

УДК 544.723 + 547.427.3

АДСОРБЦІЯ СОРБІТУ НА ПОВЕРХНІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ ТА МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМІВ

Н.С. Настасієнко *, Н.П. Галаган, В.О. Покровський

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Досліджено адсорбцію сорбіту на поверхні високодисперсного кремнезему та метилкремнеземів. Отримані ізотерми адсорбції описуються рівнянням Фрумкіна. Виявлено залежність адсорбції сорбіту на поверхні високодисперсного кремнезему від рН розчину. Зменшення адсорбції зі зростанням рН пов'язано із збільшенням негативного заряду поверхні. Встановлено, що ксиліт та маніт, на відміну від сорбіту, не адсорбуються на поверхні високодисперсного кремнезему та запропоновано пояснення цього факту.

ВСТУП

Досвід застосування високодисперсних кремнеземів (ВДК) як вихідних, так і модифікованих вуглеводами, в складі кріосередовищ для репродуктивних клітин биків [1, 2] свідчить про можливість їх використання для оптимізації кріосередовищ з гаметами. Компонентами кріосередовищ можуть бути композити на основі ВДК та поліолів – сорбіту, ксиліту і маніту, які є природними кріопротекторами [3, 4]. Одним із методів створення таких нанокомпозитів може бути рівноважна адсорбція поліолів на поверхні ВДК. Літературні дані стосовно адсорбції поліолів на кремнеземі обмежені. Згідно роботі [5], модифікування поверхні кремнезему поліолами (сорбітом і манітом), а також моноцукрами (глюкозою та галактозою) можна здійснити, застосувавши методи імпрегнації та модифікування в реакторі інтенсивного перемішування. Стосовно моноцукрів, похідними яких є поліоли і які подібні за своєю будовою, літературні дані [6–13] свідчать про неможливість їх адсорбції на кремнеземі. Літературні дані по адсорбції ди- та трицукрів відрізняються [10, 13]. Тому дослідження адсорбції ксиліту, сорбіту та маніту на ВДК і метилкремнеземах є актуальним.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використовували поліоли – сорбіт (ВАТ «ІСН Макробиофарм», Росія), ксиліт («Малахіт», Україна) та маніт (Китай),

аморфний пірогенний кремнезем марки А-300 (м. Калуш, Україна) та метилкремнеземи з диметил- і триметилсилільними групами на поверхні. Питома поверхня кремнезему А-300, яку вимірювали методом низькотемпературної адсорбції аргону, становила $S_{\text{пит}} = 266 \text{ м}^2/\text{г}$ [14].

Метилкремнеземи, використані в роботі, були отримані шляхом модифікування А-200 диметил- та триметилхлорсиланом в реакторі з перемішуванням [15]. Ступінь заміщення груп-ОН триметилсилільними становив 0.15; 0.4 (АМТ-0.15; АМТ-0.4, відповідно), диметилсилільними – 0.2; 0.4 (АМД-0.2; АМД-0.4, відповідно).

Кислотність розчинів контролювали за допомогою іономіра U-130.

ІЧ-спектричні дослідження кремнеземів з сорбітом на поверхні, вихідного кремнезему А-300 та сорбіту виконували відповідно [16] в області від 400 до 4000 см^{-1} за допомогою приладу Thermo Nicolet Nexus FT-IR, використовуючи методику зняття спектра на відбиття.

Для розрахунку площі проекції молекули сорбіту на поверхні ВДК використовували напівемпіричний метод РМЗ (програма HyperChem 6.0) [17].

Для порівняння адсорбції сорбіту в кислому та нейтральному середовищах дослідження адсорбції здійснювали при рН = 7 та 4. Вплив рН розчину на адсорбцію сорбіту на ВДК здійснювали в діапазоні рН від 2 до 8, оскільки поза межами цього діапазону розчинність кремнезему значно зростає [18].

* контактний автор nastasienkoukr.net

Розчини сорбіту, ксиліту та маніту одержували шляхом розчинення точних наважок у воді. У випадку ксиліту та маніту готували також розчини в етанолі. Після цього приготувані розчини розводили до необхідної концентрації. Дослідження адсорбції поліолів на кремнеземах та метилкремнеземах проводили в області концентрацій 18–55 ммоль/л, які придатні для визначення використаним фотоколориметричним методом.

Концентрацію поліолів визначали за допомогою фотоколориметричного методу [19], використовуючи фотоелектроколориметр марки КФК-2. На першому етапі розчин поліолу змішували з розчином біхромату калію в сірчаній кислоті (суміш 1 частини насиченого розчину двохромово-кислого калію з 6 частинами концентрованої сірчаної кислоти) в співвідношеннях (1:1) і нагрівали на киплячій водяній бані протягом однієї хвилини. При цьому хром переходить зі шестивалентної в тривалентну форму і дає зелене забарвлення. Після чого визначали оптичну густину розчину при 440 нм і за калібрувальною кривою знаходили рівноважну концентрацію поліолу в розчині.

Адсорбцію поліолів проводили в статичних умовах при кімнатній температурі по методиці, описаній в [20, 21]. З цієї метою у пробірки з наважками ВДК по 100 мг додавали по 10 мл розчину поліолу з певною концентрацією і суміш перемішували. Час, за який настає адсорбційна рівновага, становив 0.5 год. Після чого суміш центрифугували при 4000 об/хв протягом 15 хв. Величину адсорбції визначали за різницею концентрацій поліолу в розчині до та після взаємодії з кремнеземом за формулою:

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V,$$

де C_0 та C_p – початкова та рівноважна концентрації поліолу в розчині відповідно, V – об'єм розчину.

Для кількісного обрахунку початкової ділянки ізотерм типу S3 може використовуватися рівняння Фрумкіна [22]:

$$BC_p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a\Theta),$$

де B – адсорбційна стала, a – атракційна стала, значення якої визначається енергією взаємодії типу молекула-молекула, C_p – рівноважна концентрація сорбіту в розчині. Ступінь заповнення Θ визначається за формулою $\Theta = \frac{A}{A_m}$, де A – кількість адсорбованої речовини, A_m – ємність моношару, яку визначали графічно за величиною плато на ізотермі адсорбції, згідно [22]. Для розрахунку параметрів адсорбції B та a використовували лінеаризоване рівняння Фрумкіна:

$$\ln\left(\frac{\Theta}{C_p(1-\Theta)}\right) = 2a\Theta + \ln B.$$

Вільну енергію адсорбції в таких випадках [22] визначають за рівнянням:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{B}{0.0018}.$$

Адсорбційну площу сорбіту розраховували за формулою [20]:

$$\omega = \frac{S_{\text{пит}}}{A_m N_A},$$

де $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня кремнезему, яка становила 266 м²/г.

Розрахунок концентрації сорбіту на поверхні кремнезему здійснювали за формулою [20]:

$$\alpha = \frac{A_m}{S_{\text{пит}}}.$$

Розрахунок розподілу кислотно-основних форм сорбіту у воді виконували, використовуючи формулу Хендерсона-Хассельбаха [23]:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right),$$

де $[A^-]$ і $[HA]$ – концентрація аніону сорбіту і його молекулярної форми. рК сорбіту у літературних даних знайти не вдалося. Однак відомо [23], що маніт є аліфатичною гідроксильною слабкою кислотою (одноосновною у воді), рК якої становить 13.5. Оскільки сорбіт є стереоізомером маніту, тому в розрахунках рК сорбіту вважали рівним 13.5.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Отримані ізотерми адсорбції сорбіту на ВДК (рис. 1), за класифікацією Гільса [24], при рН=4 та 7 належать до S-типу, що свідчить про наявність атракційної взаємодії в моношарі адсорбованих на поверхні ВДК молекул [22]. Відсутність адсорбції сорбіту в області малих концентрацій була зумовлена сильною конкуруючою адсорбцією молекул води. Значний вплив розчинника на

адсорбцію сорбіту показано в [5]: адсорбції в умовах газового дисперсійного середовища досягали більшого ступеня покриття поверхні, ніж у випадку імпрегнації. При збільшенні концентрації сорбіту в розчині (рис. 1) сила взаємодії між адсорбованими молекулами збільшувалась порівняно з силою взаємодії між розчиненою речовиною та адсорбентом [24], і сорбіт починав адсорбуватися на поверхні кремнезему у вигляді кластерів [5].

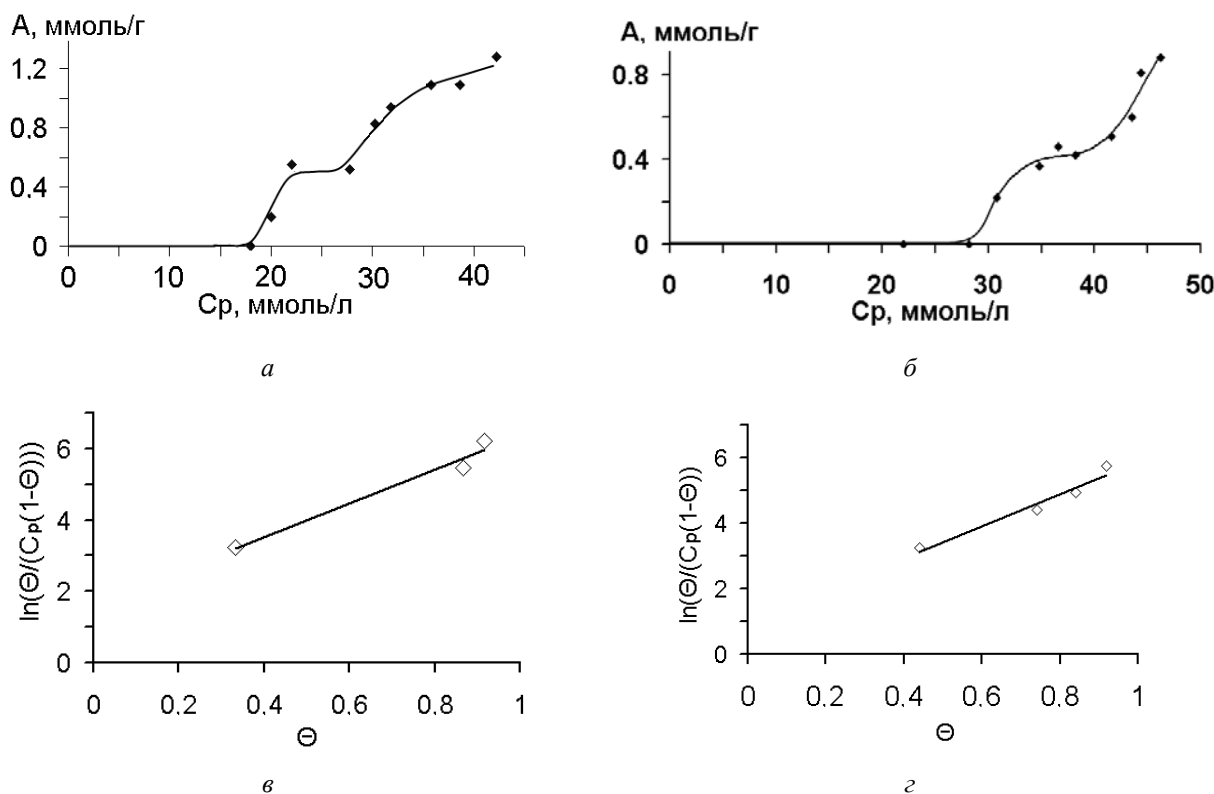


Рис. 1. Ізотерми адсорбції сорбіту на поверхні А-300 при рН = 4 (а) та рН = 7 (б) та відповідні ізотерми адсорбції сорбіту в координатах рівняння Фрумкіна при рН = 4 (в), рН = 7 (г)

В ІЧ-спектрах кремнеземів з сорбітом на поверхні (рис. 2) було виявлено смуги поглинань в області 2890 та 2940 cm^{-1} , які віднесені до симетричних і асиметричних валентних коливань груп CH_2 молекули сорбіту [25]. Інтенсивність цих смуг збільшувалась зі збільшенням кількості сорбіту на поверхні кремнезему. Було зафіксовано також зменшення інтенсивності смуги поглинання в області 3750 cm^{-1} , яку відносять до валентних коливань зв'язку О-Н вільних силанольних груп поверхні ВДК [26], зі збільшенням сорбіту на його поверхні.

Подібні ІЧ-спектральні дані були отримані в роботі [5], де модифікування поверхні ВДК сорбітом та манітом здійснювали методом імпрегнації та модифікування в умовах газового дисперсійного середовища в реакторі інтенсивного перемішування. Отримані ІЧ-спектральні дані можуть свідчити, що сорбіт адсорбувався на поверхні ВДК за рахунок водневого зв'язку між групою ОН молекули сорбіту та гідроксилон силанольної групи кремнезему. Це узгоджується з наступними даними. Зокрема, було розраховано, що концентрація сорбіту

на поверхні ВДК (α) при досяганні значення адсорбції плато на ізотермі становила 1.88 мкмоль/м^2 , тоді як концентрація ізольованих силанольних груп на поверхні дегідратованого при 400°C кремнезему, згідно [27], може варіювати від 2 до 2.7 мкмоль/м^2 . Близькі значення концентрацій силанольних груп та молекул сорбіту на ВДК вказують на те, що присутнє на ізотермах плато (рис. 1) пов'язане з утворенням моношару сорбіту на поверхні кремнезему. Незначне перевищення концентрації силанольних груп в порівнянні з концентрацією сорбіту на поверхні ВДК, а також залишковий пік поглинання при 3750 см^{-1} на ІЧ-спектрах ВДК з сорбітом (рис. 2), вказують на те, що частина силанольних груп не бере участі в утворенні водневого зв'язку з молекулами сорбіту. Це пов'язано з включенням молекул води до моношару сорбіту на поверхні кремнезему, яка при підготовці до ІЧ-спектральних вимірювань частково випаровувалась. Згідно [24], при достатньо високій поверхневій активності розчинника можливе включення його молекул до моношару. Свідченням високої поверхневої активності розчинника, як показано в [22], може бути S-тип отриманих ізотерм. Такий склад моношару узгоджується з завищеним значенням адсорбційної площадки молекули сорбіту (ω), яка становила 0.88 нм^2 , порівняно з розрахованою нами площею проекції сорбіту на поверхню ВДК (0.43 нм^2).

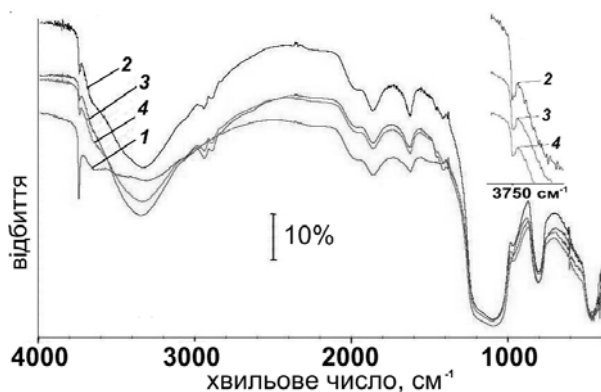


Рис. 2. ІЧ-спектри сорбіту, адсорбованого на поверхні кремнезему: 1 – аморфний ВДК, 2 – сорбіт/ВДК ($A = 0.2 \text{ ммоль/г}$), 3 – сорбіт/ВДК ($A = 0.55 \text{ ммоль/г}$), 4 – сорбіт/ВДК ($A = 0.94 \text{ ммоль/г}$)

З розрахованих за рівнянням Фрумкіна параметрів адсорбції сорбіту на ВДК (табл. 1) видно, що при $\text{pH} = 7$ гранична адсорбція, адсорбційна стала та вільна енергія адсорбції сорбіту (A_m , B , $-\Delta G$ відповідно) були меншими порівняно зі значеннями цих величини при $\text{pH} = 4$. Значення атракційної сталої (a) суттєво не змінилося.

Таблиця 1. Значення параметрів адсорбції сорбіту на ВДК А-300 при різних рН

рН	A_m , ммоль/г	a	B , л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	R^2
4	0.60	2.37	5.02	16.96	0.97
7	0.50	2.46	2.68	15.72	0.95

Для встановлення впливу рН розчину на адсорбцію сорбіту на ВДК було досліджено залежність величини адсорбції сорбіту на ВДК від величини рН розчину в діапазоні рН від 2 до 8. Виявлено, що зі збільшенням рН розчину величина адсорбції сорбіту на кремнеземі зменшувалась (рис. 3).

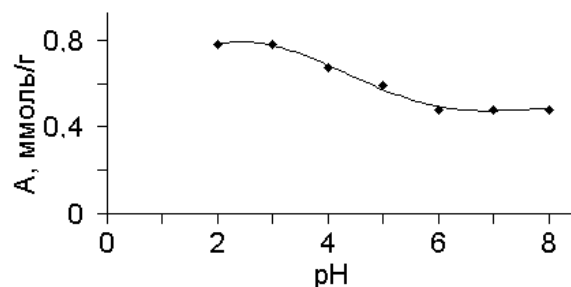


Рис. 3. Залежність адсорбції сорбіту на поверхні А-300 з водного розчину від рН. $C_{\text{сорбіту}} = 0.39 \text{ ммоль/л}$, $C_{\text{SiO}_2} = 10 \text{ г/л}$

З рис. 4 а видно, що в діапазоні рН від 2 до 8 весь сорбіт у водному розчині знаходився виключно в молекулярній формі, а максимум адсорбції лежав поблизу точки нульового заряду поверхні кремнезему (рис. 3), яка для діоксиду кремнію відповідає $\text{pH} = 2$ [18]. Отримані дані свідчать про адсорбцію молекулярних форм сорбіту на кремнеземі. Виявлене зменшення адсорбції зі збільшенням рН розчину могло бути спричинене зменшенням кількості центрів адсорбції, зокрема силанольних груп кремнезему, оскільки, як відомо з [28], збільшення рН розчину приводить до їх дисоціації. Крім того, зі збільшенням рН збільшувався негативний заряд поверхні (рис. 4 б), в такому разі, згідно [22], зменшення адсорбції сорбіту зумовлено

впливом сил електростатичного походження – витіснення діелектрика з подвійного електричного шару поблизу поверхні кремнезему. Це узгоджується з результатами роботи [12], згідно яких електростатична взаємодія є однією з перешкод для адсорбції глюкози на поверхні немодифікованого кремнезему, на відміну від амінованого. Збільшення рН розчину приводило також до зміщення початку адсорбції сорбіту на ВДК в область більших рівноважних концентрацій. Зокрема, з рис. 1 видно, що початок адсорбції сорбіту на ВДК при рН = 4 відповідав рівноважній концентрації 18 ммоль/л, а при рН = 7 – 30 ммоль/л.

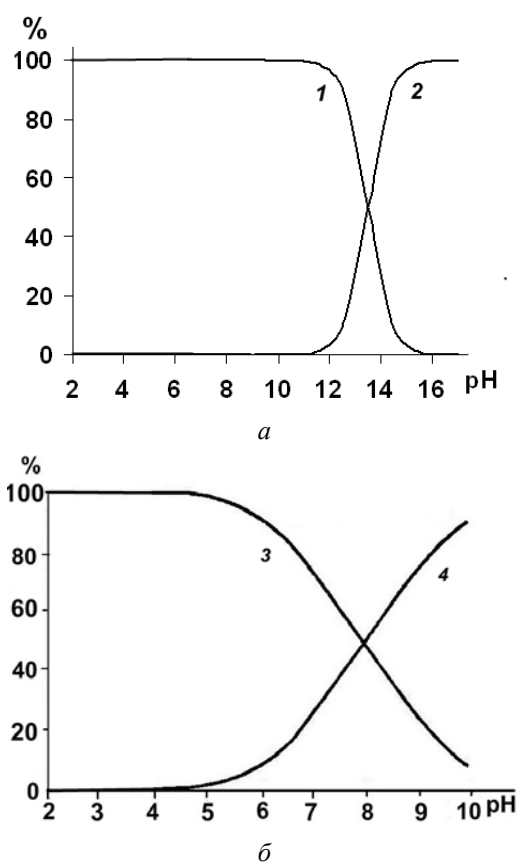


Рис. 4. Діаграма розподілу сорбіту в розчині (1 – молекулярні форми сорбіту, 2 – аніони сорбіту) – а, та силанольних груп на поверхні кремнезему [28] (3 – SiOH, 4 – SiO⁻) – б

Орієнтацію молекул сорбіту на поверхні SiO₂ з ІЧ-спектрів адсорбованого сорбіту встановити неможливо. З [24] відомо, що, орієнтація спиртів залежить від сили взаємодії їх з поверхнею адсорбенту. Завищене значення адсорбційної площі

сорбіту (0.88 нм²), порівняно з трьома розрахованими площами проєкцій сорбіту на поверхню (0.427, 0.284, 0.117 нм²), дозволяє будь-яке розміщення молекули поліолу на поверхні ВДК. З [22] відомо, що ізотерми S – типу характерні для систем, в яких адсорбовані молекули взаємодіють між собою чи з молекулами розчинника, і, в такому разі, молекули адсорбату розташовуються на поверхні адсорбенту вертикально. З порівняння концентрації силанольних груп поверхні ВДК та концентрації адсорбованого сорбіту видно, що в зв'язуванні з поверхнею бере участь лише одна група-ОН молекули сорбіту, яка ймовірно розташована при кінцевому атомі вуглецю. Ці дані можуть свідчити на користь вертикального розміщення молекул сорбіту на поверхні ВДК.

З рис. 5 видно, що сорбіт починає адсорбуватися на метилкремнеземах, як і у випадку з ВДК, лише при досягненні певних концентрацій. Отримані ізотерми адсорбції також належать до S-типу. Значення параметрів адсорбції, розрахованих за лінеаризованим рівнянням Фрумкіна (табл. 2.), близькі для всіх метилкремнеземів. З табл. 2 та рис. 5 видно, що при рН = 4 значення параметрів адсорбції сорбіту на метилкремнеземах, зокрема A_m , B , $-ΔG$, майже в усіх випадках більші, ніж при рН = 7, як і при адсорбції сорбіту на А-300. Таким чином, експериментальні дані вказують на подібний характер адсорбції сорбіту на ВДК А-300 та на метилкремнеземах.

З (табл. 1, 2) видно, що значення граничної адсорбції сорбіту на метилкремнеземах та ВДК майже однакові, тоді як вільних силанольних груп, які є можливими центрами адсорбції, на поверхні метилкремнеземів менше, порівняно з поверхнею ВДК. Не виключено, що це зумовлене зменшенням негативного заряду поверхні кремнезему в результаті її модифікації ди- та триметилсилільними групами. З табл. 1 видно, що при рН = 7 початок адсорбції сорбіту на метилкремнеземах відповідав меншим концентраціям ніж на ВДК. Отже, отримані експериментальні дані свідчать, що суттєвою перешкодою адсорбції сорбіту, як на ВДК, так і на метилкремнеземах, з водних розчинів може бути електростатична взаємодія.

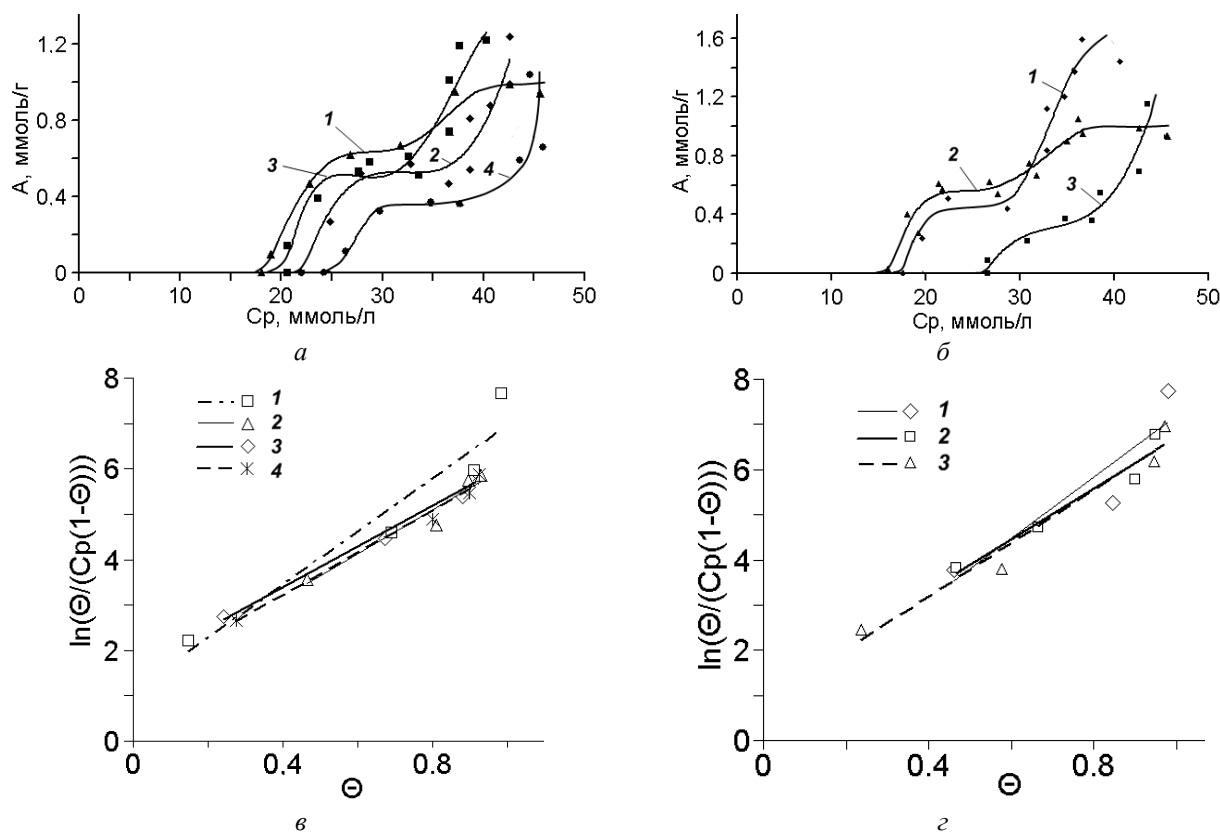


Рис. 5. Ізотерми адсорбції сорбіту на АМД-0.2 – (1), АМД-0.4 – (2) при рН = 4 і АМД-0.2 – (3), АМД-0.4 – (4) при рН = 7 (а) та ізотерми адсорбції сорбіту на АМТ-0.15 – (1), АМТ-0.4 (2) – при рН = 4, і АМТ-0.15 – (3) при рН = 7 (б), відповідні ізотерми адсорбції сорбіту на АМД в координатах рівняння Фрумкіна – (в), на АМТ – (г)

Таблиця 2. Значення параметрів адсорбції сорбіту на метилкремнеземах при різних рН, розраховані з використанням лінеаризованого рівняння Фрумкіна

адсорбент	рН	A_m , ммоль/г	a	B, л/моль	-ΔG, кДж/моль	R ²
АМД-0.2	4	0.68	2.24	4.25	13.63	0.92
	7	0.58	2.25	4.11	13.39	0.98
АМД-0.4	4	0.58	2.43	3.36	13.03	0.94
	7	0.40	2.34	3.84	10.02	0.99
АМТ-0.15	4	0.48	3.39	4.52	13.78	0.84
	7	0.38	2.94	2.28	12.07	0.96
АМТ-0.4	4	0.60	2.79	3.03	12.78	0.94

Для ксиліту в обраному діапазоні досліджуваних концентрацій в області рН від 2 до 8 ізотерми адсорбції ні з водного, а ні етанольного розчину отримати не вдалося, хоча його присутність на поверхні ВДК була підтверджена мас-спектрометрично. Встановлено, що маніт також не адсорбується на поверхні кремнезему. Нездатність ксиліту та маніту адсорбуватися на поверхні ВДК з розчину, на відміну від сорбіту, на нашу думку, пов'язана з різними переважними конформаціями цих сполук в розчині – ксиліт

та маніт мають витягнуту конформацію [29, 30], а сорбіт – зігнуту [30, 31]. Це узгоджується з дослідженням [32], в якому також зафіксовано значний вплив конформацій сорбіту та маніту на їх адсорбцію на поверхні золота, що проявлявся в суттєвій різниці параметрів адсорбції.

ВИСНОВКИ

Методом рівноважної адсорбції з водного розчину при рН = 4 та 7 сорбіт було адсорбовано на поверхні ВДК. Отримані

ізотерми адсорбції за класифікацією Гільса належать до S-типу.

Встановлено, що сорбіт адсорбується на кремнеземі в молекулярній формі за рахунок утворення водневого зв'язку між групами-ОН сорбіту та силанольними групами кремнезему, що проявляється зменшенням інтенсивності смуги поглинань, які відповідають валентним коливанням вільних гідроксильних груп поверхні кремнезему. Зменшення адсорбції сорбіту на ВДК зі збільшенням рН середовища зумовлено зменшенням кількості центрів адсорбції, зокрема силанольних груп, та впливом сил електростатичного походження.

Сорбіт було адсорбовано на метилкремнеземах методом рівноважної адсорбції з водного розчину при рН = 4 та 7. Ізотерми адсорбції належать до S-типу. Виявлено, що модифікування поверхні кремнеземів диметил- та триметил-силільними групами не приводить до погіршення адсорбції сорбіту на ній, що пов'язано зі зменшенням негативного заряду поверхні метилкремнеземів порівняно з SiO₂.

Встановлено, що ксиліт та маніт в області рН від 2 до 8 не адсорбуються з водного розчину на поверхні ВДК.

Автори висловлюють подяку канд. хім. наук П.О. Куземі за надані метилкремнеземи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пат. 1144698 ССРСР. МКИ А 61 Д 7/02. Способ обработки спермы сельскохозяйственных животных / Чуйко А.А., Недава В.Е., Пикалов В.К. и др. – Оpubл. 15.06.85. Бюл. №10.
2. Недава В.Е., Смирнова О.І., Журавель М.П. и др. Об использовании высокодисперсных кремнеземов в средах для замораживания спермы баранов // Сельскохозяйственная биология РАСХ. Серия Биология животных. – 1992. – № 4. – С. 20–25.
3. Criel B., Hausman J-F., Oufir M. et al. Proteome And Sugar Analysis Of Abiotic Stress Underlying Cryopreservation In Potato // Comm. Appl. Biol. Sci. – 2006. – V. 71, N 1. – P. 3–6.
4. Košťál V., Tamura M., Tollarová M. et al. Enzymatic capacity for accumulation of polyol cryoprotectants changes during diapause development in the adult red firebug, *Pyrrhocoris apterus* // Physiol. Entomol. – 2004. – V. 29. – P. 344–355.
5. Носач Л.В., Воронін Є.П. Адсорбційне модифікування високодисперсного кремнезему нелеткими органічними сполуками в умовах газового дисперсійного середовища // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – № 3. – С. 540–543.
6. Cring C.B., Hidajat K., Rathor V.N. Chromatographik evaluation of sorption and diffusion characteristics of glucose, maltose and maltotriose in silica gel // J. Chromatogr. – 1989. – N 463. – P. 251–270.
7. Цендра О.М. Гідратаційні ефекти та структура адсорбційних комплексів глюкози на поверхні кремнезему // 36. Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 8–13.
8. Кулик Т.В. Мас-спектрометрія вуглеводневих термінальних груп рецепторних молекул в адсорбованому на поверхні високодисперсного кремнезему та конденсованому станах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук. – 01.04.18. – фізика і хімія поверхні – Київ, 2000. – 19 с.
9. Кулик Т.В., Паляниця Б.Б., Галаган Н.П. Молекулярна самоорганізація в системах наночастинки – вуглеводи // Нанofізика, наносистеми, наноматеріали. – Київ.: Академперіодика, 2004. – Т. 2, вип. 2. – С. 681–690.
10. Чуйко А.А., Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Погорельый В.К. Адсорбционное взаимодействие высокодисперсного кремнезема с биомолекулами // Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под. ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003. – С. 116–144.
11. Cring C.B., Hidajat K., Rathor V.N. Chromatographik evaluation of sorption and diffusion characteristics of glucose, maltose and maltotriose in silica gel // J. Chromatogr. – 1989. – N 463. – P. 251–270.
12. Куликова А.Д., Рябинина И.В., Парфенюк Е.В. Влияние химической природы поверхности наноразмерного кремнезема на адсорбцию D-глюкозы // Коллоид. журнал. – 2010. – Т. 72, № 2. – С. 219–222.
13. Патеї Л.Д., Орел І.Л., Галаган Н.П. Нанокompозит на основі високо-

- дисперсного кремнезему та сахарози і його дія на поверхню еритроцитів крові людини // Вісник ОНУ. – 2004. – Т. 9, Вип. 6. – С. 75–79.
14. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. – Москва: Изд. МГУ, 1973. – 448 с.
 15. Кузема П.А., Мисчанчук Б.Г., Покровский В.А., Огенко В.М. Масс-спектрометрия продуктов термостимулированных химических превращений на поверхности диметил- и триметилсилилированных пирогенных кремнеземов // Укр. хим. журнал. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 103–107.
 16. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
 17. Hyper Chem 6 evaluatuion version [електронний ресурс]: <http://www.hyper.com/>.
 18. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – Москва: Наука, 1972. – 459 с.
 19. Гродзинский А.М., Гродзинский Д.М. Краткий справочник по физиологии растений. – Киев: Наукова думка, 1970. – 591 с.
 20. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – Москва: Высшая школа, 1973. – 208 с.
 21. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С.С. Воюцкого. – Москва: Химия, 1974. – 224 с.
 22. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. – Харьков: Выща школа, 1989. – 144 с.
 23. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. – Москва: Химия, 1964. – 180 с.
 24. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.
 25. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456с.
 26. Химия поверхности кремнезема. В 2-х ч. / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – 500 с.
 27. Лобанов В.В., Горлов Ю.И. Структура поверхностного слоя кремнезема, строение и свойства активных центров // Химия поверхности кремнезема. Ч. 1. / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев, 2001. – 500 с.
 28. Власова Н.Н., Белякова Л.А., Головкова Л.П. и др. Адсорбция желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 5. – С. 902–905.
 29. Айлер Р. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. – Ч. 2. – Москва: Мир, 1982. – 712 с.
 30. Carlevaro M., Caffarena E.R., Grigera R.J. Hydration properties of xylitol: computer simulation // Int. J. Biol. Macromolec. – 1998. – N 23. – P. 149–155.
 31. Grigera J.R. Conformation of polyols in water. Molecular dynamics simulation of mannitol and sorbitol // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1988. – V. 84. – P. 2603–2608.
 32. Lerbret A., Mason P.E., Venable R.M. et al. Molecular dynamics studies of the conformation of sorbitol // Carbohydr. Res. – 2009. – V. 344, N 16. – P. 2229–2235.
 33. Sottomayor M.J., Fernando S. Adsorption of mannitol and sorbitol on gold (111) // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 376, N 1–2. – P. 59–64.

Надійшла 14.11.2012, прийнята 25.02.2013

Адсорбция сорбита на поверхности высокодисперсного кремнезема и метилкремнеземов

Н.С. Настасієнко, Н.П. Галаган, В.А. Покровський

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

Исследована адсорбция сорбита на поверхности высокодисперсного кремнезема и метилкремнеземов. Полученные изотермы описываются уравнением Фрумкина. Обнаружено зависимость адсорбции сорбита на поверхности высокодисперсного кремнезема от pH раствора. Уменьшение адсорбции с ростом pH связано с увеличением отрицательного заряда поверхности. Установлено, что ксилит и маннит, в отличие от сорбита, не адсорбируются на поверхности высокодисперсного кремнезема и предложено объяснение этого эффекта.

Adsorption of sorbitol on the surface of ultrafine silica and methylsilicas

N.S. Nastasiienko, N.P. Galagan, V.A. Pokrovskiy

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, nastasiienkon@ukr.net*

Adsorption of sorbitol on the surface of ultrafine silica and methylsilicas has been investigated. Obtained isotherms correspond to Frumkin equation. Dependence of sorbitol adsorption on ultrafine silica surface upon pH of solution was observed. The decrease of adsorption with increase of pH is caused by the increase of the surface negative charge. It has been found that xylitol and mannitol, unlike sorbitol, do not adsorb on ultrafine silica surface and an explanation of observed effect is presented.