

УДК 54.066

UDC 54.066

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ АСКОРБИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ КСМГ**

**INVESTIGATION OF ASCORBIC ACID  
ADSORPTION ON KSMG SILICA GEL**

Капизова Альфия Мансуровна  
к.х.н., доцент  
*Астраханский государственный университет,  
г. Астрахань, Россия*

Kapizova Alfiya Mantsurovna  
Cand.Chem.Sci, associate professor  
*Astrakhan State University, Astrakhan, Russia*

Омариева Луиза Ванатиевна  
Руководитель испытательного центра  
*Дагестанский аграрный университет и М.М.  
Джамбулова, г. Махачкала, Республика Дагестан,  
Россия*

Omarieva Louisa Vanatievna  
The head of the test center  
*Dagestan Agricultural University named by  
M.M. Dzhambulov, Makhachkala, the Republic of Da-  
gestan, Russia*

Юнусова Фатима Магомедбаговна  
к.х.н., доцент

Yunusova Fatima Magomedbagovna  
Cand.Chem.Sci, associate professor

Исмаилова Фариза Османовна  
к.х.н., старший преподаватель  
*Дагестанский государственный университет  
г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия*

Ismayilova Fariza Osmanovna  
Cand.Chem.Sci, Senior Lecturer  
*Dagestan State University  
Makhachkala, the Republic of Dagestan, Russia*

Арсланова Альбина Сабировна  
Учитель химии высшей категории

Arslanova Albina Sabirovna  
Chemistry teacher of the highest category

Наркизова Наталья Константиновна  
Учитель химии первой категории  
*МБОУ «Гимназия №4», г. Астрахань, Россия*

Narkisova Natalia Konstantinovna  
Chemistry teacher of the first category  
*МБЕЕ «Gymnasium №4», Astrakhan, Russia*

Изучена адсорбция аскорбиновой кислоты на силикагеле КСМГ. Полученные экспериментальные результаты, основные термодинамические характеристики сорбции аскорбиновой кислоты на оксиде кремния, были использованы для трактовки механизма адсорбции аскорбиновой кислоты на силикагеле КСМГ. Результаты изучения адсорбции аскорбиновой кислоты на силикагеле КСМГ могут быть использованы для дальнейшего определения ее в различных объектах

The article studies adsorption of ascorbic acid on KSMG silicagel. The experimental results, the basic thermodynamic characteristics of ascorbic acid adsorption on oxide silicon have been used for treatment of adsorption mechanism of ascorbic acid on silica KSMG. Results of the study ascorbic acid adsorption on silica gel KSMG may be used for further identification of it in the various objects

Ключевые слова: АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА, СОРБЦИЯ, СИЛИКАГЕЛЬ

Keywords: ASCORBIC ACID, SORPTION, SILICA GEL

Витамин С – L-аскорбиновая кислота является широко распространенным компонентом в пищевой и фармацевтической промышленности. Синтетический витамин С широко используется в качестве пищевых добавок и не только. Использование L-аскорбиновой кислоты в качестве пищевых добавок компенсирует потери витамина в процессе приготовления пищи либо просто повышает природное содержание витамина. Также L-аскорбиновую кислоту используют в качестве антиоксиданта, что повышает

ет кислотность продуктов и увеличивает срок их хранения. Общеизвестна значимость витамина С в качестве компонента фармацевтических препаратов.

Для определения лекарственных препаратов, в том числе и аскорбиновой кислоты, применяют различные физико-химические методы: биологический, титриметрический и колориметрический, электрохимический, хроматографический и спектрофотометрический. Метод сорбционного концентрирования позволяет уловить и определить минимальное количество вещества. Для сорбционного концентрирования применяют различные сорбенты: активные угли, силикагели, цеолиты, природные глинистые минералы, кремнеземы, активный оксид алюминия.

### Экспериментальная часть

В ходе исследования изучили процесс сорбции витамина С на кремний содержащий матрице. Выявили наиболее благоприятные условия протекания реакции.

#### *Влияние рН на адсорбцию аскорбиновой кислоты*

Исследовали адсорбцию аскорбиновой кислоты на сорбент силикагеле КСМГ в зависимости от рН раствора.

Адсорбция аскорбиновой кислоты на сорбенте силикагеле КСМГ проходит при рН 6 (рис. 1).

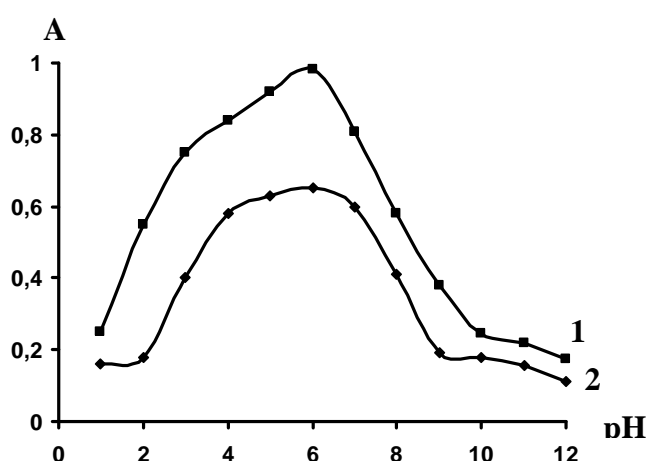


Рис.1. Влияние рН на оптические плотности растворов аскорбиновой кислоты до (1) и после адсорбции (2) при 298 К сорбентом силикагелем КСМГ.

$C_{AK} - 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, T – 298 К, кювета 1 = 2 см,  $\lambda - 670$  нм.

Дальнейшие исследования для сорбента проводились при рН 6.

### Изотермы адсорбции аскорбиновой кислоты

Изотермы адсорбции АК для сорбента изучены в статическом режиме при рН 6. Адсорбцию проводили при 278 К; 298 К. По значениям оптических плотностей растворов до и после адсорбции строили график в координатах «оптическая плотность – концентрация». Результаты опытов представлены на рис. 2.

Зависимость оптической плотности от концентрации растворов до адсорбции – это градуировочный график. С его использованием были рассчитаны равновесные концентрации АК после сорбции.

Величину адсорбции  $\Gamma$  (моль/г) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_{исх} - [c]) \cdot V}{m},$$

где  $c_{исх}$  – исходная концентрация ТЦ (моль/дм<sup>3</sup>),  $[c]$  – равновесная концентрация ТЦ (моль/дм<sup>3</sup>),  $V$  – объём раствора, из которого проводили сорбцию (дм<sup>3</sup>),  $m$  – масса сорбента (г).

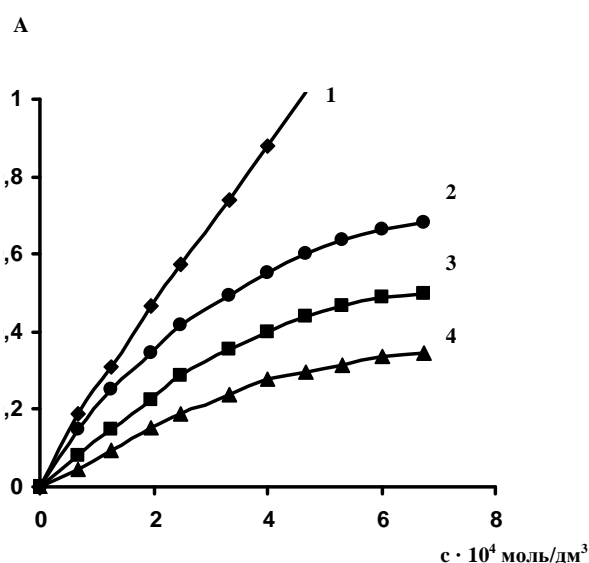


Рис.2. Зависимость оптической плотности от исходной концентрации АК до и после сорбции силикагелем КСМГ. 1 – до сорбции, 2, 3, 4 - после сорбции. 2–313 К; 3–298 К; 4–278 К.

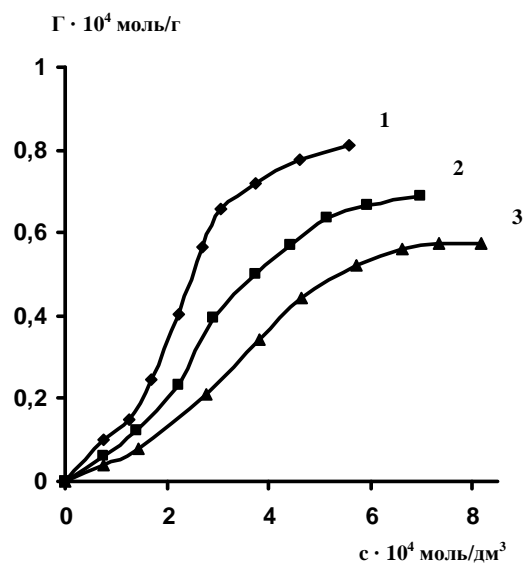


Рис. 3 Изотермы адсорбции АК силикагелем КСМГ. 1–313; 2–298; 3–278 К.

Общая характеристика сорбционных процессов оценена на основании изучения изотерм в координатах «величина адсорбции – равновесная концентрация» (рис. 3). Как видно из рис. 3 изотермы адсорбции АК на сорбенте силикагеле КСМГ - это изотермы по Ленгмюру.

В литературе подобные закономерности объясняются усилением притяжения между молекулами сорбата и их переориентацией, а также возникновением конкуренции молекул растворителя за активные центры сорбента.

Расчёты  $\Gamma_{\infty}$  и констант сорбции  $K_{278}, K_{298}, K_{313}$  проводили с использованием уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{c}$$

Для этого строили график в координатах обратной величины адсорбции от обратной величины равновесной концентрации. Отрезок, отсекаемый от оси ординат, равен  $1/\Gamma_{\infty}$ , а тангенс угла наклона прямой:

$$tg\alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot K$$

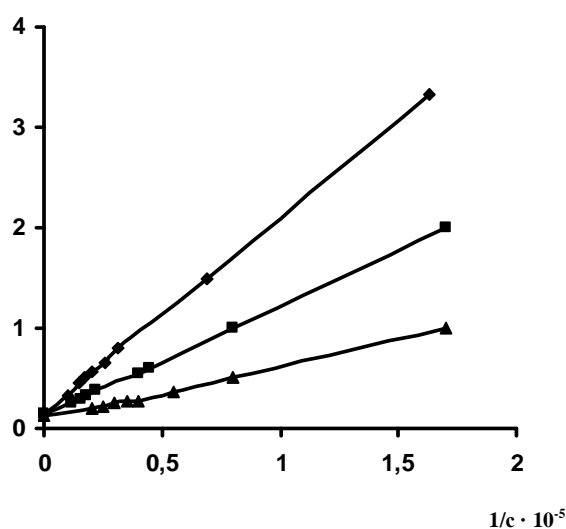


Рис.4. Зависимость обратной величины адсорбции АК на силикагеле КСМГ от обратной величины равновесной концентрации. 1 – 313; 2 – 298; 3 – 278 К.

Различие в адсорбции при разных температурах позволило рассчитать термодинамические характеристики адсорбции: изменение энтальпии

( $\Delta H$ ), изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ), необходимые для трактовки механизма адсорбции.

Эффективность сорбционных процессов можно оценить по изменению энтальпии адсорбции. Энтальпию адсорбции ( $\Delta H$ ) рассчитывали с использованием уравнения

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_k}{K_i}}{T_k - T_i},$$

где  $T_i$  и  $T_k$  – две температуры,  $K_i$  и  $K_k$  – соответствующие им константы адсорбции.

Величины изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  были рассчитаны с использованием уравнения:

$$-\Delta G_i = RT_i \ln K_i$$

По рассчитанным величинам  $\Delta H$  и  $\Delta G$  по формуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

были рассчитаны величины изменения энтропии адсорбции  $\Delta S$ .

В табл. 1 приведены результаты расчётов  $\Gamma_\infty$ ,  $K$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  адсорбции тетрациклина на различных сорбентах.

Таблица 1.

Основные характеристики адсорбции АК на сорбенте КСМГ

Сорбент	Константы адсорбции $\cdot 10^{-2}$			- $\Delta H$ , кДж/моль	- $\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}$ , Дж/моль $\cdot$ К	$\Gamma_\infty$ , мг/г
	$K_{313}$	$K_{298}$	$K_{278}$				
Силикагель КСМГ	1,1	1,75	2,3	9,4	12,8	11,4	40

Результаты, приведённые в табл. 1 свидетельствуют о том, что силикагель КСМГ достаточно хорошо адсорбирует АК.

Отрицательные значения изменений изобарно-изотермического потенциала и энтальпии свидетельствуют о самопроизвольном экзотермическом процессе.

### *Кинетика адсорбции АК*

Для определения времени наступления равновесия и хотя бы ориентировочной оценки механизма процесса формирования активированного адсорбционного комплекса необходимо изучение скорости сорбции.

Как видно из рис. 5 для данного сорбционного процесса характерен достаточно крутой начальный участок кривых кинетики адсорбции, процесс адсорбции АК протекает достаточно быстро и практически заканчивается через несколько минут.

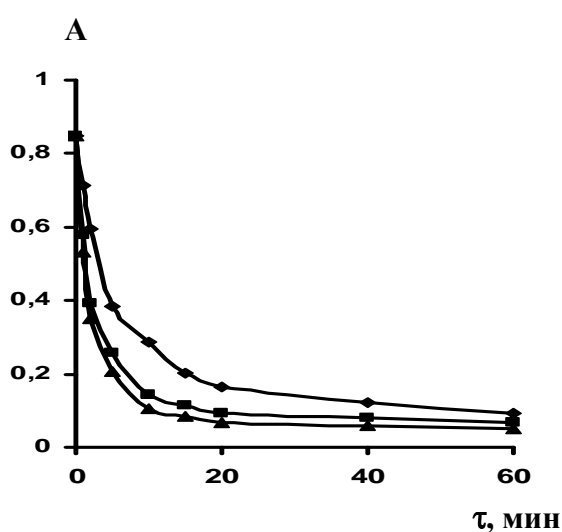


Рис. 5. Изотермы кинетики адсорбции АК из водных растворов на силикагеле КСМГ. рН 6  
1 – 278 К, 2 – 298 К, 3 – 313 К.

Так как адсорбция представляет собой односторонний процесс, подчиняющийся кинетическому уравнению первого порядка, то константу адсорбции можно рассчитать исходя из следующего уравнения

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

где  $c_0$  – предельная концентрация (в данном случае – исходная) сорбата, о ней можно судить по величине оптической плотности  $A_{пр}$  при  $\tau = 0$ ;

$c_0 - x$  – концентрация вещества в растворе, оставшегося за время  $\tau$ ; эта величина эквивалентна  $A_i$ . Следовательно, для расчёта константы скорости сорбции можно использовать следующее уравнение.

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_{np}}{A_i}$$

По данным кинетики адсорбции были рассчитаны константы скоростей сорбции  $K_{278}$ ,  $K_{298}$  и  $K_{313}$ .

Используя уравнение Аррениуса в линейной форме

$$\ln K = \ln PZ_0 - \frac{E_{акт}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

и рассчитанные значения констант скоростей сорбции, были построены графики в координатах « $\ln K - 1/T$ » (рис.6).

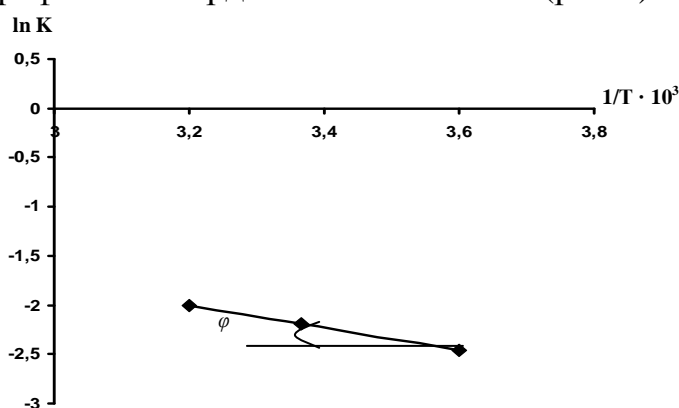


Рис. 6. Зависимость  $\ln K$  адсорбции АК на силикагеле КСМГ от обратной величины температуры.

Прямая отсекает от вертикальной оси отрезок, численно равный логарифму предэкспоненциального фактора ( $\ln PZ_0$ ) в уравнении Аррениуса:

$$K = pZ_0 \cdot e^{\frac{E_{акт}}{RT}}$$

Тангенс угла наклона этой прямой:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_{акт}}{R},$$

отсюда

$$E_{акт} = -R \cdot \operatorname{tg} \varphi$$

С использованием уравнения Эйринга были рассчитаны изменения энтропии образования активированного адсорбционного комплекса ( $\Delta S^\#$ ):

$$\ln pZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R}$$

Результаты расчетов  $E_{\text{акт}}$ ,  $\Delta S^\#$  и  $\ln pZ_0$  при образовании активированного адсорбционного комплекса в системе «сорбент – сорбат» приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Термодинамические характеристики кинетики адсорбции АК на сорбенте КСМГ

Сорбент	$-\ln pZ_0$	$E_{\text{акт}}$ кДж/моль	$-\Delta S^\#_{298}$ Дж/моль К
Силикагель КСМГ	1,75	9,65	118,9

Анализ результатов, полученных при исследовании статики и кинетики адсорбции, позволяет считать, что адсорбция АК на силикагеле КСМГ протекает в две стадии. Начальная стадия взаимодействия в АК-сорбент – это процесс, связанный с формированием активированного адсорбционного комплекса, сопровождающийся отрицательным изменением  $\Delta S^\#$  и небольшим значением  $E_{\text{акт}}$ , (табл. 2). Это означает, что начальная стадия адсорбции – это односторонний процесс закрепления АК на сорбенте. Далее активированный комплекс переходит в более устойчивое состояние, когда происходит перераспределение связей и вытеснение воды из координационной сферы сорбента, при этом величина  $\Delta S^\#$  увеличивается (табл. 1).

Полученные экспериментальные результаты основные термодинамические характеристики адсорбции АК на силикагеле КСМГ были использованы вместе с квантово-химическими методами исследования для моделирования механизмов адсорбции



В работе были смоделированы взаимодействия аскорбиновой кислоты с поверхностью силикагеля без учета воды и с явным учетом воды.

### **Выводы и обсуждения результатов**

Установлены условия сорбции аскорбиновой кислоты на сорбенте силикагеле КСМГ. Показано, что сорбция достаточно хорошо протекает при  $pH=6$ .

Экспериментально получены изотермы статической сорбции, на основе которых рассчитаны основные параметры сорбции: изменение энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала.

Изучена кинетика процесса. Показано, что сорбция протекает достаточно быстро.

Показано, что при формировании адсорбционных комплексов между аскорбиновой кислотой и силикагелем образуются водородные связи.

### **Литература**

1. Block G. Vitamin C and reduced mortality. *Epidemiology*. 1992 May; 3(3):189–191.
2. Viale F., Cangemi, R., Loffredo L. *Vitamin C : new research*. New York: Nova Science Publishers, 2006. P. 93—119.
3. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей [Текст] / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. Адсорбенты: каталог-справочник [Текст] / под ред. Н.А. Белякова, С.В. Королькова. – СПб., 1997. – 80 с.
5. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. с англ. [Текст] / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
6. Борисова, О.А. Современные лекарственные средства, витамины и минералы [Текст] / О.А. Борисова, А.Е. Половинко, О.А. Жиглявская. – СПб.: АСТ, Сова. – 2009. – 896 с.
7. Власова, Н.Н. Адсорбция биогенных аминов на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов [Текст] / Н.Н. Власова, О.В. Маркитан, Н.Г. Стукалина // Кололоидный журнал. – 2006. – Т.68, № 3. – С. 421–423.

### **References**

1. Block G. Vitamin C and reduced mortality. *Epidemiology*. 1992 May; 3(3):189–191.
2. Viale F., Cangemi, R., Loffredo L. *Vitamin C : new research*. New York: Nova Science Publishers, 2006. P. 93—119.
3. Adamson, A. *Fizicheskaia himija poverhnoziej* [Tekst] / A. Adamson. – M.: Mir, 1979. – 568 s.

4. Adsorbenty: katalog-spravochnik [Tekst] / pod red. N.A. Beljakova, S.V. Korol'kova. – SPb., 1997. – 80 s.
5. Adsorbicija iz rastvorov na poverhnosti tverdyh tel: per. s angl. [Tekst] / pod red. G. Parfita, K. Rochester. – M.: Mir, 1986. – 488 s.
6. Borisova, O.A. Sovremennye lekarstvennyye sredstva, vitaminy i mineraly [Tekst] / O.A. Borisova, A.E. Polovinko, O.A. Zhigljavskaja. – SPb.: AST, Sova. – 2009. – 896 s.
7. Vlasova, N.N. Adsorbicija biogennyh aminov na poverhnosti vysokodispers-nogo kremnezema iz vodnyh rastvorov [Tekst] / N.N. Vlasova, O.V. Markitan, N.G. Stukalina // Koloidnyj zhurnal. – 2006. – T.68, № 3. – S. 421–423.