

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.023.57

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ГЛЮКОЗЫ ПОВЕРХНОСТНО
ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ
СОРБЕНТАМИ

© 2021 г. И. С. Гаркушина^{а,*}, П. Ю. Морозова^а, А. А. Осипенко^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: irin-g16@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2020 г.

После доработки 21.11.2020 г.

Принята к публикации 22.11.2020 г.

Исследованы изотермы равновесной сорбции глюкозы поверхностно импринтированными органично-неорганическими сорбентами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. Показано, что модификация сополимера путем формирования импринт-сайтов приводила к снижению сродства сорбционной поверхности и реализации монослойной сорбции молекул глюкозы. При анализе соответствия экспериментальных данных, полученных в условиях проведения сорбции, соответствующих условиям формирования импринт-сайтов, теоретическим моделям сорбции выявлено, что введение 6 мол. % молекул глюкозы в качестве темплата приводило к формированию гомогенной сорбционной поверхности. На основе классификации экспериментальных изотерм сорбции Джайлза и теоретических моделей изотерм сорбции определена доступная для целевого сорбтива поверхность органично-неорганических сорбентов в системе “жидкость – твердое тело”.

Ключевые слова: изотермы сорбции, модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха, модель Брунауэра–Эмметта–Теллера, площадь поверхности, молекулярный импринтинг

DOI: 10.31857/S0044453721090053

Изучение равновесной сорбции целевого объекта основывается на исследовании изотерм сорбции, характеризующих зависимость равновесной сорбционной емкости q_{eq} от концентрации C_{eq} сорбируемого компонента при постоянной температуре. Характер изотерм сорбции позволяет установить природу межмолекулярных взаимодействий между сорбируемым веществом (сорбтивом) и сорбентом и определить наиболее оптимальные условия для связывания сорбированного вещества (сорбата). Большое внимание исследователей получили сорбенты различной структурной организации для высокоселективной сорбции целевых компонентов, такие как молекулярно-импринтированные [1–3], и органично-неорганические сорбенты, содержащие различные наночастицы [4–6]. Однако, внимание уделяется преимущественно синтезу и характеристике полученных полимеров и в меньшей степени их сорбционным свойствам. В то время как тонкости взаимодействия сорбтива с полимерной матрицей, например, ориентация молекул сорбтива, определение степени сродства, монослойности или полислойности сорбции, выявление характера распределения молекул сорбтива на

сорбционных сайтах в процессе сорбции, остаются малоизученными.

Одновременно определение удельной площади поверхности полимерных сорбентов осуществляется преимущественно по IUPAC, которые рекомендуют использовать метод Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) при анализе изотерм адсорбции газа N_2 [7]. В случае, если структура полимера не изменяется в сухом и набухом состоянии, то полученная площадь поверхности будет одинакова как в системе “газ–твердое тело”, так и в системе “жидкость–твердое тело”. Однако, для полимеров различной структурной организации обычным является набухание в растворе, используемом при сорбции [8, 9]. В результате этого происходит увеличение полимерной матрицы в среде термодинамически выгодного растворителя и образование гелевой пористости за счет взаимодействия поверхности полимера с молекулами растворителя [10, 11]. Кроме того, молекулы сорбтива, как правило, имеют размеры, превышающие размеры N_2 ($d = 0.36$ нм) [12] и соответственно не могут проникнуть в определенные виды пор (микропоры < 2 нм, мезопоры от 2 до 50 нм, макропоры > 50 нм). В результате поверхность, определенная адсорбцией N_2 , не будет адекватно

описывать сорбционную поверхность полимера, доступную для взаимодействия с более крупными молекулами.

Следовательно, определение площади поверхности в системе “жидкость—твердое тело” позволит выявить доступную для целевых молекул сорбтива площадь сорбционной поверхности. Кроме того, эта информация будет важной характеристикой полимерных сорбентов, создаваемых для высокоселективного выделения (извлечения) определенных молекул целевого сорбтива из культуральных или физиологических жидкостей.

Цель данной работы — изучение равновесной сорбции глюкозы поверхностно импринтированными органо-неорганическими сорбентами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. В качестве молекулы целевого объекта была выбрана глюкоза, поскольку она является гидрофильным гидроксильным гидроксидом, способным к образованию водородных связей, а также целевым метаболитом в крови при гипергликемии. Структурно молекула глюкозы представляет собой шестичленное кольцо с типичной длиной углерод—углеродной связи ~0.15 нм и размером молекулы ~1.0 нм, измеренным по длинной оси, и ~0.5 нм, измеренным по короткой оси.

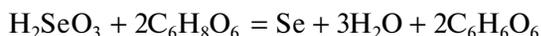
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Селенистая кислота H_2SeO_3 (99%, Ленреактив, Санкт-Петербург), аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (99%, Вектон, Санкт-Петербург), поливинилпирролидон (ПВП, $M_w = 55\ 000$, Aldrich, Германия), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА, 97%, Aldrich, Германия), этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА, 98%, Aldrich, Германия), персульфат аммония (99%, Реахим Санкт-Петербург), бутанол (97%, Вектон, Санкт-Петербург).

Синтез наночастиц Se, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном

Наночастицы Se синтезированы в результате окислительно-восстановительной реакции:



в присутствии ПВП ($M = 55\ 000$) в качестве стабилизатора наночастиц в концентрационном соотношении ПВП/Se = 10 мас. %/1 мас. %. Подробное описание синтеза и морфологии образовавшегося комплекса представлено в работе [13].

В измерительную колбу объемом 50 мл с 5 мл 0.1 мас. % раствора ПВП последовательно вводили 3 мл воды, 1 мл 0.1635 мас. % раствора селенистой кислоты и 1 мл 0.447 мас. % раствора аскорбиновой кислоты. Синтез наночастиц Se осуществляли при постоянном перемешивании

(200 об/мин) при комнатной температуре в течение 20 мин. О завершении реакции синтеза свидетельствовало изменение окраски раствора от прозрачного до бледно-оранжевого.

Синтез поверхностно импринтированных органо-неорганических сорбентов

Синтез Se-содержащих полимерных сорбентов осуществляли методом свободной радикальной эмульсионной сополимеризации ГЭМА и ЭГДМА в присутствии наночастиц Se [14]. Общая концентрация мономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас. %, соотношение ГЭМА и ЭГДМА составляло 80 мол. % и 20 мол. % соответственно. Поверхностный сорбционный слой гибридной матрицы ГЭМА-ЭГДМА@Se/ПВП модифицировали методом молекулярного импринтинга путем введения темплатных молекул после начала формирования латексных частиц.

По окончании синтеза наночастиц Se, стабилизированных ПВП, в инертной атмосфере аргона в колбу последовательно вводили 1.2 г ГЭМА, 0.6 г ЭГДМА и 1.2 г ГЭМА вместе с молекулами глюкозы в качестве темплата в количестве 2, 6 и 10 мол. % (МИП-2, МИП-6 и МИП-10 соответственно). После введения инициаторной системы, состоящей из персульфата аммония и аскорбиновой кислоты (1 мас. %), и образования латекса в реакционную смесь вводили 4 мл бутанола. Синтез осуществляли при постоянном перемешивании (200 об/мин) при 37°C в течение 1 ч. После синтеза полимеры помещали в термостат на сутки при 37°C. Молекулы темплата из сформированных гранул удаляли многократной экстракцией этанолом и дистиллированной водой. Синтез контрольного полимера (КП) осуществляли аналогичным образом без введения молекул глюкозы в полимеризационную смесь. Для исследования физико-химических и сорбционных свойств использовали фракцию 160–315 мкм.

Методы исследования физико-химических свойств сорбентов

Насыпную плотность ρ_n сорбентов определяли весовым методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см³ сорбента. Данная величина включает в себя истинную плотность сорбентов, пустоты (пористость) и межчастичное пространство. Истинную плотность ρ_i исследовали методом пикнометрии. Пикнометрию проводили при комнатной температуре. Для равномерного смачивания пикнометра жидкостью его тщательно мыли хромовой смесью, затем водой, ополаскивали дистиллированной водой, спиртом и ацетоном и высушивали. Далее пикнометр взвешивали, наполняли исследуемым сорбентом и определяли массу. Затем наполняли пикнометр

жидкостью (дистиллированной водой) сначала 0.5 объема для вытеснения воздуха, а далее до калибровочной метки и определяли массу пикнометра с сорбентом и водой. Для определения уточненного объема жидкость в пикнометре заливали до метки и взвешивали.

Истинную плотность $\rho_{\text{и}}$ сорбента рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{и}} = \frac{m_{\text{сорб}}}{V_{\text{сорб}}} = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{пж}} - V_{\text{ж}}} = \frac{(m_2 - m_1)\rho_{\text{ж}}}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность пикнометрической жидкости при температуре в условиях эксперимента (1 г/см³), г/см³; $V_{\text{пж}}$ и $V_{\text{ж}}$ – уточненный объем жидкости в пикнометре и объем измеряемой жидкости, мл; m_1, m_2, m_3 и m_4 – масса пикнометра, пикнометра с сорбентом, пикнометра с сорбентом и водой и жидкости с пикнометром, г.

Пористость сорбентов (%) рассчитывали, как:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{\text{и}}}{\rho_{\text{н}}}\right) \times 100.$$

Коэффициент набухания $K_{\text{наб}}^{\text{вода}}$ сорбентов определяли как отношение между объемом набухшего в течение 24 ч в дистиллированной воде сорбента $V_{\text{наб}}$ (мл) к объему сухого сорбента $V_{\text{сух}}$ (мл).

Равновесная сорбция глюкозы

Равновесную сорбцию глюкозы поверхностно-импринтированными гранульными сорбентами осуществляли из физиологического раствора (0.9% NaCl, pH 7.4). Набухшие гранулы сорбентов (30 мг) помещали во флаконы с растворами глюкозы различных концентраций: 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 5.0, 8.0, 9.0, 10.0 ммоль/л и объемами 10 мл. Далее флаконы помещали на перемешивающее устройство при постоянной температуре. Через 16 ч отбирали аликвоту из каждого флакона и измеряли равновесную концентрацию глюкозы.

Концентрацию глюкозы в растворе определяли спектрофотометрическим методом при предварительном окрашивании раствора О-толуидиновым реактивом [15]. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-256 УВИ при длине волны 630 нм. Калибровочная кривая зависимости оптической плотности от концентрации глюкозы в физиологическом растворе сохраняла линейность до 2.0 ммоль/л.

Сорбционную емкость сорбентов (q_{eq} , ммоль/кг) рассчитывали согласно формуле:

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V}{m},$$

где C_0 и C_{eq} – исходная и равновесная концентрации глюкозы в растворе соответственно, ммоль/л; V – объем раствора, мл; m – масса сухого сорбента, г.

Аппроксимацию полученных изотерм сорбции глюкозы на поверхностно импринированных сополимерах осуществляли методом нелинейной регрессии с помощью программы OriginLab при использовании алгоритма Levenberg Marquardt. Для анализа использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ.

Модель Ленгмюра подразумевает сорбцию молекул сорбтива на гомогенной сорбционной поверхности с образованием конечного монослоя и описывается следующим уравнением:

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_{\text{max}}K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}},$$

где q_{max} – максимальная сорбционная емкость монослоя (ммоль/г), K_L – константа распределения (л/ммоль), соответствующая обратной равновесной концентрации сорбтива, при которой достигается насыщение половины максимальной емкости сорбента.

Модель Фрейндлиха основана на взаимодействии молекул сорбтива с гетерогенной сорбционной поверхностью и описывается уравнением:

$$q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n_f},$$

где K_F – константа Фрейндлиха, относящаяся к степени сродства (адсорбционная способность), $1/n_f$ – индекс (фактор) гетерогенности. Модель Фрейндлиха удовлетворительно применяется при низких концентрациях сорбтива. Большая величина константы Фрейндлиха K_F показывает меру максимальной сорбционной емкости. Обычно при сорбции фактор гетерогенности $1/n_f$ колеблется от 0 до 1, стремясь к 0 по мере повышения гетерогенности. Значение $1/n_f = 1$ показывает, что сорбционная поверхность гомогенна. Модель Фрейндлиха применима как для монослойной сорбции, так и для полислойной сорбции [16].

Модель БЭТ так же, как модель Ленгмюра подразумевает взаимодействие молекул сорбтива с гомогенной сорбционной поверхностью. Однако без учета взаимодействия между молекулами сорбата описывает послышное заполнение сорбционных центров молекулами сорбтива и выражается уравнением:

$$q_{\text{eq}} = q_{\text{max}} \frac{K_L C_{\text{eq}}}{(1 - K_U C_{\text{eq}})(1 - K_U C_{\text{eq}} + K_L C_{\text{eq}})},$$

где K_U – константа равновесия сорбции для верхних слоев (л/ммоль); K_L – константа равновесия сорбции для первого слоя (л/ммоль). В случае отсутствия верхних слоев молекул сорбтива, т.е. $K_U = 0$, уравнение модели БЭТ преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Применимость теоретических моделей изотерм сорбции к полученным экспериментальным данным оценивали по функциям статистических

Таблица 1. Физико-химические свойства поверхностно импринтированных молекулами глюкозы органо-неорганических сорбентов

Сорбент	$\rho_{и}$	$\rho_{н}$	$\varepsilon, \%$	$K_{наб}^{вода}$
КП	1.37	0.57	59	2.4
МИП-2	1.10	0.62	44	2.0
МИП-6	1.03	0.54	48	2.2
МИП-10	1.07	0.63	41	2.5

погрешностей, рассчитываемых в OriginLab: скорректированному коэффициенту детерминации ($adj. R^2$) и приведенному критерию согласия (χ^2). Коэффициент R^2 используется для анализа степени соответствия теоретической модели экспериментальным данным, его значение варьируется от 0 до 1 [17]. Если значения R^2 стремятся к единице, то теоретические модели наиболее соответствуют экспериментальным кривым. При экспериментальных значениях q_{eq} , сопоставимых с теоретическими, критерий χ^2 близок к 0. Высокое значение χ^2 указывает на значительное несоответствие экспериментальных и теоретических данных. Следовательно, наиболее подходящей будет модель, при аппроксимации которой будет наблюдаться наименьшее значение χ^2 , а также значения R^2 будут стремиться к 1.

Площадь сорбционной поверхности в системе “жидкость–твердое тело” рассчитывали согласно следующему уравнению:

$$S_{уд} = S_{глю} N_{мол},$$

где $S_{глю}$ – площадь молекулы глюкозы в горизонтальной ориентации (0.393 нм^2), $N_{мол}$ – число молекул глюкозы (мол):

$$N_{мол} = N_A q_{max},$$

где N_A – число Авагадро ($6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства поверхностно импринтированных молекулами глюкозы органо-неорганических сорбентов

Синтезированные полимерные матрицы набухали в воде более чем в 2 раза (табл. 1). Следовательно, площади поверхностей исследуемых полимерных сорбентов, определенные в сухом состоянии (методом адсорбции N_2) не будут соответствовать площадям полимерных матриц, задействованных при осуществлении сорбции глюкозы из водного раствора. Кроме того, при синтезе МИПов в полимеризационную смесь вводили молекулы целевого объекта, вокруг которых происходило формирование полимерной

матрицы. В результате сформированные импринт-сайты модифицировали матрицу МИПов по сравнению с КП. При этом наблюдалось снижение $K_{наб}$ синтезированных МИПов по сравнению с КП, что свидетельствовало о формировании более жесткой сетчатой матрицы. Одновременно в ряду МИПов наблюдалось увеличение $K_{наб}$.

Изотермы сорбции глюкозы

По классификации Джайлза по типу кривой изотермы сорбции в системе “жидкость – твердое тело” можно интерпретировать механизм заполнения сорбционных центров молекулами сорбтива [18]. Введение глюкозы в полимеризационную смесь при синтезе привело к созданию специфичных сайтов связывания и, соответственно, к изменению сорбционной поверхности полимерной сетки ГЭМА–ЭГДМА. Это отразилось на изменении типа изотерм сорбции глюкозы синтезированными сорбентами при температуре сорбционной системы 293 К от *H3* (КП) через *L3* (МИП-2) и *L3a* (МИП-6) к *S3a* (МИП-10) (рис. 1). При слабых концентрациях молекулы сорбтива обладали сильным сродством к КП. При этом с ростом концентрации сорбтива на кривой изотермы наблюдался перегиб, который свидетельствовал о формировании монослоя. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдалось увеличение сорбции. Это свидетельствовало о способности сформированного монослоя взаимодействовать с несорбированными молекулами сорбтива. В результате при больших концентрациях сорбтива реализовывалась полислояная сорбция.

Формирование ипринт-сайтов при модификации сорбционной поверхности сополимера ГЭМА–ЭГДМА привело к снижению сродства молекул сорбтива к сорбционной поверхности. Одновременно незначительный рост сорбции на МИПах при больших концентрациях свидетельствовал о взаимодействиях сорбат–сорбат и реализации полислояной сорбции глюкозы. Модификация сорбционной поверхности введением 10 мол. %, по всей видимости, привела к созданию неполноценных сайтов связывания, тем самым снизив сродство полимера к молекулам глюкозы. Таким образом, формирование монослоя осуществлялось путем совместной сорбции, т.е. свободная молекула глюкозы в процессе сорбции одновременно взаимодействовала как с поверхностью сорбента, так и с сорбированной молекулой.

При сорбции глюкозы на синтезированных сорбентах при температуре 310 К (температуре синтеза) формы изотерм сорбции изменились (рис. 2). Так, сорбция на КП стала описываться изотермой типа *L4*, как и на МИП-2, на МИП-6 – *S2*, на МИП-10 – *S4*. При малых концентрациях

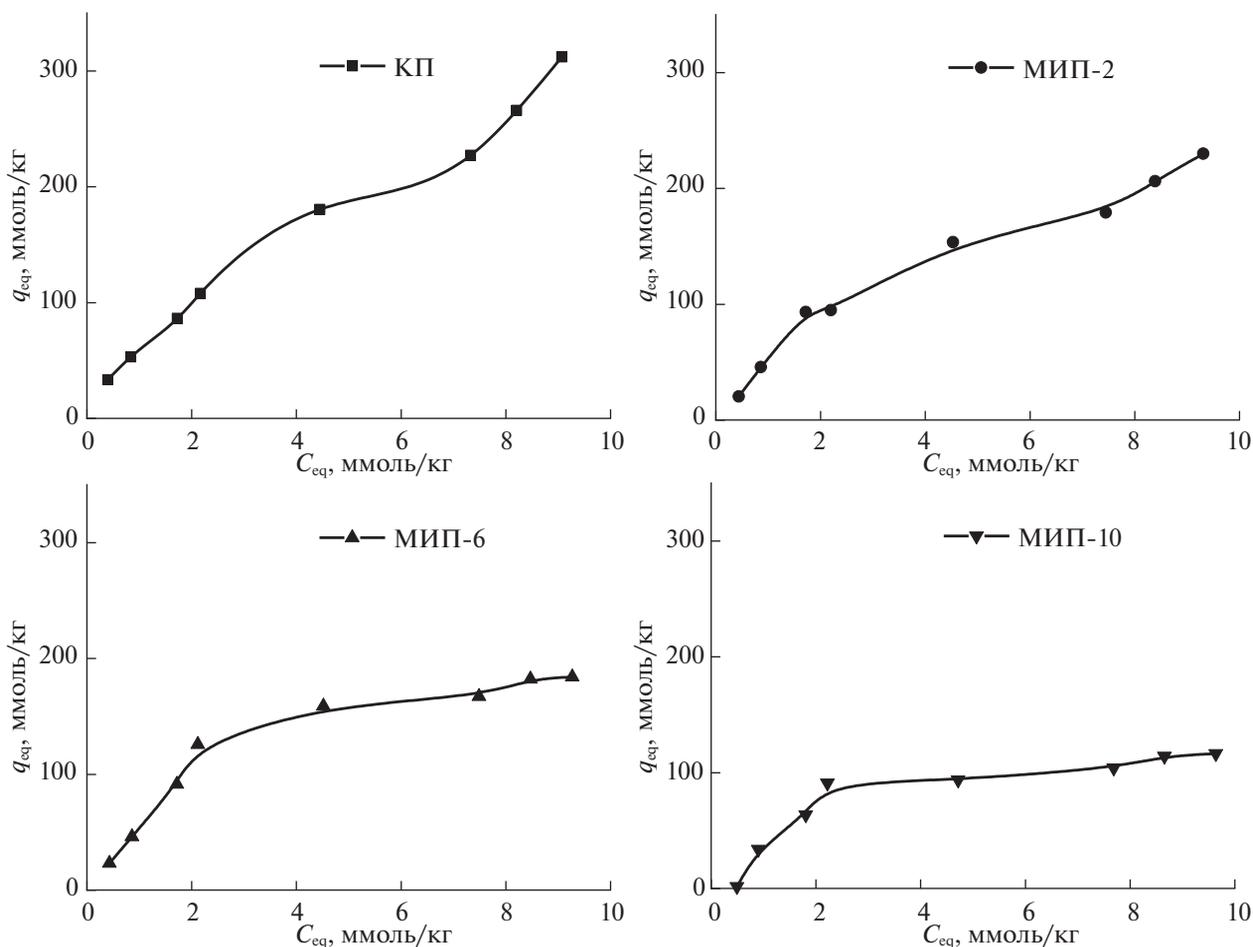


Рис. 1. Изотермы сорбции глюкозы поверхностно импринтированными сорбентами при температуре 293 К.

сорбтива в растворе сорбция на КП не зависела от температуры. Однако, при больших концентрациях наблюдалось формирование плато на кривой изотермы сорбции при 310 К. Это свидетельствовало о насыщении сорбента при меньших концентрациях сорбтива по сравнению с сорбцией при 293 К. При этом первое плато изотермы сорбции на МИП-2 было значительно короче, чем при сорбции на КП. Это свидетельствовало об увеличении сродства вновь сформированной сорбционной поверхности МИП-2 по сравнению с монослоем сформированным на КП. Изменение типа кривых изотерм сорбции глюкозы на МИП-6 от L к S свидетельствовало об улучшении доступности сорбционных центров при изменении температуры сорбции, причем доступность сорбционных центров МИП-6 увеличилась по сравнению с МИП-2. Увеличение сорбционных емкостей и доступность сорбционных центров поверхностно импринтированных гранул при 310 К по сравнению с сорбционными емкостями, полученными при сорбции в условиях пониженной температуры, также могло свидетельствовать

об улучшении специфичной сорбции в результате того, что при данной температуре, соответствующей температуре синтеза, импринт-сайты комплементарны молекулам глюкозы. Это также отразилось на значительном улучшении сорбции глюкозы на МИП-10 при температуре 310 К (рис. 2) по сравнению с сорбцией при 293 К (рис. 1). Одновременно наличие единственного плато на изотермах сорбции на МИПах свидетельствовало о реализации монослойной сорбции в сравнении с сорбцией на КП.

Анализ моделей изотерм сорбции

Расчет констант равновесной сорбции глюкозы органо-неорганическими поверхностно-импринтированными сорбентами посредством модельных изотерм осуществляли методом нелинейной регрессии с помощью программного обеспечения OriginLab (табл. 2). В качестве модельных изотерм использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ.

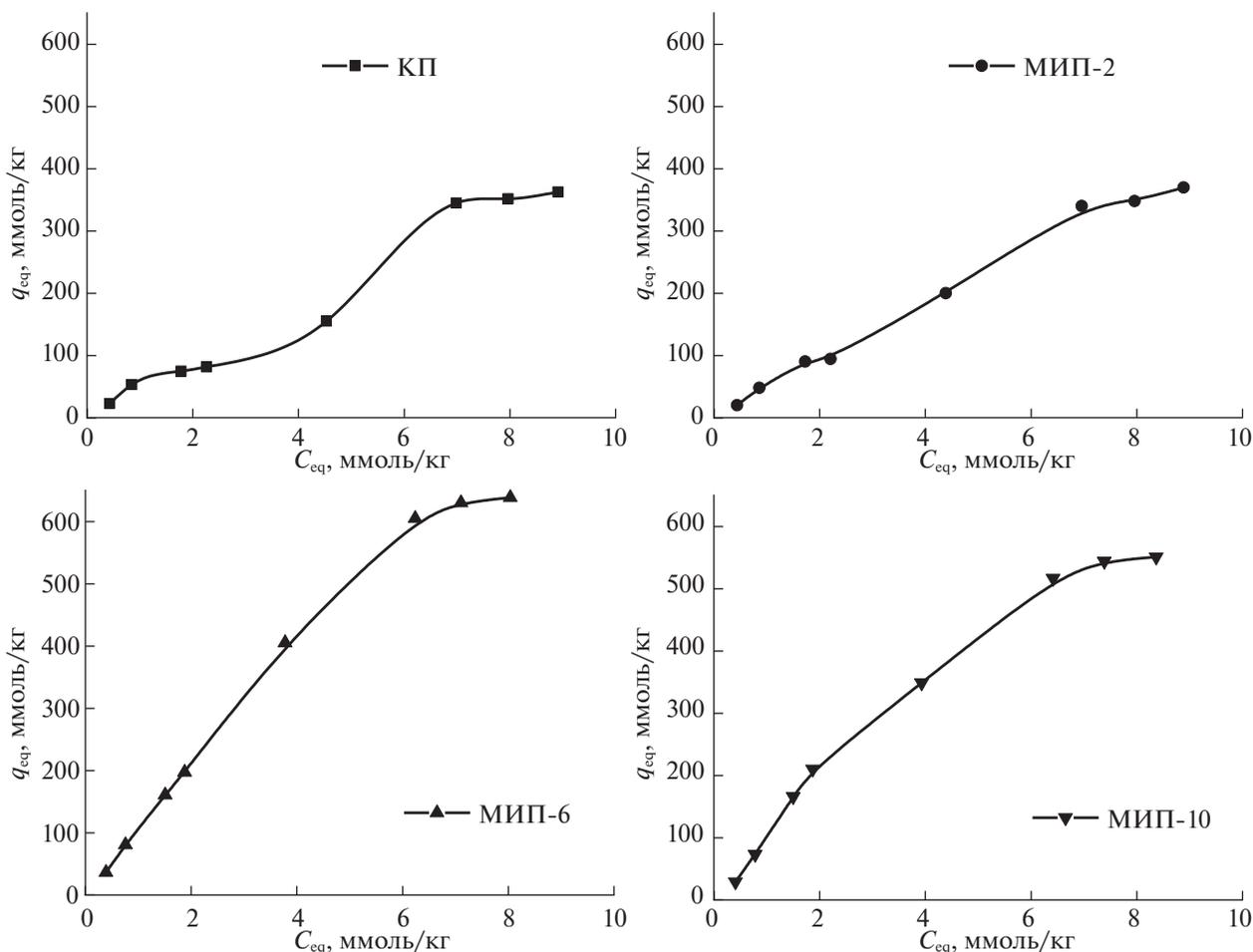


Рис. 2. Изотермы сорбции глюкозы поверхностно-импринтированными сорбентами при температуре 310 К.

Аппроксимация экспериментальных данных моделью Ленгмюра удовлетворительно осуществлялась при температуре 293 К до равновесной концентрации глюкозы – 7.5 ммоль/л при сорбции на всех исследуемых сорбентах; при температуре 310 К – до 2.2 ммоль/л на КП и МИП-2, 6.2 ммоль/л на МИП-6 и 7.4 ммоль/л на МИП-10. Поскольку модель Ленгмюра предполагает формирование монослоя, можно сделать вывод, что в случае сорбции глюкозы на исследуемых полимерных сорбентах формирование монослоя осуществлялось до указанных концентраций сорбтива. Однако при сорбции глюкозы на МИПах при температуре 310 К теоретическая кривая Ленгмюра не выходила на плато. Следовательно, несмотря на достаточно высокие значения R^2 и низкие значения показателя χ^2 (табл. 2), нельзя считать, что экспериментальные данные сорбции глюкозы удовлетворяют модели Ленгмюра. Возможно, это связано с совместной сорбцией молекул глюкозы на исследуемых МИПах.

Моделью Фрейндлиха экспериментальные данные изотерм сорбции глюкозы при 293 К удо-

влетворительно описывались до равновесной концентрации: для КП – 4.5 ммоль/л, МИП-2 – 1.8 ммоль/л, МИП-6 и МИП-10 – 2.2 ммоль/л; при 310 К до равновесной концентрации: КП и МИП-2 – 1.8 ммоль/л, МИП-6 – 3.8 ммоль/л и МИП-10 – 1.9 ммоль/л (табл. 2). При сорбции глюкозы на исследуемых полимерах при 293 К значения K_F (меры максимальной сорбционной емкости) снижались с ростом введенного темплата. Однако для сорбции при 310 К наблюдалась обратная зависимость K_F от количества введенного темплата.

Значения фактора гетерогенности $1/n_f$ при аппроксимации сорбции глюкозы на КП не зависели от температуры, были одинаковыми и меньше 1 (табл. 2). Это свидетельствовало о гетерогенной сорбционной поверхности КП. Однако для сорбции на МИП-2, МИП-6 и МИП-10 при обеих температурах значения $1/n_f$ были больше 1. Одновременно при 310 К (температура синтеза и формирования импринт-сайтов) значения $1/n_f$ были меньше, чем при 293 К, и в случае МИП-2 и

Таблица 2. Константы равновесной сорбции глюкозы поверхностно импринтированными сорбентами, рассчитанные посредством модельных изотерм методом нелинейной регрессии

Константы	КП	МИП-2	МИП-6	МИП-10	КП	МИП-2	МИП-6	МИП-10
	$T = 293 \text{ K}$				$T = 310 \text{ K}$			
Модель Ленгмюра								
K_L , л/ммоль	0.16	0.25	0.39	0.41	0.55	0.19	0.03	0.08
q_{\max} , ммоль/г	0.42	0.28	0.24	0.15	0.15	0.33	4.31	1.45
R^2	0.9947	0.9861	0.9657	0.8948	0.9511	0.9565	0.9981	0.9947
$\chi^2 \times 10^{-5}$	3.00	5.16	13.38	17.83	3.42	5.48	9.01	22.22
Модель Фрейндлиха								
K_F , л/ммоль	0.060	0.052	0.053	0.029	0.051	0.052	0.104	0.98
$1/n_f$	0.73	1.07	1.10	1.41	0.70	1.01	1.02	1.23
R^2	0.9977	0.9974	0.9883	0.9418	0.8656	0.9862	0.9996	0.9972
$\chi^2 \times 10^{-5}$	0.76	0.36	2.46	8.61	9.20	1.71	0.72	1.93
Модель БЭТ								
K_U , л/ммоль	0.06	0.03	0	0	0.11	0.07	0	0
K_L , л/ммоль	0.59	0.44	0.39	0.42	0.98	0.25	0.03	0.08
q_{\max} , ммоль/г	0.16	0.17	0.24	0.14	0.09	0.22	4.34	1.45
R^2	0.9895	0.9819	0.9650	0.8952	0.9975	0.9959	0.9975	0.9935
$\chi^2 \times 10^{-5}$	11.27	10.47	13.66	17.58	3.49	5.85	1.19	27.34
Модель Ленгмюра как частный случай БЭТ ($K_U = 0$)								
K_L , л/ммоль	0.16	0.25	–	–	0.55	0.20	–	–
q_{\max} , ммоль/г	0.42	0.28	–	–	0.15	0.33	–	–
R^2	0.9948	0.9860	–	–	0.9012	0.9556	–	–
$\chi^2 \times 10^{-5}$	2.92	5.18	–	–	6.81	5.57	–	–

МИП-6 свидетельствовали об их гомогенных сорбционных поверхностях. В то время как при сорбции на МИП-10 как при 293 К, так и при 310 К значения $1/n_f$ были больше 1 и свидетельствовали о физических взаимодействиях при сорбции, которые, по всей видимости, могли быть обусловлены связыванием молекул глюкозы с сорбентом в результате совместной адсорбции. С одной стороны, значения $1/n_f$, стремящиеся к 1, указывают на гомогенную сорбционную поверхность, с другой стороны, введение большого количества темплата при синтезе могло привести к созданию неполноценных импринт-сайтов на поверхности МИП-10, в результате чего была сформирована модифицированная сорбционная поверхность с низким сродством к темплату, требующая дополнительного взаимодействия для связывания сорбата.

Экспериментальные данные изотерм сорбции при 293 К удовлетворительно аппроксимировались уравнением БЭТ на всех исследуемых полимерах во всем диапазоне концентраций. Однако при 310 К сорбция глюкозы на КП и МИП-2 удовлетворительно аппроксимировалась уравнением БЭТ до равновесной концентрации 7.0 ммоль/л,

на МИП-6 – 6.2 ммоль/л и на МИП-10 – 7.4 ммоль/л (табл. 2). Для сравнения с моделью Ленгмюра, т.е. $K_U = 0$, аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась до тех же равновесных концентраций, что и при аппроксимации уравнением Ленгмюра.

При сорбции глюкозы на КП и МИП-2 экспериментальные данные хорошо описывались уравнением БЭТ как при 293 К, так и при 310 К во всем диапазоне исследуемых концентраций, что свидетельствовало о полислойной сорбции (табл. 2). Описание моделью БЭТ экспериментальных данных сорбции глюкозы при температуре 293 К и при 310 К на МИП-6 и МИП-10 указывало на формирование монослоя, поскольку $K_U = 0$. При этом данные, полученные при расчете по модели БЭТ, были сопоставимы с рассчитанными по модели Ленгмюра. Однако теоретическая кривая модели БЭТ при сорбции глюкозы на МИП-6 и МИП-10 при 310 К не выходила на плато, как и при аппроксимации моделью Ленгмюра. Следовательно, сорбция глюкозы на МИП-6 и МИП-10 не удовлетворяла как модели БЭТ, так и модели Ленгмюра, соответствие которым свидетельствует о формировании монослоя молекул сорбата на

Таблица 3. Площади сорбционной поверхности гранульных поверхностно-импринтированных органо-неорганических сорбентов

Сорбент	$T = 293 \text{ K}$			$T = 310 \text{ K}$		
	q_{\max} , ммоль/г	$N \times 10^{20}$, мол/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	q_{\max} , ммоль/г	$N \times 10^{20}$, мол/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
КП	0.42	2.53	99	0.15	0.90	35
МИП-2	0.28	1.69	66	0.33	1.99	78
МИП-6	0.24	1.44	57	—	—	—
МИП-10	0.14	0.84	33	—	—	—

гомогенной поверхности. Одновременно эти модели не учитывают взаимодействия молекул сорбата между собой, как в случае сорбции молекул глюкозы на МИП-10 (S-тип), а также распределение молекул сорбтива к вновь открывающимся сорбционным центрам, как в случае сорбции на МИП-6 (C-тип).

Одновременно с помощью модели БЭТ были рассчитаны значения q_{\max} , характеризующие монослойное заполнение сорбционной поверхности молекулами сорбата, и величины $S_{\text{уд}}$ исследуемых сорбентов (табл. 2, 3). При 293 К при введении молекул глюкозы в качестве темплата сорбционная поверхность сополимера ГЭМА–ЭГДМА уменьшалась. Однако при температуре 310 К величина $S_{\text{уд}}$ (МИП-2) была практически в 2 раза выше, чем для КП. Полученные с помощью модели БЭТ значения q_{\max} для сорбции глюкозы на МИП-6 и МИП-10 при температуре 310 К не могут быть проанализированы и использованы для расчета $S_{\text{уд}}$, так как несмотря на то, что, согласно модели Фрейндлиха, МИП-6 имел гомогенную сорбционную поверхность, а МИП-10 — модифицированную поверхность со слабым сродством к сорбату, что было подтверждено типом изотермы сорбции, теоретические кривые модели БЭТ и модели Ленгмюра не выходили на плато.

Таким образом, равновесная сорбция глюкозы поверхностно-импринтированными гранульными Se-содержащими сорбентами представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В результате проведенных исследований показано, что увеличение сорбционных емкостей МИП-6 и реализация монослойной сорбции глюкозы при температуре 310 К, с одной стороны, обусловлены увеличением доступности сорбционных центров (C-тип изотерм сорбции). С другой стороны, происходило улучшение сорбции в результате того, что при данной температуре, соответствующей температуре синтеза, импринт-сайты были комплементарны молекулам глюкозы. Увеличение количества вводимого темплата приводило, с одной стороны, к снижению сродства и $S_{\text{уд}}$ сорбционной поверхности сополимера ГЭМА–ЭГДМА

при сорбции 293 К, а, с другой стороны, способствовало созданию условий для реализации монослойной сорбции молекул глюкозы при температуре 310 К. Знание природы и характера связывания глюкозы с полимерной матрицей позволило определить доступную величину $S_{\text{уд}}$ сорбентов для целевого сорбата в системе “жидкость–твердое тело”, а также равновесные параметры, необходимые для определения условий динамической сорбции метаболита на гемосорбционных колонках при экстренной эфферентной терапии гипергликемии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00835.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venkataraman A.K., Clegg J.R., Peppas N.A. // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. № 34. P. 7685. <https://doi.org/10.1039/d0tb01627f>
2. Saad E.M., El Gohary N., Abdel-Halim M. et al. // Food Chem. 2021. V. 335. P. 127644. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127644>
3. Zhang Z., Zhang X., Niu D. et al. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 328. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.003>
4. Fernandes R.S., Dinc M., Raimundo I. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 264. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.019>
5. Wei Z.H., Zhang R.R., Mu L.N. et al. // Eur. Polym. 2019. V. 121. P. 109301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109301>
6. Li M., Zhao M., Zhai J. et al. // Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin. 2019. V. 64. № 13. P. 1321. <https://doi.org/10.1360/N972018-01086>
7. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
8. Kappert E.J., Raaijmakers M., Tempelman K. et al. // J. Memb. Sci. 2019. V. 569. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.059>
9. Hernandez-Martínez A.R., Lujan-Montelongo J.A., Silva-Cuevas C. et al. // React. Funct. Polym. 2018. V. 122. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.008>

10. Jeřábek K. // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 8. P. 1598.
<https://doi.org/10.1021/ac00285a023>
11. Garkushina I., Polyakova I., Pisarev O. et al. // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 55. № 2. P. 377.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577452>
12. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P. et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. Elsevier Inc., 2013. 626 p.
<https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>.
13. Valueva S.V., Titova A.V., Borovikova L.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 9. P. 1633.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415090356>
14. Polyakova I.V., Borovikova L.N., Kipper A.I. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 6. P. 901.
<https://doi.org/10.1134/s1070427217060106>
15. Otto J. // Chemie unserer Zeit. 1987. V. 21. № 6. P. 208.
<https://doi.org/10.1002/ciuz.19870210608>
16. Yang C. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 208. № 2. P. 379.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5843>
17. Jasper E.E., Ajibola V.O., Onwuka J.C. et al. // Appl. Water Sci. 2020. V. 10. № 6. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>
18. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. // J. Chem. Soc. 1960. P. 3973.
<https://doi.org/10.1039/jr9600003973>