

Лекція 4

Тема лекції: “Адсорбція желатини і альбуміну Силіксом”

Мета лекції - ознайомити студентів з типовими ізотермами зв’язування молекул білків кремнеземним адсорбентом Силікс, правилом вирівнювання фаз та явищами хемосорбції і йонного обміну.

План лекції

4.1. Константа рівноваги адсорбційного процесу.

4.2. Адсорбція білків Силіксом.

4.3. Правило вирівнювання полярності фаз.

4.4. Хемосорбція та йонний обмін.

Текст лекції

4.1. Константа рівноваги адсорбційного процесу

Адсорбція належить до універсальних природних явищ і є ланкою багатьох фізіологічних та патологічних процесів. Серед них: адсорбція на плазматичних мембра-нах як початкова стадія процесу поглинання будь-яких речовин клітинами й тканинами; зв’язування кисню та вуглекислого газу еритроцитами; взаємодія антитіл з антигенами; утворення плівки сурфактанту на міжфазній границі «повітря–рідина» в альвеолах легень; адсорбція солей жовчних кислот на поверхні жирових краплинок як стадія травлення й засвоєння ліпідів у шлунково-кишковому тракті (ШКТ); формування жовчних камінців, атеросклеротичних бляшок тощо. Явище адсорбції широко використовується у виробничих процесах для отримання певних продуктів і видалення супутніх речовин із розчинів, а також є основою хроматографії – одного з найефективніших аналітичних методів.

Надалі ми розглядатимемо процес адсорбції розчинених речовин (адсобтивів) на границі «тверде тіло (*сорбент*) – рідина» (рис. 1.2), який здебільшого трапляється у механізмі дії медичних сорбентів. Тут доречно зауважити, що віднесення до сорбентів таких речовин як полівінілпіролідон

(препарат гемодез), декстран та деяких інших, є суперечливим: у результаті повного розчинення у воді ці препарати утворюють гомогенну систему, в якій відсутній атрибут адсорбції – поверхня поділу фаз. За механізмом дії ці речовини наближаються до комплексоутворювачів (табл. 4.1).

Таблиця 4.1. Структурно-хімічні особливості сорбентів і комплексоутворювачів

Сорбенти	Комплексоутворювачі
Тверді за агрегатним станом речовини, нерозчинні у воді, можливе обмежене набухання (пектин). Жорстко розташовані на поверхні центри адсорбції здатні утворювати лише по одному зв'язку з молекулою або іоном сорбату («одновалентні» центри)	Речовини, добре розчинні у воді або такі, що необмежено набухають. Зв'язування молекули або іона сорбату (ліганду) відбувається одночасно кількома реакційними центрами, при цьому молекула комплексоутворювача, як правило, змінює конфігурацію

Отже, адсорбція трапляється лише в гетерогенних системах. Рушійною силою процесу адсорбції є прагнення системи зменшити міжфазну енергію – поверхневий натяг. Це досягається: 1) за рахунок коагуляції чи конденсації, тобто скорочення поверхні міжфазної границі, або 2) шляхом адсорбції розчинених речовин на поверхні твердої фази. Механізм (2) пояснюється таким чином: якщо атоми речовини містяться всередині твердої частинки, то їхня енергія врівноважена взаємодією із сусідніми атомами, атоми на поверхні частинки компенсують поверхневий натяг за рахунок притягання молекул з розчину [1]. Адсорбційна взаємодія з поверхнею сорбенту здійснюється з участю «слабких» фізичних (дисперсійних, Ван-дер-Ваальсових) чи набагато міцніших хімічних сил. У результаті *фізичної* адсорбції встановлюється динамічна рівновага, коли водночас з адсорбцією з однаковою швидкістю відбувається процес десорбції речовини у розчин:



де A – центри адсорбції на поверхні сорбенту; M – молекули адсорбтиву; AM – адсорбовані молекули (адсорбційні комплекси).

Відповідна константа рівноваги має такий вигляд:

$$K = \frac{[AM]}{[A][M]} \quad (4.2),$$

де $[A]$ – концентрація незайнятих центрів адсорбції на поверхні сорбенту; $[M]$ – концентрація вільного адсорбтиву, або *рівноважна концентрація* (C чи C_p); $[AM]$ – концентрація зв'язаного адсорбтиву, або *величина адсорбції* (Γ). Величину адсорбції вимірюють у *моль/м²* (у біомедичній літературі розмірність цього показника зазвичай виражають у *мг/г*).

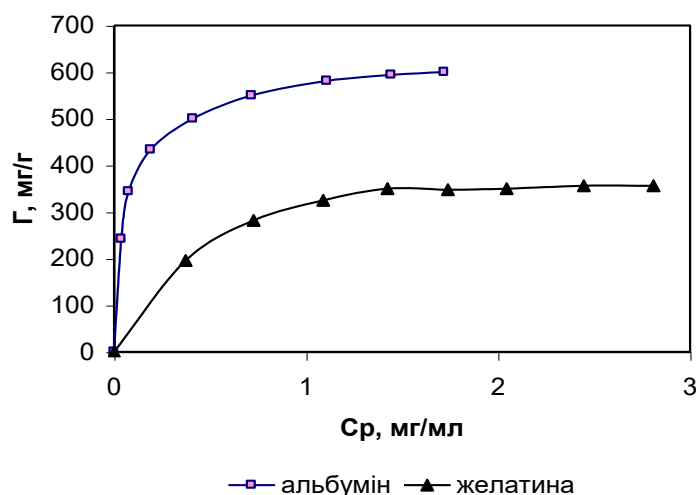


Рис. 4.1. Ізотерми адсорбції сироваткового альбуміну бика і желатини Силіксом із 0,1 М фосфатного буфера, рН 5,7. Гранична адсорбція для альбуміну становить близько 600 мг/г, для желатини – 350 мг/г [5,6]

4.2. Адсорбція білків Силіксом

Прикладом конкурентної адсорбції є сорбція білків із біологічних рідин. Білки змагаються за простір на міжфазних границях відповідно до їхніх молекулярної маси та концентрації. Менші за розміром білки, що мають більшу швидкість дифузії, першими концентруються на границі поділу, однак згодом масивніші, проте менш рухливі білки витісняють частину легших білків (ефект

Вромана), і тоді встановлюється рівновага. Наприклад, при співвідношенні в розчині концентрацій сироваткового альбуміну людини (САЛ) і фібриногену (ФГ) 8:1 кількість адсорбованого на різних поверхнях (золото, алмазоподібний вуглець, титан і нітрид титану) САЛ була завжди меншою, аніж для ФГ: $G_{FG}/G_{CAL} = 1,3 - 3,4$. Незважаючи на те, що менші за розміром молекули САЛ здатні швидше сорбуватися в дрібних порах поверхні, більші за розміром ($M_{FG}/M_{CAL} \approx 5,1$) і з більшою спорідненістю молекули ФГ згодом витісняють молекули САЛ з поверхні. Слід додати, що, на відміну від інших міжфазних границь, на межі «тверде тіло – рідина» ефект Вромана проявляється не в повному обсязі – через специфічну взаємодію білків із поверхнею [7].

Інший приклад – адсорбція білків Силіксом і Ентеросгелем з модельних розчинів. Як видно з рис. 1.6, взаємодія желатини і яєчного альбуміну з Силіксом характеризується ізотермами «високої спорідненості»: величини граничної адсорбції становлять 290 і 340 мг/г, а константи рівноваги адсорбції – близько 9 і 4, відповідно. Для Ентеросгелю характерні пологіші ізотерми «низької спорідненості» з константами адсорбції для обох білків менше 1,

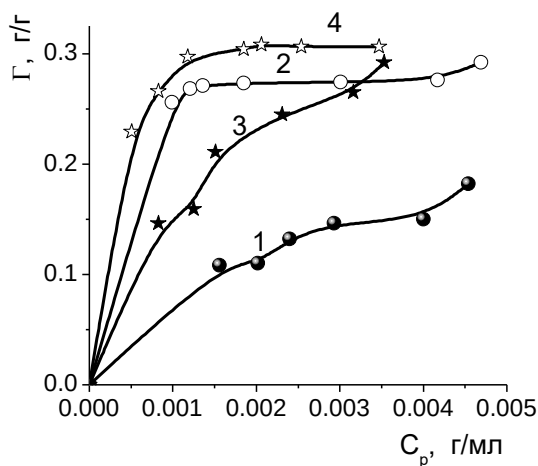


Рис. 4.2. Ізотерми адсорбції желатини (криві 1 і 2) й овальбуміну (3 і 4) Ентеросгелем (1 і 3) та Силіксом (2 і 4) [8]

при цьому адсорбція овальбуміну на Ентеросгелі далека від насичення через слабку фіксацію молекул білка на його поверхні, а також внаслідок повільної перебудови адсорбційних комплексів під час дифузії адсорбату в пори адсорбенту за можливої зміни розподілу пор за розмірами (РПР), оскільки

Ентеросгель має відносно низьку міцність частинок. На ділянці малих концентрацій адсорбція білків на Ентеросгелі у кілька разів поступається адсорбції на Силіксі.

Окрім ізотерм Ленгмюра, що найчастіше трапляються на практиці, адсорбцію з розчинів можна представити іншими кривими (S-, L-, H-, C-тип, ступінчаста крива, крива з максимумом тощо), які є результатом ускладнення базової ленгмюрівської моделі взаємодіями «адсорбтив–адсорбтив», «адсорбтив–розчинник», «розчинник–поверхня». Усього, за класифікацією Гільса та співавторів, існує 17 типів ізотерм, що характеризують адсорбцію з розчинів (цитовано за [9]). Один з прикладів: якщо молекули розчиненої речовини добре взаємодіють між собою, то після досягнення граничної адсорбції над моношаром почнуть формуватися додаткові шари, а у випадку сильної адсорбції розчинника – ланцюги чи кластери з молекул адсорбтиву. Процес багат шарової адсорбції характеризується S-подібною ізотермою Брунауера–Еммета–Теллера (БЕТ), яка вважається більш універсальною щодо ізотерми Ленгмюра. Інший приклад: із концентрованих розчинів переважає адсорбція розчинника, а не розчиненої речовини, в результаті на кривій адсорбції з'являється максимум. З останнього прикладу випливають важливі практичні висновки: 1) більш вичерпно адсорбція відбувається з розчинів низької концентрації; 2) адсорбції заважають розчинники, які добре адсорбуються (адсорбція води на вугіллі є незначною, тому вугілля краще адсорбує речовини саме з водних розчинів) [3].

Експериментально величину адсорбції визначають, вміщуючи в рівні за об'ємом розчини з різною концентрацією адсорбтиву однакові наважки сорбенту; під час проведення адсорбції суміші помірно перемішують. Після встановлення адсорбційної рівноваги за даної температури визначають рівноважну концентрацію C_p . Знаючи вихідну концентрацію адсорбтиву C_o , об'єм розчину V і масу наважки сорбенту m , розраховують Γ , мг/г:

$$\Gamma = \frac{(C_o - C_p) V}{m} \quad (4.3)$$

Результати вимірювань виражають у вигляді ізотерми адсорбції (див. вище), для побудови якої необхідно мати не менше 6 (оптимально 10) експериментальних точок. З графіка ізотерми можна приблизно визначити $\Gamma_{\max}$ (рис. 4.1). Через великий обсяг експерименту метод побудови ізотерми більше годиться для наукових досліджень. Швидко визначити активність сорбенту з метою контролю його якості можна з використанням 1–2 вихідних концентрацій адсорбтиву (метод точкових вимірювань) [1].

Іноді адсорбційну активність зручніше представити як ступінь видалення (α) адсорбтиву з розчину, який виражають у відсотках:

$$\alpha = \frac{(C_o - C_p) 100}{C_o} \quad (4.4).$$

Дані, наведені в табл. 4.2, демонструють значну перевагу високодисперсного діоксиду кремнію (ВДК) над вуглецевими сорбентами за ступенем видалення білка з водного середовища.

4.3. Правило вирівнювання полярності фаз

Для фізичної адсорбції академік П. Ребіндер сформулював правило «вирівнювання полярності фаз», яке встановлює порядок адсорбції в системі «сорбент – розчинник – адсорбтив»: адсорбтив тим краще адсорбується, чим більшою є різниця полярностей між ним і розчинником. При цьому на міжфазній границі гідрофільно-гідрофобні молекули поверхнево-активних речовин (ПАР) адсорбуються таким чином, аби полярна частина молекули була обернена до полярної фази, а неполярна – до неполярної.

Звідси випливає, що ПАР з водних розчинів мають краще адсорбуватися на гідрофобних поверхнях (рис. 4.3, а), а з малополярних розчинників – на гідрофільних (рис. 4.3, б). Якщо для водного середовища застосувати гідрофільний адсорбент, то переважно сорбуватиметься вода, а не розчинена речовина (рис. 4.3, в) [11]. Виняток становить адсорбція гідрофільних високомолекулярних сполук, яка є енергетично вигідною за рахунок збільшення ентропії: прикладом можуть бути високі показники адсорбції білків з водного середовища на гідрофільному Силіксі. (*Ентропія* – термодинамічна функція, яка характеризує молекулярний хаос у системі; в процесах, що

відбуваються самочинно, ентропія зростає [3]). Збільшення ентропії у разі адсорбції білка пояснюють розупорядкуванням білкової глобули під час фіксації на поверхні.

Таблиця 4.2. Порівняння адсорбційної активності ВДК і вуглецевих сорбентів щодо сироваткового альбуміну бика / суми білків плазми людини [10]

Сорбент	Ступінь видалення білка, %		
	з води, рН 6,5	з 0,9 % розчину NaCl, рН 6,5	з 0,1 М фосфатного буфера, рН 5,7
Вискодисперсний кремнезем (Полісорб МП, Силікс)	27 / 64	60 / 90	62 / 95
Сферичний вуглецевий гемосорбент – СУГС	1,8 / 0	2,4 / 5,4	3,0 / 4,6
Вугілля активоване – СКН	4,0 / 6,0	0 / 6,0	0 / 5,3
Активований вуглецевий волокнистий матеріал – АУВМ	9,2 / 10	5,2 / 12	6,4 / 14

Окрім ентропійного чинника, адсорбції білків на Силіксі сприяє багатоцентровий механізм зв'язування: для десорбції необхідно, щоб одночасно розірвалися всі зв'язки, що утримують молекулу білка на поверхні (рис. 4.3, г), а це малоймовірно. Якщо зв'язування речовини не обмежується поверхневим шаром, а відбувається поглинання всім об'ємом сорбенту, то вживають термін абсорбція. Роль абсорбенту зазвичай виконує рідина, яка поглинає абсорбтив шляхом його розчинення. Фактично до абсорбентів можна віднести й активоване вугілля, яке характеризується розгалуженою системою нанорозмірних пор.

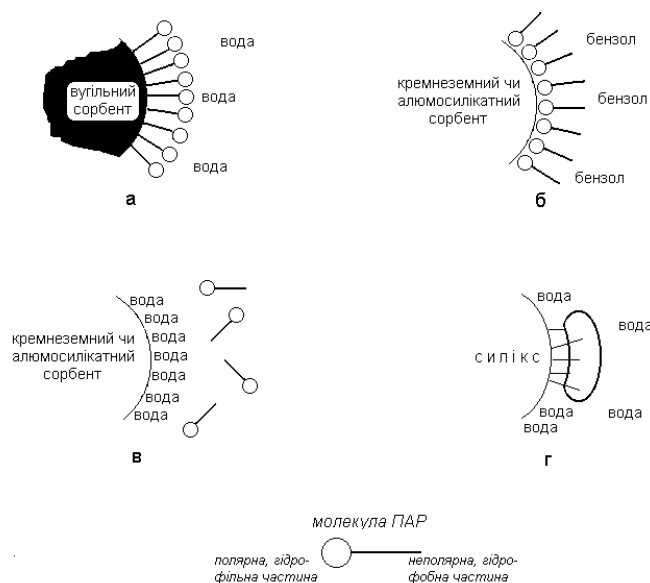


Рис. 4.3. Адсорбція поверхнево-активних речовин, наприклад, солей жовчних кислот (а, б, в) і білка (г) на різних поверхнях

У реальних умовах процеси адсорбції й абсорбції накладаються один на одного: вихідне концентрування абсорбтиву на поверхні рідкої фази супроводжується довільною дифузією його молекул по всьому об'єму рідини (або по лабіринту пор сорбенту) [12]. Через повільну дифузію швидкість встановлення рівноваги під час абсорбції є меншою: для зв'язування речовин на поверхні непористого Силіксу достатньо кількох хвилин, натомість процес сорбції високопористими вуглецевими препаратами триває кілька годин, а іноді – діб.

4.4. Хемосорбція та йонний обмін

Хімічна адсорбція (йонний обмін, утворення водневих та ковалентних зв'язків) призводить, як правило, до незворотної фіксації адсорбтиву на поверхні сорбенту. Взагалі хімічну адсорбцію, або *хемосорбцію*, можна розглядати як крайній варіант фізичної адсорбції, для якого константа рівноваги в рівнянні ізотерми Ленгмюра є безмежно великою ($K \rightarrow \infty$).

Йонний обмін є процесом заміщення іонів на поверхні сорбенту йонами розчиненої речовини. Сорбент поглинає з розчину катіони або аніони, віддаючи

в розчин еквівалентну кількість катіонів (катіоніти) та аніонів (аніоніти) іншої природи (рис. 4.4).

Взаємодія за даним механізмом характерна для йоногенних речовин, наприклад, для водорозчинних солей. Спрямованість процесу адсорбції залежить від спорідненості поверхні до тих чи інших іонів. Різні тканини організму мають катіонообмінні властивості у фізіологічному інтервалі рН. Перехід до аніонного обміну відбувається в слабокислому середовищі. За катіонообмінні властивості біологічних структур в основному відповідальні карбоксильні та фосфатні групи, за аніонообмінні – аміногрупи білків. Йонний обмін відіграє важливу роль у транспорті іонів через біологічні мембрани: білки-переносники у певних станах виявляють різну селективність щодо іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- тощо.

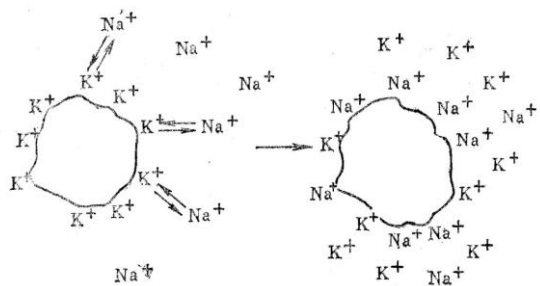


Рис. 4.4. Схема йонообмінної адсорбції

Йонний обмін широко використовують у техніці і промисловості для очистки води, виділення іонів металів, зокрема радіонуклідів, у виробництві вітамінів, антибіотиків, амінокислот тощо. До йонообмінних матеріалів належать гідроксид алюмінію, природні та штучні алюмосилікати і глинисті матеріали (катіоніти), синтетичні йонообмінні смоли (катіоніти й аніоніти), натрієва сіль фосфату целюлози, холестирамін, спеціально модифіковані вугільні сорбенти [11].

Різновидом хемосорбції є біоспецифічна, або афінна сорбція. Сорбенти, спеціально модифіковані антигенами, антитілами, ферментами, субстратами тощо, застосовують для незворотного зв'язування і видалення відповідних молекул біологічно активних речовин (БАР) [12,13].

Розглянуті сорбційні механізми – адсорбція, абсорбція та йонний обмін – об'єднуються більш загальним терміном сорбція (від лат. *sorbere* – поглинати, всмоктувати). Сорбція – це властивість твердих тіл та рідин поглинати речовини з навколишнього середовища.

Лікувальний ефект сорбційних методів може бути значущим лише за умов застосування високодисперсних, краще нанорозмірних, або пористих матеріалів, що мають велику *питому поверхню*. Питома поверхня ($S_{\text{пит}}$), яку виражають у $\text{м}^2/\text{г}$, є важливою фізико-хімічною характеристикою сорбційних матеріалів. Наприклад, $S_{\text{пит}}$ активованих вугільних сорбентів завдяки розгалуженій системі пор може сягати понад $2000 \text{ м}^2/\text{г}$; для високодисперсних аморфних кремнеземів, отриманих спалюванням кремнійвмісних або кремнійорганічних сполук, $S_{\text{пит}} = 150\text{--}400 \text{ м}^2/\text{г}$; натомість для більшості сорбентів, одержаних перемелюванням мінеральних речовин, цей показник не перевищує $10\text{--}15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для визначення $S_{\text{пит}}$ використовують різні методи. Розповсюдженим є метод низькотемпературної адсорбції/ десорбції газів – азоту або аргону. Сутність методу полягає в тому, що за глибокого охолодження поверхня сорбенту покривається суцільним шаром з молекул газу, причому невеликий розмір молекул азоту чи аргону уможливорює проникнення в найдрібніші пори. Вимірювання кількості десорбованого газу після підвищення температури дає змогу встановити $S_{\text{пит}}$ сорбенту [4,14].

Для пористих, зокрема вугільних сорбентів і цеолітів, значущою фізико-хімічною характеристикою є *поруватість*, мірою якої служить сумарний об'єм пор ($\text{см}^3/\text{г}$). Цей показник визначають на спеціальному обладнанні, вимірюючи об'єм рідини – бензолу або ртуті, яка суцільно заповнює систему пор у наважці сорбенту. Існує офіційна класифікація пор за розміром, авторство якої належить академіку М.М. Дубиніну: макро-, $d > 50 \text{ нм}$; мезо-, $d = 2\text{--}50 \text{ нм}$; і мікропори, $d < 2 \text{ нм}$ [14]. Макро- і мезопори виконують транспортну функцію. Основна частина низькомолекулярних сорбатів фіксується в мікропорах. Морфологічні типи пор: внутрішньо- і міжчастинкові, міжагрегатні, міжкластерні тощо, які розділяються за формою на циліндричні, щілинні,

конічні, сферичні, пляшкоподібні порожнечі між частинками, пори з неупорядкованою структурою тощо. Розподіл пор за розміром може бути вузьким (наприклад, однорідні пори характерні для впорядкованих цеолітів) або змінюватись у певному діапазоні, іноді доволі широкому, що є ознакою аморфних матеріалів – силікагелів, активованого вугілля (рис. 4.5).

Показники поруватості (сумарний об'єм пор, РПР) впливають на швидкість сорбції речовин з водних розчинів, яка залежить від швидкості перебігу послідовних стадій: транспорту адсорбтиву до поверхні сорбенту; дифузії адсорбтиву всередину сорбенту й адсорбції на внутрішній поверхні сорбенту. Кінетика сорбції загалом визначається найповільнішою стадією.

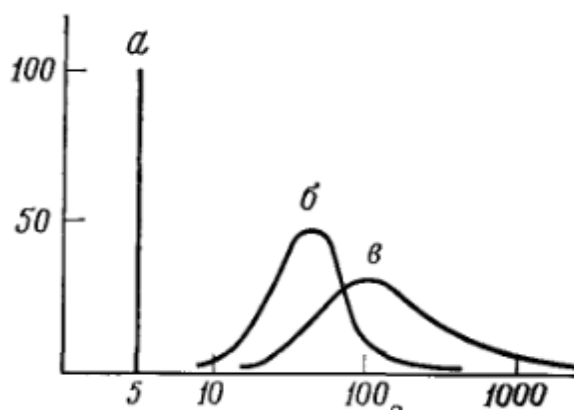


Рис. 4.5. Розподіл пор за розміром у мікропоруватих сорбентах: а – дегідратований цеоліт; б – силікагель; в – активоване вугілля (запозичено з [15])

тись у певному діапазоні, іноді доволі широкому, що є ознакою аморфних матеріалів – силікагелів, активованого вугілля (рис. 4.5).

Виходячи зі структурних особливостей і поведінки в умовах конкурентної адсорбції, сорбенти можна поділити на три основні морфологічні групи [7]:

1. Адсорбенти, що складаються з частинок з внутрішніми мікро- і мезопорами. До цієї групи належать: мікропорувате вугілля, мезопористі силікагелі, мезопористі сита, цеоліти, пористі полімери тощо. Особливості цих матеріалів: висока $S_{\text{пит}}$, до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$; наявність вузьких мікропор, $d < 2 \text{ нм}$,

щілинної, циліндричної або іншої форми; наявність мезопор, $d = 4\text{--}50$ нм, особливо вузьких мезопор із $d < 10$ нм; відсутність або дуже незначний внесок макропор ($d > 50$ нм); значний сорбційний об'єм ($0,3\text{--}3$ см³/г); наявність кисневмісних адсорбційних центрів. Час встановлення рівноваги в разі конкурентної адсорбції може займати кілька діб для полімерів і від кількох хвилин до десятків хвилин – для низькомолекулярних сполук.

2. Високодисперсні матеріали, що складаються з непористих первинних наночастинок. До цієї групи належать: пірогенні наноксиди (зокрема ВДК), сажі, аерозолі та порошкові полімери. Характеристики цих матеріалів: розподіл первинних непористих частинок за розміром $3\text{--}100$ нм і, відповідно, $S_{\text{пит}} = 50\text{--}500$ м²/г; наявність агрегатів ($50\text{--}1000$ нм) первинних частинок й агломератів розміром понад 1 мкм; низька насипна густина, $0,04\text{--}0,2$ г/см³; швидка адсорбція і швидке врівноваження за одно- і багатокomпонентної адсорбції.

3. Матеріали із внутрішньою і текстурною пористістю. До них належать: природні глини і цеоліти; мікро/ широкопористі вугільні сорбенти; нанотрубки; спеціально синтезовані кремнеземи; гібридні вуглець-мінеральні адсорбенти, полімери тощо. Особливість цих матеріалів – поруватість первинних частинок і наявність значних порожнеч усередині вторинних агрегатів. У багатьох випадках ці матеріали, які поєднують структурно-адсорбційні властивості представників перших двох морфологічних груп, є найефективнішими сорбентами, оскільки мікропори забезпечують поглинання низькомолекулярних речовин, а текстурна пористість сприяє адсорбції високомолекулярних і швидкому транспорту низькомолекулярних сполук до мікропор. Час встановлення рівноваги посідає проміжне місце між показниками першої та другої груп.

Відомо, що вибір сорбенту з тією чи іншою пористою структурою дає змогу впливати на вибірковість сорбції токсинів і зумовлювати терапевтичний ефект. Наприклад, мікропористі сорбенти з потужним адсорбційним потенціалом ефективні при гострих отруєннях, тоді як терапія ендотоксикозів,

аутоімунних захворювань має орієнтуватися на сорбенти з мезо- та макропористою структурою.

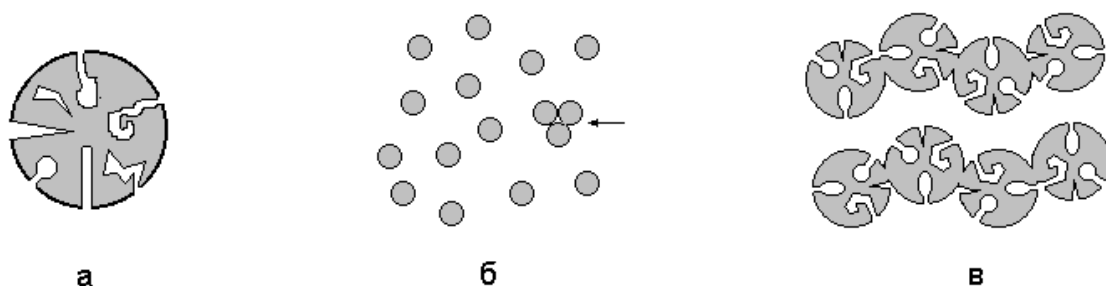


Рис. 4.6. Морфологічні типи сорбентів

Застосування сорбентів із максимально великою поверхнею, яка забезпечується тонкими порами, в змозі миттєво зрушити всі сталі рівноваги в непередбачуваний бік. Саме тому активоване вугілля дещо втратило свою значущість у широкій медичній практиці, особливо – в педіатрії [16].

Висновки

Адсорбція має місце лише в гетерогенних системах. Рушійною силою процесу адсорбції є прагнення системи зменшити міжфазну енергію – поверхневий натяг. Це досягається за рахунок коагуляції чи конденсації, тобто скорочення поверхні міжфазної границі, або шляхом адсорбції розчинених речовин на поверхні твердої фази. Адсорбційна взаємодія з поверхнею сорбенту здійснюється з участю «слабких» фізичних (дисперсійних, Ван-дер-Ваальсових) чи набагато міцніших хімічних сил. У результаті *фізичної* адсорбції встановлюється динамічна рівновага, коли водночас з адсорбцією з однаковою швидкістю відбувається процес десорбції речовини.

Правило «вирівнювання полярності фаз» встановлює порядок адсорбції в системі «сорбент – розчинник – адсорбтив»: адсорбтив тим краще

адсорбується, чим більшою є різниця полярностей між ним і розчинником. При цьому на міжфазній границі гідрофільно-гідрофобні молекули поверхнево-активних речовин (ПАР) адсорбуються таким чином, аби полярна частина молекули була обернена до полярної фази, а неполярна – до неполярної.

Хімічна адсорбція (йонний обмін, утворення водневих та ковалентних зв'язків) призводить, як правило, до незворотної фіксації адсорбтиву на поверхні сорбенту.

Йонний обмін є процесом заміщення іонів на поверхні сорбенту йонами розчиненої речовини. Сорбент поглинає з розчину катіони або аніони, віддаючи в розчин еквівалентну кількість катіонів та аніонів іншої природи.

Контрольні запитання

1. У яких координатах будують ізотерми адсорбції?
2. Причина конкурентної адсорбції молекул білків?
3. Запишіть аналітичний вираз константи рівноваги адсорбції.
4. За якою формулою розраховують величину адсорбції?
5. Суть правила вирівнювання полярності фаз при адсорбції в рідинному середовищі?
6. Як називається явище незворотної фіксації адсорбтиву на поверхні сорбенту?
7. Приведіть схему йонообмінного зв'язування катіонів та аніонів.
8. Суть афінної сорбції?
9. Який розмір мають мікропори за класифікацією М.М. Дубініна?

Література

1. Доклиническое изучение энтеросорбентов. Метод. рекомендации / В.Г. Николаев, Н.Т. Картель, Е.А. Посохова и др. – Киев: Гос. эксперт. центр МЗ Украины, 2010. – 56 с.
2. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1964. – 248 с.
3. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975. – 256 с.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.
5. Геращенко И.И., Штатко Е.И., Богомаз В.И. Изучение обратимости процесса адсорбции белка на дисперсном кремнеземе // Коллоид. журн. – 1992. – Т. 54. – С. 226–229.
6. Спосіб оцінки якості ентеросорбенту кремнеземного походження за показником адсорбційної активності / І.І. Геращенко, А.Г. Піотровська, Т.М. Матвієнко, В.І. Богомаз // Фармац. журн. – 1995. – № 4. – С. 72–74.
7. Геращенко І.І., Чекман І.С., Гунько В.М. Силікс vs ентеросгель: порівняльна характеристика адсорбційних властивостей // Вісн. фармакології та фармації. – 2008. – № 7–8. – С. 31–37.
8. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. Пер. с англ./ Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
9. Геращенко І.І. Доклиническое изучение энтеросорбентов. Метод. рекомендации / В.Г. Николаев, Н.Т. Картель, Е.А. Посохова и др. – Киев: Гос. эксперт. центр МЗ Украины, 2010. – 56 с.
10. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1964. – 248 с.
11. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975. – 256 с.
12. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.

13. Геращенко И.И., Штатько Е.И., Богомаз В.И. Изучение обратимости процесса адсорбции белка на дисперсном кремнеземе // Коллоид. журн. – 1992. – Т. 54. – С. 226–229.
14. Спосіб оцінки якості ентеросорбенту кремнеземного походження за показником адсорбційної активності / І.І. Геращенко, А.Г. Піотровська, Т.М. Матвієнко, В.І. Богомаз // Фармац. журн. – 1995. – № 4. – С. 72–74.
15. Гунько В.М. Конкурентная адсорбция // Теор. и эксп. химия. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 133–169.