



УДК 547.459.5.074:543.064

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К 5-ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛУ И РОДСТВЕННЫМ ЕМУ СОЕДИНЕНИЯМ

Д.В. КОМПАНЦЕВ
Э.Ф. СТЕПАНОВА
Л.П. МЫКОЦ
И.Я. КУЛЬ
Е.В. КОМПАНЦЕВА

*Пятигорская государственная
фармацевтическая академия*

e-mail: E.F.Stepanova@mail.ru

Хондропротекторное средство – глюкозамина гидрохлорид – получают путем кислотного гидролиза хитина. Для очистки гидролизата от продуктов окисления гидроксиметилфурфурола и родственных ему соединений использовали различные марки активированных древесных углей. Показано, что процесс адсорбции лучше описывается уравнением Фрейндлиха. Наибольшей адсорбционной активностью обладают угли марки ОУ-А, ОУ-Б, ОУ-В, наименьшей – уголь на кокосовой основе марки КАУ-212.

Ключевые слова: адсорбция, сорбент, 5-гидроксиметилфурфурол, глюкозамина гидрохлорид

Введение.

Глюкозамина гидрохлорид в настоящее время является одним из наиболее часто назначаемых хондропротекторных средств [1]. В соответствии с предложенной сотрудниками Пятигорской фармацевтической академии совместно с НПО «Севрыбтехцентр» (г.Мурманск) технологией глюкозамина гидрохлорид получают путем гидролиза хитина с помощью концентрированной хлористоводородной кислоты, при последующем разбавлении гидролизата водой. Дальнейший гидролиз проводят с одновременной очисткой гидролизата с помощью активированного угля при температуре 60° С в течение двух часов. При недостаточной очистке процесс повторяют еще раз [2]. При этом в технологии отсутствуют рекомендации по выбору марки сорбента. В связи с тем, что очистка гидролизата проводится от продуктов окисления глюкозамина – 5-гидроксиметилфурфурола и родственных ему соединений, актуальным является обоснование выбора адсорбента путем сравнения его сорбционной емкости по отношению к 5-гидроксиметилфурфуролу (5-ГМФ).

Материалы и методы.

Определение сорбционной емкости (количественной характеристики сорбционной способности) проводилось путем определения содержания 5-ГМФ и родственных ему соединений в гидролизате спектрофотометрическим методом. Предварительно, после гидролиза хитина по вышеописанному способу [2] и отделения гидролизата путем фильтрования, к определенному объему фильтрата добавляли навеску изучаемого сорбента и взбалтывали в течение определенного промежутка времени. После отстаивания в фильтрате определяли оптическую плотность при длине волны 280 нм и рассчитывали содержание 5-ГМФ [3]. Для изучения процесса адсорбции гидроксиметилфурфурола и родственных ему соединений использовали в качестве сорбентов активированные угли на древесной (ОУ-А, ОУ-Б, ОУ-В, БАУ-МФ) и на кокосовой основе (КАУ-212).

Адсорбционная активность (мг/г) углей по индикатору (метиленовому синему) находится в пределах 70-225 [4,5,6].

Количественно адсорбцию (А) выражали через количество адсорбата, находящегося в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента ммоль/г [7].

Результаты и их обсуждение.

На основе полученных экспериментальных данных (табл. 1), величину адсорбции (А_{экс.}) рассчитали согласно зависимости:

$$A_{\text{экс.}} = \frac{\Delta C \times V}{m},$$



где ΔC – изменение концентрации, ммоль/л; V – объем раствора адсорбтива, из которого происходит адсорбция, л; m – масса навески адсорбента, кг.

Адсорбция в зависимости от природы адсорбента, его поверхности, пористости может подчиняться уравнениям Фрейндлиха или Ленгмюра [8]. Теория Ленгмюра описывает, с известными ограничениями, явления как физической, так и химической адсорбции. Может быть использована для широкого интервала концентраций. Для адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} \times C}{b + C},$$

где A_{∞} – предельная емкость адсорбционного монослоя; b – адсорбционный коэффициент, показывающий сродство адсорбента к адсорбату; C – концентрация адсорбата в состоянии адсорбционного равновесия.

Константа A_{∞} представляет собой предельную емкость адсорбента. Она зависит от числа адсорбционных центров на единице поверхности адсорбента и размеров молекул адсорбата. Чем крупнее молекулы адсорбата, тем больше площадь, занимаемая ею в адсорбционном слое, тем меньше величина A_{∞} .

Таблица 1

Зависимость величины сорбционной способности гидроксиметилфурфурола и родственных ему соединений на углях от времени (исходная концентрация (C_0) 20,71 ммоль/л)

Адсорбент	Время, мин	Равновесная концентрация, C_1 , ммоль/л	Изменение концентрации, ΔC , ммоль/л	$A_{\text{экс.}}$, мл/кг	$1/C_1$	$1/A_{\text{экс.}}$	$1/\Delta C$	$\ln A_{\text{экс.}}$	$\ln \Delta C$
ОУ-А	2,5	11,48	9,23	230,80	0,0871	0,00433	0,1080	5,440	2,220
	5	8,83	11,88	297,00	0,1133	0,00470	0,0840	5,690	2,470
	7,5	7,74	12,97	324,20	0,1290	0,00523	0,0770	5,780	2,560
	10	7,26	13,44	336,00	0,1377	0,00537	0,0740	5,820	2,590
	20	7,14	13,57	339,30	0,1400	0,00544	0,0736	5,830	2,600
	30	6,90	13,81	345,20	0,1449	0,00552	0,0724	5,840	2,630
	40	6,43	14,28	357,00	0,1555	0,00571	0,0700	5,880	2,660
ОУ-Б	2,5	11,31	9,40	235,00	0,8840	0,00426	0,1064	5,460	2,241
	5	10,81	9,90	247,50	0,9250	0,00404	0,1010	5,511	2,293
	10	10,48	10,23	255,75	0,9540	0,00392	0,0970	5,544	2,325
	20	10,36	10,35	258,75	0,9650	0,00386	0,0966	5,556	2,337
	30	10,10	10,61	265,25	1,0000	0,00377	0,0942	5,581	2,362
ОУ-В	2,5	10,95	9,76	244,00	0,0995	0,00410	0,0913	5,610	2,278
	5	10,06	10,65	266,25	0,1010	0,00376	0,0923	5,600	2,365
	7,5	9,88	10,83	270,75	0,1030	0,00369	0,0907	5,620	2,382
	10	9,69	11,02	275,50	0,1090	0,00363	0,0866	5,660	2,399
	12,5	9,26	11,45	286,25	0,1080	0,00349	0,0873	5,660	2,437
	20	9,03	11,68	292,00	0,1110	0,00342	0,0856	5,680	2,457
БАУ-МФ	2,5	16,30	4,41	110,25	0,0613	0,00910	0,2270	4,700	1,480
	5	14,20	6,50	162,50	0,0704	0,00620	0,1540	5,090	1,870
	7,5	13,49	7,22	180,50	0,0741	0,00550	0,1380	5,195	1,976
	10	12,70	8,01	200,25	0,0787	0,00500	0,1250	5,395	2,080
	12,5	12,10	8,61	215,00	0,0826	0,00465	0,1160	5,370	2,150
	15	11,59	9,12	228,00	0,0863	0,00438	0,1096	5,429	2,210
КАУ-212	2,5	20,24	0,48	11,75	0,0494	0,0850	2,100	2,460	-0,740
	5	19,60	1,10	27,75	0,0510	0,0360	0,909	3,320	0,095
	7,5	19,40	1,31	32,75	0,0515	0,0305	0,763	3,488	0,270
	10	19,13	1,58	39,50	0,0523	0,0253	0,632	3,676	0,457
	15	18,49	2,22	55,50	0,0541	0,0180	0,450	4,016	0,797
	30	17,46	3,25	81,25	0,0573	0,0120	0,307	4,390	1,178

Для исследования адсорбции на пористых адсорбентах широко используется эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$A = KC^{1/n},$$

где K и $1/n$ – константы; C – равновесная концентрация адсорбента.

Константа K представляет собой величину адсорбции при концентрации, равной единице. Константа $1/n$ – адсорбционный показатель, зависящий от природы и температуры.

Константы уравнения Ленгмюра легко находятся путем его преобразования в уравнение прямой. При этом используется графическая зависимость $1/A_{\text{эксп.}} = f(1/\Delta C)$. Нахождение констант A_{∞} и b показано на рис. 1 на примере адсорбции 5-гидроксиметилфурфуrolа на угле марки ОУ-В.

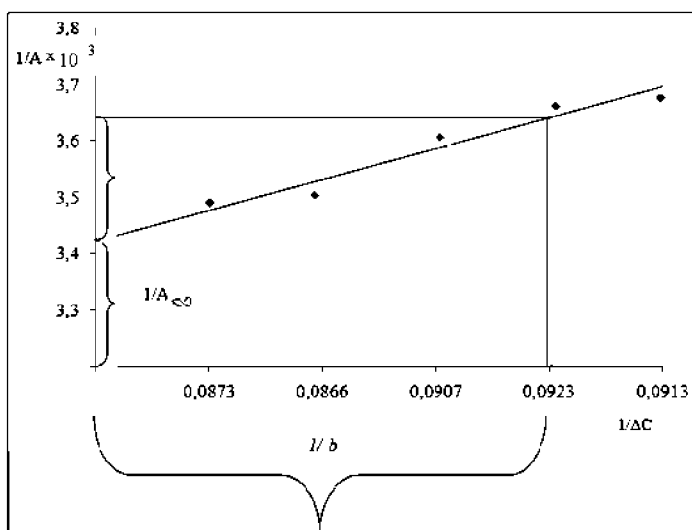


Рис. 1. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Найденные величины для адсорбции на ОУ-В составили $A_{\infty} = 275,48$, $b = 1,02$.

Уравнение Фрейндлиха при обработке экспериментальных адсорбционных данных чаще всего применяется в логарифмической форме: $\ln A = \ln K + 1/n \ln C$, позволяющей построить линейную зависимость.

Поэтому константы уравнения Фрейндлиха находили по изотерме адсорбции, построенной в координатах $\ln A = f(\ln C)$. На рис. 2 показан способ графического определения констант Фрейндлиха (адсорбент ОУ-В).

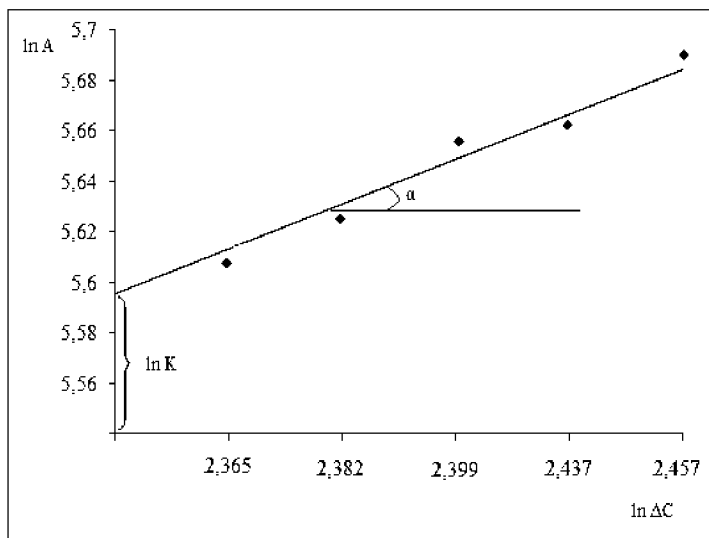


Рис. 2. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха



Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln K$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$. Для всех адсорбентов, используемых в эксперименте, величина $1/n$ находилась в пределах 0,1–0,5.

Сравнительные результаты найденных величин адсорбции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Соотношение экспериментальных величин адсорбции гидроксиметилфурфуrolа и родственных ему соединений с расчетными величинами

Адсорбент	$A_{экс.}$	$A_{л}$	$A_{ф}$	$A_{экс.}/A_{л}$	$A_{экс.}/A_{ф}$
ОУ-А	230,8	118,90	218,50	1,94	1,05
	297,0	102,70	213,26	2,89	1,39
	324,2	94,89	210,66	3,44	1,53
	336,0	91,16	209,42	3,68	1,60
	339,3	90,19	209,09	3,76	1,60
	345,2	88,23	208,40	3,90	1,65
	357,0	84,25	207,06	4,23	1,70
			среднее: 3,39	среднее: 1,5	
ОУ-Б	282,5	253,10	425,70	1,100	0,66
	270,0	252,10	422,15	1,070	0,64
	255,0	251,48	419,74	1,013	0,61
	258,7	251,23	418,85	1,029	0,62
	265,0	250,46	416,19	1,058	0,64
			среднее: 1,054	среднее: 0,634	
ОУ-В	273,5	140,21	347,05	1,95	0,79
	270,75	138,92	346,3	1,95	0,78
	275,5	137,46	345,6	2,0	0,797
	288,5	133,33	343,5	2,16	0,839
	288,2	134,06	343,9	2,15	0,838
	292	130,73	342,9	2,23	0,852
				среднее: 2,07	среднее: 0,816
БАУ-МФ	162,5	139,95	145,5	1,16	1,11
	180,5	136,58	144,5	1,32	1,25
	200,25	132,62	143,4	1,51	1,39
	215	129,44	142,5	1,66	1,5
	228	126,6	141,6	1,8	1,6
				среднее: 1,5	среднее: 1,36
КАУ-212	32,75	72,72	124	0,45	0,26
	39,58	75,49	123,27	0,52	0,32
	55,5	74,96	121,1	0,74	0,46
	81,25	74,0	117,6	1,09	0,69
			среднее: 0,7	среднее: 0,43	

Исходя из данных табл. 2, следует, что процесс адсорбции гидроксиметилфурфуrolа и родственных ему соединений на активированных углях из древесного сырья во всех образцах лучше описывается уравнением Фрейндлиха, что служит косвенным подтверждением неоднородности и хорошо развитой микропористости поверхности этой группы адсорбентов.

Поверхность угля на кокосовой основе очевидно менее пориста, поры сужены и адсорбционная способность для крупных молекул мала, величина экспериментальной адсорбции невелика. Однако структура прочная, что позволяет проводить многократную десорбцию, регенерацию и адсорбцию.

Для сравнительной оценки сорбционной емкости сорбентов построили изотерму адсорбции $A_{экс.} = f(\Delta C)$ (рис. 3).

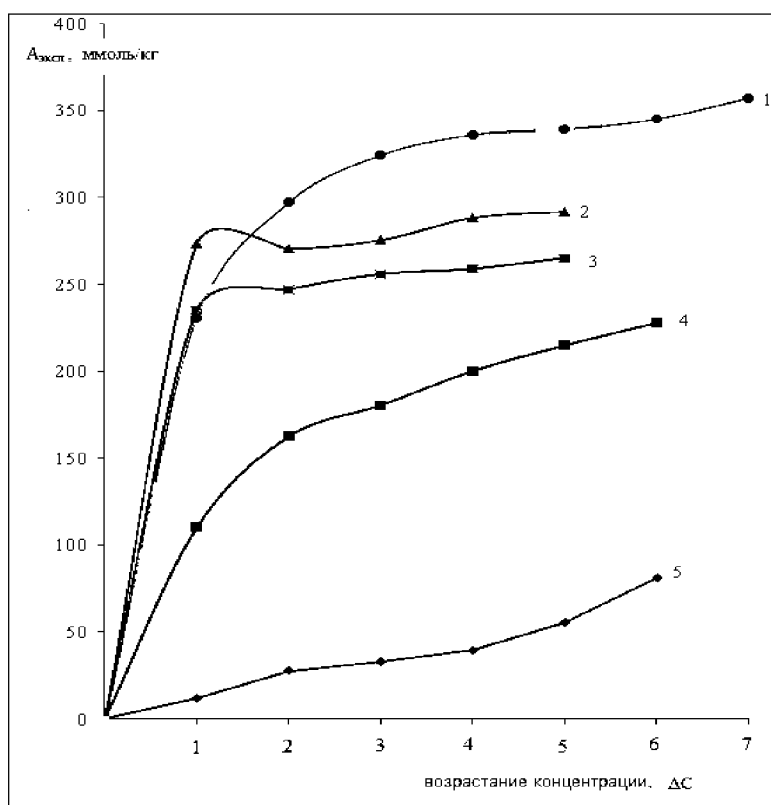


Рис. 3. Изотермы адсорбции гидроксиметилфурфуrolа и родственных ему соединений на углях:
1 – ОУ-А; 2 – ОУ-Б; 3 – ОУ-В; 4 – БАУ-МФ; 5 – КАУ-212

По уменьшению адсорбционной активности образцы углей можно расположить в ряд: ОУ-А → ОУ-В → ОУ-Б → БАУ-МФ → КАУ-212. Причем сравнение с данными табл. 3 показывает, что сорбционные свойства ОУ-Б и ОУ-В очень близки. Величины экспериментальной адсорбции через 5 минут составили 270 и 273,5 ммоль/кг соответственно. Через это же время адсорбция на ОУ-А составила 297 ммоль/кг, а на КАУ-212 – всего 27,75 ммоль/кг.

Таблица 3

Сорбционные характеристики сорбентов

Адсорбент	$A_{\text{эксп.}}$, ммоль/кг	A_{∞}	b	K	1/n	$A_{\text{эксп.}}/A_{\text{л}}$	$A_{\text{эксп.}}/A_{\text{ф}}$	Адсорбционная активность, $A_{\text{акт.}}$, мг/г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г
ОУ-А	297,00	250,10	12,65	174,16	0,100	3,30	1,45	225	1200
ОУ-Б	270,00	275,48	1,02	271,70	0,185	1,05	0,63	210	1050*
ОУ-В	273,50	303,30	11,69	267,70	0,113	2,07	0,82	-	1000
БАУ-МФ	162,50	263,15	12,50	101,49	0,136	1,50	1,36	70	800
КАУ-212	27,75	95,23	5,10	26,57	0,520	0,70	0,43	-	554*

Примечание. $A_{\text{эксп.}}$ – через 5 минут процесса адсорбции; $S_{\text{уд.}}$ – литературные данные; $S_{\text{уд.}}^*$ – расчетные данные.



Результаты эксперимента коррелируются и с имеющимися техническими характеристиками. Наибольшая адсорбционная способность ОУ-А по отношению к гидроксиметилфурфуролу и родственным ему соединениям соответствует и его большой адсорбционной активности по отношению к индикатору (метиленовый синий) – 255 мг/г, а также высокой удельной поверхности микропор – 1200 м²/г.

Выводы.

Адсорбенты ОУ-Б и ОУ-В близки по своей адсорбционной способности и могут быть использованы для очистки глюкозамина от примесей. Однако у ОУ-Б есть преимущества: адсорбент не надо увлажнять, он не пылит, не пожароопасен, водная вытяжка имеет кислую среду [5].

Литература

1. Компанцева, Е.В. Глюкозамин, использование в медицине и ветеринарии, методы анализа / Е.В. Компанцева, Д.В. Компанцев. – Пятигорск : Пятигорская ГФА, 2007. – 158 с.
2. Пат. 2038095 РФ, МКИ 6 А 61 К 35/60. Способ получения глюкозамина гидрохлорида, обладающего противоартрозной активностью / Казаков А.Л., Самокиш И.И., Компанцев В.А. и др. (РФ). – №5037787/14; Заявл. 05.09.91; Опубл. 27.06.95.
3. Компанцев, Д.В. Изучение стабильности лекарственных препаратов на основе глюкозамина / Д. В. Компанцев // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). – 2010. – Т. 54, N 6. – С. 101-106.
4. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый БАУ-МФ.
5. ГОСТ 4453-74 Порошкообразные угли ОУ-А, ОУ-Б, ОУ-В.
6. КАУСОРБ-212
7. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум : пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина – М. : Дрофа, 2006. – 416 с.
8. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцев, А.Е. Амалина. – М. : Высш. шк., 2006. – 444 с.

THE DETERMINATION OF SORPTION CAPACITY OF DIFFERENT SORBENTS TO 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND RELATED COMPOUNDS

D.V. KOMPANTSEV
E.F. STEPANOVA
L.P. MYKOTS
I.Y. KUL
E.V. KOMPANTSEVA

Pyatigorsk State Pharmaceutical Academy

e-mail: E.F.Stepanova@mail.ru

A chondroprotective agent – glucosamine hydrochloride is produced by acid hydrolysis of chitin. For the purification of the hydrolyzate from hydroxymethylfurfural and related compounds' oxidation products different brands of activated charcoal are used. It is shown that the adsorption process is better described by the Freundlich equation. Coal brands OU-A, OU-B, OU-V have the greatest adsorption activity, the coconut-based coal brand KAU-212 has the lowest.

Key words: adsorption, sorbent, 5-hydroxymethylfurfural, glucosamine hydrochloride