



УДК 577.161.3:621.763

Сорбция α -токоферола и β -ситостерола на МСМ-41 и органо-неорганических композитах на его основе в равновесных условиях

Крижановская О.О., Бородина Е.В., Карпов С.И., Селеменев В.Ф.,
Корабельникова Е.О., Беланова Н.А.

ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет», Воронеж, Российская Федерация,

Рёсснер Ф.

Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

Поступила в редакцию 20.04.2012 г.

Аннотация

Рассмотрена сорбция α -токоферола и β -ситостерола из гексановых растворов в равновесных условиях мезопористым материалом МСМ-41, а также аминированным (MN) и алкилированным (МС₁) композитами на основе МСМ-41. Показано, что модификация МСМ-41 позволяет сохранить достаточно высокую площадь поверхности, размер и объем пор, узкое распределение пор, характерные для исходного материала. Рассчитаны коэффициенты распределения указанных биологически активных веществ (БАВ) между фазой раствора и сорбента. Установлено, что на равновесие сорбции большое влияние оказывают взаимодействия сорбат–сорбат, сорбат–сорбент, сорбат–растворитель.

Ключевые слова: α -токоферол, β -ситостерол, МСМ-41, композит, изотерма сорбции

The equilibrium of α -tocopherol and β -sitosterol adsorption from hexane solution onto parent MCM-41 and aminosilane (MN) and chlorotrimethylsilane (МС₁) composites has been studied. It is shown that grafting allows to save high ordered structure with high specific area, large pore volume and narrow pore size distribution of MCM-41. The distribution coefficients of these biological active substances between solution and the sorbent phase are calculated. A significant influence of the interactions sorbate-sorbate, sorbate-sorbent, sorbate-solvent interactions is established.

Keywords: α -tocopherol, β -sitosterol, MCM-41, composite, adsorption equilibrium

Введение

Витамины группы Е являются известными природными антиоксидантами. Они поддерживают структурную целостность клеток, предотвращая окисление ненасыщенных жирных кислот, активно участвуют в обмене белков, углеводов, жиров и некоторых микроэлементов [1]. β -Ситостерол (β -ситостерин) – один из наиболее распространенных фитостеролов. Широкое применение находит в терапии гиперхолестеринемии, а также профилактике раковых опухолей [2,3]. Токоферолы и

фитостеролы широко распространены в природе, особенно в растительных продуктах. Наиболее богаты ими растительные масла: из пшеничных зародышей [4], подсолнечное [4], соевое [5], кукурузное [5], рапсовое [5]. Одним из основных источников токоферолов и фитостеролов являются также дистилляты растительных масел, которые состоят из 30-85% свободных жирных кислот, 1-8 % токоферолов, 5-30% глицеридов, 0-5% эфиров стеролов и 2-15% фитостеролов [6].

Как правило, выделение и разделение биологически активных веществ (БАВ) из природного сырья представляет непростую задачу в связи с присутствием большого числа сопутствующих компонентов [1,7].

Для извлечения БАВ из жидких сред перспективным является изучение возможности выделения биологически активных веществ сорбцией на твёрдых носителях [8,9], позволяющей варьировать силу взаимодействия сорбируемого вещества, сорбента и растворителя. Однако достаточно большой размер молекул БАВ затрудняет их адсорбцию на большинстве сорбентов. Для сорбционного выделения в последнее время большое внимание уделяется использованию мезопористых упорядоченных веществ [10-15] в силу их высокой площади доступной поверхности, большого объёма пор, строгого распределения пор по размеру, возможности контролировать структурные характеристики, варьируя условия синтеза [16,17]. Немаловажной является возможность прививки к исходной матрице функционализированных групп для увеличения селективности материала по отношению к извлекаемому веществу [18,19].

В работах А.Вину и соавт. показаны преимущества использования мезопористых силикатных [11-13] и углеродных сорбентов [14,15] по сравнению с силикагелем и активированными углями для сорбции α -токоферола, а также рассмотрено влияние растворителя и структурных характеристик сорбента на величину адсорбции. В работах по выделению токоферолов и фитостеролов из природных объектов в качестве экстрагента наиболее часто используется гексан [20,21]. Однако несмотря на множество исследований, посвященных сорбции α -токоферола различными материалами, информации о протекании процесса в равновесных условиях и характере взаимодействия вещества и сорбента недостаточно, для управления процессом сорбционного разделения веществ необходимо знать равновесные характеристики, а также учитывать характер взаимодействия вещества с сорбентом. Информация по сорбции β -ситостерола достаточно ограничена.

В связи с этим целью данного исследования являлось изучение сорбции в равновесных условиях α -токоферола и β -ситостерола на исходном и модифицированном материале МСМ-41.

Эксперимент

Объекты исследования (+) α -токоферол (98%, выделенный из растительных масел, Sigma-Aldrich, Германия) и β -ситостерол (95%, синтетический, Sigma-Aldrich, Германия).

Для определения жирорастворимых БАВ методом газовой хроматографии применяли: N,O-бис(триметилсилил)тетрафторацетамид (98%, Sigma-Aldrich, Германия) – BSTFA, хлортриметилсилан (99%, Fluka, Германия)

В работе использовался МСМ-41, кальцинированный в течение 60 минут при температуре 540° С. МС₁ – МСМ-41, модифицированный хлортриметилсиланом

(99%, Fluka, Германия) – CTMS. MN – MCM-41, модифицированный четвертичным аminosиланом (хлорид N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония в метаноле (50%, ABCR, Германия) – TMTMAC.

Методика эксперимента Определение изменения концентрации БАВ в системе сорбент-раствор БАВ производились методом капиллярной газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Газовый хроматограф Helwett-Packart 5890 серии II с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Применяли капиллярную колонку HP 5 (Agilent Technology) (0,25мм*15м*0,25мм), с неподвижной фазой 5% дифенил- 95% диметилполисилоксан. Для увеличения разрешения пиков хроматографирование проводили в режиме программирования: исходная температура колонки – 220 °С, нагрев со скоростью 5 °С/мин до 270 °С и выдерживание при конечной температуре в течение 5 минут. В качестве газоносителя использовался азот.

Изучение сорбции БАВ в равновесных условиях проводили методом ограниченного объема, объем раствора составил 50 см³. Диапазон исследуемых концентраций α -токоферола и β -ситостерола 10⁻¹-10 мМ. Масса предварительно фракционированного сорбента (200-315 мкм) 0,2 г. Во избежание окисления система парафинировалась. Пробы предварительно дериватизировали для перевода БАВ в летучее состояние. В качестве дериватизатора использовалась смесь N,O-бис(триметилсилил)тетрафторацетамид (BSTFA) – хлортриметилсилан – триметилсилилимидазол (3:2:3). По убыли концентрации α -токоферола и β -ситостерола в равновесном растворе определяли количество сорбированного вещества.

Результаты и их обсуждение

Имеющиеся к настоящему времени публикации [11-15] направлены на изучение равновесия сорбции индивидуальных БАВ на немодифицированных упорядоченных сорбентах. Для изменения селективности сорбентов иногда применяется варьирование полярности материала. Это приводит к изменению механизма удерживания веществ, обусловленного различной природой взаимодействия каждого БАВ с поверхностью сорбента. Изотермы сорбции позволяют уточнить этот механизм. К тому же, наличие силанольных групп влияет на удерживание веществ (α -токоферола и β -ситостерола), способных к диполь-дипольным взаимодействиям и образованию водородных связей. Это приводит к размыванию фронта сорбции и ухудшает эффективность разделения веществ. Поверхностная модификация с использованием органосиланов позволяет нивелировать взаимодействие силанольных групп с разделяемыми веществами. Более того, модификация неполярными силанами снижает количество силанольных групп, при этом гидратация сорбента уменьшается, а способность удерживать гидрофобные молекулы увеличивается.

В качестве сорбентов для изучения сорбции в равновесных условиях α -токоферола и β -ситостерола применялся мезопористый материал MCM-41, а также композиты на его основе, полученные модификацией исходного силиката хлортриметилсиланом (MC₁) и четвертичным аminosиланом (MN), характеризующиеся более гидрофобной и гидрофильной поверхностью по отношению к исходному MCM-41 соответственно. Для характеристики структурных свойств сорбентов применялся метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Для исходного и модифицированных образцов MCM-41 в таблице 1

представлены площадь поверхности, объем и диаметр пор, рассчитанные с использованием уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) [22], распределение пор по размерам – методом Барретта-Джойнера-Халенда (ВЛН) [23].

Таблица 1. Поверхностные и объемные свойства исходного и модифицированных образцов МСМ-41

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_p, \text{ \AA}$
МСМ-41	1240	1.25	27
МС ₁	1190	0.99	21
MN	990	0.91	21

На основании анализа данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, показано, что в результате функционализации МСМ-41 сохраняется достаточно большая площадь поверхности, объем пор и узкое распределение пор по размерам, характерные для исходного материала (табл.1). Данные структурные характеристики позволяют использовать полученные материалы для сорбционного извлечения и разделения БАВ.

Полученные данные по сорбции α -токоферола и β -ситостерола из гексановых растворов в равновесных условиях МСМ-41 и его композитами представлены в виде зависимости количества сорбированного вещества (Q , ммоль/г) от его концентрации в равновесном растворе ($\text{мг}/\text{см}^3$) (рис. 1 и 2).

Полученная изотерма сорбции α -токоферола из гексановых растворов на исходном образце МСМ-41 относится к IV типу по классификации IUPAC [24], характеризующую полимолекулярную сорбцию, что согласуется с литературными данными [13]. Первый участок изотермы соответствует заполнению монослоя при низких равновесных концентрациях раствора, на втором участке происходит дальнейший рост адсорбции, обусловленный возрастанием сорбат-сорбатных взаимодействий, отвечающий послышной адсорбции в мезопорах. При сорбции α -токоферола на МС₁ в области концентраций больше 5 ммоль/дм³ наблюдается общее снижение количества адсорбированного вещества. Можно полагать, что в указанном интервале концентраций необходимо учитывать возрастание сорбтив-сорбтивных взаимодействий во внешнем растворе, которые могут приводить к образованию мицелл и ассоциатов. Такие более сложные супрамолекулярные образования труднее диффундируют в сорбционной системе МС₁, что может явиться причиной появления экстремума на изотермах сорбции веществ. Аналогичные максимумы уже были указаны при сорбции аминокислот ионообменниками [25] и α -токоферола на углеродсодержащих энтеросорбентах [26]. Указывается, что максимум на изотермах сорбции наблюдается в области концентраций, соответствующей изменению свойств внешней фазы для исследуемых растворов - это критическая концентрация мицеллообразования. С этой точки зрения химическая модификация приводит к изменению механизма сорбции (мономолекулярный, полимолекулярный характер) вследствие изменения диаметра пор и природы модификатора.

Сорбционная емкость по отношению к α -токоферолу в равновесных условиях увеличивается в ряду $\text{MN} < \text{МС}_1 < \text{МСМ-41}$. Подобное поведение трактуется влиянием модификации исходного материала МСМ-41 на его сорбционные свойства. Уменьшение площади поверхности, объема и диаметра пор исходного МСМ-41 в результате модификации, показанное по данным низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, может быть причиной уменьшения количества

адсорбированного вещества на модифицированных образцах вследствие пространственных затруднений проникновения молекул внутрь пор адсорбентов.

При сорбции α -токоферола на MN, наблюдается заметное снижение сорбционной емкости во всем диапазоне исследуемых концентраций. Это объясняется, во-первых, низким сродством неполярных молекул сорбата к полярным четвертичным аминогруппам; во-вторых, меньшим размером пор сорбента MN по сравнению с МСМ-41 и МС₁ в результате модификации. Если при сорбции α -токоферола на МСМ-41 возможна полимолекулярная сорбция, то для MN получена изотерма I типа по классификации IUPAC (изотерма Ленгмюра) [24], характеризующая мономолекулярной адсорбцией вещества: при низких равновесных концентрациях раствора происходит резкое возрастание количества адсорбированного вещества, в силу адсорбции монослоя; при высоких равновесных концентрациях происходит насыщение монослоя и выход изотермы на плато.

В случае сорбции α -токоферола на МС₁ природа взаимодействий отлична от описанной выше. Здесь главный вклад вносят неспецифические взаимодействия, удерживание происходит при участии гидрофобного углеводородного хвоста молекулы α -токоферола и привитых СН₃-групп сорбента. Фенольные ОН-группы молекулы α -токоферола, осуществляющие антиоксидантную функцию, остаются свободными. Кроме того, в данном случае на ход кривой изотермы сорбции может влиять растворитель – неполярный гексан. В данном случае имеет место конкурентная сорбция гексана и α -токоферола. Влияние растворителя на сорбцию витамина Е уже были описаны ранее [13]. Гексан при этом занимает свободные адсорбционные центры и оказывает влияние на снижение значения количества поглощенного вещества.

Более того, адсорбционное поведение α -токоферола определяют не только объемные и поверхностные характеристики каждого их сорбентов, но и природа удерживания в системе вещество – сорбент, включающая взаимодействие функциональных групп сорбента с сорбатом, а также влияние растворителя. С большой вероятностью можно утверждать, что резкий подъем на изотерме сорбции на исходном МСМ-41 происходит в результате взаимодействия функциональных ОН-групп молекулы α -токоферола со свободными силанольными группами МСМ-41, обеспечивающего образование водородных связей. Это является одной из причин высокой сродства α -токоферола к МСМ-41.

Изотерма сорбции β -ситостерола на исходном МСМ-41 имеет максимум при концентрациях близких к 2 ммоль/дм³ (рис. 2). Дальнейшее увеличение его концентрации в растворе приводит к уменьшению адсорбционной емкости сорбента по отношению к веществу. Подобный вид изотермы сорбции также, как и в случае адсорбции α -токоферола, может быть объяснен формированием мицелл в растворе при увеличении концентрации. Однако изотермы сорбции на модифицированных образцах по форме представляет изотерму, описываемую уравнением Ленгмюра, с выходом на «плато» при концентрациях близких к $c_{eq} \approx 2$ ммоль/ дм³.

На алкилированном МСМ-41 в области рабочих концентраций < 2 ммоль/дм³ сорбционная емкость сорбента по отношению к α -токоферолу в 2 раза меньше, чем к β -ситостеролу. С увеличением же концентрации веществ в растворе значения адсорбционной емкости выравниваются. Что касается характера изотерм сорбции БАВ на аминированных образцах МСМ-41, то их вид схож во всей области концентраций, и наблюдается меньшее значение сорбционной емкости MN по отношению к β -ситостеролу, чем к α -токоферолу. Объяснением разницы в адсорбционном поведении на модифицированных образцах может быть различная природа ОН-группы молекул, где α -токоферол имеет фенольную группу,

обладающую кислотными свойствами, а β -ситостерол – гидроксильную группу, связанную с циклогексановым фрагментом.

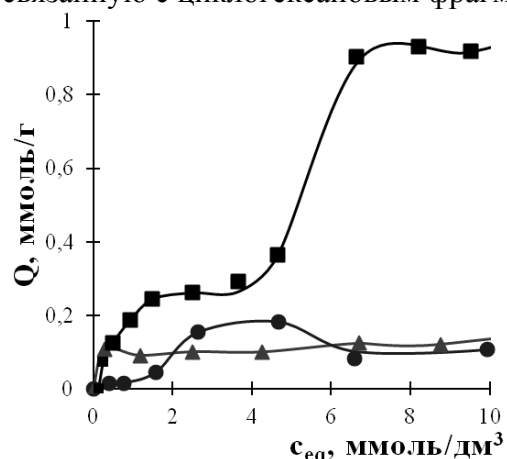


Рис. 1. Изотермы сорбции α -токоферола на (■) – МСМ-41; (●) – МС₁ и (▲) – МН

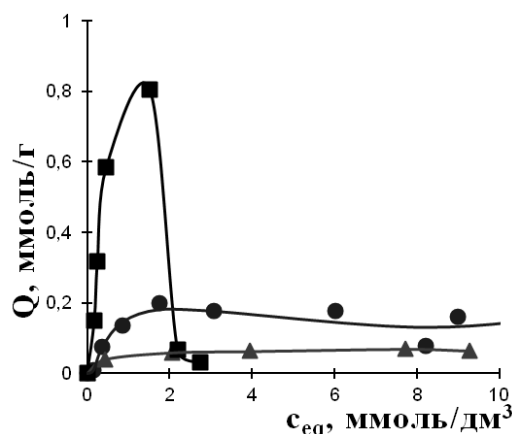


Рис. 2. Изотермы сорбции β -ситостерола на (■) – исходном образце МСМ-41; (●) – МС₁; (▲) – МН.

Для оценки равновесных параметров сорбции α -токоферола и β -ситостерола рассчитывали коэффициенты распределения по формуле:

$$K_p = \frac{\bar{Q}}{c_m}, \quad (1)$$

где K_p – коэффициент распределения; \bar{Q} (моль/кг) – количество биологически активного вещества в пересчете на 1 г абсолютно сухого сорбента; c_m (моль/кг) – моляльность раствора α -токоферола и β -ситостерола. Результаты расчета представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Коэффициенты распределения α -токоферола при его сорбции на исходном и модифицированных образцах МСМ-41 из гексановых растворов

Сорбент	Равновесная концентрация c_{eq} , ммоль/дм ³						
	0.3	0.4	1.4	2.5	4.5	7.0	9.0
МСМ-41	200	170	110	70	50	90	60
МС ₁	-	20	20	40	25	10	10
МН	240	-	50	30	15	10	10

Таблица 3. Коэффициенты распределения β -ситостерола при его сорбции на исходном и модифицированных образцах МСМ-41 из гексановых растворов

Сорбент	Равновесная концентрация c_{eq} , ммоль/дм ³				
	0.3	0.4	1.4	2.5	4.5
МСМ-41	200	170	110	70	50
МС ₁	-	20	20	40	25
МН	240	-	50	30	15

Коэффициент распределения для α -токоферола и β -ситостерола при сорбции на МСМ-41 превышает 100, можно сделать вывод о высокой степени сродства сорбента к данным веществам. Стоит заметить, что при сорбции БАВ на МС₁ и МН, коэффициенты распределения принимают значительно меньшие значения. Величины коэффициентов распределения в случае сорбции β -ситостерола

превышают значения для α -токоферола, что говорит о большей избирательности сорбции по отношению к β -ситостеролу. Однако в случае сорбции веществ на аминированном образце MN, величины коэффициентов распределения для α -токоферола несколько больше значений для β -ситостерола, что соответствует виду изотерм сорбции и так же может быть объяснено различной природой ОН-групп молекул БАВ.

Коэффициент распределения является концентрационно зависимым параметром. В целом наблюдается тенденция к снижению величин коэффициентов распределения с ростом концентрации. Однако в случае сорбции α -токоферола на MC_1 зависимость характеризуется небольшим максимумом, соответствующим равновесной концентрации 2,6 – 4,6 ммоль/дм³, что отвечает выходу на плато изотермы сорбции.

Анализ коэффициентов распределения не позволяет полно характеризовать взаимодействия, протекающие в системе сорбат-сорбент. Для более глубокой характеристики процесса перспективным является применение моделей описания сорбции: по уравнениям Ленгмюра [27] и БЭТ [22].

Заключение

Структурированные мезопористые материалы обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к БАВ. Функционализация упорядоченного силиката позволяет сохранить достаточно высокие поверхностные характеристики и узкое распределение пор исходной матрицы.

Исследование сорбции α -токоферола и β -ситостерола мезопористым материалом МСМ-41 и композитами на его основе показало, что сорбционная емкость материалов по отношению к исследуемым веществам увеличивается в ряду $MN < MC_1 < MCM-41$. На вид изотерм сорбции оказывают влияние структурные характеристики сорбентов, мицеллообразование, конкурентная адсорбция растворителя и гидрофобные взаимодействия между БАВ и сорбентом.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» и Германскую службу академических обменов (DAAD)

*по программе «Михаил Ломоносов 2008/2009 и 2010/2011».
А также Prof. M. Fröba and Dr. S. Maracke University of Hamburg за измерения низкотемпературной адсорбции/десорбции азота*

Список литературы

1. Надиров Н.К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. М.: Наука, 1991. 336 с.
2. De Eduardo S. Boffetta P., Ronco A.L. [et al.] Plant Sterols and Risk of Stomach Cancer: A Case-Control Study in Uruguay // Nutrition and Cancer. 2000. V.37. № 2. P.140.
3. Ostlund R.E., Racette S.B., Stenson W.F. Inhibition of cholesterol absorption by phytosterol-replete wheat germ compared with phytosterol-depleted wheat germ // American Journal Clinical Nutrition. 2003. V.77. № 6. P. 1385.

4. Экспериментальная витаминология (справочное руководство) / под ред. Островского Ю. М. Мн.: Наука и техника, 1979. - 552 с.
5. Lechner M., Reiter B., Lorbeer E. Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis // *J. Chromatogr. A.* 1999. V.857. P. 231.
6. Czuppon T., Kemeny Z., Kovari E. [et al.] Process for recovery of plant sterols from by-product of vegetable oil refining: pat. WO2004000979 Hungry // CEREOLO NÖVÉNYOLAJIPARI RT; appl. 02.07.2002; publ. 31.12.2003.
7. Sanchez-Perez A., Delgado-Zamarreno M.M., Bustamante-Rangel M. [et al.] Automated analysis of vitamin E isomers in vegetable oils by continuous membrane extraction and liquid chromatography - electrochemical detection // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 881. P. 229.
8. Ibanez E., Palacios J., Sefiorans F.J. [et al.] Determination of tocopherols by GC-MS followed by SFE // *Journal AOACS.* 2000. V. 77. P. 187.
9. Huo J.Z. Determination of Vitamin E in Aquatic Organisms by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection // *Anal. Biochem.* 1996. V. 242. P. 123.
10. Liu F., Wang J., Li L. [et al.] Adsorption of Direct Yellow 12 onto Ordered Mesoporous Carbon and Activated Carbon // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. V. 54. P. 3043.
11. Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G. [et al.] Adsorption of amino acid on mesoporous molecular sieves // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. V. 156. P. 631.
12. Miyahara M., Vinu A., Ariga K. Adsorption myoglobin over mesoporous silica molecular sieves: Pore size effect and pore-filling model // *Materials Science and Engineering C.* 2007. V. 27. № 2. P. 232.
13. Chandrasekar G., Vinu A., Murugesan V. [et al.] Adsorption of vitamin E on mesoporous silica molecular sieves // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. V. 158. P. 1169.
14. Vinu A., Miyahara M., Hossain K.Z. [et al.] Adsorption of lysozyme over mesoporous carbons with various pore diameters // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2005. V. 156. P. 637.
15. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 4. P. 829.
16. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. [et al.] A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834.
17. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. [et al.] Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature.* 1992. V.359. P. 710.
18. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J. [et al.] Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 3216.
19. Kailasam K., Müller K. Physico-chemical characterization of MCM-41 silica spheres made by the pseudomorphic route and grafted with octadecyl chains // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol.1191. P. 125.
20. Gimeno E., Calero E., Castellote A.I. [et al.] Simultaneous determination of α -tocopherol and β -carotene in olive oil by reserved-phase high performance chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 881. P. 255.
21. 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 // *Analyst.* 2001. V. 126. P. 472.
22. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309.

23. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.J. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.
24. Sing K.S.V. Everett D.H., Haul R.A.W. [et al.] Reporting physisorption data for gas/solid systems // Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
25. Хохлова О.Н., Еременко В.А. Влияние температуры на необменную сорбцию ароматических аминокислот низкоосновным анионообменником АН-31 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7, вып. 6. С. 1032.
26. Kovalenko G.A., Kuznetsova E.V. Adsorption of antiseptics (furacilin, chlorhexidine) and vitamin E on carbon-containing enterosorbents // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2000. V. 34. № 6. P. 327.
27. Langmuir J. The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. I. Solids // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. № 11. P.2221

Крижановская Оксана Олеговна – студент, кафедры аналитической химии, химический факультет Воронежского государственного университета, Воронеж. тел. (4732)20-89-32

Карпов Сергей Иванович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Бородина Елена Валентиновна – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Рёсснер Франк, д.х.н., профессор, зав. кафедрой технической химии, Университет им. К. ф. Оссиетцки, Германия

Корабельникова Екатерина Олеговна – студент, кафедра аналитической химии, химический факультет Воронежского государственного университета, Воронеж.

Беланова Наталья Анатольевна – ведущий инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж. тел. (4732)20-89-32

Krizhanovskaya Oksana O. – Student, department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Voronezh State University, Voronezh, krizhanovskaya@chem.vsu.ru

Karpov Sergey I. – the senior lecturer of department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Borodina Elena V. – the Ph. D. student, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Selemenev Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

Frank Roessner – Professor, Dr. Dr. h.c., Chemical Technology II, Institute of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oldenburg

Korabelnikova Ekaterina O. – Student, department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Voronezh State University, Voronezh

Belanova Natalia A. – the senior engineer department of Analytical Chemistry, Voronezh State University