

УДК 543.51+547.427.3+544.723.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ СОРБИТА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ И АДСОРБИРОВАННОГО НА ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Н.С. Настасиенко *, В.М. Богатырев, Б.Г. Мисчанчук, В.А. Покровский

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина*

Сорбит в конденсированном состоянии и адсорбированный на поверхности высокодисперсного кремнезема исследован методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии. Для всех изученных образцов обнаружено и идентифицировано три стадии выделения воды. Рассчитана энергия активации для первых двух стадий (100°C, 170°C) и приведены отношения интенсивности соответствующих максимумов. Первая стадия отнесена к выделению слабосвязанной воды, вторая – к выделению гидратной воды, третья (200°C–600°C) – к дегидроксилированию сорбита.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействию полиолов с водой в литературе уделяется много внимания [1–3]. Такой интерес вызван частично тем, что полиолы, к которым принадлежит и сорбит, широко применяются в фармацевтической практике как лечебные препараты и как вспомогательные пластифицирующие и подслащивающие агенты, в частности, в приготовлении таблетированных и капсулированных форм лекарственных препаратов [4]. Известно, что благодаря своей влагоудерживающей способности [5] сорбит используется в пищевой промышленности, а также в биотехнологии в адсорбированном на поверхности кремнезема состоянии [6]. Таким образом, изучение взаимодействия сорбита с водой как в конденсированном, так и адсорбированном состоянии представляет научный и практический интерес.

Водные растворы полиолов и молекулярные свойства гидратированных полиолов изучали разными методами [1–3, 7]. Чтобы установить наличие остаточной влаги в сухих биологических продуктах, применялась комбинация термogravиметрического метода с масс-спектрометрическим анализом. Существующий опыт исследования сорбита, ксилита и манита методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) [9–12]

свидетельствует об эффективности использования этого метода для изучения дегидратации сорбита как в конденсированном, так и в адсорбированном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования были выбраны образцы сорбита (ВАТ "ICN Макробиофарм", Россия), тот же сорбит, перекристаллизованный из водного раствора, а также образцы сорбита в адсорбированном состоянии на поверхности высокодисперсного кремнезема (ВДК), которые были получены методами равновесной адсорбции и импрегнации. ВДК использовали с удельной поверхностью 300 г/м² (Опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Калуш) и метилкремнеземы, в разной степени модифицированные триметилсилильными (ТМС) группами [13]. Концентрация ТМС групп ($C_{\text{ТМС}}$) на поверхности ВДК составляла 14, 12, 23, 42 и 79%.

Модифицирование кремнезема сорбитом осуществляли методом равновесной адсорбции из водного раствора при комнатной температуре, как описано в [11].

Метод импрегнации ВДК раствором сорбита состоял в том, что к кремнезему массой 1 г добавляли 20 мл водного раствора сорбита. Смесь перемешивали и сушили на открытом

* контактный автор nastasienkou@ukr.net

воздухе. Получали серию ВДК со следующими концентрациями сорбита на поверхности ($C_{\text{сор}} = m_{\text{сорб}}/m_{\text{SiO}_2}$) – 5, 10, 15, 20 и 30%. С помощью импрегнации также подготовили серию образцов на основе метилкремнезёмов с разной концентрацией ТМС групп на поверхности и сорбита в одинаковой концентрации ($C_{\text{сор}} = 15\%$). Образцы, полученные методом импрегнации, сушили в течение 5 ч в сушильном шкафу при температуре 50°C. Перекристаллизованный сорбит дополнительно сушили при таких же условиях.

Исследование разложения сорбита в конденсированном и адсорбированном состояниях под действием температуры осуществляли методом ТПД МС [11]. Монопольный масс-анализатор МХ-7304А (Сумы, Украина) был оснащен установкой для программированного нагрева образца и компьютерной системой регистрации масс-спектров. Скорость нагрева составляла 0,1°C/с, диапазон масс 1–400 а.е.м., чувствительность – 10^{-8} г.

В результате ТПД МС исследования для всех исследованных образцов сорбита (рис. 1) обнаружены максимумы выделения воды в области 100°C и 170°C, обозначенные М1 и М2 соответственно. При увеличении температуры выше 200°C наблюдалось выделение воды во всем диапазоне до 600°C.

Для выяснения природы пиков М1 та М2 всех исследованных образцов, используя модель Гаусса, были определены интенсивности этих максимумов – $I(M1)$, $I(M2)$, их отношения – $I(M1)/I(M2)$, точные значения температуры максимумов, и коэффициенты корреляции рассчитанные из экспериментальных данных (табл. 1). Из табл. 1, видно, что значения $I(M1)/I(M2)$ отличаются для разных образцов сорбита. Чтобы убедиться, что отличие в значениях $I(M1)/I(M2)$ не носит случайного характера, аналогичные расчеты выполнены для серии ВДК с разным количеством сорбита ($C_{\text{сор}}$) на поверхности и серии метилкремнезёмов с разной величиной $C_{\text{ТМС}}$ и одинаковым количеством сорбита ($C_{\text{сор}} = 15\%$) на их поверхности, полученных методом импрегнации (табл. 1). Установлено, что температурные максимумы выделения воды совпадают для всех образцов. Отношение $I(M1)/I(M2)$ приблизительно одинаково для всех образцов, полученных методом импрегнации, при этом оно не зависит от количества сорбита на поверхности кремнезема и составляет приблизительно 0,29.

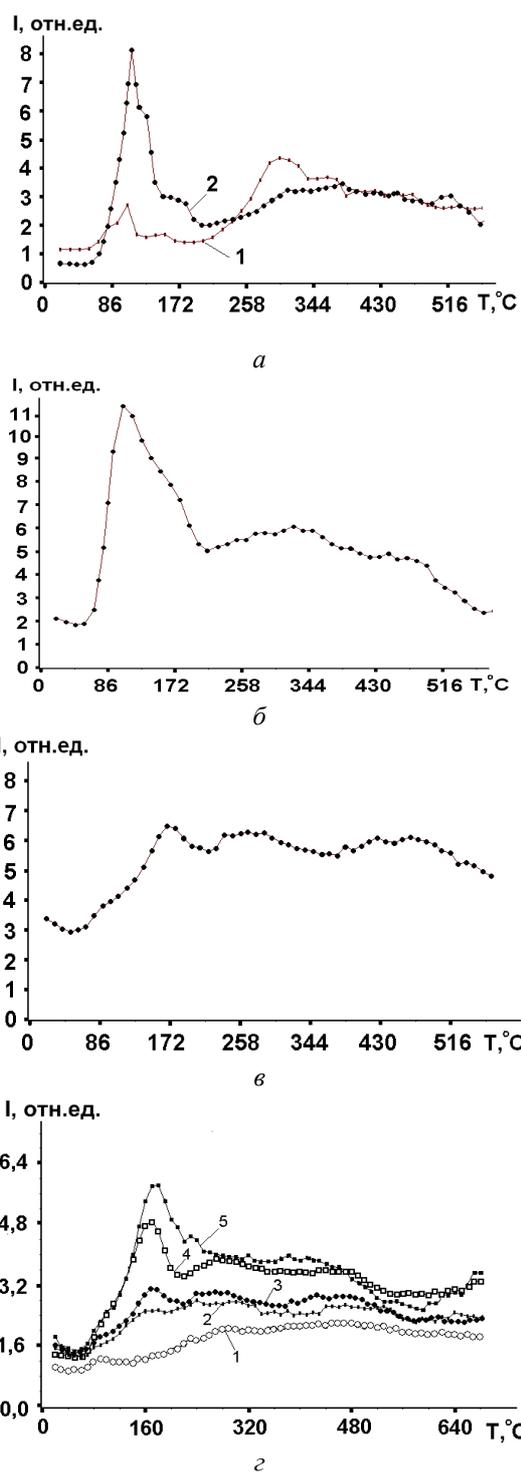


Рис 1. Термограммы выделения воды для исходного (1) и перекристаллизованного (2) сорбита в конденсированном состоянии (а), адсорбированного на кремнеземе методом равновесной адсорбции (б), адсорбированного на кремнеземе с помощью метода импрегнации (в), адсорбированного на кремнеземе в разном количестве (г): 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30%

Табл. 1. Интенсивность ионного тока для 18 а.е.м. в максимумах М1 и М2 для сорбита в разных состояниях

Образец	I(M1)/I(M2)	T ₁ , °C	T ₂ , °C	Коэффициент корреляции
1	3,21	101,5	150,5	0,8894
2	4,66	114,4	166,7	0,9693
3	1,22	104,9	147,1	0,9954
4	0,21	106,6	168,6	0,9735
С_{сор}, % для ВДК, модифицированных сорбитом методом импрегнации				
10	0,21	106,6	168,6	0,9993
15	0,36	103,2	156,4	0,9989
20	0,32	116,6	167,0	0,9987
30	0,18	99,9	172,99	0,9990
С_{ТМС}, % для метилкремнезёмов, модифицированных сорбитом (С_{сор}=15%) методом импрегнации				
14	0,28	91,5	172,4	0,9988
12	0,25	90,4	167,5	0,9987
23	0,34	87,3	160,5	0,9979
42	0,35	93,6	151,6	0,9500
79	0,65	102,3	170,6	0,9970

Прим. – 1 – сорбит конденсированный исходный; 2 – сорбит перекристаллизованный; 3 – сорбит, адсорбированный на кремнеземе методом равновесной адсорбции; 4 – сорбит, адсорбированный на кремнеземе методом импрегнации при расчетном покрытии поверхности носителя 10%; С_{сор}, % – проценты сорбита, адсорбированного на кремнеземе методом импрегнации; С_{ТМС}, % – проценты покрытия поверхности кремнезема метильными группами

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют о схожести выделения воды для всех образцов на качественном уровне. Кроме того, обнаруженный характер дегидратации сорбита не зависит существенно от степени гидрофобности поверхности кремнезема, на которой адсорбирован полиол.

Из анализа данных табл. 1 следует, что локализация максимумов по шкале температур совпадает для всех образцов в пределах экспериментальной погрешности

Изменение интенсивности пиков М1 и М2 от образца к образцу (рис. 1), вероятно, обусловлено их историей. Из рис. 1а видно, что исходный образец сорбита в конденсированном состоянии содержал мало воды – как сильно связанной (М2), так и слабосвязанной (М1). Возможно, из-за того, что воду он мог адсорбировать только из воздуха. Низкий максимум М2, отвечающий выделению сильно-связанной воды, вероятно, обусловлен тем, что количество влаги, имеющейся в воздухе,

недостаточно для сольватации кристаллов, поэтому для адсорбции была доступна лишь поверхностная площадь кристаллов. Сорбит, адсорбированный путем равновесной адсорбции (рис. 1б) из водного раствора, мог содержать большое количество воды обоих типов. Интенсивный максимум М2 на термограммах сорбита, адсорбированного методом импрегнации (рис. 1в, г), как и в предыдущем случае, указывает на большое количество гидратной воды. Уменьшение же слабосвязанной (М1) по сравнению с двумя предыдущими образцами может быть результатом частичной потери воды этого типа при дополнительной сушке, которой подвергались эти образцы.

Перекристаллизованный сорбит (рис. 1а) контактировал с водой в количестве, достаточном для образования сильносвязанной воды (М2). Пик М1 остался достаточно интенсивным, несмотря на дополнительное подсушивание полиола. Это может быть связано с тем, что в результате перекристаллизации сорбит частично изменил свою кристаллическую структуру, перейдя при этом в другую полиморфную модификацию.

Табл. 2. Энергия активации и логарифм предэкспоненциального множителя скорости десорбции воды, соответствующие максимумам М1 и М2, для разных образцов сорбита

Образец	E ₁ , кДж/моль	lg K ₀	E ₂ , кДж/моль
1	92,0	10,8	104,0
2	92,1	10,3	104,2
3	100,0	11,7	111,2
4	114,9	13,8	133,8
среднее значение	99,8 ± 10,8	11,7 ± 1,6	113,4 ± 14,0
С_{сор}, % для ВДК, модифицированных сорбитом методом импрегнации			
10	115,0	13,8	133,8
15	111,0	13,3	126,5
20	103,4	11,7	116,3
30	99,1	11,8	118,4
среднее значение	107,0 ± 7,3	12,7 ± 1,1	123,8 ± 7,0
С_{ТМС}, % для метилкремнезёмов, модифицированных сорбитом (С_{сор}=15%) методом импрегнации			
14	112,0	14,0	136,9
12	110,3	13,9	133,3
23	116,5	14,9	140,8
42	119,0	14,9	137,8
79	106,4	13,7	125,2
среднее значение	112,8 ± 5,3	14,3 ± 0,6	134,8 ± 6,1

Используя передний фронт термограмм для 18 а.е.м. и температуры, отвечающие М1 (табл. 1), для всех исследованных образцов произведена оценка энергии активации E_1 по формуле Аррениуса $E = \Delta(\ln I) / \Delta(1/RT)$ и логарифма предэкспоненциального множителя $\lg K_0$, где $K_0 = cE/RT \exp(E/RT)$, T – температура максимума, c – скорость нагрева, а $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная. Результаты расчетов переставлены в табл. 2. Видно, что энергия активации E_1 в пределах экспериментальной погрешности совпадает для всех исследованных образцов сорбита в конденсированном и адсорбированном разными способами состоянии. Рассчитанные значения $\lg K_0$ не отличаются существенно от значений, полученных по формуле $K_0 = kT/h$. Энергию активации E_2 , отвечающую второму пику выделения воды (М2) (табл. 2), оценивали по формуле $E_2 = E_1 T_2 / T_1$.

Сходное различие в значениях E_1 и E_2 для всех образцов сорбита может свидетельствовать о том, что максимумам М1 и М2, отвечает выделение двух разных типов воды. М1 можно отнести к выделению слабосвязанной воды, а М2 – сильносвязанной воды молекул сорбита, поскольку они характерны для всех исследованных образцов сорбита. Вероятно, что эти два вида воды подобны слабосвязанной и так называемой "гидратной" воде, обнаруженных с помощью разных методов [3] для маннита, стереоизомера сорбита. Мы предполагаем, что взаимодействие между молекулами слабосвязанной воды сильнее, чем между водой и сорбитом, а для сильносвязанной воды – сильнее взаимодействие между молекулами воды и сорбита.

Для сорбита, адсорбированного на метилкремнеземах, значения экспериментально определенной энергии E_2 , и предэкспоненциального множителя больше, чем для других образцов. Анализ данных табл. 2 показывает в целом тенденцию к увеличению энергии активации и предэкспоненциального множителя в ряду: конденсированный сорбит– SiO_2 –метилкремнеземы. Этот экспериментальный факт может быть результатом так называемого "компенсационного эффекта" [14]. В десорбционных экспериментах влияние латеральных взаимодействий в адсорбционном слое приводит к одновременному уменьшению рассчитанных значений энергии десорбции и предэкспоненциального множителя. Скоррелиро-

ванное увеличение обоих параметров соответствует уменьшению латеральных взаимодействий, что вполне естественно для частично гидрофобизированной поверхности, на которой молекулы полиола разделены ТМС группами.

ВЫВОДЫ

Показана возможность использования метода ТПД МС для выяснения условий подготовки образцов как конденсированных, так и адсорбированных на кремнеземе.

Методом ТПД МС исследована дегидратация сорбита в конденсированном и адсорбированном разными способами на поверхности кремнезема состоянии. Во всех случаях на термограммах исследованных образцов обнаружено три стадии выделения воды: при 100°C – выделение слабосвязанной воды, при 170°C – гидратной, а в диапазоне $200\text{--}600^\circ\text{C}$ выделение воды, которая образуется в результате дегидроксилирования углеводной цепи и поверхности адсорбента.

Рассчитана энергия активации и предэкспоненциальные множители для первых двух стадий выделения воды для всех исследованных образцов сорбита в конденсированном состоянии и адсорбированного разными способами на поверхности кремнезема. В рамках использованной простой модели не обнаружено различий в параметрах дегидратации сорбита, которые существенно выходили бы за рамки экспериментальной погрешности.

Однако, вполне определенно просматривается тенденция к скоординированному увеличению энергии активации и значения предэкспоненциального множителя дегидратации при переходе от твердофазных и полученных методом равновесной адсорбции образцов к образцам, полученных методом импрегнации, и далее к триметилсилилированным носителям. Это наводит на мысль о возможном компенсационном эффекте в дегидратации исследованных объектов, требуя дальнейших экспериментальных исследований и усовершенствования применяемой модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson D.P., Wen W.-Y. Effect of mannitol and sorbitol on water at 25°C // J. Phys. Chem. – 1976. – V. 80, N 4. – P. 431–432.
2. Boryak O.A., Kosevich M.V., Shelkovsky V.S., Blagoy Y.P. Study of cryoprotector mixture by low temperature fast-atom bombardment mass spectrometry // Rapid

- Commun. Mass Spectrom. – 1995. – V. 9, N 11 – P. 978–984.
3. Derbyshire H.M., Feldman Y, Bland C.R. et al. A study of the properties of water in hydrated mannitol // J. Pharm. Sci. – 2002. – V. 91, N 4. – P. 1080–1088.
 4. Reich G. Einfluss der Sorbitol-Spezifacation und Struktur und Eigenschaften von Weichgelatinekapsein // Pharm. Ind. – 1996. – V. 58, N 10. – P. 941–946.
 5. Matsuda Y. Influence of sorbitol on protein denaturation of lyophilized carp myofibrils during storage // Nippon Suisan Sato Gakkaishi. – 1979. – V. 45, N 5. – P. 581–584.
 6. Настасієнко Н.С., Галаган Н.П. Дослідження високодисперсного кремнезему та його композитів з поліолами на життєздатність клітин методом фотон-кореляційної спектроскопії // Наноматеріали в хімії та біології: тез. докл. міжнар. сем. (18–21 травня 2004, Київ). – С. 106.
 7. Klofutar C., Paljk S., Goldon A. A volumetric study of aqueous solution of D-mannitol and D-sorbitol // Physiol. Chem. Phys. Med. NMR. – 1993. – V. 25, N 1 – С. 1–10.
 8. Kulik T.V., Palyanutsya B.B., Pokrovskiy V.O. Mass spectrometry of thermal decomposition of biomolecules on silica surface // Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications: Proc. VII Polish-Ukrainian Symp. (19–24 Sept. 2003, Lublin, Poland). – P. 15–18.
 9. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed mass spectrometry of bio molecules in surface chemistry studies // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 1995. – V. 9, N 7. – P. 588–591.
 10. Настасієнко Н.С., Місчанчук Б.Г., Галаган Н.П. Мас-спектрометричне дослідження термолізу сорбіту та ксиліту // Хімія, фізика і технологія поверхності. – 2004. – Вып. 10. – С. 198–201.
 11. Настасієнко Н.С., Богатырев В.М., Місчанчук Б.Г., Галаган Н.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия сорбита на поверхности модифицированных кремнеземов // Масс-спектрометрия в химической физике и биофизике и экологии: тез. докл. II междунар. сем. (4–7 окт. 2004, Москва). – С. 186.
 12. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. Influence of the partial hydrophobization of fumed silica by hexamethyldisilazane on interactions with water // Langmuir. – V. 19, N 26. – P. 10816–10828.
 13. Galwey A.K. Compensation effect in heterogeneous catalysis // Adv. Catal. – 1977. – V. 26. – P. 247–251.

Поступила 24.05.2011, принята 06.06.2011

Дослідження дегідратації сорбіту в конденсованому стані та адсорбованого на високодисперсному кремнеземі методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії

Н.С. Настасієнко, В.М. Богатирьов, Б.Г. Місчанчук, В.О. Покровський

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, nastasienkou@ukr.net

Сорбіт в конденсованому стані і адсорбований на поверхні високодисперсного кремнезему досліджено методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. Для всіх досліджених зразків було виявлено та ідентифіковано три стадії виділення води. Були обчислені значення енергії активації для перших двох стадій (100°C, 170°C), а також відношення інтенсивностей відповідних максимумів. Перша стадія віднесена до видалення слабкозв'язаної води, друга – до видалення гідратної води, третя (200°C–600°C) – до дегідроксилювання сорбіту.

A Study on Sorbitol Dehydration as Condensed and/or Adsorbed on High Disperse Silica by Means of Temperature-Programmed Desorption Mass Spectrometry

N.S. Nastasienko, V.M. Bogatyrov, B.G. Mischanchuk, V.A. Pokrovskiy

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, nastasienkou@ukr.net

Sorbitol as condensed and/or adsorbed on high disperse silica surface has been studied by means of temperature-programmed desorption mass spectrometry. Three stages of water evolution have been observed and identified for all the samples. The values of activation energy have been calculated related to the first two stages (100 C, 170 C) as well as the intensity ratio for corresponding maxima. The first stage has been assigned to elimination of weakly bound water, the second one – to evolution of crystal hydrate water. The third stage (200–600 C) has been identified as that caused by sorbitol dehydroxylation.