

АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А. В. ЛИШАЙ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, Н. Г. ЦЫГАНКОВА²⁾,
Д. Д. ГРИНШПАН²⁾, ДЖУН ЧЕН³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Чжэцзянский университет Шужэня,
Чжоушань, 36, 310009, г. Ханчжоу, Китай

Представлены результаты исследования адсорбции маркера низкомолекулярных токсинов красителя метиленового голубого из его водных растворов угольными, кремниевыми, лигниновыми и другими полимерными энтеросорбентами. Показано, что модификация активированных углей водорастворимым целлюлозным полиэлектролитом позволяет повысить их адсорбционную способность. Проведена оценка применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха – Петерсона для аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции метиленового голубого на энтеросорбентах. На основании сопоставления значений коэффициентов регрессии, констант и параметров всех указанных уравнений установлено, что трехпараметрическое уравнение Редлиха – Петерсона лучше других описывает этот процесс.

Ключевые слова: адсорбция; уголь активированный; диосмектит; лигнин; гидрогель метилкремниевой кислоты.

Образец цитирования:

Лишай АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД, Джун Чен. Адсорбция метиленового голубого энтеросорбентами различной природы. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;1:58–74.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-58-74>

For citation:

Lishai NV, Savitskaya TA, Tsyhankova NG, Hrynshpan DD, Jun Chen. Research of the adsorption of a methylene blue enterosorbents of various nature. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:58–74. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-58-74>

Авторы:

Анастасия Викторовна Лишай – аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Д. Д. Гриншпан.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии, заместитель декана по научной работе химического факультета.

Надежда Георгиевна Цыганкова – ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Джун Чен – профессор; проректор.

Authors:

Nastassia V. Lishai, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

nastassia.lishai@gmail.com

Tatsiana A. Savitskaya, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry and deputy dean for science, faculty of chemistry.

savitskayata@bsu.by

Nadzeia G. Tsyhankova, leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

ngtsyg@mail.ru

Dzmitry D. Hrynshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

grinshpan@bsu.by

Jun Chen, full professor, vice-rector.

RESEARCH OF THE ADSORPTION OF A METHYLENE BLUE
ENTEROSORBENTS OF VARIOUS NATUREN. V. LISHAI^a, T. A. SAVITSKAYA^a, N. G. TSYHANKOVA^b, D. D. HRYNSHPAN^b, JUN CHEN^c^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus^cZhejiang Shuren University, 36 Zhoushan E Road, Hangzhou 310009, China

Corresponding author: N. V. Lishai (nastassia.lishai@gmail.com)

The results of the adsorption study of methylene blue dye as the low molecular weight toxins marker from its aqueous solutions by carbon, silicon and polymer enterosorbents are presented. It has been shown that the activated carbons modification by water-soluble cellulose polyelectrolyte makes it possible to increase their adsorption capacity. The applicability of Langmuir, Freundlich, Temkin and Redlich – Peterson adsorption models for the approximation of experimental adsorption isotherms of methylene blue on the enterosorbents has been estimated. It has been established that the three-parameter Redlich – Peterson equation describes this process better than others. This was evident from the comparison of the regression coefficients, constants and parameters values of these equations.

Keywords: adsorption; activated carbon; diosmectite; lignin; methylsilicic acid hydrogel.

Введение

В настоящее время фармацевтический рынок энтеросорбентов динамично развивается. Их востребованность в гастроэнтерологии, токсикологии, аллергологии, дерматологии, хирургии, онкологии, наркологии обусловлена необходимостью не только удаления токсинов, поступающих *per os*, или ядов, поступающих в химус с секретом слизистых оболочек, печени, поджелудочной железы, но и предотвращения токсико-аллергических реакций, проведения профилактики экзогенной интоксикации и снижения метаболической нагрузки на органы экскреции и детоксикации [1]. Согласно анатомо-терапевтическо-химической (АТХ) классификации Всемирной организации здравоохранения энтеросорбенты относятся к группе А07В «Кишечные адсорбенты»¹.

По данным Государственного реестра лекарственных средств Республики Беларусь, на отечественном рынке по состоянию на 15 мая 2020 г. зарегистрированы 24 торговых наименования энтеросорбентов, используемых для лечения функциональных расстройств желудочно-кишечного тракта (ЖКТ)².

К важным характеристикам адсорбентов относят их механическую прочность, химическую стойкость, соответствие стандартизированным гранулометрическим и текстурным параметрам, стабильность химического состава, минимальное травмирующее действие на биологические ткани, отсутствие токсичности и отрицательного воздействия на минеральный баланс в организме, селективность адсорбции в отношении определенных классов биологически активных веществ, оптимальную сорбционную емкость, полную эвакуацию из ЖКТ³.

Изучение адсорбционной активности веществ-маркеров, моделирующих по своим физико-химическим свойствам различные токсиканты, представляет несомненный интерес, поскольку позволяет оценить эффективность действия энтеросорбентов [2]. Метиленовый голубой (3,7-бисдиметиламинофеноксианин хлорид (МГ)) является одним из веществ-маркеров, которые рекомендованы рядом фармакопейных статей для оценки адсорбционной способности активированного угля (АУ) [3–5]. Величину адсорбции определяют посредством спектрофотометрического измерения убыли концентрации красителя в растворе после достижения адсорбционного равновесия [6–9].

Наиболее часто для описания процесса адсорбции на границе *твердое тело – раствор* используют уравнения изотерм Ленгмюра [10], Фрейндлиха [11], Темкина [12] и Редлиха – Петерсона [13]. Изотерма Ленгмюра характеризует заполнение поверхности в условиях равновесия [14]. Уравнение изотермы Фрейндлиха применимо к адсорбционным процессам, протекающим на неоднородных поверхностях [15], имеющих экспоненциальное распределение активных центров по энергии [16]. Модель изотермы Темкина учитывает эффекты влияния непрямого взаимодействия адсорбат – адсорбат на

¹ АТХ/DDD Index 2021 [Electronic resource]. URL: https://www.whocc.no/atc_ddd_index (date of access: 16.05.2020).

² Реестры УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.rceth.by/Ref-bank> (дата обращения: 16.05.2020); Реестр свидетельств о государственной регистрации [Электронный ресурс]. URL: <https://gr.gchep.by/> (дата обращения: 02.12.2019).

³ Там же.

процесс адсорбции и предполагает, что теплота адсорбции всех молекул в слое линейно уменьшается по мере заполнения поверхности [17]. Изотерма Редлиха – Петерсона включает элементы моделей Ленгмюра и Фрейндлиха и рассматривает механизм адсорбции как смешанный, не ограничивающийся мономолекулярной адсорбцией [18]. Цель работы – выяснить применимость данных уравнений для интерпретации экспериментальных данных по адсорбции МГ на исследуемых адсорбентах и выбрать модель, наиболее точно описывающую этот процесс.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись осветляющий микропористый древесный порошкообразный АУ марки ОУ-А (далее – ОУ-А), полученный из древесины березы (ОАО «Сорбент», Россия), экспериментальный мезопористый АУ марки АС (далее – АС), полученный из гидролизного лигнина путем карбонизации и химической активации, и энтеросорбенты, представленные в табл. 1. ОУ-А и АС были дополнительно модифицированы сульфатом ацетатом целлюлозы в форме натриевой соли (Na-САЦ) в количестве 0,08 г полимера на 1 г угля.

Таблица 1

Характеристики энтеросорбентов

Table 1

Investigated enterosorbents

Торговое наименование	Состав	Лекарственная форма	Производитель, страна
Уголь активированный – УБФ (АУ – УБФ)	АУ – 250 мг, крахмал картофельный	Черный порошок без запаха и вкуса в таблетках (250 мг № 10, № 20)	ОАО «Уралбиофарм», Россия (упаковано ОАО «Экзон», Беларусь)
Полифам	Продукты гидролиза углеводов компонентов древесины	Темно-коричневый аморфный порошок без запаха и вкуса (100 г № 1; 10 г № 10)	ОДО «Радмедтех», Беларусь
Смекта	Диосмектит (природная алюмомагнево-силикатная глина с пластинчатой неволокнистой кристаллической структурой, имеющая молекулярную формулу $H_2Al_2O_12Si_4$), глюкозы моногидрат, натрия сахарин, ароматизатор	Порошок от серовато-белого до серовато-желтого цвета с запахом от слабого неспецифического до слабого ванильного (3 г в пакетиках № 10, № 30)	<i>Beaufour Ipsen Industrie</i> , Франция; <i>Ipsen Pharma</i> , Франция
Энтеросгель	Полиметилсилоксана полигидрат, вода очищенная	Однородная пастообразная масса от белого до почти белого цвета без запаха в тубе (225 г № 1)	ООО «ГНК Силма», Россия
Белый сорбент экстра	Целлюлоза микрокристаллическая – 315 мг, кремния диоксид (аэросил) – 182 мг, сахар, крахмал картофельный	Таблетки (700 мг № 10, № 20)	ООО «Биотерра», Беларусь

Методика определения величины адсорбции МГ из его водных растворов на энтеросорбентах [19]. Навески исследуемых образцов массой 0,1 г (точность взвешивания $\pm 0,0002$ г) помещали в колбы вместимостью 50 см³, прибавляли 25 см³ исходного раствора МГ концентрацией от 0,2 до 2,0 г/дм³, перемешивали содержимое колб с помощью мешалки ИКА KS 130 basic (Германия) со скоростью 240 об/мин в течение 30–180 мин. По прошествии указанного времени исследуемые образцы отделяли центрифугированием в течение 10 мин при 7000 об/мин. Центрифугат объемом 1 см³ помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивали. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Metertech SP-830 plus (*Metertech Inc.*, Тайвань) в кварцевых кюветах толщиной 10⁻² м (погрешность измерения *D* составляла 0,002) при длине волны 610 нм.

Адсорбционную активность (Γ) по МГ рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{р}})V_0}{m},$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация раствора МГ, мг/дм³; $C_{\text{р}}$ – равновесная концентрация раствора МГ, мг/дм³; m – масса навески адсорбента, г; V_0 – объем исходного раствора МГ, дм³.

Относительная погрешность метода не превышала 2 %.

Для выбора длины волны и подтверждения отсутствия взаимодействий между образцом исследуемого адсорбента и веществом-маркером, смещающих максимумы полос поглощения и затрудняющих количественное определение МГ в водном растворе после адсорбции, на спектрофотометре Solar PB 2201 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь) были записаны и сопоставлены спектры поглощения МГ до и после контакта с адсорбентами.

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы *Origin 8.0*. Расчет статистических величин осуществлялся по результатам трех параллельных измерений. Анализ изотерм адсорбции МГ энтеросорбентами на соответствие моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха – Петерсона проводили с использованием программ *Microsoft Excel 2019* и *Origin 8.0*.

Результаты и их обсуждение

Как следует из представленных на рис. 1 и 2 кинетических кривых адсорбции, время насыщения активной поверхности всех адсорбентов молекулами МГ составляет 180 мин, при этом достижение максимальных значений для лекарственных средств «Белый сорбент экстра», «Смекта» и «Энтеросгель» происходит в течение первых 30–40 мин, для препарата «Полифам» – за 60–80 мин, а выход на плато, соответствующий максимальному насыщению, для АУ занимает 60–90 мин.

Для изотерм адсорбции АУ (рис. 3) свойственно наличие выпуклого относительно оси концентраций начального участка, который описывает постепенное заполнение поверхности адсорбента молекулами адсорбата с ростом его концентрации. Согласно классификации Гильса [20] изотермы для данных АУ относятся к классу L, характерному для изотерм Ленгмюра. Необходимо отметить, что ОУ-А и АС до модификации Na-САЦ присущ тип L2, отражающий насыщение адсорбционного монослоя, а после введения в образцы АУ Na-САЦ изотерма принимает вид H2, для которого характерен практически вертикальный начальный участок, что говорит об очень высоком сродстве адсорбата к адсорбенту в области низких концентраций. Вид H2 имеет и изотерма образца АУ – УБФ, представляющего собой уголь активированный с добавкой крахмала.

Изотерма адсорбции для препарата «Полифам» имеет классический вид модели Ленгмюра (L2), характеризующей мономолекулярную адсорбцию. Изотермы диосмектита относят к классу H1, что, в свою очередь, свидетельствует о высоком сродстве адсорбата к адсорбенту. В случае лекарственного средства «Белый сорбент экстра» изотерма принимает вид L4, что может являться следствием полимолекулярной адсорбции или переориентации молекул на поверхности сорбента. Препарату «Энтеросгель» свойствен тип изотермы L5, при этом возникновение на изотерме максимума вызвано изменением степени набухания полиметилсилоксана полигидрата в водных растворах (рис. 4).

В табл. 2–5 представлены результаты обработки полученных изотерм адсорбции с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха – Петерсона, позволяющих оценить максимальную адсорбционную способность адсорбента, особенности его структуры и силу взаимодействия адсорбата с активными центрами на поверхности исследуемых образцов.

Модель Ленгмюра хорошо согласуется с экспериментальными данными ($R^2 = 0,95–0,99$) для препарата «Полифам», а также имеет приемлемый коэффициент ($R^2 = 0,70–0,99$) для АУ. Стоит отметить, что модификация АУ Na-САЦ приводит к увеличению вероятности протекания монослойной адсорбции. Это же подтверждается тем, что β по модели Редлиха – Петерсона приближается к единице, а в этом случае данная модель соответствует модели Ленгмюра. Обработка АУ Na-САЦ может вызывать рост адсорбции за счет химического взаимодействия МГ с сульфатными группами полиэлектролита. Результаты, полученные с применением двухпараметрических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, представлены в табл. 2 и 3. Из данных таблиц видно, что коэффициенты корреляции для изотермы Фрейндлиха с увеличением времени контакта МГ и АУ выше, чем для изотермы Ленгмюра. Из уравнения Фрейндлиха значения $1/n$ меньше единицы указывают на то, что АУ является эффективным адсорбентом для МГ.

Рассчитанные по трехпараметрической модели Редлиха – Петерсона параметры изотермы и соответствующие им значения R^2 приведены в табл. 5. Более высокие значения R^2 для трехпараметрической изотермы указывают на большую аппроксимирующую способность данной модели для равновесной сорбции МГ на АУ.

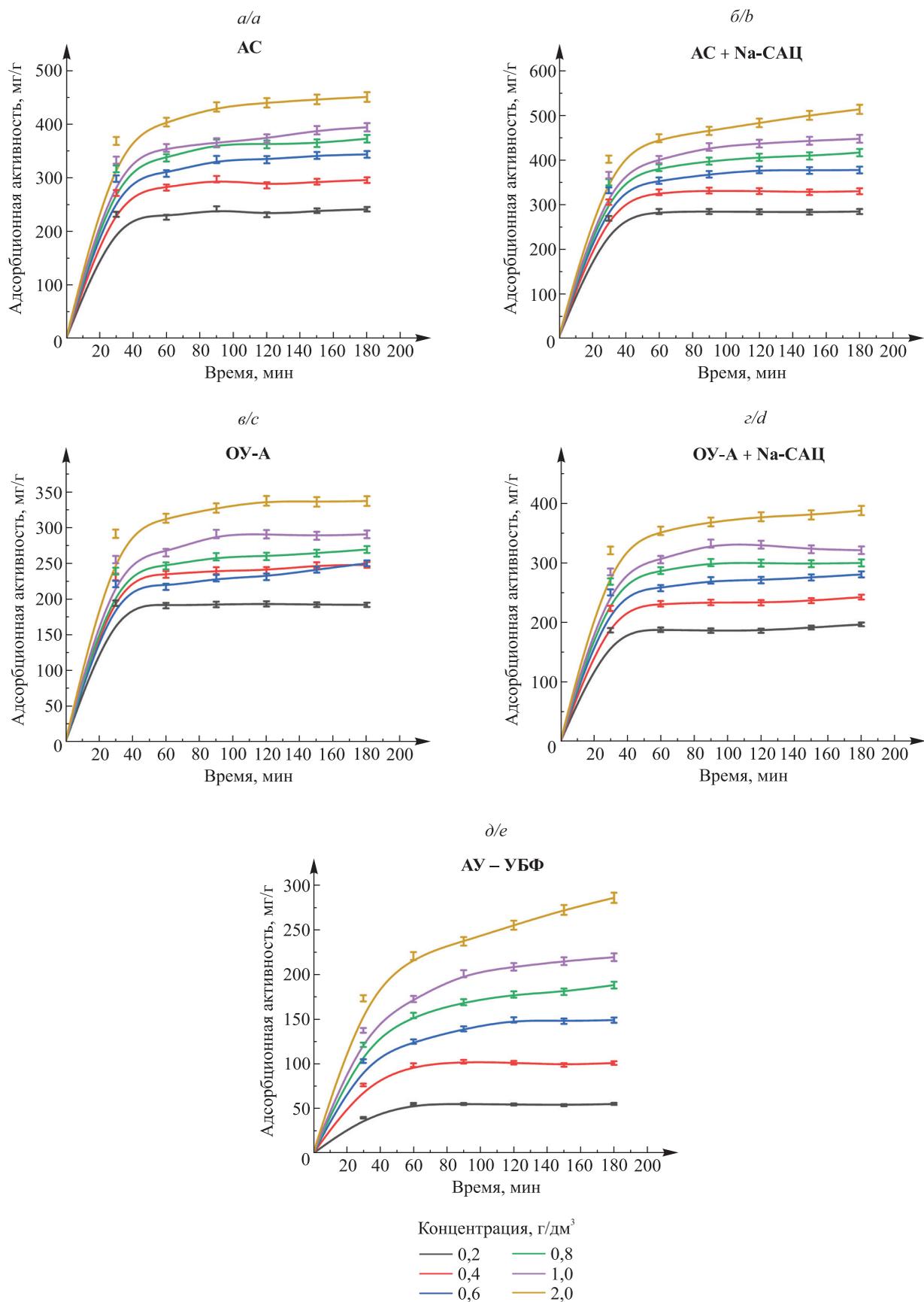


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции МГ угольными энтеросорбентами (а – д)
 Fig. 1. Kinetic curves of methylene blue adsorption by coal enterosorbents (a – e)

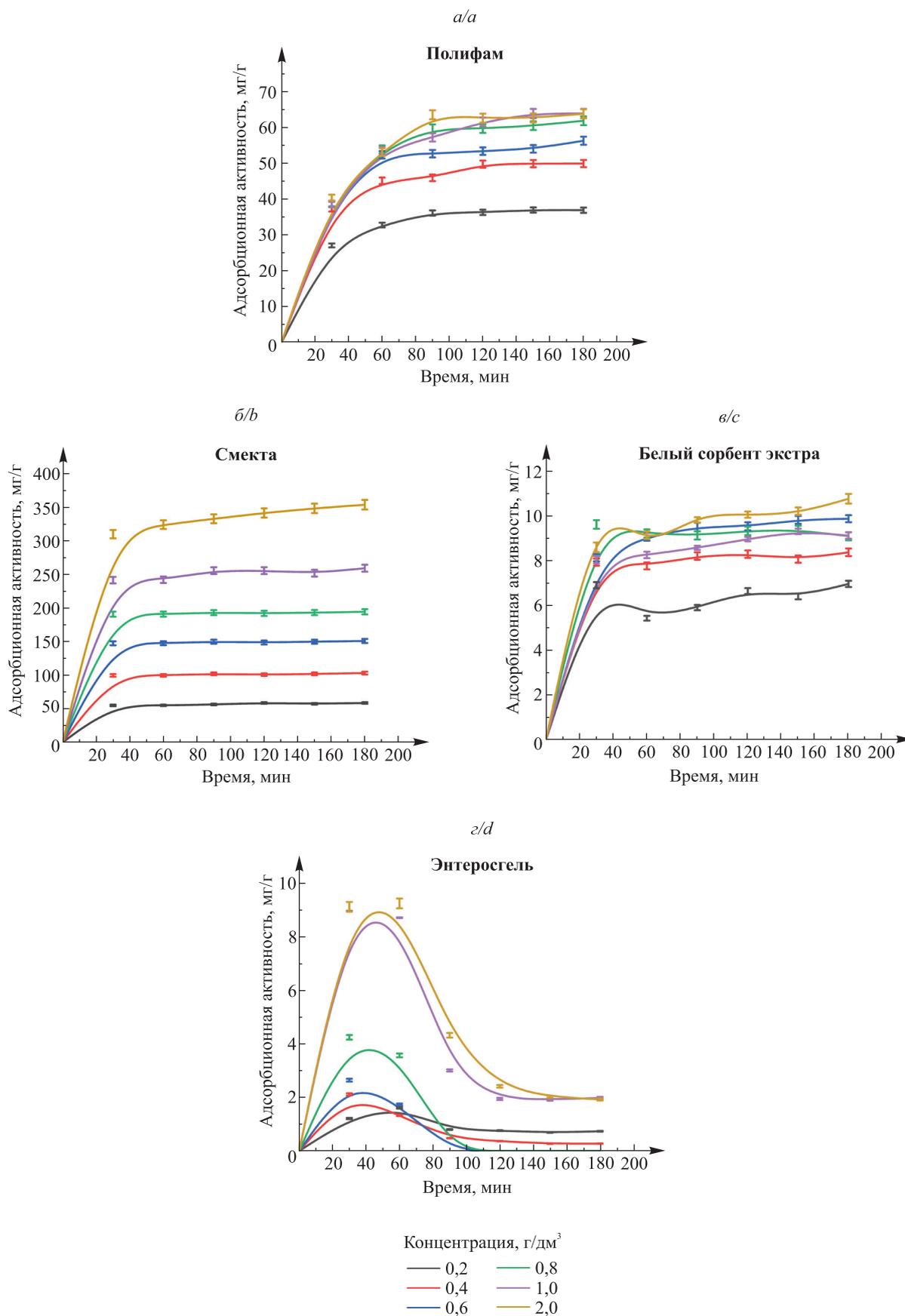


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции МГ энтеросорбентами (а – г)
Fig. 2. Kinetic curves of methylene blue adsorption by enterosorbents (a – d)

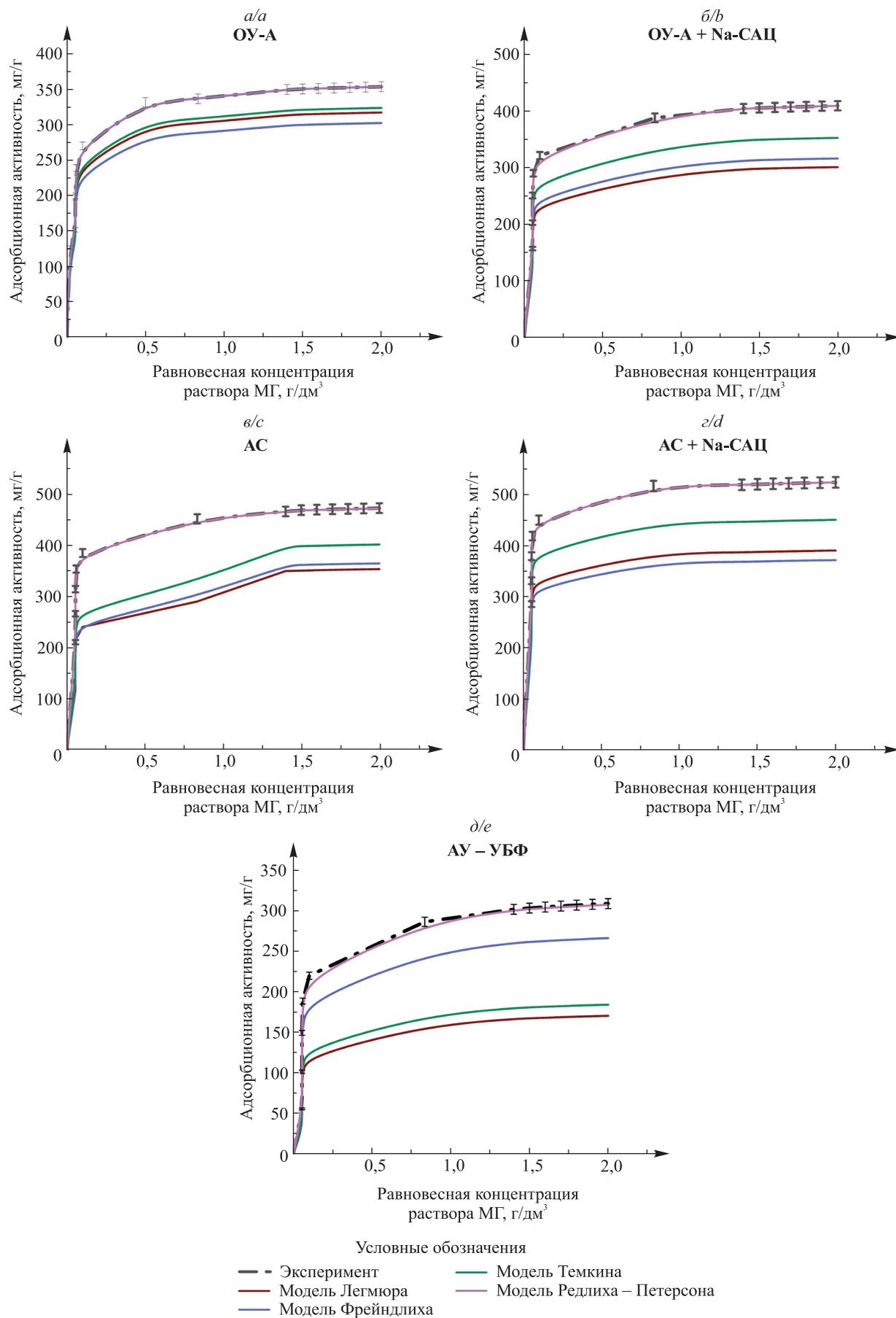


Рис. 3. Изотермы адсорбции МГ углем активированным (а – д)

Fig. 3. Isotherms of methylene blue adsorption by activated carbons (a – e)

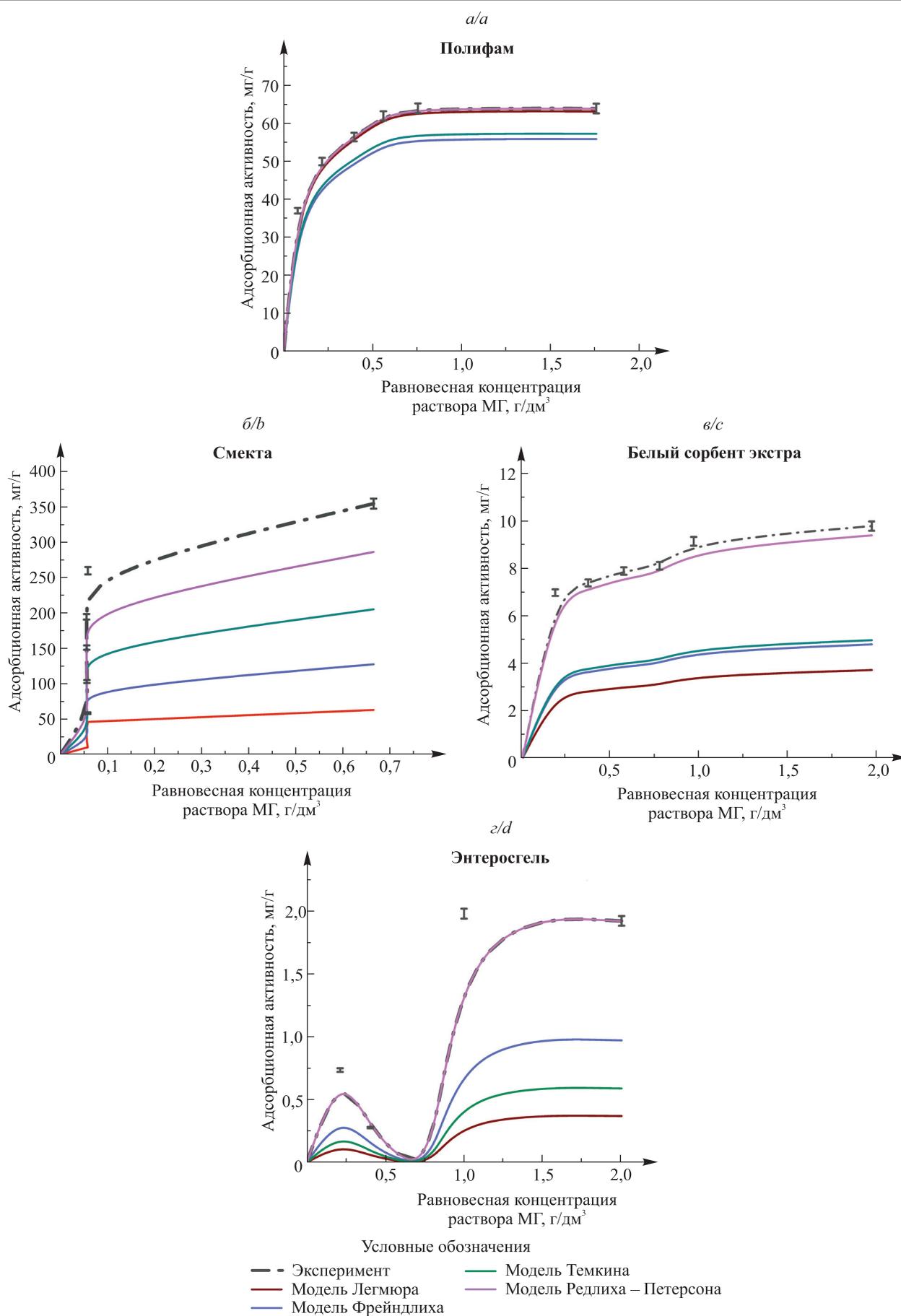


Рис. 4. Изотермы адсорбции МГ энтеросорбентами (а – г)
Fig. 4. Isotherms of methylene blue adsorption by enterosorbents (a – d)

Параметры модели Ленгмюра, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 2

Parameters of the Langmuir model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А				ОУ-А + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}	Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}
30	0,803	41,1 ± 0,8	270,3 ± 5,4	30	0,980	32,0 ± 0,6	312,5 ± 6,3
60	0,850	42,5 ± 0,9	294,1 ± 5,9	60	0,954	28,0 ± 0,6	357,1 ± 7,1
90	0,910	33,3 ± 0,7	333,3 ± 6,7	90	0,875	24,0 ± 0,5	416,7 ± 8,3
120	0,897	28,0 ± 0,6	357,1 ± 7,1	120	0,868	23,0 ± 0,5	434,8 ± 8,7
150	0,869	26,0 ± 0,5	384,6 ± 7,7	150	0,767	22,0 ± 0,4	454,5 ± 9,1
180	0,897	26,0 ± 0,5	384,6 ± 7,7	180	0,735	21,0 ± 0,4	476,2 ± 9,5
АС				АС + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}	Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}
30	0,969	26,0 ± 0,5	384,6 ± 7,7	30	0,963	26,7 ± 0,5	416,7 ± 8,3
60	0,939	26,7 ± 0,5	416,7 ± 8,3	60	0,962	36,7 ± 0,7	454,5 ± 9,1
90	0,860	44,0 ± 0,9	454,5 ± 9,1	90	0,903	35,0 ± 0,7	476,2 ± 9,5
120	0,816	36,7 ± 0,7	454,5 ± 9,1	120	0,857	33,3 ± 0,7	500,0 ± 10,0
150	0,766	36,7 ± 0,7	454,5 ± 9,1	150	0,838	31,7 ± 0,6	526,3 ± 10,5
180	0,748	26,3 ± 0,7	476,2 ± 9,5	180	0,789	31,7 ± 0,6	526,3 ± 10,5
АУ – УБФ				Полифам			
Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}	Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}
30	0,968	3,4 ± 0,1	243,9 ± 4,9	30	0,945	16,8 ± 0,3	42,6 ± 0,9
60	0,857	2,8 ± 0,1	294,1 ± 5,9	60	0,978	14,3 ± 0,3	58,5 ± 1,2
90	0,676	2,0 ± 0,1	416,7 ± 8,3	90	0,952	16,0 ± 0,3	62,5 ± 1,3
120	0,630	1,7 ± 0,1	500,0 ± 10,0	120	0,981	15,5 ± 0,3	64,5 ± 1,3
150	0,583	1,4 ± 0,1	588,2 ± 11,8	150	0,977	12,3 ± 0,2	67,6 ± 1,4
180	0,552	1,5 ± 0,1	555,6 ± 11,1	180	0,988	14,9 ± 0,3	67,1 ± 1,3
Смекта				Белый сорбент экстра			
Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}	Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}
30	0,178	9,0 ± 0,2	370,4 ± 7,2	30	0,717	12,4 ± 0,2	9,9 ± 0,2
60	0,179	8,3 ± 0,2	400,0 ± 8,0	60	0,681	7,7 ± 0,2	9,6 ± 0,2
90	0,186	5,8 ± 0,1	434,8 ± 8,7	90	0,108	-10,8 ± 0,2	5,7 ± 0,1
120	0,170	9,0 ± 0,2	370,4 ± 7,4	120	0,192	-75,0 ± 1,5	6,1 ± 0,1
150	0,178	8,3 ± 0,2	400,0 ± 8,0	150	0,213	20,7 ± 0,4	8,5 ± 0,2
180	0,178	8,3 ± 0,2	400,0 ± 8,0	180	0,379	16,2 ± 0,3	9,2 ± 0,2
Энтеросгель							
Время, мин	R^2	K_L	Γ_{\max}				
30	0,168	3,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1				
60	0,007	23,2 ± 0,5	1,7 ± 0,1				
90	0,367	0,1 ± 0,1	26,2 ± 0,5				
120	0,268	0,4 ± 0,1	7,0 ± 0,1				
150	0,205	0,5 ± 0,1	4,7 ± 0,1				
180	0,192	0,6 ± 0,1	4,2 ± 0,1				

Таблица 3

Параметры модели Фрейндлиха, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 3

Parameters of the Freundlich model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А				ОУ-А + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	R^2	K_F	$1/n$	Время, мин	R^2	K_F	$1/n$
30	0,941	307,4 ± 6,1	0,137 ± 0,003	30	0,957	319,1 ± 6,4	0,171 ± 0,003
60	0,959	278,6 ± 5,6	0,119 ± 0,002	60	0,925	365,1 ± 7,3	0,181 ± 0,004
90	0,885	340,3 ± 6,8	0,146 ± 0,003	90	0,822	398,0 ± 8,0	0,181 ± 0,004
120	0,867	355,6 ± 7,1	0,163 ± 0,003	120	0,800	409,8 ± 8,2	0,191 ± 0,004
150	0,852	359,7 ± 7,2	0,192 ± 0,004	150	0,772	415,4 ± 8,3	0,209 ± 0,004
180	0,855	364,9 ± 7,3	0,208 ± 0,004	180	0,773	425,5 ± 8,5	0,217 ± 0,004
АС				АС + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	R^2	K_F	$1/n$	Время, мин	R^2	K_F	$1/n$
30	0,967	355,6 ± 7,1	0,129 ± 0,003	30	0,971	387,9 ± 7,8	0,116 ± 0,002
60	0,897	387,8 ± 7,8	0,128 ± 0,003	60	0,914	429,8 ± 8,6	0,103 ± 0,002
90	0,785	413,8 ± 8,3	0,107 ± 0,003	90	0,828	453,2 ± 9,1	0,099 ± 0,002
120	0,780	426,9 ± 8,5	0,121 ± 0,003	120	0,855	491,1 ± 9,8	0,120 ± 0,002
150	0,750	424,8 ± 8,5	0,126 ± 0,003	150	0,815	493,9 ± 9,9	0,116 ± 0,002
180	0,772	440,0 ± 8,8	0,142 ± 0,003	180	0,777	496,2 ± 9,9	0,111 ± 0,002
АУ – УБФ				Полифам			
Время, мин	R^2	K_F	$1/n$	Время, мин	R^2	K_F	$1/n$
30	0,903	183,5 ± 3,7	0,450 ± 0,009	30	0,720	39,9 ± 0,8	0,128 ± 0,003
60	0,855	245,9 ± 4,9	0,376 ± 0,008	60	0,762	54,6 ± 1,1	0,168 ± 0,003
90	0,743	282,8 ± 5,7	0,357 ± 0,007	90	0,934	60,7 ± 1,2	0,192 ± 0,004
120	0,716	303,9 ± 6,1	0,355 ± 0,007	120	0,894	61,8 ± 1,2	0,183 ± 0,004
150	0,701	322,2 ± 6,4	0,360 ± 0,007	150	0,837	62,9 ± 1,3	0,193 ± 0,004
180	0,696	337,3 ± 6,7	0,358 ± 0,007	180	0,874	64,2 ± 1,3	0,185 ± 0,004
Смекта				Белый сорбент экстра			
Время, мин	R^2	K_F	$1/n$	Время, мин	R^2	K_F	$1/n$
30	0,320	348,9 ± 7,0	0,341 ± 0,007	30	0,777	9,2 ± 0,2	0,166 ± 0,200
60	0,337	391,2 ± 7,8	0,379 ± 0,008	60	0,363	8,2 ± 0,2	0,145 ± 0,200
90	0,339	400,7 ± 8,0	0,383 ± 0,008	90	0,145	6,5 ± 0,1	-0,174 ± 0,003
120	0,349	401,6 ± 8,0	0,382 ± 0,008	120	0,104	6,4 ± 0,1	-0,068 ± 0,001
150	0,360	408,9 ± 8,2	0,389 ± 0,008	150	0,104	8,0 ± 0,2	0,065 ± 0,001
180	0,360	413,1 ± 8,3	0,389 ± 0,008	180	0,490	8,8 ± 0,2	0,140 ± 0,003
Энтеросгель							
Время, мин	R^2	K_F	$1/n$				
30	0,394	3,3 ± 0,1	0,674 ± 0,013				
60	0,276	2,7 ± 0,1	0,612 ± 0,012				
90	0,715	1,7 ± 0,1	0,844 ± 0,017				
120	0,623	1,4 ± 0,1	0,690 ± 0,014				
150	0,543	1,3 ± 0,1	0,712 ± 0,014				
180	0,505	1,3 ± 0,1	0,667 ± 0,013				

Параметры модели Темкина, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 4

Parameters of the Temkina model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А				ОУ-А + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	R^2	B	K	Время, мин	R^2	B	K
30	0,960	305,3 ± 6,1	34,563 ± 0,691	30	0,981	314,9 ± 6,3	42,823 ± 0,856
60	0,965	277,8 ± 5,6	28,725 ± 0,575	60	0,964	357,0 ± 7,1	48,854 ± 0,977
90	0,922	335,2 ± 6,7	38,741 ± 0,775	90	0,885	386,8 ± 7,7	51,348 ± 1,027
120	0,914	348,9 ± 7,0	43,458 ± 0,869	120	0,866	397,2 ± 7,9	54,461 ± 1,089
150	0,907	350,9 ± 7,0	49,231 ± 0,985	150	0,856	401,8 ± 8,0	58,620 ± 1,172
180	0,916	354,8 ± 7,1	52,566 ± 1,051	180	0,862	411,2 ± 8,2	61,469 ± 1,229
АС				АС + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	R^2	B	K	Время, мин	R^2	B	K
30	0,986	357,7 ± 7,2	40,359 ± 0,807	30	0,986	389,7 ± 7,8	38,841 ± 0,777
60	0,941	390,5 ± 8,8	42,472 ± 0,849	60	0,943	431,7 ± 8,6	38,968 ± 0,779
90	0,841	416,2 ± 8,3	38,033 ± 0,761	90	0,873	455,4 ± 9,1	39,273 ± 0,785
120	0,847	430,2 ± 8,6	43,311 ± 0,866	120	0,859	475,5 ± 9,5	42,853 ± 0,857
150	0,821	428,8 ± 8,6	44,332 ± 0,887	150	0,870	497,7 ± 10,0	48,739 ± 0,975
180	0,850	445,3 ± 8,9	51,162 ± 1,023	180	0,904	494,9 ± 9,9	50,433 ± 1,009
АУ – УБФ				Полифам			
Время, мин	R^2	B	K	Время, мин	R^2	B	K
30	0,987	167,9 ± 3,4	42,823 ± 0,856	30	0,746	39,9 ± 0,8	4,273 ± 0,085
60	0,960	224,6 ± 4,5	48,855 ± 0,977	60	0,775	54,2 ± 1,1	7,208 ± 0,144
90	0,888	255,8 ± 5,1	51,348 ± 1,027	90	0,946	60,4 ± 1,2	9,351 ± 0,187
120	0,875	275,8 ± 5,5	54,461 ± 1,089	120	0,919	61,4 ± 1,2	8,973 ± 0,179
150	0,865	294,4 ± 5,9	58,620 ± 1,172	150	0,861	62,5 ± 1,3	9,545 ± 0,191
180	0,862	310,0 ± 6,2	61,469 ± 1,229	180	0,896	63,6 ± 1,3	9,298 ± 0,186
Смекта				Белый сорбент экстра			
Время, мин	R^2	B	K	Время, мин	R^2	B	K
30	0,511	332,0 ± 6,6	63,922 ± 1,278	30	0,760	9,3 ± 0,2	1,429 ± 0,029
60	0,546	360,6 ± 7,2	73,593 ± 1,472	60	0,318	8,3 ± 0,2	0,973 ± 0,019
90	0,540	369,5 ± 7,4	75,942 ± 1,519	90	0,134	6,8 ± 0,1	-1,149 ± 0,023
120	0,559	375,9 ± 7,5	78,226 ± 1,565	120	0,121	6,4 ± 0,1	-0,054 ± 0,001
150	0,583	382,1 ± 7,6	80,436 ± 1,609	150	0,101	8,1 ± 0,2	0,489 ± 0,010
180	0,579	387,21 ± 7,7	81,807 ± 1,636	180	0,508	8,9 ± 0,2	1,238 ± 0,025
Энтеросгель							
Время, мин	R^2	B	K				
30	0,538	4,6 ± 0,1	2,879 ± 0,058				
60	0,479	4,2 ± 0,1	2,867 ± 0,057				
90	0,475	1,9 ± 0,1	1,487 ± 0,030				
120	0,370	1,2 ± 0,1	0,810 ± 0,016				
150	0,343	1,1 ± 0,1	0,704 ± 0,014				
180	0,306	1,1 ± 0,1	0,657 ± 0,013				

Таблица 5

Параметры модели Редлиха – Петерсона, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 5

Parameters of the Redlich – Peterson model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А					ОУ-А + 8 % Na-САЦ				
Время, мин	R^2	K_R	A_R	β	Время, мин	R^2	K_R	A_R	β
30	0,999	$31,0 \pm 0,6$	$322,6 \pm 6,5$	0,99	30	0,999	$15,0 \pm 0,3$	$333,3 \pm 6,7$	0,990
60	0,999	$16,5 \pm 0,3$	$303,0 \pm 6,1$	0,99	60	0,999	$27,0 \pm 0,5$	$370,4 \pm 7,4$	0,990
90	0,999	$33,3 \pm 0,7$	$333,3 \pm 6,7$	0,99	90	0,999	$28,9 \pm 0,6$	$384,6 \pm 7,7$	0,990
120	0,999	$32,2 \pm 0,6$	$344,8 \pm 6,9$	0,99	120	0,999	$4,7 \pm 0,1$	$714,3 \pm 14,3$	0,990
150	0,999	$29,0 \pm 0,6$	$344,8 \pm 6,9$	0,99	150	0,999	$25,0 \pm 0,5$	$400,0 \pm 8,0$	0,990
180	0,999	$28,0 \pm 0,6$	$357,1 \pm 7,1$	0,99	180	0,999	$24,0 \pm 0,5$	$416,7 \pm 8,3$	0,990
АС					АС + 8 % Na-САЦ				
Время, мин	R^2	K_R	A_R	β	Время, мин	R^2	K_R	A_R	β
30	0,999	$26,0 \pm 0,5$	$384,6 \pm 7,7$	0,99	30	0,999	$24,0 \pm 0,5$	$416,7 \pm 8,3$	0,990
60	0,999	$26,7 \pm 0,5$	$416,7 \pm 8,3$	0,99	60	0,999	$36,7 \pm 0,5$	$454,5 \pm 9,1$	0,990
90	0,999	$46,0 \pm 0,9$	$434,8 \pm 8,7$	0,99	90	0,999	$42,0 \pm 0,8$	$476,2 \pm 9,5$	0,990
120	0,999	$36,7 \pm 0,7$	$454,5 \pm 9,1$	0,99	120	0,999	$40,0 \pm 0,8$	$500,0 \pm 10,0$	0,990
150	0,999	$36,7 \pm 0,7$	$454,53 \pm 9,1$	0,99	150	0,999	$38,0 \pm 0,8$	$526,3 \pm 10,5$	0,990
180	0,999	$26,3 \pm 0,5$	$476,2 \pm 9,5$	0,99	180	0,999	$38,0 \pm 0,8$	$526,3 \pm 10,5$	0,990
АУ – УБФ					Полифам				
Время, мин	R^2	K_R	A_R	β	Время, мин	R^2	K_R	A_R	β
30	0,999	$5,7 \pm 0,1$	$175,4 \pm 3,5$	0,99	30	0,746	$27,1 \pm 0,5$	$40,984 \pm 0,8$	0,990
60	0,999	$8,2 \pm 0,2$	$243,9 \pm 4,9$	0,99	60	0,775	$37,0 \pm 1,7$	$54,054 \pm 1,1$	0,990
90	0,998	$9,5 \pm 0,2$	$263,2 \pm 5,3$	0,99	90	0,946	$11,6 \pm 0,2$	$66,225 \pm 1,3$	0,990
120	0,997	$11,7 \pm 0,2$	$285,7 \pm 5,7$	0,99	120	0,919	$15,4 \pm 0,3$	$64,935 \pm 1,3$	0,990
150	0,996	$11,0 \pm 0,2$	$303,0 \pm 6,1$	0,99	150	0,861	$17,1 \pm 0,3$	$64,935 \pm 1,3$	0,990
180	0,996	$10,3 \pm 0,2$	$322,6 \pm 6,5$	0,99	180	0,896	$19,0 \pm 0,4$	$65,789 \pm 1,3$	0,990
Смекта					Белый сорбент экстра				
Время, мин	R^2	K_R	A_R	β	Время, мин	R^2	K_R	A_R	β
30	0,877	$9,3 \pm 0,2$	$357,1 \pm 7,1$	0,99	30	1,000	$-13,0 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,2$	0,73
60	0,806	$8,3 \pm 0,2$	$400,0 \pm 8,0$	0,99	60	0,998	$55,6 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	0,99
90	0,806	$8,0 \pm 0,2$	$416,7 \pm 8,3$	0,99	90	0,998	$-5,4 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	0,92
120	0,806	$8,0 \pm 0,2$	$416,7 \pm 8,4$	0,99	120	0,999	$-10,0 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	0,68
150	0,808	$5,8 \pm 0,1$	$434,8 \pm 8,7$	0,99	150	0,998	$-2,9 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,1$	0,99
180	0,808	$5,8 \pm 0,2$	$434,8 \pm 8,8$	0,99	180	0,999	$-21,7 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,1$	0,52
Энтеросгель									
Время, мин	R^2	K_R	A_R	β					
30	0,093	$-1,030 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	0,010					
60	0,085	$-1,029 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	0,010					
90	0,004	$7,685 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,1$	0,800					
120	0,236	$-1,058 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	0,010					
150	0,008	$-1,090 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	0,010					
180	0,018	$-1,061 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	0,010					

Для остальных исследованных энтеросорбентов применение моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина оказалось неприемлемым, так как R^2 находится в диапазоне от 0,1 до 0,7. Использование модели Редлиха – Петерсона (R^2 в диапазоне 0,8–0,9) для лекарственных средств «Смекта» и «Белый сорбент экстра» допускается, однако утверждать, что данная модель позволяет достоверно описать протекающие процессы при адсорбции МГ на смектите и «Белом сорбенте экстра», не представляется возможным. Для препарата «Энтеросгель» наиболее приемлемой является модель Темкина, в основе которой лежит предположение, что теплота адсорбции всех молекул по мере заполнения слоя будет уменьшаться линейно, а не логарифмически. Теория допускает, что в процессе адсорбции происходит постепенное и равномерное заполнение центров адсорбции с образованием прочных межмолекулярных контактов.

Особое внимание следует уделить константе связывания в системе адсорбат – адсорбент. Наибольшее значение она принимает для лекарственного средства «Смекта», что может привести к десорбции токсинов при его длительном нахождении в ЖКТ. В этом случае применение АС или АС, модифицированного Na-САЦ, позволяет предотвратить это явление. Если же учесть, что МГ представляет собой гетероароматический катионный краситель, то адсорбция для препарата «Смекта» может протекать за счет ионного обмена, часто сопровождаемого агломерацией частиц, состоящих из трех или более катионов, при этом допускается, что на поверхности смектита происходит ориентация агломератов посредством π – π -взаимодействия по обе стороны от поверхности [21].

Лекарственные средства «Белый сорбент экстра» и «Энтеросгель» адсорбируют вещество-маркер в весьма незначительном количестве, что может свидетельствовать о низкой эффективности их использования при отравлении катионными токсикантами.

Адсорбция на препарате «Энтеросгель» описывается с приемлемым коэффициентом аппроксимации только в рамках модели Фрейндлиха, при этом для лекарственного средства «Энтеросгель» характерны низкое значение константы связывания и высокий показатель отклонения процесса от мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности.

МГ моделирует токсины с молекулярной массой до 500 Да [6]. Согласно [9] размер молекулы МГ составляет $0,47 \times 0,84 \times 1,60$ нм. По имеющимся в литературе данным, для молекулы МГ приемлемы поры размером более 0,84 нм [6]. В работе [22] это значение уточнено до 1,3 нм. При оценке удельной поверхности, доступной для МГ, площадь молекулы считают равной $2,08 \text{ нм}^2$ [22]. Предполагается, что в вертикальной ориентации одна молекула МГ занимает площадь $0,64 \text{ нм}^2$, а в плоской ориентации – $1,20 \text{ нм}^2$ [6].

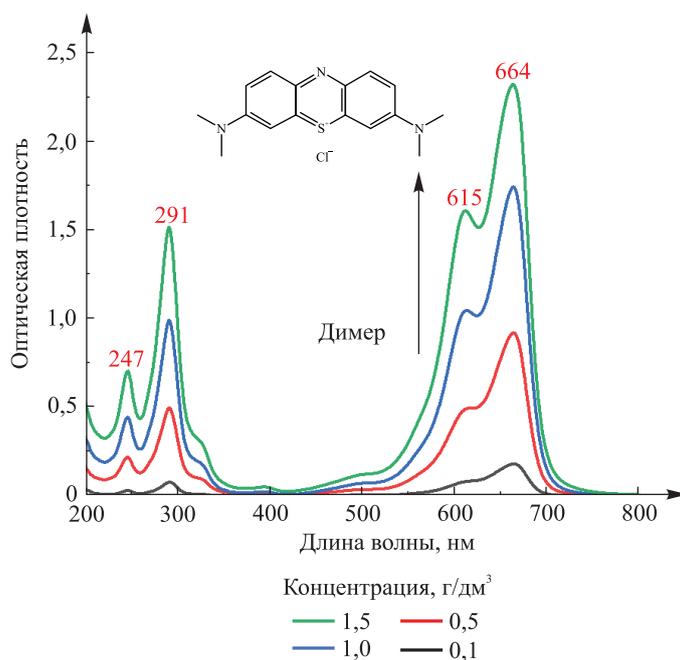


Рис. 5. Спектр поглощения МГ (концентрация 1,0 г/дм³)

Fig. 5. Absorption spectrum of methylene blue (concentration 1.0 g/dm³)

Отношение оптических плотностей растворов МГ

The ratio of optical densities of methylene blue solutions

Образец	290 нм (мономер)			660 нм (мономер)			610 нм (димер)			590 нм (агрегаты)		
	До	После	Отношение до/после	До	После	Отношение до/после	До	После	Отношение до/после	До	После	Отношение до/после
<i>Отношение оптических плотностей при $C_0 = 0,6 \text{ г/дм}^3$</i>												
ОУ-А	0,56	0,21	2,69	1,07	0,48	2,24	0,59	0,22	2,67	0,38	0,13	2,93
ОУ-А + Na-САЦ	0,56	0,16	3,62	1,07	0,36	2,93	0,59	0,17	3,41	0,38	0,09	4,33
АС	0,56	0,24	2,33	1,07	0,42	2,55	0,59	0,19	3,11	0,38	0,12	3,06
АС + Na-САЦ	0,56	0,15	3,77	1,07	0,32	3,33	0,59	0,17	3,43	0,38	0,09	4,32
АУ – УБФ	0,56	0,28	2,00	1,07	0,45	2,38	0,59	0,35	1,70	0,38	0,22	1,70
Полифам	0,56	0,22	2,61	1,07	0,53	2,01	0,59	0,55	1,06	0,38	0,25	1,52
Смекта	0,56	0,16	3,58	1,07	0,54	1,98	0,59	0,17	3,40	0,38	0,09	4,22
Энтеросгель	0,56	0,55	1,02	1,07	1,26	0,85	0,59	0,55	1,07	0,38	0,30	1,25
Белый сорбент экстра	0,56	0,38	1,47	1,07	0,96	1,11	0,59	0,55	1,06	0,38	0,34	1,12
<i>Отношение оптических плотностей при $C_0 = 2,0 \text{ г/дм}^3$</i>												
ОУ-А	1,97	0,64	3,05	3,74	1,22	3,06	2,06	0,73	2,80	1,32	0,44	2,98
ОУ-А + Na-САЦ	1,97	0,48	4,11	3,74	0,93	4,01	2,06	0,57	3,58	1,32	0,30	4,40
АС	1,97	0,74	2,65	3,74	1,08	3,48	2,06	0,63	3,27	1,32	0,42	3,11
АС + Na-САЦ	1,97	0,46	4,29	3,74	0,82	4,56	2,06	0,57	3,61	1,32	0,30	4,39
АУ – УБФ	1,97	0,86	2,28	3,74	1,15	3,26	2,06	1,15	1,79	1,32	0,76	1,73
Полифам	1,97	0,66	2,97	3,74	1,36	2,75	2,06	1,84	1,12	1,32	0,85	1,54
Смекта	1,97	0,48	4,07	3,74	1,38	2,71	2,06	0,58	3,57	1,32	0,31	4,29
Энтеросгель	1,97	1,70	1,16	3,74	3,21	1,16	2,06	1,83	1,12	1,32	1,04	1,27
Белый сорбент экстра	1,97	1,18	1,67	3,74	2,46	1,52	2,06	1,85	1,11	1,32	1,16	1,14

В работе [6] установлено, что сорбционная емкость по МГ может определяться содержанием в структуре сорбентов микропор шириной 1,06–1,95 нм, причем для достижения высокой величины адсорбции данного маркера в структуре сорбента также должны присутствовать мезопоры шириной 2,00–2,24 нм.

Данные по адсорбции МГ в литературе [9] носят противоречивый характер: одни авторы утверждают, что адсорбция МГ может быть использована для оценки микропористости материала, другие считают доступными для МГ только мезопоры [9; 23].

Помимо структурных параметров, на величину адсорбции оказывает влияние и химический состав поверхности адсорбентов, который зависит от их происхождения. Так МГ, являясь катионным красителем, будет взаимодействовать с отрицательно заряженными центрами на поверхности адсорбента, что приведет к увеличению адсорбции [6; 24]. В то же время адсорбент, эффективно адсорбирующий МГ в мономерной форме, не сможет вместить его димеры и агрегаты.

Вероятной причиной различий в представленных в литературе данных по адсорбционной емкости сорбентов [25] является существование МГ в водном растворе в разных формах. Ранее считалось, что МГ сорбируется преимущественно в мономерной форме [9]. Авторы в работе [25] пришли к выводу, что МГ может находиться в растворе в основном в двух формах – мономерной и димерной. Для димерной формы МГ характерна полоса поглощения длиной 605–610 нм, а для мономерной – 660–670 нм [25]. Спектральный анализ самоагрегации МГ в воде представлен в работе [26], в которой также приводятся термодинамические параметры равновесия между мономерными и димерными формами (в большинстве случаев по константе равновесия при комнатной температуре и значительно реже по величине энтальпии и энтропии димеризации) [26]. На рис. 5 показаны спектры поглощения водных растворов МГ при различных концентрациях. При определении качества МГ была использована длина волны 610 нм.

Если проанализировать соотношение оптических плотностей исследуемых образцов при длинах волн, соответствующих различным формам нахождения МГ в растворе (табл. 6), то видно, что АС, модифицированный Na-САЦ, лучше всего сорбирует МГ. Для препарата «Полифам» характерны адсорбция мономерной формы и очень низкий показатель адсорбции димера. Если говорить о лекарственном средстве «Смекта», то здесь наблюдается лучшая адсорбция агрегатов.

Заключение

Установлено, что для описания адсорбционных процессов на АУ трехпараметрическое уравнение Редлиха – Петерсона подходит лучше, чем двухпараметрические уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Из анализа констант и параметров моделей адсорбции следует, что наибольшей адсорбционной способностью по отношению к МГ обладает мезопористый экспериментальный уголь АС, модифицированный 8 % Na-САЦ. АУ – УБФ проявляет наименьшую адсорбционную активность среди АУ, что может быть обусловлено значительно меньшей площадью микро- и мезопор. Лигниновый энтеросорбент «Полифам» показывает очень слабую адсорбционную активность, что делает его применение малоэффективным.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что имеющиеся на фармацевтическом рынке энтеросорбенты АУ – УБФ, «Смекта», «Полифам», «Белый сорбент экстра» и «Энтеросгель» в отношении МГ обладают низкой адсорбционной активностью, поэтому их применение в терапии интоксикаций соединениями, схожими по строению с МГ, является нецелесообразным. Наиболее перспективно дальнейшее изучение фармакологического действия модифицированного АС в целях создания на его основе высокоэффективного энтеросорбента.

Библиографические ссылки

1. Кормишина АЕ, Мизина ПГ, Соловьева ИЛ. Фармацевтический рынок лекарственных средств адсорбционного действия: состояние и перспективы. *Медицинский вестник Башкортостана*. 2018;13(6):55–62.
2. Рачковская ЛН, Летягин АЮ, Бурмистров ВА, Королев МА, Гельфонд НЕ, Бородин ЮИ и др. Модифицированные сорбенты для практического здравоохранения. *Сибирский научный медицинский журнал*. 2015;35(2):47–54.
3. The International Pharmacopoeia. Seventh Edition, 2017 [Internet; cited by 2020 May 23]. Available from: <http://apps.who.int/phint/2017/index.html#d/b.1>.
4. United States Pharmacopeial Convention, The United States Pharmacopeia (USP38 – NF 33). Rockville: United States Pharmacopeial Convention; [2015]. 5612 p.
5. The Ministry of Health, Labour and Welfare. Japanese Pharmacopoeia 17th edition. [S. l.]: The Ministry of Health, Labour and Welfare; 2016. 2643 p.
6. Веприкова ЕВ, Иванов ИП, Чесноков НВ, Кузнецов БН. Влияние пористой структуры углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты на сорбцию органических веществ различной природы. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2018;11(4):488–499. DOI: 10.17516/1998-2836-0093.

7. Нева ТН, Савицкая ТА, Осипова АВ, Макаревич СЕ, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД. Влияние коллоидно-химических свойств активированных углей на их терапевтическую эффективность. *Химико-фармацевтический журнал*. 2007;41(6):44–48.
8. Николаев ВГ, Герашенко ИИ, Картель НТ, Гурина НМ, Бакалинская ОН, Сарнацкая ВВ и др. Доклиническое изучение энтеросорбентов: химико-фармацевтический аспект. *Поверхность*. 2011;3(18):310–319.
9. Балькин ВП, Ефремова ОА, Булатов АВ. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2004;4(1):46–57.
10. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.
11. Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*. 1906;57:385–471.
12. Темкин МИ. Смеси расплавленных солей как ионные растворы. *Журнал физической химии*. 1946;20(1):105–110.
13. Redlich O, Peterson DL. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*. 1959;63(6):1024. DOI: 10.1021/j150576a611.
14. Giner-Casares JJ, Brezesinski G, Möhwald H. Langmuir monolayers as unique physical models. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014;19(3):176–182. DOI: 10.1016/j.cocis.2013.07.006.
15. Giles CH. The history and use of the freundlich adsorption isotherm. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 1973;89(8):287–291. DOI: 10.1111/j.1478-4408.1973.tb03158.x.
16. Kumar KV, Gadipelli S, Wood B, Ramisetty KA, Stewart AA, Howard CA, et al. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7:10104–10137. DOI: 10.1039/C9TA00287A.
17. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1–2):381–394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
18. Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng. A new linear form analysis of Redlich – Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):21–27. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.006.
19. Нева ТН. Коллоидно-химические свойства суспензий активированных углей, модифицированных водорастворимыми полимерами [диссертация]. Минск: БГУ; 2007. 139 с.
20. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;47(3):755–765. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.
21. Бондарев АВ, Жилиякова ЕТ, Демина НБ, Новиков ВЮ. Исследование морфологии сорбционных веществ. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2019;8(2):33–37. DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-2-33-37.
22. Alaya MN, Hourieh MA, Youssef AM, El-Sejarah F. Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Science & Technology*. 2000;18(1):27–42. DOI: 10.1260/0263617001493251.
23. Собгайда НА, Ольшанская ЛН, Макарова ЮА. Влияние модифицирования шелухи пшеницы на ее сорбционные свойства к ионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} . *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2010;53(11):36–40.
24. Рычкова СА. Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе [диссертация]. Москва: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова; 2016. 256 с.
25. Наянова ЕВ, Елипашева ЕВ, Сергеев ГМ, Сергеева ВП. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей. *Аналитика и контроль*. 2015;19(2):154–160. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.005.
26. Samiey B, Ashoori F. Adsorptive removal of methylene blue by agar: effects of NaCl and ethanol. *Chemistry Central Journal*. 2012;6:14. DOI: 10.1186/1752-153X-6-14.

References

1. Kormishina AE, Mizina PG, Solov'eva IL. Pharmaceutical market of medicines of adsorptive action: state and prospects. *Me-ditsinskii vestnik Bashkortostana*. 2018;13(6):55–62. Russian.
2. Rachkovskaya LN, Letyagin AY, Burmistrov VA, Korolev MA, Gelfond NE, Borodin YI, et al. Modified sorbents for practical public health. *Sibirskii nauchnyi meditsinskii zhurnal*. 2015;35(2):47–54. Russian.
3. The International Pharmacopoeia. Seventh Edition, 2017 [Internet; cited by 2020 May 23]. Available from: <http://apps.who.int/phint/2017/index.html#d/b.1>.
4. United States Pharmacopoeial Convention, The United States Pharmacopoeia (USP38 – NF33). Rockville: United States Pharmacopoeial Convention; [2015]. 5612 p.
5. The Ministry of Health, Labour and Welfare. Japanese Pharmacopoeia 17th edition. [S. l.]: The Ministry of Health, Labour and Welfare; 2016. 2643 p.
6. Veprikova EV, Ivanov IP, Chesnokov NV, Kuznetsov BN. Effect of a porous structure of the carbon sorbents from abies wood lignin on sorption of the organic substances of different nature. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2018;11(4):488–499. Russian. DOI: 10.17516/1998-2836-0093.
7. Neva TN, Savitskaya TA, Osipova AV, Makarevich SE, Tsygankova NG, Grinshpan DD. Colloidal-chemical properties and therapeutic activity of activated charcoal. *Химико-фармацевтический журнал*. 2007;41(6):44–48. Russian.
8. Nikolaev VG, Gerashchenko II, Kartel' NT, Gurina NM, Bakalinskaya ON, Sarnatskaya VV, et al. Pre-clinical examination of enterosorbents: chemopharmaceutical aspect. *Poverkhnost'*. 2011;3(18):310–319. Russian.
9. Balykin VP, Efremova OA, Bulatov AV. [Adsorption of methylene blue and methanyl yellow on a carbon surface]. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2004;4(1):46–57. Russian.
10. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.
11. Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*. 1906;57:385–471.
12. Temkin MI. [Mixtures of molten salts as ionic solutions]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1946;20(1):105–110. Russian.

13. Redlich O, Peterson DL. Useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*. 1959;63(6):1024. DOI: 10.1021/j150576a611.
14. Giner-Casares JJ, Brezesinski G, Möhwald H. Langmuir monolayers as unique physical models. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014;19(3):176–182. DOI: 10.1016/j.cocis.2013.07.006.
15. Giles CH. History and use of the freundlich adsorption isotherm. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 1973;89(8):287–291. DOI: 10.1111/j.1478-4408.1973.tb03158.x.
16. Kumar KV, Gadipelli S, Wood B, Ramisetty KA, Stewart AA, Howard CA, et al. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7:10104–10137. DOI: 10.1039/C9TA00287A.
17. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1–2):381–394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
18. Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng. A new linear form analysis of Redlich – Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):21–27. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.006.
19. Nevar TN. *Kolloidno-khimicheskie svoystva suspenzii aktivirovannykh uglei, modifitsirovannykh vodorastvorimymi polimerami* [Colloidal-chemical properties of suspensions of activated carbons modified with water-soluble polymers] [dissertation]. Minsk: Belarusian State University; 2007. 139 p. Russian.
20. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;47(3):755–765. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.
21. Bondarev AV, Zhilyakova ET, Demina NB, Novikov VY. Study of morphology of sorption substances. *Drug development & registration*. 2019;8(2):33–37. Russian. DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-2-33-37.
22. Alaya MN, Hourieh MA, Youssef AM, El-Sejarah F. Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Science & Technology*. 2000;18(1):27–42. DOI: 10.1260/0263617001493251.
23. Sobgaida NA, Ol'shanskaya LN, Makarova YA. [Influence of modification of wheat husks on its sorption properties to Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} ions]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2010;53(11):36–40. Russian.
24. Rychkova SA. *Fiziko-khimicheskie zakonomernosti sorptsii polynarnykh organicheskikh soedinenii razlichnykh klassov na poristom mikrodispersnom detonatsionnom nanoalmazhe* [Physical-chemical regularities of sorption of polar organic compounds of various classes on porous microdispersed detonation nanodiamond] [dissertation]. Moscow: Lomonosov Moscow State University; 2016. 256 p. Russian.
25. Nayanova EV, Elipasheva EV, Sergeev GM, Sergeeva VP. Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for determination of halogen oxidants. *Analytics and Control*. 2015;19(2):154–160. Russian. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.005.
26. Samiey B, Ashoori F. Adsorptive removal of methylene blue by agar: effects of NaCl and ethanol. *Chemistry Central Journal*. 2012;6:14. DOI: 10.1186/1752-153X-6-14.

Статья поступила в редколлегию 17.12.2020.
Received by editorial board 17.12.2020.