

УДК 541.135:541.135

И.В.Полякова (асп. каф. ФХОМ), В.М.Коликов, д.т.н., проф.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ «ОБОЛОЧКА – ЯДРО» ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВНУТРИДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ СОРБЦИИ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО АНТИБИОТИКА ЭРЕМОМИЦИНА КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ

Синтетические полимерные полиэлектролиты вызывают большой интерес в связи с их практической ценностью и возможностью моделирования на их основе структуры и некоторых свойств биополимеров. Качественное сходство синтетических и биологических полиэлектролитных систем особенно ярко проявляется при рассмотрении специфического взаимодействия сетчатых и растворимых полиэлектролитов с ионами физиологически активных веществ, такими, как аминокислоты и нуклеотиды, антибиотики и алкалоиды, пептиды, нуклеозиды, нуклеиновые кислоты, белки и другие сложные органические вещества, выполняющие определенную физиологическую функцию.

Знание закономерностей динамики сорбции, в основе которого лежит информация о равновесных и кинетических характеристиках системы, невозможно без изучения кинетики сорбционных процессов и требует создания таких условий, при которых межфазный обмен осуществляется достаточно быстро.

Результаты экспериментов по кинетике сорбции эремомоцина карбоксильными катионитами группы БДМ, полученными путем радикальной сополимеризации метакриловой кислоты (МАК) и гидрофобного сшивающего агента диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), свидетельствуют о внутридиффузионном механизме сорбции антибиотика. При традиционной обработке экспериментальных данных по внутридиффузионной кинетике используется уравнение Бойда, которое предполагает возможность конечного однородного распределения сорбированного вещества по всему объёму сорбента [1]:

$$\bar{D} = 0.087 \operatorname{tg}^2 \beta R^2 \quad (1)$$

где  $\bar{D}$  — эффективный коэффициент внутренней диффузии, см<sup>2</sup>/с; R — радиус зерна ионита в набухшем состоянии, мкм;  $\beta$  — угол наклона линейного участка зависимости  $F = f(\sqrt{t})$ ;  $F = \frac{m_t}{m_\infty}$  — степень завершенности процесса сорбции (десорбции), где  $m_t$  — количество сорбтива, поглощенного сорбентом или десорбированного из него к моменту времени t от начала процесса;  $m_\infty$  - равновесная сорбционная емкость.

Однако, поскольку величина R в уравнении (1) не учитывает наличие в зерне сорбента некоторого полого ядра и сорбирующего слоя, расчёты величин  $\bar{D}$  показали резкую зависимость от радиусов зёрен сорбентов. Это свидетельствовало о неоднородном конечном распределении антибиотика в зёрнах карбоксильных катионитов - в состоянии равновесия образуются две области, разделённые резкой неподвижной границей: «оболочка», практически однородно насыщенная органическими ионами и «ядро», свободное от них. Вследствие этого

для интерпретации экспериментальных данных использовали физическую модель, предполагающую неоднородное конечное распределение сорбтива в зерне ионита (модель «оболочка – ядро») [2].

Математический аппарат модели «оболочка – ядро» предполагает существование граничного условия равенства диффузионного потока,  $J$ , нулю не по плоскости симметрии зерна, а по поверхности сорбирующего слоя и непоглощающего ядра:

$$J_{|r=R-L} = 0,$$

где  $L$  — толщина поглощающего слоя;  $R$  — радиус зерна сорбента.

При граничных условиях, когда внутренняя поверхность является непроницаемой для диффундирующих компонентов или предполагается наличие постоянной концентрации на внутренней поверхности [3], по аналогии с решением задачи одномерной диффузии в полу-бесконечную пластину, можно получить для диффузии в сферический слой толщиной  $L$  следующую зависимость степени завершенности процесса,  $F$ , от времени:

$$F = \frac{6}{L \left[ 3 - \frac{L}{R} \left( 3 - \frac{L}{R} \right) \right]} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2)$$

Экспериментально определено значение толщины оболочки  $L$  (~ 50 мкм). Показано, что в зёрнах любого радиуса  $R > 20$  мкм происходило заполнение только оболочки, при этом кривая зависимости равновесной сорбционной ёмкости,  $m_{\infty}$ , от  $\frac{1}{R}$  параллельна оси абсцисс, а при  $R < 20$  мкм наблюдалось линейное уменьшение величины  $m_{\infty}$ .

Из табл. 1 следует, что применение модели «оболочка – ядро» позволило адекватно оценить кинетические характеристики сорбции эремомицина как на гелевом (БДМ-3), так и на структурно сегрегированном карбоксильном катионите (БДМ-12). Это в дальнейшем даст возможность обосновать наиболее оптимальные физико-химические условия реализации препаративного хроматографического процесса получения эремомицина на исследованных полимерных сорбентах.

Таблица. 1. Сравнение кинетических данных сорбции эремомицина карбоксильными катионитами различной структуры, обработанных по модели Бойда и по модели «оболочка – ядро».  $t$  - время, за которое достигалось  $F=0.5$ .

Сорбент, размер частиц, мкм	Модель Бойда		Модель «оболочка – ядро»	
	$\bar{D} \cdot 10^7, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$t, \text{мин}$	$\bar{D} \cdot 10^7, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$t, \text{мин}$
БДМ -3				
358	8.37	20.79	4.50	13.2
130	3.82	6.02	9.06	4.80
БДМ -12				
238	8.94	5.30	4.97	6.80
130	2.20	6.46	5.12	5.20
80	22.15	0.24	79.20	0.23

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. Москва. 1979.С.182.
2. Селезнева А.А., Дубинина Н.И., Елькин Г.Э. и др. Распределение белков в сорбированном состоянии внутри зерен карбоксильных катионитов КМТ. Коллоид. журнал. 1976. Т.38. №6. С.1194-1198.
3. Y. Lu, M. Bullock. Analysis of Diffusion in Hollow Geometries. Adsorption. 2000. №6. P. 125-136.