

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

© 2022 г. Е. Ю. Бразовская¹, *, Л. Н. Куриленко¹, О. Ю. Голубева¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: brazovskaya.ics@gmail.com

Поступила в редакцию 03.08.22 г.

После доработки 03.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Исследована адсорбция катионов лития, натрия и калия синтетическими алюмосиликатными сорбентами различного химического состава и морфологии частиц. В качестве объектов исследования использованы слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, каркасные алюмосиликаты и слоистые силикаты подгруппы каолинита со сферической и пластинчатой морфологией частиц. Исследование адсорбции катионов натрия и калия проводили из синтетических биологических жидкостей, моделирующих плазму крови, а адсорбции катионов лития — из водных растворов карбоната лития. Концентрацию катионов в растворах и образцах определяли методом пламенной фотометрии. Полученные результаты показали перспективность применения синтетических алюмосиликатных сорбентов для разработки гемосорбентов и носителей литийсодержащих лекарственных препаратов.

Ключевые слова: алюмосиликаты, монтмориллонит, цеолиты, каолинит, адсорбция, гемосорбция, карбонат лития

DOI: 10.31857/S013266512260042X

Пористые алюмосиликаты имеют разнообразные структуры и могут обладать уникальными сорбционными характеристиками, определяющимися их структурой, химическим составом и морфологией частиц. Использование уникальных свойств таких объектов может позволить решить целый ряд задач медицины, связанных с сорбционными процессами, в частности решить задачу разработки эффективных энтеро- и гемосорбентов, а также носителей лекарственных препаратов.

В условиях направленного гидротермального синтеза могут быть получены пористые алюмосиликаты разнообразных структур с заданными характеристиками — определенным фазовым и химическим составом, размером частиц и морфологией, пористо-текстурными и сорбционными характеристиками. В ИХС РАН были разработаны подходы к получению целой линейки пористых алюмосиликатов с различной морфологией — каркасные алюмосиликаты (цеолиты различных структур), слоистые силикаты, силикаты со сферической, нанотрубчатой и наногубчатой морфологиями [1–4]. Исследования цитотоксичности и гемолитической активности синтетических образцов алюмосиликатов показывают отсутствие у них токсичности, характерной для природных минералов, что свидетельствует о перспективности исследования возможности их использования в качестве медицинских сорбентов и носителей биологически активных веществ [4, 5].

Одной из проблем при разработке медицинских сорбентов, в частности гемосорбентов, является их неспецифичность, то есть способность сорбировать как патогенные, так и жизненно-важные элементы из плазмы крови [6, 7]. К таким элементам, в частности, относятся катионы натрия и калия. Ионы лития, в свою очередь, являются компонентами нейропротекторных препаратов, применяемых в психиатрии [8]. Способность к адсорбции ионов лития алюмосиликатными сорбентами потенциально может дать возможность разработки литийсодержащих алюмосиликатных носителей, обеспечивающих пролонгированный выход активного компонента в организме.

Задачей работы являлось изучение адсорбции катионов лития, натрия и калия синтетическими пористыми алюмосиликатами различных структур и морфологий частиц. Алюмосиликатные матрицы синтезировали в гидротермальных условиях с использованием ранее описанных методик [1–4]. В качестве объектов исследования были выбраны слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, каркасные алюмосиликаты (цеолиты Beta и Rho), слоистые силикаты подгруппы каолинита со сферической и пластинчатой морфологией частиц. Образцы цеолитов перед исследованием переводили в водородную форму [5].

Адсорбцию катионов алюмосиликатными сорбентами проводили в случае катионов лития из водных растворов карбоната лития с исходной концентрацией 12.79 мг/л в течение 1 ч при 90°C при перемешивании. В случае катионов натрия и калия адсорбцию проводили из растворов синтетической биологической жидкости (СБЖ) [6] при 37°C в течение 1 ч. Содержание натрия и калия в исходном растворе составляло 135.95 и 3.42 ммоль/л соответственно. Данные условия являлись модельными, а использованные значения исходных концентраций соответствуют референсным значениям содержания катионов натрия и калия в плазме крови. Концентрацию катионов в растворе и образцах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000. Исследования пористой структуры проводили методом низкотемпературной сорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу Браннауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), за исключением образцов цеолитов, для которых были использованы расчеты по методу Ленгмюра [10].

В табл. 1 представлено краткое описание исследуемых образцов, а также информация о морфологии их частиц, полученная на основании анализа данных электронной микроскопии, и результаты оценки удельной поверхности образцов. Из представленной информации следует, что исследуемые образцы обладают различной морфологией частиц и величиной удельной поверхности. В качестве образца сравнения при оценке сорбционной способности образцов в отношении ионов натрия и калия использовался коммерческий образец активированного угля (марка DARCO®, Fluka, M = 12.01 г/моль, “ч. д. а.”), как наиболее широко используемый гемосорбент.

В табл. 2 представлены результаты исследования адсорбции катионов образцами исследуемых сорбентов. Результаты исследования процесса адсорбции для катионов натрия и калия приведены в виде содержания катионов в растворах после сорбции, так как эта характеристика является важной при определении возможности использования материалов в качестве гемосорбентов. Результаты исследования процесса адсорбции ионов лития из водных растворов представлены в виде значений сорбционной емкости образцов по литию в мг/г, так как именно эта характеристика определяет возможность насыщения сорбентов литием. Следует отметить, что задачи при исследовании адсорбции различных катионов полностью противоположны. Так, оценивая перспективы использования сорбента в качестве гемосорбента, необходимо добиваться минимальной адсорбции катионов натрия и калия из среды плазмы крови. В то время, при оценке перспектив использования сорбента в качестве носителя препаратов лития, учитывается наибольшая сорбционная емкость сорбента по данному катиону.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Обозначение образца	Структурный тип	Химическая формула	Морфология частиц	Удельная поверхность, м ² /г
H+-Beta	Цеолит Beta	$H_7^+ [Al_7Si_{57}O_{128}] \cdot nH_2O$	Сферы	676
H+-Rho	Цеолит Rho	$H_{12}^+ [Al_{12}Si_{36}O_{96}] \cdot nH_2O$	Сферы	486
Sap	Сапонит	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Тонкие слои	549
MT	Монтмориллонит	$Na_{1,0}Al_{1,0}Mg_{1,0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$	Тонкие слои и пластинки	190
S	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Сферы	240
P	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Пластинки	22
AУ	Активированный уголь	—	—	360

Таблица 2. Результаты исследования процесса адсорбции катионов исследуемыми образцами сорбентов

Образец	Содержание Na и K в растворах после сорбции, ммоль/л		Сорбционная емкость образцов по Li, мг/г
	Na	K	
Исходный p-p СБЖ	135.95	3.42	—
H+-Beta	138.57	3.5	10.1
H+-Rho	134.58	2.95	10.2
Sap	137.19	3.53	11
MT	141.39	3.45	24.8
S	136.64	3.45	13.7
P	136.43	3.5	8.7
AУ	134.26	3.53	11.5

Исходя из полученных результатов можно заключить, что практически все исследуемые образцы не сорбируют катионы натрия и калия из растворов, моделирующих плазму крови. Некоторое увеличение концентрации катионов в растворе после сорбции может быть связано как с погрешностью определения, так и с собственным незначительным содержанием натрия (для образца MT содержание Na_2O может достигать 1 мас. %). Худший результат с точки зрения наибольшей величины адсорбции катионов натрия и калия показал образец цеолита Rho. В целом, синтетические алюмосиликатные сорбенты с точки зрения адсорбции ионов натрия и калия из среды плазмы крови могут конкурировать с активированным углем, для которого характерно заметное снижение содержания натрия в растворе по сравнению с остальными образцами. Сорбционная емкость исследуемых образцов по катиону лития не очень значительная и наибольшие ее значения достигаются у образца монтмориллонита.

Таким образом, проведенное исследование показало низкую степень адсорбции катионов натрия и калия из среды, моделирующей среду плазмы крови, образцами синтетических алюмосиликатных сорбентов. Кроме того, установлено наличие значительной сорбционной емкости у образца синтетического монтмориллонита по отношению к ионам лития из водных растворов. Полученные результаты показывают перспективность применения синтетических алюмосиликатных сорбентов для реше-

ния ряда медицинских задач, в частности – разработки гемосорбентов и носителей литий содержащих лекарственных препаратов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХС РАН (шифр научной темы 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Golubeva O. Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2016. V. 224. P. 271–276.
2. *Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.* Исследование влияния изоморфных замещений в каркасе цеолитов со структурой Beta на их пористо-текстурные и сорбционные характеристики // *Физ. и хим. стекла.* 2017. Т. 43. № 4. С. 57–64.
3. *Golubeva O. Yu., Alikina Y. A., Khamova T. V., Vladimirova E. V., Shamova O. V.* Aluminosilicate nano-sponges: synthesis, properties, and application prospects // *Inorg. Chem.* 2021, 60, 22, 17008–17018.
4. *Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Kalashnikova T. A.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science.* 2020. V. 199. P. 105879.
5. *Ульянова Н.Ю., Куриленко Л.Н., Шамова О.В., Орлов Д.С., Голубева О.Ю.* Гемолитическая активность и сорбционная способность наночастиц цеолита ВЕТА // *Физ. и хим. стекла.* 2020. Т. 46. № 2. С. 174–183.
6. *A Cüneyt Tas.* Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids // *Biomaterials.* 2000. V. 21. № 14. P. 1429–1438.
7. *Морозов А.С., Бессонов И.В., Нурждина А.В., Писарев В.М.* Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) // *Общая реаниматология.* 2016. Т. 12. № 6. С. 82–107.
8. *Кирковский В.В., Колесникова И.Г., Лобачева Г.А., Седёлкина Е.Л.* Биоспецифические гемосорбенты. Успехи и проблемы. // *Журнал им. Н.В. Склифосовского. Неотложная медицинская помощь.* 2016. Т. 2. С. 16–19.
9. *Zhu Z. F., Wang Q. G., Han B. J., William C. P.* Neuroprotective effect and cognitive outcome of chronic lithium on traumatic brain injury in mice // *Brain Res. Bull.* 2020. V. 83. № 5. P. 272–277.
10. *Horvath G., Kawazoe K.* Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // *J. Chem. Eng. Jap.* 1983. V. 16. P. 470–475.