



УДК 541

Адсорбция α -токоферола из этанольного раствора на кислотноактивированном клиноптилолитовом туфе

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

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 1.09.2012 г.

Аннотация

Изучены закономерности процесса адсорбции α -токоферола из этанольного раствора на активированном 4,0 М раствором HCl клиноптилолитовом туфе. Адсорбция витамина E из разбавленных растворов описана моделью Лэнгмюра. Монослойное закрепление витамина E в структурной матрице сорбента определяется образованием водородных связей силанольных групп сорбента с атомами кислорода хроманового кольца, а также с фенольным радикалом α -токоферола. Полимолекулярный характер адсорбции обусловлен сольвофобными взаимодействиями с образованием ассоциатов сорбата. Определены равновесные характеристики адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, клиноптилолитовый туф, α -токоферол, изотерма

Regularities of α -tocopherol adsorption from alcoholic solution on clinoptilolite tuff activated by 4.0 M HCl are studied. It is found that monolayer binding of vitamin E in the structural matrix of the adsorbent is determined by the formation of hydrogen bonds the silanol groups of the adsorbent with oxygen atoms ring and phenolic radicals of vitamin E. The polymolecular nature of adsorption is caused by solvophobic interactions with the formation of adsorbate associates. The equilibrium characteristics of adsorption are evaluated.

Keywords: adsorption, clinoptilolite tuff, α -tocopherol, isotherm

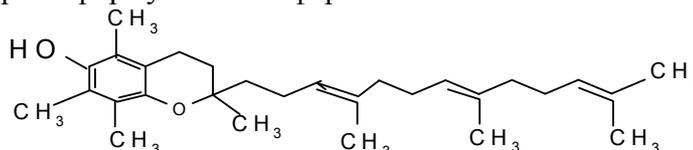
Введение

В настоящее время актуален поиск новых сорбентов для создания и разработки процессов выделения, закрепления и концентрирования биологически активных веществ, в частности α -токоферола. Витамин E (α -токоферол) является одним из важнейших биологически активных веществ в жизнедеятельности организма. Токоферолы поддерживают структурную целостность клеток и являются консервантами каротиноидов, витамина A и других веществ [1]. В работах [2,3] представлены данные об адсорбции витамина E на карбоносодержащих энтеросорбентах с целью получения препаратов с постепенным усвоением биологически активного компонента. Показано, что количество адсорбированного витамина E зависит от размера мезопор и площади поверхности сорбента, а также его гидрофильно-гидрофобных свойств. Витамин E, закрепленный на неорганическом носителе, является составной частью витаминно-минеральных примесей и корбикормов [4].

Клиноптилолитовый туф, обладающий пористой микроструктурой, высокими адсорбционными, ионообменными, молекулярно-ситовыми характеристиками, является особо ценным представителем цеолитовых туфов [5,6]. Поэтому целью работы является исследование закономерности сорбции α -токоферола из этанольного раствора на кислотноактивированном клиноптилолитовом туфе.

Эксперимент

В работе использовали витамин Е (α -токоферол) производства фирмы Sigma (Германия). Структурная формула α -токоферола:



α -токоферол не растворим в воде, но растворим в жирах и органических растворителях. В данной работе в качестве растворителя использовали этиловый спирт. Физико-химические свойства α -токоферола представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства α -токоферола

| Название | |
|-----------------------------------|--------|
| Молярная масса, г/моль | 430.72 |
| $T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$ | 350 |
| Размер молекулы, нм | 3.4 |

Исследуемый цеолитовый туф Люльинского месторождения (Приполярный Урал Югры), по данным рентгенофазового анализа представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которой является клиноптилолит (68%) [7]. Рекомендованный в качестве энтеросорбента, он может быть использован как носитель лекарственных препаратов и витаминов. Известно [5,6,8-11], что клиноптилолитовый туф обладает жесткой пористой микроструктурой, высокими сорбционными характеристиками по отношению к разным по размерам и свойствам органическим молекулам, возможностью изменения гидрофильно-гидрофобного баланса, размера пор и поверхности сорбента в процессе химической модификации при сохранении его кристаллической структуры.

Кислотную обработку клиноптилолитового туфа проводили 4,0 М раствором соляной кислоты при 295 ± 2 К. 1,0 г ($\pm 0,0002$ г) воздушно-сухого цеолитового туфа (фракция 0,02-0,06 мм) приводили в контакт с 100,0 мл раствора соляной кислоты и выдерживали при непрерывном перемешивании в течение 4 часов при заданной температуре. Время установления равновесия в системе в процессе кислотного активирования определено из предварительного кинетического эксперимента [11]. Сорбент отделяли от раствора фильтрованием и отмывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате хлорид ионов.

Сорбционное равновесие в системе клиноптилолитовый туф (фракция 0,02-0,06 мм) - спиртовой раствор α -токоферола изучали при температуре 295 ± 2 К в статических условиях методом переменных концентраций [12]. Навески клиноптилолитового туфа массой 0,050 г в воздушно-сухом состоянии, взятые с точностью $\pm 0,0002$ г, помещали в плоскодонные колбы на 250 мл и заливали

200,0 мл спиртового раствора α -токоферола. Интервал используемых концентраций α -токоферола составил $1,4 \cdot 10^{-2} - 46,0$ ммоль/дм³ (0,06-20,0 мг/мл). Содержимое колб выдерживали при перемешивании при заданной температуре в течение 15 часов до установления равновесия в системе, время достижения которого было определено из предварительного кинетического эксперимента. Равновесные фазы разделяли фильтрованием. Фильтрат анализировали на содержание α -токоферола спектрофотометрическим методом на приборе BioSpec-mini фирмы Shimadzu при $\lambda=292$ нм ($S_r=0,05$) [1]. Количество сорбированного препарата, пересчитанное на 1,0 г сорбента (с учетом влажности), определяли по разности концентраций исходного раствора и после контакта его с клиноптилолитовым туфом.

Рентгенофазовый анализ клиноптилолитового туфа проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением $0,1^\circ$ со временем экспозиции в каждой точке 1 секунда на $\text{CoK} \alpha$ -излучении. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Bruker Equinox 55 с Фурье-преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT) в интервале частот 400-4000 см^{-1} . Интерпретацию спектров осуществляли, используя литературные данные [1,5,6,13,14].

Обсуждение результатов

Установлено, что на нативном клиноптилолитовом туфе витамин Е из этанольного раствора не сорбируется. Закономерности сорбции α -токоферола изучали на клиноптилолитовом туфе, активированном 4,0 М соляной кислотой. Согласно полученным экспериментальным данным [10,11], в процессе кислотного активирования происходит декатионирование, сопровождающееся переходом ионов калия, натрия, кальция и магния в раствор, и деалюминирование сорбента. Удаление алюминия из каркасной структуры сорбента приводит к увеличению удельной поверхности, размера пор и каналов, свободных от обменных катионов, а также возрастанию соотношения Si/Al от 3,9 до 10,5. В результате получается обогащенный кремнием сорбент, отличающийся от нативного образованием изолированных и связанных силанольных групп и меньшей электроотрицательностью [11].

Разрыв связи Si-O-Al и образование Si-OH – групп отмечается на ИК - спектре активированного образца смещением максимума при 1041 см^{-1} , отвечающего асимметричным валентным внутритетраэдрическим колебаниям связи Si-O-Al, до 1072 см^{-1} . Связи Si-O, принадлежащей водородно-связанным между собой силанольным группам, отвечает полоса поглощения при 930 см^{-1} . Колебания O-H связи в изолированных и водородно-связанных группах Si-OH характеризуют соответственно полосы поглощения при 3754 и 3253 см^{-1} [5,6,10,11]. Согласно данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, обработка сорбента 4,0 М кислотой не приводит к изменению его кристалличности [10,11].

Изотерма адсорбции витамина Е на активированном клиноптилолитовом туфе приведена на рис.1. Максимальная сорбционная емкость по витамину Е достигается при сорбции его из раствора концентрацией $32,70$ ммоль/дм³ и составляет $7,55$ ммоль/г ($3,250$ г/г).

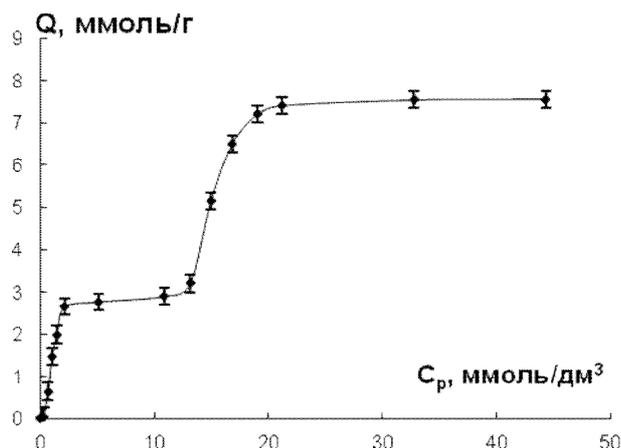


Рис. 1. Изотерма адсорбции α -токоферола на клиноптилолитовом туфе при $T = 293 \text{ K}$

На начальном этапе изотерма характеризуется увеличением количества закрепленного α -токоферола на неорганическом носителе, а затем образует плато. На этом участке изотерма соответствует монослойной адсорбции витамина E и может быть описана уравнением Лэнгмюра [15]:

$$Q = \frac{Q_{\infty} K c_p}{1 + K c_p} \quad (1)$$

где K - коэффициент сорбционного равновесия, характеризующий интенсивность процесса сорбции, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$; Q - количество сорбируемого α -токоферола, $\text{ммоль}/\text{г}$; Q_{∞} - предельное количество сорбированного α -токоферола $\text{ммоль}/\text{г}$; c_p - равновесная концентрация раствора, $\text{ммоль}/\text{дм}^3$. Представление экспериментальных данных в линейной форме в координатах

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\infty} K c_p} + \frac{1}{Q_{\infty}} \quad (2)$$

позволило графически определить величину предельной емкости монослоя и коэффициент сорбционного равновесия, которые составили соответственно $3,320 \text{ ммоль}/\text{г}$ и $0,83 \text{ дм}^3/\text{ммоль}$ (рис. 2).

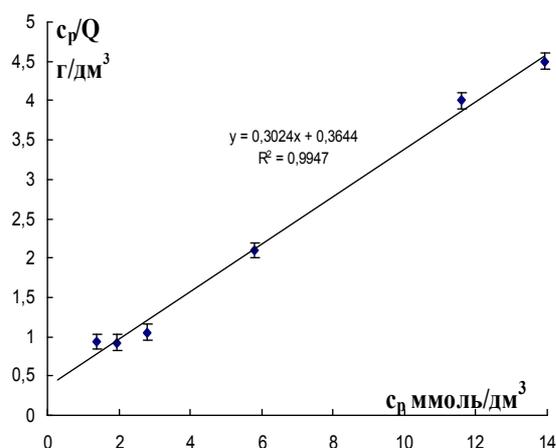


Рис. 2. Участок изотермы сорбции α -токоферола из разбавленных растворов на клиноптилолитовом туфе в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра

Для подтверждения соответствия полученной изотермы сорбции уравнению Ленгмюра и расчета коэффициента сорбционного равновесия зависимость c_p/Q от c_p в диапазоне равновесных концентраций α -токоферола $1,3 \cdot 10^{-2} - 44,0$ ммоль/дм³ была обработана МНК, согласно линейной форме уравнения (2). Полученное значение коэффициента корреляции (0,99) указывает на удовлетворительное соответствие изотермы уравнению Ленгмюра в данном диапазоне концентраций.

На ИК спектре клиноптилолитового туфа образование монослоя витамина Е на поверхности сорбента отражается в появлении полос поглощения в области 3000-2800 см⁻¹ и при 1420 см⁻¹, характеризующих валентные и деформационные колебания С-СН₃ и С-СН₂ – групп сорбата. Колебания связи С=С ароматического ядра проявляются при 1540 см⁻¹ [1]. Образование водородной связи между ОН-группой молекулы α -токоферола и силанольной группой сорбента отмечается на ИК спектре появлением максимума поглощения при 3440 см⁻¹. После сорбции витамина Е наблюдается уменьшение интенсивности пика при 3754 см⁻¹, отвечающего изолированным силанольным группам. Водородная связь между Si-OH – группами кислотноактивированного клиноптилолитового туфа и атомами кислорода хроманового кольца витамина Е отражается в смещении частот колебаний С-О-С связи в ароматическом кольце в низкочастотную область спектра (1260 → 1120 см⁻¹).

Согласно литературным данным [16,17], локализация α -токоферола на доступных адсорбционных центрах поверхности сорбента возможна за счет водородных связей изолированных Si-OH – групп кислотноактивированного клиноптилолитового туфа с фенольным гидроксилом препарата, а также с атомами кислорода хроманового кольца витамина Е (рис.3.).

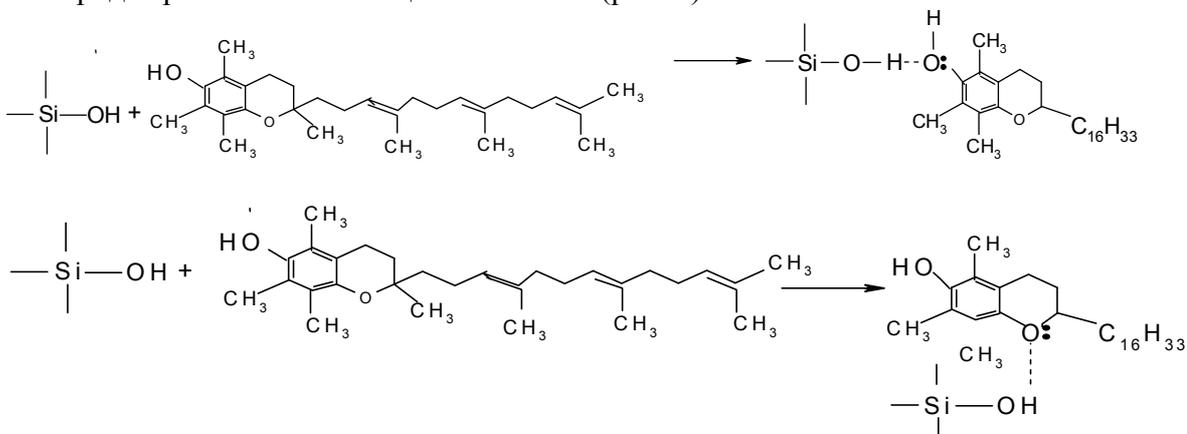
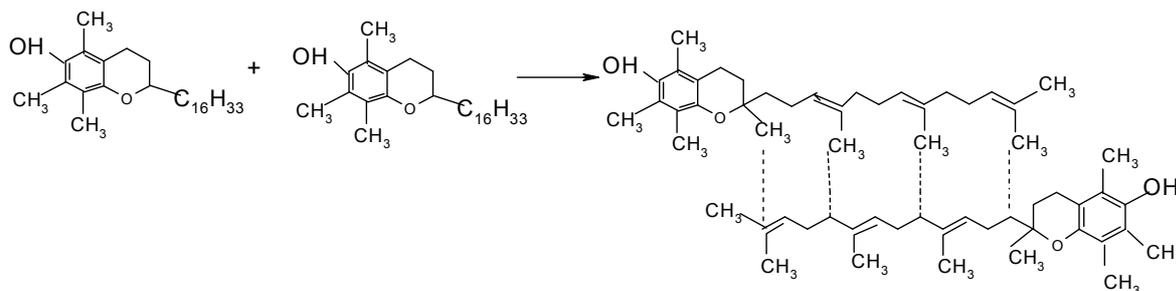


Рис. 3. Схема механизма монослойного закрепления α -токоферола на кислотноактивированном клиноптилолитовом туфе

После завершения образования монослоя поверхность клиноптилолитового туфа покрыта молекулами α -токоферола при содержании его 3,320 ммоль/г сорбента. Адсорбция витамина Е приводит к появлению новых сорбционных центров, и поверхность сорбента становится более гидрофобной. Адсорбция приобретает полимолекулярный характер, и на изотерме это отражается в резком увеличении сорбционной емкости. Авторы работы [18] отмечают склонность α -токоферола к ассоциации при концентрации раствора $> 5 \cdot 10^{-3}$ М за счет сольвофобных взаимодействий. Образование полимолекулярных адсорбционных слоев витамина Е на клиноптилолитовом туфе возможно в результате взаимодействия радикалов витамина Е (рис.4).

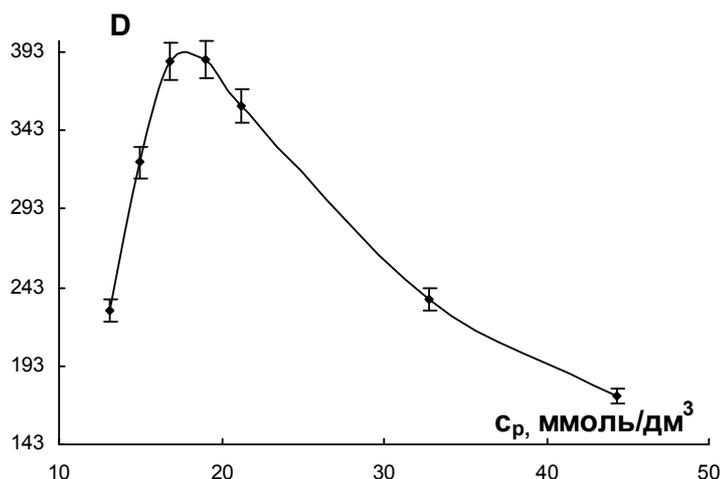
Рис. 4. Образование ассоциатов α -токоферола

Таким образом, с ростом концентрации препарата в растворе происходит формирование монослоя и последовательная укладка витамина Е на поверхности клиноптилолитового туфа за счет взаимодействия α -токоферол – α -токоферол.

Рассчитан равновесный коэффициент распределения (D), определяющий полимолекулярный характер сорбции витамина Е на сорбенте (рис. 5):

$$D = Q / (C_p W),$$

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

Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения α -токоферола от равновесной концентрации в растворе

Адсорбция витамина Е в виде ассоциатов на поверхности сорбента характеризуется некоторым увеличением значения коэффициента распределения с ростом концентрации раствора, а затем наблюдается снижение его величины, что обусловлено проявлением стерического фактора.

Заключение

Изучена адсорбция витамина Е из этанольного раствора на кислотноактивированном 4 М HCl клиноптилолитовом туфе. Показано, что в области малых концентраций изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра. Монослойное закрепление витамина Е происходит за счет образования водородных связей силанольных групп сорбента с атомами кислорода хроманового

кольца и фенольным гидроксилем витамина Е. Рассчитана предельная емкость монослоя и коэффициент сорбционного равновесия. Установлено, что полимолекулярный характер сорбции при увеличении концентрации раствора определяется ассоциацией витамина Е за счет сольвофобных взаимодействий.

Список литературы

1. Надиров Н.К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. Москва "Наука". 1991. с 336.
2. Kovalenko G. A. Adsorption of antiseptics (furacilin, chlorhexidine) and vitamin E on carbon-containing enterosorbents // Pharmaceutical Chemist Journal. 2000. Vol. 34. №. 6. P. 45 – 49.
3. Martin Hartmann Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves // Chem. Mater. 2005. № 17. P. 829-833.
4. Бобрис Н.К., Никитин Ю.С, Рудакова Н.М. Высокремнистые кремнеземы-носители витамина Е // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 6. С. 382-385.
5. Garcia-Basabe Y. [et al.] Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V.135. P.187-196.
6. Beyer H.K. Dealumination Techniques for Zeolites. // Molecular Sieves - Science and Technology. 2002. V. 3. P. 203-255.
7. Черенкова Ю.А., Котова Д.Л. Сорбционные и физико-химические свойства цеолита месторождения Приполярного Урала Югры // Сорбционные и хроматограф. процессы. 2006. Т.8., Вып.2. С.314-319.
8. Krohn J.E., Tsapatsis M. Amino acid adsorption on Zeolit β // Langmuir. 2005. V.21. P. 8743-8750.
9. Roberge D.M. Hausmann H., Holderich W.F. Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization ^{27}Al MAS NMR // Phys. Chem. 2002. V.4. P.3128-3135.
10. Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф. Влияние кислотной активации на сорбцию фенилаланина на клиноптилолитовом туфе // Журн. физ. хим. 2011. Т 85. № 12. С. 2365.
11. Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Болотова М.С., Васильева С.Ю. Кислотная активация клиноптилолитового туфа месторождения Приполярного Урала Югры // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 100.
12. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208с
13. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1987. 188 с.
14. Казицына Л.А., Н.Б. Куплетская Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.
15. Грег С., Синг К.Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М: Мир, 1984. 306 с.
16. Бидзиля В.А., Головкова Л.П., Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Маковецкая В.В, Богомаз В.И. Адсорбция а-токоферола и его аналогов высокодисперсным кремнеземом // Укр. хим. журнал 1994. Т.60. №9. С 616-619.

17. Славинская О.Н., Лагута И.В., Кузема П.А. Адсорбционные свойства высокодисперсных кремнеземов с частично гидрофобизированной поверхностью // Журн. Физической химии 2006. Т.80. №8. С 1482-1485.

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

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

Васильева Светлана Юрьевна - аспирантка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

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

Зенищева Анна Витальевна – студентка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

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

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

Krysanova Tatyana A. – associate professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Zenishcheva Anna V. - student of Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh