

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЛІЗУ СОРБІТУ ТА КСИЛІТУ

Н.С. Настасієнко, Б.Г. Місчанчук, Н.П. Галаган

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Досліджено адсорбцію поліолів (сорбіту та ксиліту) з водної фази на поверхні високодисперсного кремнезему. Поліоли у конденсованому та в адсорбованому станах досліджено методом температурно-програмованої десорбції з подальшим мас-спектрометричним дослідженням летких продуктів розкладу. Запропоновано механізм термічних перетворень в адсорбційному шарі.

The adsorption has been examined of polyols (sorbitol and xylitol) from water onto high disperse silica surface. Polyols were studied both in condensed and adsorbed states by means of temperature-programmed desorption followed by mass-spectrometric analysis of volatile decomposition products. A mechanism has been proposed of thermal transformations within adsorption layer.

Вступ

В біотехнологіях із застосуванням клітин використовуються різні середовища в залежності від їхнього функціонального призначення. Склад таких середовищ постійно вдосконалюється з метою створення оптимальних умов для життєдіяльності клітин. Встановлено, що кремнеземи, у тому числі з модифікованою поверхнею, можна застосовувати як добавки в захисних середовищах при консервації генофонду сільськогосподарських тварин [1]. Серед них успішно випробувано високодисперсний кремнезем з іммобілізованим на поверхні сорбітом і показано перспективність його використання для кріосередовища Волкова [1]. Створення таких біокомпозитів і всебічне вивчення їхніх властивостей являє значний інтерес.

Дана робота присвячена дослідженню адсорбції поліолів (у тому числі сорбіту) з водної фази на кремнеземі з гідроксильованою поверхнею та мас-спектрометричному аналізу одержаних композитів.

Експериментальна частина

За об'єкти дослідження брали поліоли - сорбіт та ксиліт, високодисперсний кремнезем марки А-300 з питомою поверхнею 266 м²/г, визначеною методом низькотемпературної адсорбції аргону. Адсорбцію поліолів проводили у статичних умовах при кімнатній температурі. З цією метою у пробірки вміщували наважки кремнезему (100 мг), потім додавали 10 мл розчину поліолу і суміш перемішували. Через 0,5 год. суспензію центрифугували при 4000 об/хв протягом 10 хв. Величину адсорбції визначали за різницею концентрацій поліолу в розчині до та після взаємодії з кремнеземом за методом, описаним в [2]. Цей метод полягає в тому, що розчин поліолу змішують з розчином біхромату калію в сірчаній кислоті в певних співвідношеннях і нагрівають на киплячій водяній бані. При цьому хром переходить із шестивалентної в тривалентну форму і дає зелене забарвлення. Оптичну густину визначали при 440 нм, використовуючи

фотоелектроколориметр КФК-2. З ізотерм адсорбції визначали максимальну адсорбцію a_{∞} , та розраховували площу поверхні кремнезему, зайняту однією молекулою поліолу ω_{∞} , відповідно до [3] за формулою $\omega_{\infty} = S_{\text{пит}} / (a_{\infty} N_A)$, де N_A – число Авогадро. Дослідження термічного розкладу поліолів у вільному та адсорбованому стані здійснювали методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) [4]. Обладнання для ТПД МС складалось з монопольного мас-аналізатора МХ-7304А, вакуумної системи на основі насосу НМД 0.16-1, точного терморегулятора з нагрівальним елементом РІФ-101, кварцово-молібденової трубки для зразків та комп'ютерної системи реєстрації спектрів. Діапазон мас 1-400 а.о.м., чутливість - 10^{-8} г. Швидкість підвищення температури може змінюватися від 0,05 до 30°C/хв.

Результати та їхнє обговорення

При розробці методу визначення поліолу у водному розчині зроблено експериментальний підбір співвідношень реагуючих речовин. Описаний метод працює в діапазоні концентрацій 38,5-55 мкмоль/л. Було здійснено адсорбцію сорбіту та ксиліту з водного середовища при рН 6,0. Ізотерму адсорбції сорбіту представлено на рис. 1.

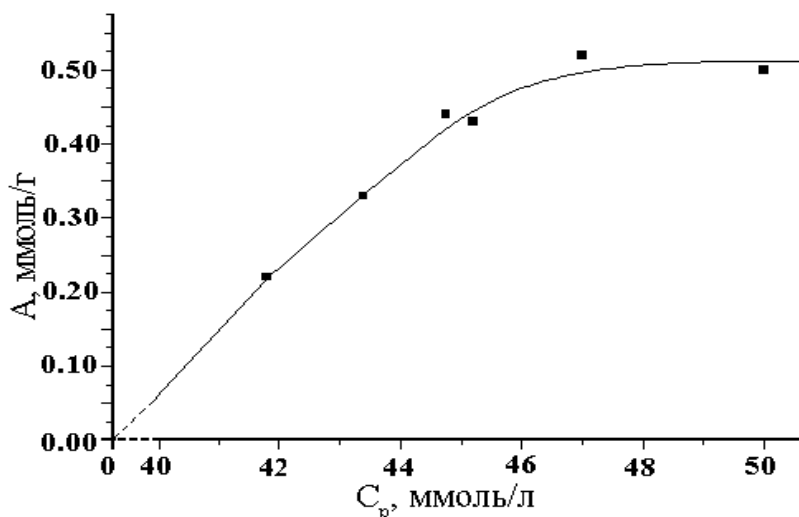


Рис. 1. Ізотерма адсорбції сорбіту на поверхні високодисперсного кремнезему.

Максимальна адсорбція для сорбіту становила 0,5 мкмоль/г, для ксиліту - 0,7 мкмоль/г. Площа поверхні кремнезему, що припадає на одну адсорбовану молекулу сорбіту та ксиліту, становила $8,84 \times 10^{-19} \text{ м}^2$ і $6,31 \times 10^{-19} \text{ м}^2$ відповідно.

Метод ТПД МС раніше з успіхом застосовувався для вивчення композитів на основі кремнезему та різних біомолекул, в тому числі вуглеводів [5, 6]. Нами встановлено, що термоліз сорбіту і ксиліту у вільному стані відбувається в одну стадію і супроводжується виділенням зі зразка великої кількості летких продуктів розкладу з масовими числами від 14 до 110 а.о.м. Такий характер мас-спектрів відповідає глибокому розкладу поліолів в твердій фазі. Порівняльним аналізом одержаних термограм для сорбіту і ксиліту у вільному стані виявлено (рис. 2, а; 3, а), що глибока деструкція сорбіту розпочинається з температури 176°C і закінчується при 525°C, у ксиліту - при 210-660°C, тобто термоліз ксиліту відбувається при більш високих температурах. Набір мас для обох зразків схожий; окрім того, на відміну від сорбіту, в якого лінії поблизу 80 а.о.м. спостерігаються при 308°C, відповідні лінії для ксиліту відсутні. Лінія 43 а.о.м. в спектрі ксиліту має значно меншу інтенсивність, ніж для сорбіту. Спостережувана експоненціальна залежність інтенсивності іонів-фрагментів від температури дозволяє обчислити відповідні енергії активації процесів.

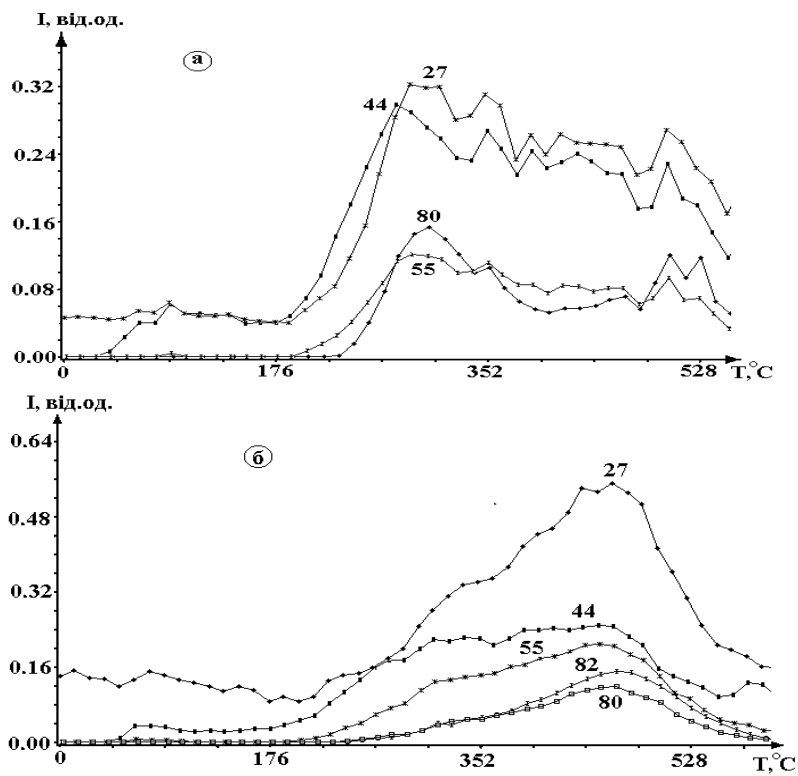


Рис. 2. Термоліз сорбіту у вільному (а) та адсорбованому на поверхні кремнезему (б) станах для компонент 27, 44, 55, 80 та 82 а.о.м.

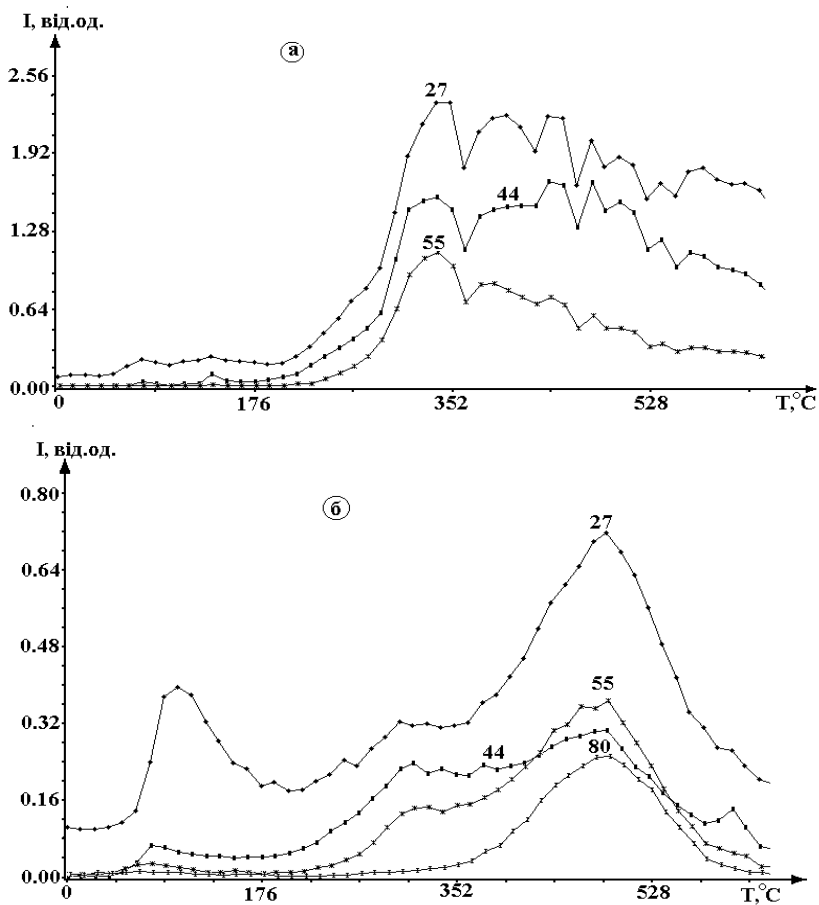


Рис. 3. Термоліз ксиліту у вільному (а) та адсорбованому на поверхні кремнезему (б) станах для компонент 27, 44, 55 та 80 а.о.м.

Встановлено, що мас-спектри продуктів розкладу адсорбованих і вільних поліолів в цілому подібні. Термоліз сорбіту як в адсорбованому, так і у вільному стані починається при 176°C. Криві термолізу адсорбованого сорбіту зміщуються в бік більш високих температур (600°C), але сам процес закінчується швидше, ніж у вільному стані; поблизу 470°C спостерігається інтенсивний максимум для лінії 28 а.о.м., що, імовірно, відповідає виділенню CO. Така ж особливість притаманна і ксиліту. Характерною рисою для адсорбованого сорбіту (але не ксиліту) є наявність групи мас поблизу 110 а.о.м. Ймовірно, що термоліз адсорбованого сорбіту супроводжується утворенням пірокатехіну C₆H₄(OH)₂ (110 а.о.м.). Ця сполука може утворюватися в результаті циклізації молекули сорбіту з виділенням чотирьох молекул води.

Термічний розклад ксиліту у адсорбованому стані відбувається в таких же температурних межах, як і у вільному стані. При температурі 480°C з'являється набір мас в області 80 а.о.м., яких не виявлено на мас-спектрах вільного ксиліту. Маси поблизу 110 а.о.м. в мас-спектрі ксиліту відсутні. Для адсорбованих зразків максимум кривих термічного розкладу зміщується в бік вищих температур.

Висновки

Одержано композити поліолів з високодисперсним кремнеземом. Встановлено різницю в термолізі вільних та адсорбованих на поверхні високодисперсного кремнезему ксиліту та сорбіту. Встановлено, що термоліз адсорбованого сорбіту (на відміну від ксиліту), супроводжується виділенням сполуки з масою 110 а.о.м., що віднесено до утворення пірокатехіну.

Література

1. Недава В.Е., Смирнова О.І., Журавель М.П., Галаган Н.П., Богомаз В.І., Чуйко А.А., Синельник А.П., Михнюк В.П. Об использовании высокодисперсных кремнеземов в средах для замораживания спермы баранов // Сельскохозяйственная биология (РАСХ). Сер. биология животных. – 1992. - № 4. – С.20-25.
2. Гродзинский А.М., Гродзинский Д.М. Краткий справочник по физиологии растений. - Киев: Наук. думка, 1970. - 591 с.
3. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. - М.: Высш. школа, 1973. – 208 с.
4. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies // Rapid Comm. Mass Spectr. - 1995. - V. 9. - P.588-591.
5. Кулик Т.В., Галаган Н.П., Покровський В.А. Мас-спектрометричне дослідження термолізу цукрів // Фармацевтичний журнал. - 1997. - № 2. - С.76-79.
6. Кулик Т.В. Мас-спектрометрія вуглеводневих термінальних груп рецепторних молекул в адсорбованому на поверхні високодисперсного кремнезему та конденсованому станах // Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2000. - 19 с.