

Л.М. Мельник¹, Т.Ю. Громовий²

Дослідження шунгіта методами десорбційної мас-спектрометрії

¹Національний Університет харчових технологій, м. Київ, Україна
²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України, м. Київ, Україна

Мас-спектрометричними методами TPD-MS, LDI-ToF проведено комплексне дослідження шунгіту та його водних, етанольних та толуольних екстрактів, отриманих під дією опромінення ультразвуком. Встановлено наявність фуллерену C₆₀ у водних та етанольних екстрактах шунгіту.

Стаття постуила до редакції 16.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Сучасні масштаби забруднення навколишнього середовища внаслідок скидання недостатньо очищених господарсько-побутових та виробничих вод у ріки та озера, надмірного використання пестицидів і гербіцидів, техногенних катастроф є найсерйознішою проблемою сьогодення, яка не визнає міжрегіональних меж. У зв'язку з цим проблеми підвищення якості харчової сировини і питної води потребує пошуку ефективних способів їх очищення, що є одним із важливих напрямків забезпечення екологічної безпеки держави. Тому, представляє значний науковий і прикладний інтереси можливість використання технології очищення у промислових масштабах харчових продуктів і питної води природними адсорбентами, очевидними перевагами яких є наявність розвиненої пористої структури, ефективних сорбційних властивостей, промислово розроблених родовищ. Основною з вимог, що ставляться до використання природних адсорбентів, - це їх не токсичність, що виражається відсутністю десорбції шкідливих речовин з їх поверхні під час проведення технологічних процесів.

Найбільш перспективним сорбентом для використання у харчовій промисловості є шунгіт – мінерал природного походження, що нині використовується у різних галузях народного господарства [1-4].

Шунгіт являє собою унікальний природний композиційний матеріал з рівномірним розподілом силікатних часток в аморфній вуглецевій матриці [5]. Крім аморфного вуглецю у складі шунгіту є фуллерени [6,7] які, наприклад, можна виділити у ході кип'ятіння протягом 18 год у CS₂. [8].

Крім фуллеренів шунгіт містить метали та різноманітні вуглеводневі органічні сполуки з

гідроксильними, карбоксильними, кетонними, хінонними групами [9].

Для дослідження даного мінералу було використано, серед інших методів, десорбційну мас-спектрометрію, за допомогою якої встановлювали не тільки продукти піролізу [10], а й наявність фуллеренів в кислотних екстрактах шунгіту [11].

Однак, в наукових джерелах – недостатньо інформації про дослідження процесів перетворень шунгітного мінералу під час його термовакуумної обробки і про порівняння шунгітів, оброблених різними розчинниками та їх екстрактів.

Метою роботи є застосування методів десорбційної мас-спектрометрії у комплексному дослідженні шунгіту та з'ясування впливу опромінення ультразвуком на стан шунгіту у різних розчинниках та його екстрактів.

I. Методика дослідження

Шунгіт (Зажогінське родовище) був розтертий в агатовій ступці до порохоподібного стану. Наважки по 30 мг були додані до 1мл розчинника. Розчин інкубувався протягом 5 годин при температурі 30⁰С в ультразвуковій бані. Потім зразки центрифугували (15хв, 10000 об/хв). Для LDI-ToF (мас-спектрометрія з лазерною десорбцією/іонізацією) аналізу відбирали супернатант. Осад додатково промивали відповідним розчинником та висушували при кімнатній температурі, після чого досліджували методом TPD-MS (термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія).

Мас-спектрометричні дослідження методом LDI-ToF проводили в позитивній та негативній модах у лінійному режимі роботи приладу. Досліджували діапазон мас від 1 до 5000 m/z. Супернатант

наносили на стандартну сталеву підкладку і після висихання зразка розміщували в робочій зоні приладу Autoflex II Bruker Daltoniks (Bremen).

Дослідження методом TPD-MS проводили за допомогою мас-спектрометра, на якому реалізований метод електронної іонізації, у діапазоні від 2 до 200 m/z . Вимірювання проводили за допомогою сконструйованої системи, (конструкція і докладне пояснення до неї представлені в [12]), що базується на мас-спектрометрі MX-7304A (Суми, Україна). Енергія електронної іонізації складала 70 eV. Зразок розміщували в кварцовій вакуумованій кюветі, що приєднана до іонізаційної камери мас-спектрометра та лінійно прогрівали зі швидкістю 10 град/хв. до 800°C. Газоподібні продукти, що виділилися при прожарюванні шунгіту, іонізувалися та фіксувалися у мас-спектрометрі. Побудована залежність інтенсивності сигналу від температури відображає перебіг фізико-хімічних процесів у мінералі під час нагріву та є його індивідуальною характеристикою. В якості розчинників використовували: спирт, толуол, воду.

II. Результати та обговорення

2.1. Отримані результати методом LDI-ToF

На рис. 1 представлений мас-спектр позитивних

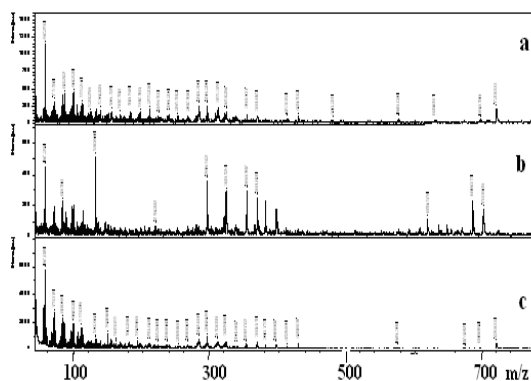


Рис. 1. Мас-спектр LDI-ToF позитивних іонів продуктів десорбції з шунгіту в спирт (а), в толуол (b) та воду (с) під дією опромінення ультразвуком.

іонів зразків супернатанту з різних розчинів. Ці спектри відображають наявність продуктів, що екстрагувалися у розчинники з шунгіту під час опромінення ультразвуком.

У разі застосування спирту, як розчинника, у мас-спектрі спостерігається ряд піків, з «кроком» у 12 та 14 Da, що вказують на наявність вуглецевмісних сполук. В спектрі присутні піки при 720 m/z та при 696 m/z , що належать фуллерену C_{60}^+ та його фрагменту C_{58}^+ . Сполук з більшою

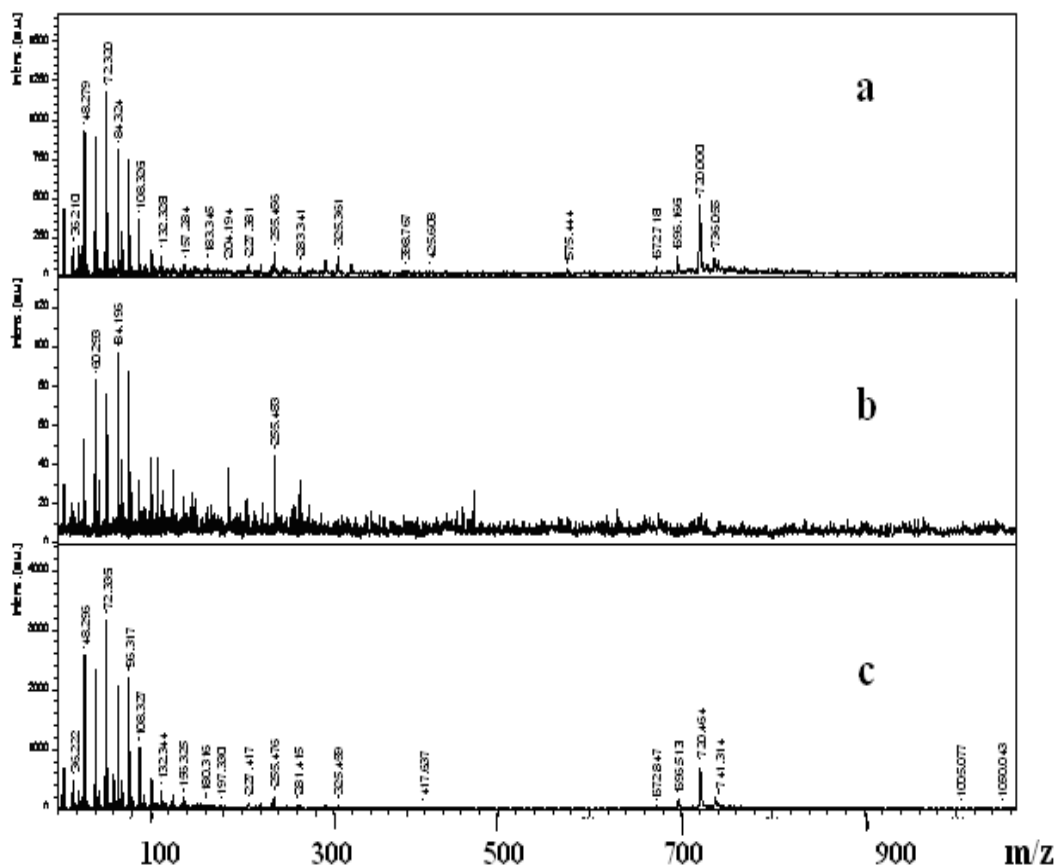


Рис. 2. Мас-спектр LDI-ToF негативних іонів продуктів десорбції з шунгіту в спирт (а), в толуол (b) та воду (с) під дією опромінення ультразвуком.

молекулярною масою у спектрі не виявлено. Мас-спектр продуктів десорбції у толуол відрізняється меншою різноманітністю десорбованих продуктів, але в спектрі вони проявляються з більшою відносною інтенсивністю. Пік при 720 m/z не виявлено.

Мас-спектр позитивних іонів продуктів екстракції у воду подібний до мас-спектра, отриманого при використанні спирту в якості розчинника. Очевидним є наявність піків при 720 m/z, що належать фуллерену C_{60}^+ та його фрагментам.

Мас-спектр негативних іонів (рис. 2) дав можливість виявити деякі особливості екстрагованих із шунгіту в досліджувані розчини продуктів, а саме наявність в мас-спектрах зразків піків, характерних вуглецевим структурам з брутто формулами C_{2-13} (при 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96, 108, 120, 132, 144 та 156 m/z).

Також, в водних та спиртових екстрактах зафіксовані піки при 720 m/z. У толуолі такий пік - відсутній. Детальне дослідження діапазону від 650 до 760 m/z дозволило встановити хімічний склад екстрагованої молекули фуллерену (рис.3). Зафіксовані продукти: $C_{60}O^-$ (736 m/z), $C_{60}O_2^-$ (752 m/z), $C_{60}O_3^-$ (768 m/z), та окиснений продукт деструкції фуллерену - $C_{59}O_2^-$ (740 m/z) вказують на існування фуллерену в розчинах в окисненій формі.

Слід зазначити, що мас-спектрометричний аналіз

екстрактів, отриманих після експозиції шунгіту у вищезазначених розчинниках без застосування опромінення ультразвуком, не виявив фуллеренів та інших вуглецевмісних сполук. Факт відсутності екстракції фуллерену у водний розчин з шунгіту без залучення опромінення ультразвуком було наведено в [18].

2.2. Отримані результати методом TPD-MS

Досліджувані зразки шунгіту після експозиції у різних розчинниках під дією опромінення ультразвуком порівнювали з вихідним зразком. Так, для вихідного шунгіту у мас-спектрах найбільш інтенсивними є лінії піків при 17, 18, 28, 32, 44, 48 та 64 m/z. Після експозиції в толуолі найбільш інтенсивними стають лінії піків : 18, 28, 32, 40, 65, 77, 107 m/z, у спирті : 18, 28, 31, 44, 48, 64, 77, 107 m/z, у воді піки - відсутні, тобто весь матеріал, що потенційно міг термодесорбуватися, перейшов у водний розчин у ході обробки ультразвуком.

Мас-спектри відобразили не тільки якісні зміни, що виражаються в появі нових ліній іонів та зникненні інших, у порівнянні з контролем, а і має місце загальна зміна форм кривих та температурних максимумів емісії відповідних іонів у ході термовакуумної деструкції зразків, що вказує на зміни у поверхневому шарі шунгіту. Найбільш характерними є три температурні значення-максимуми, при яких відбуваються кардинальні

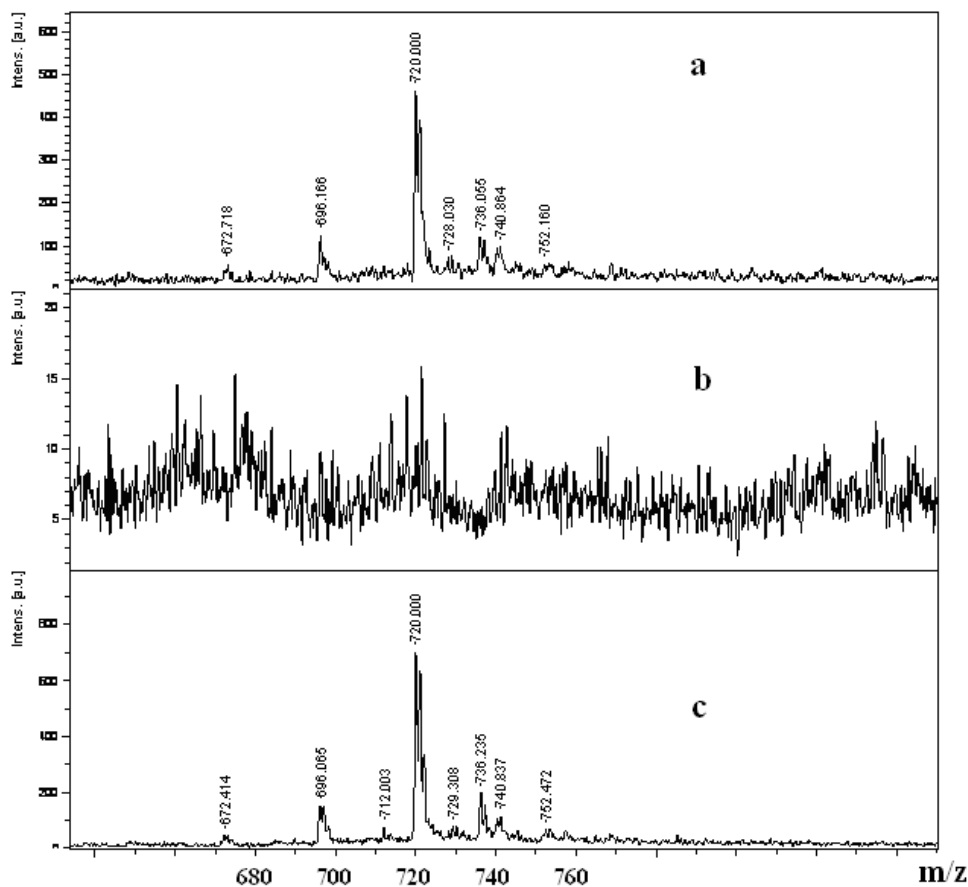


Рис. 3. Мас-спектр LDI-ToF негативних іонів фуллерену C_{60}^- та його фрагментів, при дослідженні екстрактів з шунгіту у спирт (а), в толуол (б) та воду (с) під дією опромінення ультразвуком.

зміни у TPD-MS-мас-спектрах: при 420^oC, 520^oC, 580^oC (рис. 4). Це відповідає температурам, при яких відбуваються структурні зміни шунгітового матеріалу. Так, при 410^oC відбувається вигорання органічного вуглецю, який є перешкодою до закритої внутрішньої поруватої структури. При підвищенні температури відбувається вигорання вторинного вуглецю, що знаходиться у порах [13].

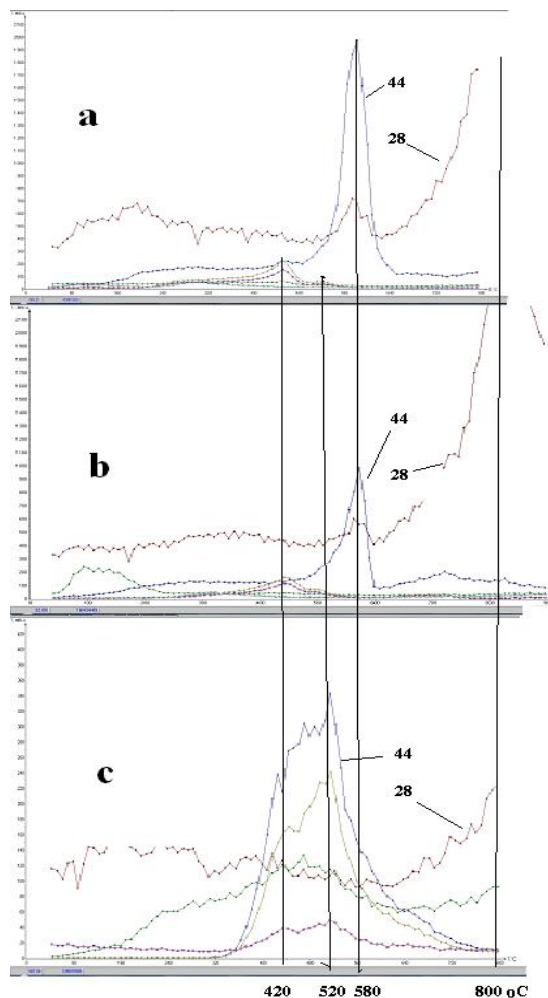


Рис. 4. Обрані лінії піків TPD-MS мас-спектрів зразків шунгіту (с) після експозиції у толуолі (а) та в етанолі (б) під дією опромінення ультразвуком.

На рис. 4с зображені характерні TPD-MS криві, що відповідають змінам відносної інтенсивності іонів в залежності від температури при дослідженні вихідного шунгіту. Спостерігається емісія лінії 44 m/z (CO₂) з розмитим максимумом біля 480^oC. Емісія ліній при 48 та 64 m/z, також, свідчить про деструкцію органічної складової шунгіту.

Після обробки спиртом характер емісії ліній змінюється (рис. 4б). Спостерігається зміщення максимуму лінії, що належить m/z 48, до 550^oC та звуження її загального профілю, у порівнянні з контролем. Цей факт може вказувати на часткову

екстракцію з поверхні шунгіту вуглецевмісного матеріалу у розчин. Зміщення максимумів інших ліній свідчать про зміну поверхні шунгіту.

Експонування шунгіту в толуолі, також, привело до змін у TPD-MS мас-спектрі, у порівнянні з контролем (рис. 4а). Так, характерною лінією є 44 m/z. з максимумом при 600^oC. Це свідчить про десорбцію з шунгіту у толуол інших вуглецевмісних сполук, у порівнянні зі спиртом.

Отримані результати дозволили виявити різний склад продуктів екстракції та різний характер термодесорбції продуктів розкладу з поверхні шунгіту в залежності від експозиції в різних розчинниках під дією опромінення ультразвуком. Співставляючи результати, отримані по кожному зразку методами TPD-MS та LDI-ToF можна сказати, що використання води в якості розчинника призводить до появи більшої кількості десорбованих продуктів у розчині і, фактично, сприяє десорбції усіх органічних сполук з поверхні шунгіту (принаймні тих, що термічно розкладаються до 800^oC). Менше продуктів десорбції спостерігалось в етанолі, потім- в толуолі. Факт екстракції фуллерену у воду слід розглядати у комплексі з процесом переходу з шунгіту у розчин інших сполук та впливу процесу опромінення ультразвуком. В полярних розчинниках розчинність фуллерену є мінімальною, і вона збільшується під дією опромінення ультразвуком [14-16].

Згідно [17] фуллерен знаходиться в шунгіті у вуглецевій складовій, що локалізована в закритих мікро-і мезопорах. Саме розчинення цього аморфного вуглецю у воді під дією опромінення ультразвуком сприяє переходу фуллерену у водний розчин шляхом пептизації.

Як зазначалося вище, було зафіксовано фуллерен в окисненій формі. Чи окиснився він під час ультразвукової обробки, чи перебував в окисненій формі в шунгіті – на ці запитання потрібні додаткові дослідження.

Висновки

Мас-спектри продуктів, що десорбувалися у воду та спирт під дією опромінення ультразвуком подібні один до одного та містять фуллерен C₆₀, на відміну від продуктів десорбції в толуол. У всіх випадках спостерігається десорбція структур з загальною формулою C₂₋₁₃. Без опромінення ультразвуком у спирт, толуол та воду десорбція вуглецевмісних сполук не спостерігалася. Отримані результати вказують на можливість використання шунгіту у харчовій промисловості, в якості сорбента, за умов відсутності опромінення ультразвуком. Прожарювання чи обробка шунгіту опроміненням ультразвуком у різних розчинниках сприяє перебудові його поверхні, а, отже, і зміні його адсорбційної спроможності.

- [1] Тремасова А., Белецкий С., Иванов А., Кахаберидзе В. Применение сорбентов при выращивании молодняка птицы. Птица и пищевые продукты, 2012, 3, 17.
- [2] Кибардин Г. Шунгит: Природный целитель. – Litres, 2013.
- [3] Ефремов С., Нечипуренко С., Атчбарова А., Кабулов А., Наурызбаев М. Получение углерод-минеральных сорбентов на основе шунгита и использование их для очистки пищевых и сточных вод, Вестник КазНУ, 2011, 4, 85.
- [4] Конохов И. Перспективы использования фуллеренсодержащего сырья в медицинской и фармацевтической практике, Анналы Мечниковского института, 2010, 1, 10.
- [5] Холодкевич С., Березкин В., Давыдов В., Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации. Физика твердого тела, 1999, 41, 8, 1412.
- [6] Buseck P., Tsipursky S., Hettich R., Fullerenes from the geological environment Science, 1992, **257**, 215.
- [7] Geological fullerenes: review and analysis Peter R., Buseck P. Earth and Planetary Science Letters, 2002, 203, 781.
- [8] Фуллерен в шунгите. О.И. Коньков О., Теруков Е., Пфаундер Н. Физика твердого тела, 1994, 10, 3169.
- [9] Горохова М., Лебедев К., Платонов В. Особенности химического состава шунгита Карельского Заонежья. Известия ТулГУ. Тула, 2014, 236, 279.
- [10] Фомин О., Хомиченко А. Использование поверхностной ионизации органических молекул для исследования некоторых вопросов геохимии. /Журнал технической физики, 1998, 3, 79.
- [11] Parthasarathy G., Srinivasan R., Vairamani M., Ravikumar K., Kunwar A. Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 21/22, 3541.
- [12] Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines Basiuk E., Basiuk V., Banuelos, J.-G., Saniger-Blesa J., Pokrovskiy V., Gromovoy T., Mischanchuk A., Mischanchuk B. Journal of Physical Chemistry, 2002, 7, 1588.
- [13] Крылов И. Использование термоактивированного природного шунгитового сорбента для защиты водных бассейнов от техногенного воздействия нефтесодержащих сточных вод. Автор. канд. дис., Москва, 2003.
- [14] Andrievsky G., Kosevich M., Vovk O., Shelkovsky V., Vashchenko L. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes. Journal of the Chemical Society, 1995, 12, 1281.
- [15] Labille J, Masion A, Ziarelli F, Rose J, Brant J, Villiéras F, Pelletier M, Borschneck D, Wiesner M., Bottero J. Langmuir, 2009, 19, 1123.
- [16] G.V. Andrievsky G,V.K. Klochkov V, A.B. Boryduh A, G.I. Dovbeshko G Chemical Physics Letters, 2002, 23, 8.
- [17] Buseck P., Tsipursky S., Hettich R. Fullerenes from the geological environment, 1992, 5067, 215.
- [18] Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons N.Rozhkova N, A.V. Gribanov, M.A. Khodorkovskii Diamond and Related Materials, 2007, 12, 2104.

L.M. Melnyk, T.Yu. Gromovoy

Desorption Mas Spectrometry Study of Shungite

O.O.Chuiko Institute of surface chemistry NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, grom172@ukr.net

Mass spectrometric methods TPD-MS, LDI-ToF was studied shungite and its water, ethanol and toluene extracts obtained under ultrasound irradiation. The presence of fullerene C₆₀ in aqueous and ethanol extracts of shungite is found.