.

378. Separation and determination of diversiform phytosterols in food materials using supercritical carbon dioxide extraction and ultraperformance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry / B. Lu [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 588. – P. 50-63. – DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.067

379. Liu W.-H. Analysis of free and conjugated phytosterols in tobacco by an improved method using gas chromatography–flame ionization detection / W.-H. Liu, B. Ding, X.-M. Ruan // Journal of Chromatography A. – 2007. – Vol. 1163. – P. 304-311. – DOI: 10.1016/j.chroma.2007.06.043.

380. Analysis of olive and hazelnut oil mixtures by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry of triacylglycerols and gas-liquid chromatography of non-saponifiable compounds (tocopherols and sterols) / J. Parcerisa [et al.] // Journal of Chromatography. A. – 2000. – Vol. 881. – P. 149-158.

381. Cercaci L. Solid-phase extraction-thin-layer chromatography-gas chromatography method for the detection of hazelnut oil in olive oils by determination of esterified sterols. / L. Cercaci, M. T. Rodriguez-Estrada, G. Lercker // Journal of Chromatography. A. – 2003. – Vol. 24. – P. 985.

382. Comparison and Analysis of Fatty Acids, Sterols, and Tocopherols in Eight Vegetable Oils/ C. Li, [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2011. – Vol. 59. – P. 12493-12498. – DOI: 10.1021/jf203760k.

383. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut / L. S. Maguire [et al.] // International Journal of Food Sciences and Nutrition. – 2004. – Vol. 55, № 3. – P. 171-178. – DOI: 10.1080/09637480410001725175.

384. Gliszczynska-Swigło A. Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils / A. Gliszczynska-Swigło, E. Sikorska // Journal of Chromatography A. – 2004. – Vol. 1048. – P. 195-198. – DOI: 10.1016/j.chroma.2004.07.051

385. Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate / T. Verleyen [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2001. – Vol. 921. – P. 277-285. Simultaneous detection of retinol and alpha-tocopherol in human serum by high performance liquid chromatography / A. P. De Leenheer, [et al.] // Journal of Chromatography. A. – 1979. – Vol. 162. – P. 408-413.

386. Analytical applications of membrane extraction in chromatography and electrophoresis / B. M. Cordero, [et al.] // Journal of Chromatography. A. – 2000. – Vol. 902. – P. 195-204.

387. Melchert H. U. Quantitative determination of α-, β-, γ- and δ-tocopherols in human serum by high-performance liquid chromatography and gas-chromatography-mass spectrometry as trimethylsilyl derivatives with two-step sample preparation / H. U. Melchert, E. Pabel // Journal of Chromatography. A. – 2000. – Vol. 896. – P. 209-215.

388. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry methods to quantify alpha-tocopherol and alpha-tocopherolquinone levels in human plasma / P. Mottier [et al.] // Anal Biochemistry. – 2002. – Vol. 301, № 1. – P. 128-135.

389. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats / H. Schwartz, [et al.] // Journal of Food Composition and Analysis. – 2008. – Vol. 21. –P. 152-161. – DOI: 10.1016/j.jfca.2007.07.012.

390. Emmons C. L. In vitro antioxidant activity and contents of phenolic and tocol antioxidants / C. L. Emmons, D. M. Peterson, G. L. Paul // Journal of Agricultural Food Chemistry. – 1999. – Vol. 47 – P. 4894-4898.

391. The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, a-tocopherol,and b-carotene) in virgin olive oil / E. Gimeno, [et al.] // Food Chemistry. – 2002. – Vol. 78. – P. 207-211. –DOI: 10.1016/S0308-8146(01)00399-5.

392. Chromatographic analysis of a-tocopherol and related compounds in various matrices / F. J. Rupe´rez, [et al.] // Journal of Chromatography. A. – 2001. – Vol. 935. – P. 45-69. – DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01101-3.

393. Rammell C.G. Separation of tocols by HPLC on an amino-cyano polar phase column / C. G. Rammell, J. J. L. Hoogenboom // Journal of Liquid Chromatography. – 1985. – Vol. 8 – P. 707-717.

394. Psomiadou E. Simultaneous HPLC determination of tocopherols, carotenoids, and chlorophylls for monitoring their effect on virgin olive oil oxidation / E. Psomiadou, M. Tsimidou // Journal of Agricultural Food Chemistry. – 1998. – Vol. 46. – P. 5132-5138.

395. Richheimer S. L. Reversed-phase high-performance liquid chromatographic method using a pentafluorophenyl bonded phase for analysis of tocopherols / S. L. Richheimer, M. C. Kent, M. W. Bernart // Journal of Chromatography. A. – 1994. – Vol. 677. – P. 75-80.

396. A Rapid Gas Chromatographic Method for Direct Determination of Free Sterols in Animal and Vegetable Fats and Oils / Y.-M. Choong // Journal of Food and Drug Analysis. – 1999. – Vol. 7. – P. 279-290.

397. Giacometti J. Determination of aliphatic alcohols, squalene, α-tocopherol and sterols in olive oils: direct method involving gas chromatography of the unsaponifiable fraction following silylation / J. Giacometti // Analyst. – 2001. – Vol. 126. – P. 472-475.

398. Continuous-flow determination of natural and synthetic antioxidants in foods by gas chromatography / M. Gonzalez, [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 1998. – Vol. 359. – P. 47-55. –DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00659-4.

399. Hennion M. C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography / M. C. Hennion // Journal of Chromatography. A. – 1999. – Vol. 856. – P. 3-54.

400. Lechner M. Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis / M. Lechner, B. Reiter, E. Lorbeer // Journal of Chromatography. A. – 1999. – Vol. 857. – P. 231-238.

401. Separation and determination of tocopherols in vegetable oils by solid phase extraction on porous polymers SPE cartridges and capillary gas chromatography analysis / M. Simion [et al.] // Central European Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 8, № 5. – P. 1110-1116. – DOI: 10.2478/s11532-010-0087-y.

402. Development of a validated liquid chromatography method for the simultaneous determination of eight fat-soluble vitamins in biological fluids after solid-phase extraction / Pavlos F. Chatzimichalakis [et al.] // Journal of Chromatography. B. – 2004. – Vol. 805. – P. 289-296. – DOI: 10.1016/j.jchromb.2004.03.009.

403. Iwase H. Determination of tocopherol acetate in emulsified nutritional supplements by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection / H. Iwase // Journal of Chromatography. A. – 2000. – Vol. 881. – P. 243-249. – DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00058-3.

404. Luque-Garcia J. L. Extraction of fat-soluble vitamins Review / J. L. Luque-Garcia, M. D. Luque de Castro // Journal of Chromatography. A. – 2001. – Vol. 935. – P. 3-11. – DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01118-9.

405. Solid phase extraction in the analysis of squalene and tocopherols in olive oil / D. Grigoriadou [et al.] // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 105. – P. 675-680. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.12.065.

406. Molecularly imprinted solid phase extraction for the selective HPLC determination of alpha-tocopherol in bay leaves / F. Puoci [et al.] // Analytica chimica acta. – 2007. – N. 2. – P. 164-170. – DOI: 10.1016/j.aca.2007.04.053.

407. Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I Equilibrium of batch adsorption / B. S. Chu [et al.] // Journal of Food Engineering. – 2004. – Vol. 62. – P. 97-103.

408. Solid-phase extraction of phospholipids using mesoporous silica nanoparticles: application to human milk samples / H. M. Pérez-Cejuela [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2018. – DOI : 10.1007/s00216-018-1121-8.

409. E. Ibanez E. Determination of tocopherols by GC-MS followed by SFE / E. Ibanez [et al.] // Journal AOACS. – 2000. – Vol. 77. – P. 187-191.

410. Bruehl L. Extraction of oilseeds by SFE – a comparison with other methods for determination of oil content / L. Bruehl, B. Matthaeus // Journal of Analytical Chemistry. – 1999. – Vol. 364. – P. 631-634.

411. Способ получения органо-неорганического высокоосновного анионообменника : пат. 2438780 Рос. Федерация / Е. В. Бородина, Ф. Весснер, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев. – № 2010106672/05; заявл. 24.02.10; опубл. 10.01.12.

412. Synthesis and characterization of inorganic-organic composite materials with anion-exchange groups based on mesoporous silicates / E. V. Borodina [et al.] // Nanotechnologies in Russia. – 2010. – Vol. 5, № 11. – P. 808-816.

413. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) / K. S. W. Sing [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 1985. – Vol. 57, № 4. – P. 603-619.

414. Состояние ссиланольного покрытия мезоструктурированного силикатного материала МСМ-41 в результате постсинтетической активации / С. А. Козлова [и др.] // Журнал Сибирского Федерального университета. – 2008. – Т. 1. – С. 376-388.

415. Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves / J. C. Beck [et al.] // Chemistry of Materials. – 1994. – Vol. 6. – P. 1816.

416. Кавалерская Н. Е. Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов / Н. Е. Кавалерская, Н. Б. Ферапонтов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 3. – С. 433-440.

417. Физико-химические методы анализа органических соединений / сост. : С.И. Карпов [и др.]. – Воронеж : ВГУ, 2008. – 94 с.

418. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография) : в 2 т. / Ф. Гейсс; пер. с англ. – Москва : Мир, 1988. – Т. 2. – 348 с.

419. Сумина Е. Г. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение / Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, Н. В. Тюрина. – Саратов : СГУ, 2006. – 112 с.

420. Mechanism of solute retention in liquid-solid chromatography and the role of the mobile phase in affecting separation : Competition versus “sorption” / L. R. Snyder, H. Poppe // Journal of Chromatography A. – 1980. – Vol. 184, № 4. – P. 363-413. – DOI: 10.1016/S0021-9673(00)93872-X.

421. Берштейн И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. / И. Я. Берштейн, Ю. А. Каминский – Ленинград : Химия, 1986. – 200 с.

422. Интерпретация батохромного и гипсохромного сдвига колебательных частот катионообменника / Е.В. Бутырская [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 10. – С. 1034-1039.

423. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества / П. А. Ребиндер. – Москва : Знание, 1961. – 304 с.

424. Сорбция додецилсульфата натрия высокоосновными анионообменными смолами / Е. В. Бондарева [и др.] // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2339-2346.

425. Equilibrium sorption of methionine on carboxyl cation exchangers from solutions of various acidities / D. V. Ovsyannikova, [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 83. –№ 5. – P. 839-843.

426. The sorption of quercetin by high-basicity anion exchangers / N. A. Udalova, [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 83. – N. 6. – P. 1006-1011.

427. Plant Flavonoids in Biology and Medicine. II: Biochemical, Cellular and Medicinal Properties. Progress in Clinical and Biological Research / ed. Cody, V., Middleton, E., Harborne, J. B., and Beretz. – New York : Alan R. Liss, 1988. – 461 p.

428. Яшин А. Я. Определение природных полифенольных соединений в пищевых продуктах, напитках и лекарственных формах ВЭЖХ с амперометрическим детектированием. / А. Я. Яшин, Я. И. Яшин // Всероссийский симпозиум. Тез. докл. Москва, 2004. – 208 с.

429. Георгиевский Е. П. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. / Е. П. Георгиевский, А. И. Рыбаченко, А. Л. Казаков. – Ростов : РГУ, 1988. – 143 с.

430. Определение кинетических параметров сорбции ароматических аминокислот сульфокатионитом КУ-2-8 / С.И. Карпов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003. – Т. 3, вып. 6. – С. 688-698.

431. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство / К. Наканиси. – Москва : Мир, 1965. – 216 с.

432. Шилов Н. А. К вопросу об адсорбции постороннего газа из тока воздуха / Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, В. В. Вознесенский // Журнал русского химического общества. – 1929. – Т. 11. – С. 1107-1123.

433. Кузьминых В. А. Асимптотическая теория динамики ионообменной собции при необменном поглощении электролита и соизмеримых диффузионных сопротивлениях взаимодействующих фаз / В. А. Кузьминых, Г. А. Чикин, В. Ф. Селеменев // Проблемы химии и химической технологии : труды 8-й Региональной конференции. – СПб., 2000. – С. 123-128.

434. Isolation and purification of four flavone C-glycosides from antioxidant of bamboo leaves by macroporous resin column chromatography and preparative high-performance liquid chromatography. / Y. Zhang [et al.] // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 107. – P. 1326-1336.

435. Isolation and purification of flavonoid glycosides from Trollius ledebouri using high-speed counter-current chromatography by stepwise increasing the flow-rate of the mobile phase. / X. Zhou, [et al.] // Journal of Chromatography. A. – 2005. – Vol. 1092. – P. 216-221.

436. Flavone C-glycosides from flowers of Trollius ledebouri. / J. H. Zou, [et al.] // Phytochemistry. – 2005. – Vol. 66. – P. 1121-1125.

437. Shi Z. Q. The application of adsorption resin in the pharmaceutical industry / Z. Q. Shi, R. F. Shi. - 1st ed. – Beijing: Chemical Industry Press. – 2008.

438. Study on the isolation ability of AB-8 macroporous adsorption resin for total flavonoids of Trollius chinensis Bunge. / Q. F. Lin, L. Y. Wang, Y. L.Li, Y. Z. Cen // Journal of Jinan University (Natural Science). – 2003. – Vol. 24. – P. 55–58.

439. Enrichment and purification of total flavonoid C-glycosides from Abrus mollis extracts with macroporous resins / H. Du [et al.] // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – P. 7349-7354.

440. Preparative separation of vitexin and isovitexin from pigeonpea extracts with macroporous resins / Y. Fu, [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2007. – Vol. 1139. – P. 206-213.

441. Isolation and purification of four flavone C-glycosides from antioxidant of bamboo leaves by macroporous resin column chromatography and preparative high-performance liquid chromatography / Y. Zhang [et al.] // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 107. – P. 1326-1336.

442. Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins / T. J. Buran [et al.] // Journal of Food Engineering. – 2014. – Vol. 128. – P. 167-173.

443. Enrichment and antioxidant properties of flavone C-glycosides from trollflowers using macroporous resin / Y. Sun [et al.] // Food Chemistry. – 2013. – Vol. 141. – P. 533-541.

444. Design, synthesis and characterization of ordered mesoporous materials for environmental applications / M. Jaroniec [et al.] // Combined and Hybrid Adsorbents. – 2006. – P. 23-36.

445. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis / A. Corma // Chemical Reviews. – 1997. – Vol. 97, № 6. – P. 2373-2420.

446. Ying J. Y. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials / J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong // Angewandte Chemie. International Edition. – 1999. – Vol. 38. – P. 56-77.

447. Hagfeldt A. Molecular Photovoltaics / A. Hagfeldt, M. Graetzel // Accounts of Chemical Researches. – 2000. – Vol. 33. – P. 269-277.

448. Tao Y. H. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications / Y. H. Tao, K. L. Abrams, K. Kaneko // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106. – P. 896-910.

449. Melero J.A. Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials / J. A. Melero, Rvan Grieken, G. Morales // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106. – P. 3790-3812.

450. Thommes M. Physical Adsorption Characterization of Ordered and Amorphous Mesoporous Materials in Nanoporous Materials: Science and Engineering / M. Thommes // Chemie Ingenieur Technik. – 2010. – Vol. 82, № 7. – P. 1059-1073.

451. Taguchi A. Ordered mesoporous materials in catalysis / A. Taguchi, F. Schuth // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – Vol. 77. – P. 1-45.

452. Транспорт носителей заряда в композитных наноструктурах на основе слоистого полупроводника GaSe и сегнетоэлектрика KNO_3 / А. П. Бахтинов, [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т.45, Вып. 3. – С. 348-359.

453. Water sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 / P. Llewellyn [et al.] // Langmuir. – 1995. – Vol. 11. – P. 574.

454. Гидротермостабильность и объемные свойства мезопористых органо-неорганических 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, вып. 5. – С. 752-763.

455. Сорбция α-токоферола и β-ситостерола на модифицированных мезопористых силикатах с упорядоченной структурой / Е. В. Бородина [и др.] // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011) : материалы 13-й Международной конференции, Воронеж, 16-22 окт. 2011 г. – Воронеж, 2011 . – С. 479-481.

456. 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. – Т. 12, вып. 6. – С. 583-591.

457. Бородина Е. В. Сорбционно-хроматографическое разделение жирорастворимых биологически активных веществ : автореф. дис. …канд. хим. наук / Е. В. Бородина. – Воронеж, 2012. – 18 с.

458. Jaroniec M. Improvement of the Kruk-Jaroniec-Sayari method for pore size analysis of ordered silicas with cylindrical mesopores / M. Jaroniec and L. Solovyov // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 6757-6760.

459. Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silica / M. Thommes [et al.] // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P.756-764.

460. Giaya A. Liquid and vapor phase adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic molecular sieves / A. Giaya, R. W. Thompson, R. Denkewicz Jr. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2000. – Vol. 40. – P. 205-218.

461. Ravikovitch P. I. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms / P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – Vol. 187. – P. 11-21.

462. De Boer J. H. The Structure and Properties of Porous Materials / J. H. de Boer. – London : Butterworths, 1958. – 68 p.

463. Thommes M. Characterization of mesoporous solids: pore condensation and sorption hysteresis phenomena in mesoporous molecular sieves / M. Thommes, R. Koehn, M. Froeba // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2002. – Vol. 142. – P. 1695-1702.

464. Thommes M. Sorption and pore condensation behavior of nitrogen, argon, and krypton in mesoporous MCM-48 silica materials / M. Thommes, R. Koehn, M. Froeba // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – P. 7932-7943.

465. Distinguishing the Silanol Groups in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 / J. Chen [et al.] // Angewandte Chemie. International Edition. 1995. – Vol. 34. – P. 2694-2696.

466. Surface silanol groups of mesoporous silica FSM-16 / T. Ishikawa [et al.] // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – Vol. 92. – P. 1985-1989.

467. Jentys A. Nature of hydroxy groups in MCM-41 / A. Jentys, N. H. Pham, H. Vinek // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – Vol. 92. – P. 3287-3291.

468. Структурный анализ катионообменников / Л. С. Нечаева [и др.] – Воронеж : Научная книга, 2012. – 164 с.

469. The modified hydrophobicity index as a novel method for characterizing the surface properties of titanium silicates / J. Weitkamp [et al.] // Progress in Zeolite and Microporous Materials. Study in Surface Science and Catalysis. – 1997. – Vol. 105. – P. 763-770.

470. MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization / D. Kumar [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. – 2001. – Vol. 187-188. – P. 109-116.

471. Toward Efficient Nanoporous Catalysts: Controlling Site-Isolation and Concentration of Grafted Catalytic Sites on Nanoporous Materials with Solvents and Colorimetric Elucidation of Their Site-Isolation / K. K. Sharma [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, № 1. – P. 218-228.

472. Sharma K. K. Efficient bifunctional nanocatalysts by simplepostgrafting of spatially-isolated catalytic groups on mesoporous materials / K. K. Sharma, T. Asefa // Angewandte Chemie. International Edition. – 2007. – Vol. 46. – P. 2879-2882.

473. Ganesan V. Ion exchange and ion exchange voltammetry with functionalized mesoporous silica materials / V. Ganesan, A. Walcarius // Materials Science and Engineering: B. – 2008. – Vol. 149. – P. 123-132.

474. Walcarius A. Characterization of Quaternary Ammonium-Functionalized Silica Microspheres Obtained by the Surfactant Template Route / A. Walcarius, V. Ganesan // Langmuir. – 2006. – № 22. – P. 496-477.

475. Functionalized mesoporous silica films as a matrix for anchoring electrochemically active guests / D. Fattakhova-Rohlfing [et al.] // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 11320-11329.

476. Sayen S. Electrochemical modulation of the ligand properties of organically modified mesoporous silicas / S. Sayen, A. Walcarius // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2005. – Vol. 581. – P. 70-78.

477. Gartmann N. The Effect of Water on the Functionalization of Mesoporous Silica with 3-Aminopropyltriethoxysilane / N. Gartmann // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – Vol. 1. – P. 379-382.

478. Ritter H. Accessibility of Amino Groups in Postsynthetically Modified Mesoporous Silica / H. Ritter, D. Brühwiler // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – P. 10667-10674.

479. Strong anion exchange composition and methods : Patent USA № 4430496 / Abbot S. R. – 07.02.1984.

480. Novel Organic/Inorganic Hybrid Materials by Covalent Anchoring of Phenothiazines on MCM-41 / Z. Zhou, [et al.] // Chemical Materials. – 2008. – Vol. 20. – P. 4986-4992.

481. Design and synthesis of self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS): The importance of ligand posture in functional nanomaterials / G. E. Fryxell, [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – № 17. – P. 2863-2874.

482. Zur Unterscheidung der Silanolgruppen im mesoporosen Molekularsieb MCM-41 / J. Chen, [et al.] // Angewandte Chemie. International Edition. – 1995. – Vol. 107. – P. 2898-2900.

483. Koodynska D. FT-IR/PAS studies of chelates adsorption on anion exchangers / D. Koodynska, J. Riczkowski, Z. Hubicki // The European Physical Journal. Special Topics. – 2008. – Vol. 154. – P. 339-343.

484. Photocatalytic selective oxidation of anionic compounds on TiO2 photocatalysts modified with quaternary ammonium base groups / S. Miyayama, [et al.] // Separation and purification technology. – 2007. – Vol. 58. – P. 206-210.

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

486. Rochester C. H. Infrared study of the adsorption of amines on silica immersed in carbon tetrachloride / C. H. Rochester, G. H. Yong // Journal of the Chemical Society Faraday Transactions. – 1980. – Vol. 76. – P. 1158-1165.

487. Ek S. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results // S. Ek, [et al.] // Thermochimica Acta. – 2001. – Vol. 379. – P. 201-212.

488. Kinetic parameters for the sorption of ions during multicomponent ion exchange / S. I. Karpov, [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – Vol. 75, № 11. – P. 1851-1855.

489. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena / G. Alberti, [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2012. – Vol. 256, № 39. – P. 28-45. – doi:10.1016/j.ccr.2011.08.022.

490. Кузьминых В. А. Особенности кинетики селективного многоионного обмена / В. А. Кузьминых, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1, № 4. – С. 650.

491. 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.

492. Momot N. N. Study of the dynamics of the sorption-desorption of hydroxocobalamin on Silochrome C-120 / N. N. Momot, M. E. Bogdanova // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 1994. – Vol. 28, № 2. – P. 124-127.

493. Kovalenko G. A. Adsorption of antiseptics (furacilin, chlorhexidine) and vitamin E on carbon-containing enterosorbents / G. A. Kovalenko, E. V. Kuznetsova // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2000. – Vol. 34, № 6. – P. 327-331.

494. Кинетика сорбции сапонина и олеаноловой кислоты на аниоките АВ-17-2П / Н. В. Мироненко, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 3. С. 513-520.

495. Мироненко Н. В. Кинетика сорбции тритерпенового сапонина сверхшитым полистиролом / Н. В. Мироненко, Т. А. Брежнева, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 3. – С. 387.

496. Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems / K. S. W. Sing, [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 1985. – Vol. 57, № 4. – P. 603.

497. Ebadi A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? / A. Ebadi, J. S. Soltan Mohammadzadeh, A. Khudiev // Adsorption. – 2009. – Vol. 15. – P. 65-73.

498. Marbán Gregorio BET adsorption reaction model based on the pseudo steady-state hypothesis for describing the kinetics of adsorption in liquid phase / Gregorio Marbán // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – 467. – P. 170–179– doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.016.

499. New thermodynamically consistent competitive adsorption isotherm in RPLC / F. Gritti, G. Guiochon // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 264. – P. 43-59.

500. Оптимизация разделения некоторых флавоноидов методом ТСХ / Н. А. Беланова, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11, Вып. 6. – С. 905-912.

501. Определение параметров удерживания флавоноидов методом тонкослойной хроматографии / Н. А. Беланова, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, Вып. 4. – С. 577-580.

502. Рудаков О. Б. Физико-химические системы сорбат – сорбент – элюент в жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев. – Воронеж, 2003. – 240 с.

503. Москва В. В. Растворители в органической химии / В. В. Москва // Соровский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С. 44.

504. Копач М. Сульфопроизводные кверцетина и морина как аналитические реагенты / М. Копач // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 3. – С. 258-262.

505. Спектрофотометрическое определение констант протонизации морина и кверцетина / А. Т. Пилипенко, [и др.] // Украинский химический журнал. – 1972. – Т. 38, № 9. – С. 910-914.

506. Пилипенко А. Т. Флуорресцирующие комплексные соединения циркония и гафния с кверцетинсульфокислотой / А. Т. Пилипенко, Т. У. Кукубаев, А. И. Волкова // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т. 29, № 4. – С. 710-714.

507. Золотарева Е. К. Сравнительное исследование протонирования полифенольных соединений с систематической вариацией структуры / Е. К. Золотарева, В. К. Опанасенко // Свойства флавоноидов и их функции в метаболизме растительной клетки : сб. науч. тр.; под ред. А. К. Романова, Е. Н. Музхафарова. – Пущино, 1986. – С. 22-38.

508. Волжинский А.И. Регенерация ионитов / А. И. Волжинский, В. А. Константинов. – Ленинград : Химия, 1990. – 240 с.

509. Горшков В. И. Ионный обмен в противоточных колоннах / В. И. Горшков, М. С. Сафронов, Н. М. Воскресенский. – Москва : Наука, 1981. – 228 с.

510. Colin F. Poole. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction / Colin F. Poole, Ajith D. Gunatilleka, Revathy Sethuraman // Journal of Chromatography. A. –2000. – Vol. 885. – P. 17-39.

511. Masqué N. New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water / N. Masqué, R. M. Marcé, F. Borrull // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 1998. – Vol. 17, № 6. – P. 384-394.

512. 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. – Vol. 33, № 1. – P.11-24.

513. Marshall M. A. Performance studies under flow conditions of silica-immobilised 8-Quinolinol and its application as a preconcentration-tool in flow-injection/atomic absorption determinations / M. A. Marshall, H. A. Mottola // Analytical Chemistry. – 1985. – Vol. 57, № 3. – P.729-733.

514. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище : Руководство Р 4.1.1672-03. – Введ. 2003-06-30. – Москва, 2003. – 183 с.

515. Optimisation of chromatographic conditions for the determination of folates in foods and biological tissues for nutritional and clinical work / M. D. Lucock, [et al.] // J. Food Chem. – 1995. – Vol. 53. – P. 329-338.

516. Heudi O. Separation of water-soluble vitamins by reversed-phase high performance liquid chromatography with ultra-violet detection: Application to polyvitaminated premixes / O. Heudi, T. Kilinç, P. Fontannaz. //Journal of Chromatography A. – 2005. – Vol. 1070. – P. 49-56.

517. Rudenko A. O. Determination of water soluble vitamin B and vitamin C in combined feed, premixes, and' biologically active supplements by reversed phase HPLC / A. O. Rudenko, L. A. Kartsova // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 65. – P. 71-76.

518. Hennion M. C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography / M. C. Hennion // Journal of Chromatography. A. – 1999. – Vol. 856. – P. 3-54.

519. Qian H. Simultaneous determination of fat-soluble vitamins A, D and E and pro-vitamin D2 in animal feeds by one-step extraction and high-performances liquid chromatography analysis / H. Qian and M. Sheng // Journal of Chromatography. – 1998. – Vol. 825. – P. 127-133.

520. Чиркин В. А. Влияние состава элюента на удерживание некоторых водорастворимых витаминов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / В. А. Чиркин, С. И. Карпов, В. Ф. Селеменев // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68, № 4. – С. 369.

521. Sirvent G. Evaluation of a new solid-phase cartridge for the preconcentration of phenolic compounds in water / G. Sirvent, M. Hidalgo; V. Salvado. //Journal of Separation Science. – 2004. – Vol. 27. – P. 613-618.

522. Определение катехинов методами ТСХ и УФ-спектрофотометрии / Н. А. Беланова, [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – № 12. – С. 21-23.

523. Определение жирорастворимых витаминов в пищевых продуктах, витаминно-минеральных комплексах, комбикормах, премиксах и сыворотке крови методом обращенно-фазовой ВЭЖХ / В. А.Чиркин, [и др.] // Журнал аналитической химии. 2013. – Т. 68, № 8. – С.

820. Determination of Fat-Soluble Vitamins in Foods, Vitamin and Mineral Formulations, Feed Premixes, and Blood Serum by Reversed-Phase HPLC / V. A. Chirkin, [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 68, № 08. – P. 748-753. – DOI : 10.7868/S0044450213080045.

524. Хроматографическое разделение и концентрирование кверцетина и (+)-катехина с использованием мезопористых композитов на основе МСМ-41 / С. И. Карпов, [и др.] // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 5. – С. 855-860. – DOI: 10.7868/S0044453715050179.

525. Карпов С. И. Разделение и концентрирование (+)-катехина и кверцетина на мезопористых композитах МСМ-41. Динамика сорбции флавоноидов / С. И. Карпов, Е. О. Корабельникова // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 6. – С. 1030-1037. – DOI : 10.1134/S0036024415060151.

526. Особенности массопереноса фосфатидилхолина при сорбции мезопористыми композитами на основе МСМ-41 / Л. А. Синяева, [и др.] // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 12. – С. 109-116. – DOI: 10.7868/S0044453715120298.

527. Яшкин С. Н. Экспериментальное и молекулярно-статистическое исследование адсорбции аминоадамантанов на графитированной термической саже / С. Н. Яшкин, О. Б. Григорьева, А. К. Буряк // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – Т. 50, № 6. – С. 938.

528. Silica/quercetin sol–gel hybrids as antioxidant dental implant materials / M. Catauro, [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2015. – Vol. 16, № 3. – DOI : 10.1088/1468-6996/16/3/035001.

529. Surface and texture properties of mesoporous silica materials modified by silicon-organic compounds containing quaternary amino groups for their application in base-catalyzed reactions / E. V. Borodina, [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 203, № 02. – P. 224-231. – DOI : 10.1016/j.micromeso.2014.10.009.

530. 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. – DOI : 10.1007/s10934-014-9791-x.

531. 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.

532. Полярность поверхности модифицированного метильными и фенильными группами адсорбента МСМ-41 по данным газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, В. Ю. Гуськов, С. И. Карпов [и др.] // Журнал физической химии. 2016. – Т. 90. – № 02. – С. 285-289. – DOI : 10.7868/S0044453716020291.

533. Пурыгин П. П. Особенности разделения биологически активных компонентов пчелиной огневки методом эксклюзионной ионообменной хроматографии и гель-электрофореза / П. П. Пурыгин, О. С. Срибная, А. К. Буряк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 6. – С. 893-902.

534. A study of sorption of certain phenylamide derivatives of adamantane from aqueous-acetonitrile solutions using liquid chromatography / R. V. Shafigulin, [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2015. – Vol. 51, № 3. – P. 371-376.

535. Saifutdinov B. R. Thermodynamics of sorption of 1,3,4-oxadiazoles and 1,2,4,5-tetrazines according to reversed phase high-performance liquid chromatography / B. R. Saifutdinov, S. V. Kurbatova, N. S. Emel’yanova // Russian Journal of Physical Chemistry. A. – 2010. –Vol. 84, № 4. – P. 673-678.

536. Yashkin S. N. Adsorption Properties of Surface of Carbon Materials at Extremely Low Coverages / S. N. Yashkin and A. A. Svetlov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, № 2. – P. 202-217.

537. Яшкин С. Н. Метод структурной аналогии в бесстандартной идентификации изомерных фенолов в экстракте эфирного масла монарды дудчатой (monarda fistulosa) / С. Н. Яшкин, Ю. А. Агеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 173-181.

538. Effect of the temperature on the thermodynamic characteristics of the ion-exchange separation of substances on ionites / V.A. Ivanov, [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – Vol. 80, № 11. – P. 1826-1831.

539. Ланин С. Н. Адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии / В сб. «100 лет хроматографии» / С. Н. Ланин – Москва : Наука, 2003. – С. 407-438.

540. Kuznetsova E. S. Experimental and theoretical investigation of amino acids dimers and associates adsorption on carbon surface / E. S. Kuznetsova, A. K. Buryak // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – Vol. 383, № 1-3. – P. 73-79.

541. Белякова Л. Д. Хроматография: □метод исследования химии поверхности и процессов на межфазных границах / Л. Д. Белякова, А. К. Буряк, О. Г. Ларионов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 551.

Belyakova L. D. Chromatography: method of investigation of surface chemistry and interface processes / L. D. Belyakova, A. K. Buryak, O. G. Larionov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013. – Vol. 49, № 6. – P. 605-626.

542. Chu K. H. Fixed Bed Sorption: Setting the Record Straight on the Bohart–Adams and Thomas Models / K. H. Chu // Journal of hazardous materials. – 2010. – Vol. 177, № 1-3. – P. 1006-1012. – DOI : 10.1016/j.jhazmat.2010.01.019.

543. Некоторые задачи динамики сорбции в области линейной изотермы при внешнедиффузионной кинетике. / Е. В. Веницианов, [и др.] // Заводская лаборатория. – 1971. – № 5. – С. 544-555.

544. Хроматографическое разделение и концентрирование кверцетина и (+)-катехина с использованием мезопористых композитов на основе МСМ-41 / С. И. Карпов, [и др.] // Журнал физической химии. –2015. – Т. 89, № 5. – С. 855-860. – DOI : 10.7868/S0044453715050179.

545. Карпов С. И. Разделение и концентрирование (+)-катехина и кверцетина на мезопористых композитах МСМ-41. Динамика сорбции флавоноидов / С. И. Карпов, Е. О. Корабельникова // Журнал физической химии. 2015. – Т. 89. – № 6. – С.1030-1037. – DOI : 10.1134/S0036024415060151.

546. Структура, гидрофобность и гидротермостабильность органо-неорганических мезопористых силикатов МСМ-41, силилированных диметоксидиметилсиланом и дихлорометилфенилсиланом / С. И. Карпов, [и др.] // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 11. – С. 1917. – DOI : 10.1134/S0036024413110125.

547. Karpov S. I. Studies on functionalized mesoporous materials. Part 2. Characterization of sulphonated inorganic–organic composite materials based on mesoporous MCM-41 / S. I. Karpov, F. Roessner, V. F. Selemenev // Journal of Porous Materials. – 2016. – Vol. 23, № 2. – P. 497. – DOI : 10.1007/s10934-015-0103-x.

548. Динамика сорбции фосфатидилхолина мезопористыми композитами на основе MCM-41 Л. А. Синяева, [и др.] // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 11. – С. 1701-1709.
Dynamics of the Sorption of Phosphatidylcholine by Mesoporous Composites Based on MCM-41 / L. A. Sinyaeva, [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 90, № 11. – P. 2254-2261. – doi: 10.1134/S003602441611025X.

549. Alkan M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite / M. Alkan, O. Demirbas¸ M. Doˇgan // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – Vol. 101. – P. 388-396.

550. BET adsorption reaction model based on the pseudo steady-state hypothesis for describing the kinetics of adsorption in liquid phase / Gregorio Marbán // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – DOI : 10.1016/j.jcis.2016.01.016.

551. Qin Q. Enhanced nitrobenzene adsorption in aqueous solution by surface silylated MCM-41 / Qingdong Qin, Yan Xu // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Vol. 232. – P. 143-150. – DOI : 10.1016/j.micromeso.2016.06.018.

552. Chaudhuri1 H. Adsorption of different dyes from aqueous solution using Si-MCM-41 having very high surface area / H. Chaudhuri1, S. Dash, A. Sarkar // Journal of Porous Materials. – 2016. – Vol. 23, № 5. – P. 1227-1237. – DOI : 10.1007/s10934-016-0181-4.

553. Albayati T. M. High performance methyl orange capture on magnetic nanoporous MCM-41 prepared by incipient wetness impregnation method / T. M. Albayati, G. M. Alwan, O. S. Mahdy // Korean J. Chem. Eng. – 2016. – DOI : 10.1007/s11814-016-0231-2.

554. Loading of an anti-cancer drug into mesoporous silica nano-channels and its subsequent release to DNA / R. Kumar K., [et al.] // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8. – P. 18436-18445. – DOI : 10.1039/C6NR06285G.

555. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption / Y. Shu, [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 214, № 15. – P. 88-94. – DOI : 10.1016/j.micromeso.2015.05.006.

556. Hamed M. M. Preparation of activated carbon from doum stone and its application on adsorption of 60Co and 152+154Eu: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. / M. M. Hamed, M. M. Ali, M Holiel // J Environ Radioact. – 2016. – Vol. 164. – P.113-124. – DOI : 10.1016/j.jenvrad.2016.07.005.

557. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies / Seliema Moaaz K., [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Vol. 224. – P. 51-57. – DOI : 10.1016/j.micromeso.2015.11.011.

558. Largitte L. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon / L. Largitte, R. Pasquier // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – Vol. 109. – P. 495-504. – DOI : 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

559. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution / M. Liu, [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Vol. 223, № 1. – P. 678-687. – doi: 10.1016/j.cej.2013.02.088.

560. Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics / S. Kaur, [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 22, № 25. – P. 19–27. – DOI : 10.1016/j.jiec.2014.06.019.

561. Uptake of decontaminating agent from aqueous solution: a study on adsorption behaviour of oxalic acid over Al-MCM-41 adsorbents / N. Gokulakrishnan, [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2010. – Vol. 17, № 6. – P. 763-771. – DOI : 10.1007/s10934-009-9348-6.

562. A Critical Short Review of Equilibrium and Kinetic Adsorption Models for VOCs Breakthrough Curves Modelling. / V. Raquel, [et al.] // Adsorption Science & Technology. – 2015. – Vol. 33, Issue 10. – P. 851-869. – DOI : 10.1260/0263-6174.33.10.851.

563. Сорбция фосфатидилхолина на высокоупорядоченных мезопористых материалах в статических условиях / А. С. Аскурава, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, Вып. 2. – С. 280-286.

564. Parker G. R. Optimum Isotherm Equation and Thermodynamic Interpretation for Aqueous 1,1,2-Trichloroethene Adsorption Isotherms on Three Adsorbents / G. R. Parker, Jr. // Adsorption. – 1995. – Vol. 1. – P. 113-132.

565. Evaluation of adsorption kinetics and equilibrium for the removal of benzeneby modified diatomite / R. Khalighi Sheshdeh, [et al.] // Chem. Eng. Technol. – 2013. – Vol. 36, № 10. – P. 1713-1720.

566. Оценка однородности поверхности мезопористого сорбента МСМ-41 и его модифицированных аналогов по данным обращённой газовой хроматографии / Д. А. Сухарева, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 183-190.

567. Efficient simultaneous removal of Cu(II) and $Cr_2O_7^{2-}$ from aqueous solution by a renewable amphoteric functionalized mesoporous silica / Q. Wua, [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 281. – P. 491-501. – DOI : 10.1016/j.cej.2015.07.019.

568. Incorporation of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and methyldiethanolamine (MDEA) in mesoporous silica: An alternative to CO_2 capture / Simone G. de Ávila, [et al.] // Journal

of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4. – P. 4514-4524. – DOI : 10.1016/j.jece.2016.10.015

569. Конкурентная адсорбция воды и толуола на ионообменнике КУ-2-8 в присутствии ароматических аминокислот / С. И. Карпов, [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 1. – С. 64-70.

570. Золотарев П. П. О приближенном решении задачи равновесной динамики сорбции с учетом продольной диффузии для нелинейной изотермы / П. П. Золотарев // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1968. – № 10. – С. 2403-2405.

571. Елькин Г. Э. Дискуссия / Г. Э. Елькин, Ю. Я. Лебедев, Г. В. Самсонов // Кинетика и динамика физической адсорбции. – Москва : Наука, 1973. – С. 153-155.

572. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел. / Г. Карслоу, Д. Егер. – Москва : Наука, 1964. – 488 с.

573. Wilson I. N. / I. N. Wilson // Journal of the American Chemical Society. – 1940. – Vol. 62. – P. 1583.

574. Жаркова И. М. Лецитины в технологии продуктов питания / И. М. Жаркова, О. Б. Рудаков, К. К. Полянский, Ю. Ф. Росляков. – Воронеж : ВГУИТ, 2015. – 256 с.

575. Folch J. Preparation of lipid extracts from brain tissue / J. Folch, I. Ascoli, M. Lees // The Journal of Biological Chemistry. – 1951. – Vol. 191. – P. 833-841.

576. Bligh E. G. A rapid method of total lipid extraction and purification / E. G. Bligh, W. J. Dyer // Biochemistry and Physiology. – 1959. – Vol. 37. – P. 911-917.

577. Ruiz-Gutierrez V. Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compounds / V. Ruiz-Gutierrez, M. C. Perez-Camino. // Journal of Chromatography. A. – 2000. – Vol. 885. – P. 321-341.

578. Kim H. Y. Separation of lipid classes by solid phase extraction / H. Y. Kim, Jr. N. Salem // Journal of Lipid Research. – 1990. – Vol. 31. – P. 2285-2289.

579. Isaac G. Development of enhanced analytical methodology for lipid analysis from sampling to detection. A targeted lipidomics approach: thesis Ph.D. examined 20.05.2005 / G. Isaac; Uppsala University. – Sweden, Uppsala, 2005. – 230 p.

580. Christie W. W. Lipid Analysis. Isolation, Separation, Identification and Structural Analysis of Lipids / W. W. Christie, X. Han (Eds.). – The Oily Press, 2003. – 446 p.

581. Carrasco-Pancorbo A. From lipid analysis towards lipidomics, a new challenge for the analytical chemistry of the 21st century. Part I: Modern lipid analysis / A. Carrasco-Pancorbo, N. Navas-Iglesias, L. Cuadros-Rodrı´guez // Trends in Analytical Chemistry. – 2009. – Vol. 28, № 3. – P. 263-277. – DOI : 10.1016/j.trac.2008.12.005.

582. Василенко И. А. Проблемы и перспективы производства фосфолипидов / И. А. Василенко // Химико-фармацевтический журнал. – 1998. – № 5. – С. 9-15.

583. Natural phospholipids: occurrence, biosynthesis, separation, identification, and beneficial health aspects / A. H. Ali, [et al.] // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2017. – Vol. 18. – P. 1-23. – DOI : 0.1080/10408398.2017.1363714.

584. Separation of Phospholipids from Hen Egg Yolk by Short Packed Silica Gel Column Chromatography / L. Lei, [et al.] // Journal of Food Science. – 2012. – Vol. 77, № 9. – P. 948-953. – DOI : 10.1111/j.1750-3841.2012.02850.x.

585. Peterson B. L. A review of chromatographic methods for the assessment of phospholipids in biological samples / B. L. Peterson and B. S. Cummings // Biomedical chromatography. – 2006. – Vol. 20. – P. 227-243. – DOI : 10.1002/bmc.563.

586. 20 Years of Fatty Acid Analysis by Capillary Electrophoresis. Review / M. A. L. Oliveira, [et al.] // Molecules. – 2014. – Vol. 19, № 9. – P. 14094-14113. – DOI : 10.3390/molecules190914094.

587. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials / M Kruk, M. Jaroniec // Chemistry of Materials. – 2001. – Vol. 13, № 10. – P. 3169-3183. DOI : 10.1021/cm0101069.

588. Структура и гидратация органо-неорганических композитных материалов на основе МСМ-41 по данным ИК-спектроскопии / С. И. Карпов, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 3. – С. 273-283.

589. Кинетическая модель сорбционных процессов в ограниченном объеме: сравнение расчетных и экспериментальных данных / Р. Х. Хамизов, Д. А. Свешникова, А. Е. Кучерова, Л. А. Синяева // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 10. – С. 1619-1625.

Приложения

ПАТЕНТ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТОЦИАНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Патентообладатель(ли): ***Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2005132873**

Приоритет изобретения **25 октября 2005 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***10 июля 2007 г.***

Срок действия патента истекает **25 октября 2025 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2438780

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЫСОКООСНОВНОГО АНИОНООБМЕННИКА

Патентообладатель(ли): ***Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2010106672**

Приоритет изобретения **24 февраля 2010 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***10 января 2012 г.***

Срок действия патента истекает **24 февраля 2030 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2491989

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОПОРИСТОГО СОРБЕНТА

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВПО "ВГУ") (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2012118008**

Приоритет изобретения **02 мая 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***10 сентября 2013 г.***

Срок действия патента истекает **02 мая 2032 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

ПАТЕНТ

№ 2646805

СПОСОБ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ

Патентообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВО "ВГУ) (RU)***

Авторы: ***Беланова Наталья Анатольевна (RU), Карпов Сергей Иванович (RU), Селеменев Владимир Федорович (RU), Рёсснер Франк (DE), Макаревич Екатерина Олеговна (RU)***

Заявка № **2016149469**
Приоритет изобретения **15 декабря 2016 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **07 марта 2018 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **15 декабря 2036 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Таблица П.6.1 Кинетические модели и рассчитанные коэффициенты диффузии кверцетина D_i и кинетические коэффициенты k_i

Сорбент	Время установления равновесия	Q_∞, ммоль/г	Диффузионые модели							Модели адсорбционной кинетики								
			Внешняя диффузия	Внутренняя диффузия						-ln(Q_∞-Q_e)-t [263]		t/Q_t - t [264, 265]			log(t+t_0) - Q [273]			
			-ln(1-F) – t	F-$t^{1/2}$ [259]	-ln(1-F^2) - t [260]		Bt - t [243]		D, см^2/с^2 [241]									
			R^2	R^2	R^2	k, мин$^{-1}$	R^2	D, см^2/с		R^2	k, мин$^{-1}$	R^2	k, г*мин$^{-1}$* ммоль$^{-1}$	Q_∞	R^2 (при t_o)	t_o	β	α
silica	74 ч	0,0060	0,934	0,993	0,868	0,0005	0,877	$7{,}9\cdot10^{-11}$	$6{,}7\cdot10^{-11}$	0,934	0,0006	0,953	0,78	0,005	0,981	230-300	561	$6{,}6\cdot10^{-6}$
MCM-41	15 мин	0,011	0,976	0,933	0,978	0,162	0,982	$1{,}6\cdot10^{-8}$	$9{,}6\cdot10^{-9}$	0,976	0,195	0,995	39,81	0,012	0,984	0	411	-
MMet	13 мин	0,017	0,829	0,871	0,918	0,169	0,923	$5{,}9\cdot10^{-8}$	$2{,}8\cdot10^{-8}$	0,919	0,18	0,999	282	0,017	0,945	0	852	-
MQ	28 ч	0,044	0,949	0,905	0,993	0,0012	0,994	$4{,}9\cdot10^{-9}$	$1{,}2\cdot10^{-9}$	0,949	0,0015	0,987	0,17	0,044	0,984	40	91	0,0003
AB-17-8	152 ч	0,035	0,736	0,927	0,943	0,0002	0,800	$4{,}5\cdot10^{-9}$	$2{,}2\cdot10^{-9}$	0,736	0,0004	0,977	0,08	0,033	0,956	1200-1600	101	$7{,}1\cdot10^{-6}$

[2] Расчет по уравнению (6.6а) $D=(F^2*R^2*\pi)/(36*t)$

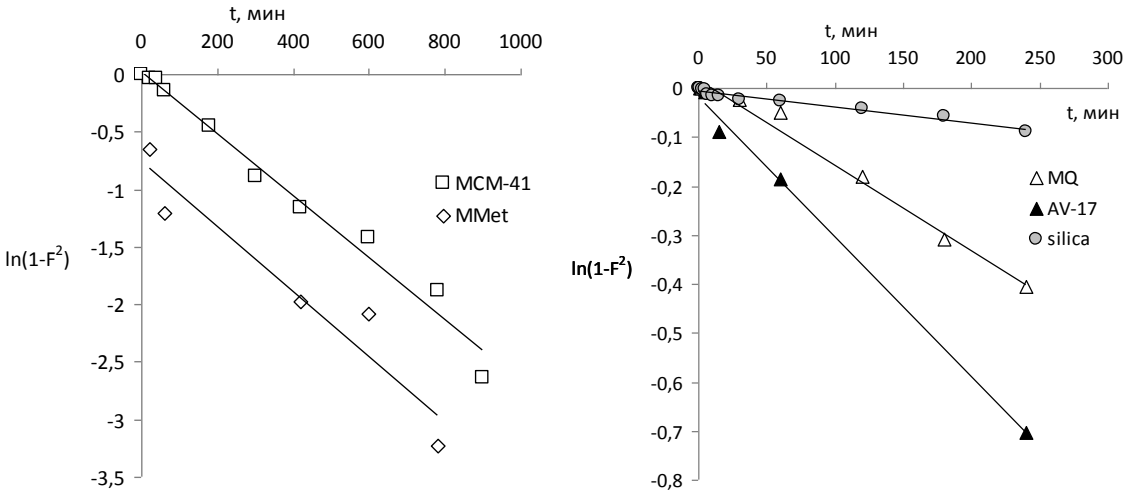


Рис. П.6.1 Кинетические кривые зависимости $-\ln(1-F^2)$ от t при сорбции кверцетина модели Думвальда-Вагнера

а) на MCM-41 (□), MMet (◊) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (●)

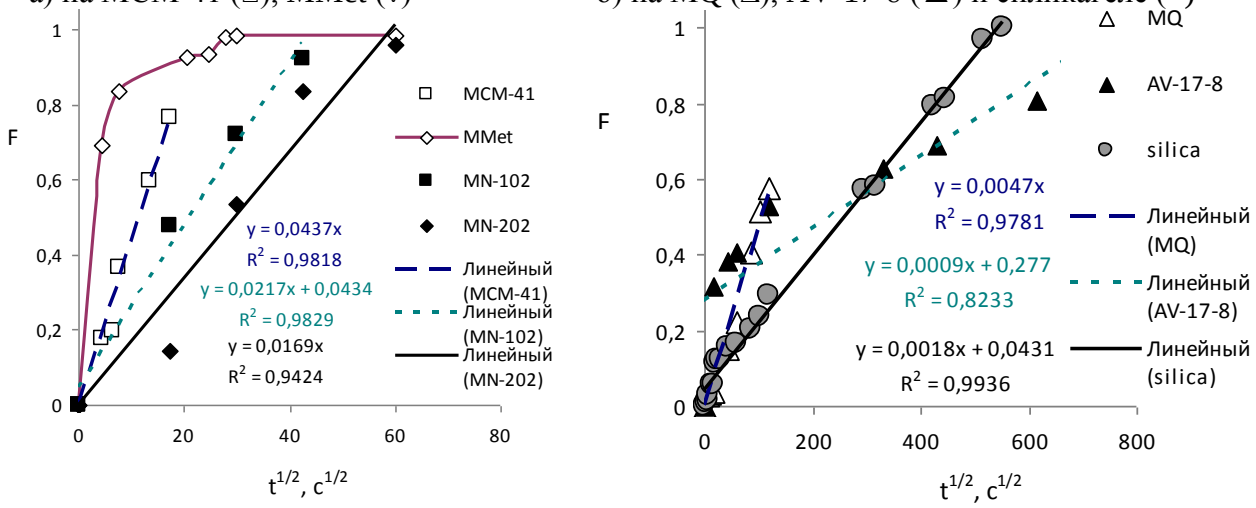


Рис. 6.2 Кинетические кривые зависимости F от $t^{1/2}$ при сорбции кверцетина

а) на MCM-41 (□), MMet (◊), MN-102(■), MN-202(◆) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (●)

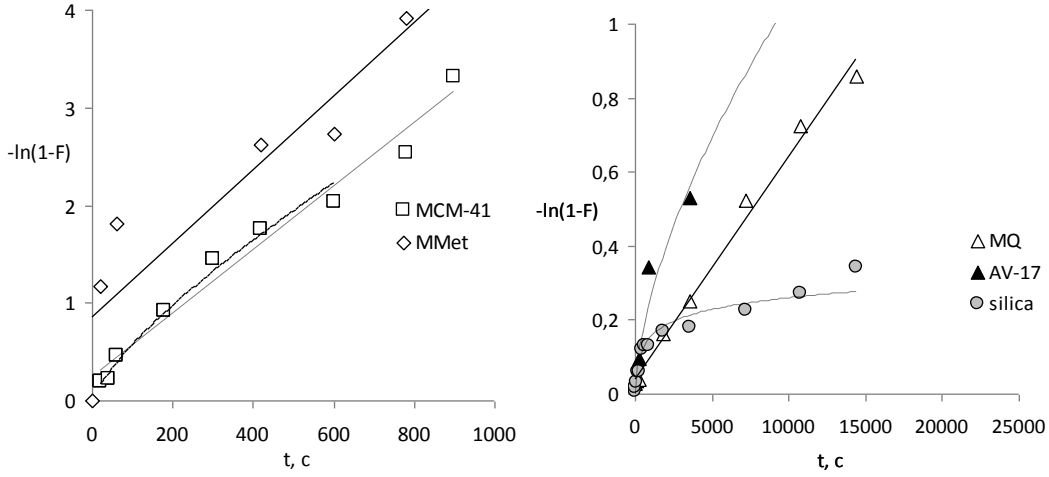


Рис. П. 6.3 Кинетические кривые зависимости $-\ln(1-F)$ от t при сорбции кверцетина

а) на MCM-41 (□), MMet (◊) б) на MQ (Δ), AV-17-8 (▲) и силикагеле (●)

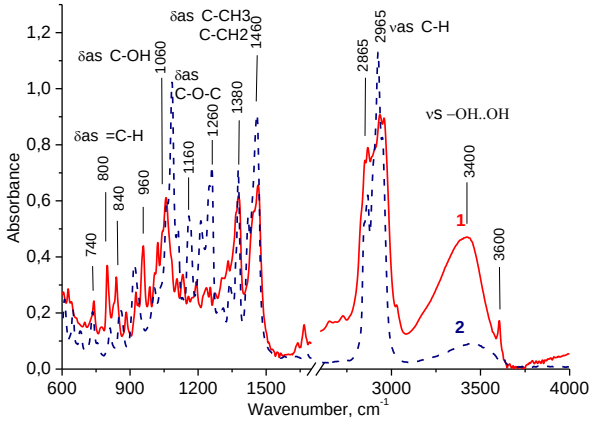


Рис. П. 6.4 ИК-спектры диффузного отражения β-ситостерола(1) и α токоферола (2) в атмосфере N_2 при 25 °С

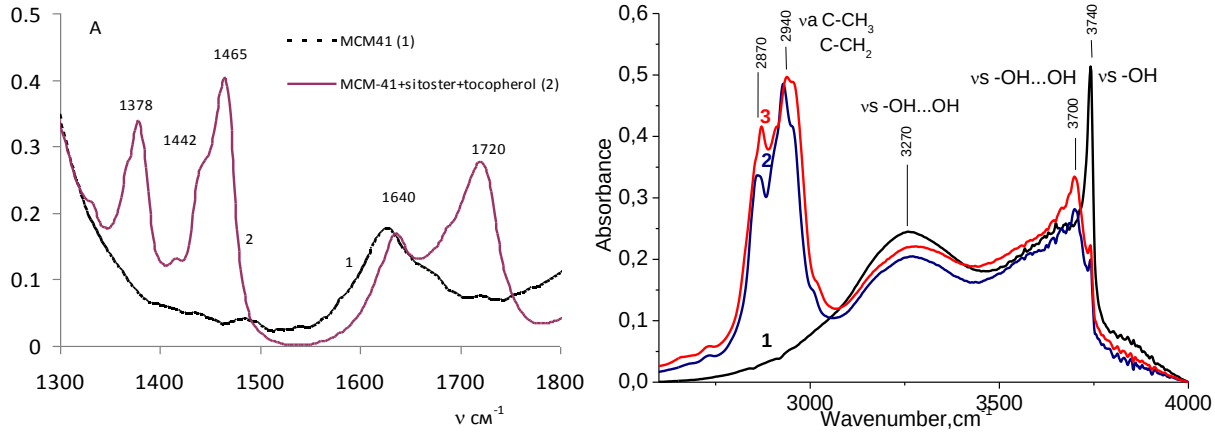


Рис. П. 6.5 ИК-спектры диффузного отражения MCM-41(1); сорбция α-токоферола (2); сорбция β-ситостерола (3); *in situ* нагревание образцов в атмосфере N_2 при 150 °С

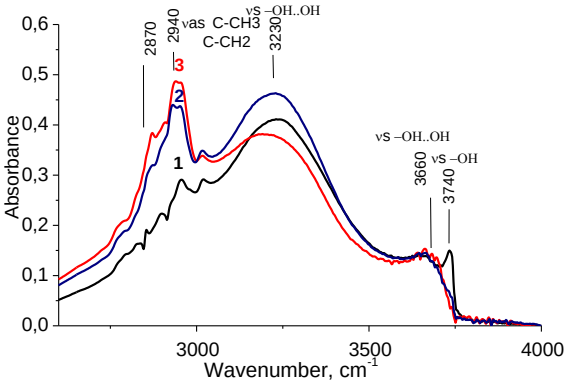


Рис.П.6.6 ИК-спектры диффузного отражения MNM(1); сорбция α-токоферола (2); сорбция β-ситостерола (3); *in situ* нагревания образцов в атмосфере N_2 при 150 °С

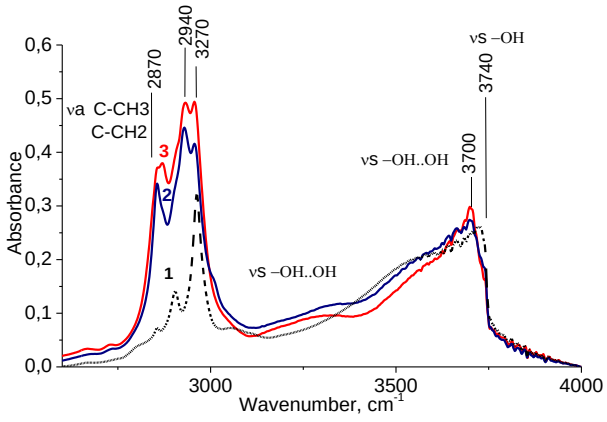


Рис. 6.22 ИК-спектры диффузного отражения MMet (1);

Таблица П.6.2

Константы кислотно-основных равновесий кверцетина и (+)-катехина

Вещество	pK	Метод определения	Ссылка
Кверцетин	pK^{H}=2,30 pK_{a1}=7,30 pK_{a2}=8,40	Спектрофотометрия Водно-этанольные растворы, 25 °C	[504-506]
	pK_{a1}=7,4 pK_{a2}=8,6 pK_{a3}=9,8 pK_{a4}=10,8	Расчетные значения по корреляционному уравнению Гаммета	[507]
(+)-Катехин	pK_{a1}=9,1 pK_{a2}=9,4 pK_{a3}=10,9 pK_{a4}=11,3	Расчетные значения по корреляционному уравнению Гаммета	[507]