

УДК 544.353+546.121

Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук

**ВПЛИВ КАТІОННОГО СКЛАДУ СОЛЬОВОЇ СУМІШІ НА РОЗЧИННІСТЬ  $\text{La}_2\text{O}_3$  У ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ**

Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, рентгенофазового аналізу досліджено розчинність  $\text{La}_2\text{O}_3$  в евтектичних фторидних розплавах систем  $\text{LiF—ZrF}_4$ ,  $\text{NaF—ZrF}_4$ ,  $\text{KF—ZrF}_4$  та  $\text{LiF—NaF—KF}$  у температурному інтервалі 873—1073 К. Встановлено, що розчинність оксиду лантану зростає зі збільшенням кислотної сили катіонів розплавів-розчинників. Розраховані термодинамічні параметри та теоретична розчинність свідчать про те, що розчинення є результатом складних фізико-хімічних взаємодій.

*ВСТУП.* Іонні розплави знайшли широке застосування у сучасних галузях промисловості як розчинники для оксидних матеріалів [1, 2]. Відносно високі температури рідкого стану таких розчинників сприяють збільшенню розчинності оксидів та швидкості проходження високотемпературних реакцій. Крім температури, суттєвий вплив на розчинність оксидів має також катіонний та аніонний склад розчинника, який визначає його кислотні властивості та спорідненість до катіону оксиду.

Розплавлені сольові суміші фторидів деяких металів ( $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{ZrF}_4$ ) у наш час є одними з найбільш перспективних для створення ядерних реакторів на рідкому паливі, які дозволяють працювати не тільки в енергогенеруючому режимі, але й “допалювати” відходи діючих ядерних реакторів. У конструкціях такого типу матеріал, що ділиться, розчинений у рідкому теплоносії першого контуру — розплаві солей [3, 4].

Для забезпечення надійного функціонування даних розплавів потрібно вести контроль за вмістом домішок іонів кисню та умовами утворення нерозчинних оксидних фаз актинідів, РЗЕ, продуктів ядерних перетворень. Формування подібних фаз обумовлює локальне збільшення радіоактивності та температури плавлення паливної суміші, спричиняє проходження небажаних побічних хімічних реакцій [5].

Крім ядерної енергетики, процеси розчинності оксидів РЗЕ мають велике значення для синтезу елементів електронної оптики та створення фторидних композицій, які забезпечують одержання самих РЗЕ або їхніх сплавів.

Не дивлячись на те, що до теперішнього ча-

су накопичений суттєвий матеріал з розчинності оксидів у різних сольових розплавах, механізм їх розчинення однозначно не встановлений. Також не розроблені надійні методи дослідження і контролю даного процесу. Кисневмісні домішки в розплавлених солях є найбільш поширеними, тому їх вплив на технологічні процеси досить важливий. У зв'язку з цим виявлення кількісних залежностей і закономірностей, пов'язаних із участю оксидних іонів у розплавах взагалі та у фторидних зокрема, мають важливе наукове і прикладне значення.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* У даному повідомленні представлені результати досліджень розчинності оксиду лантану в евтектичних сумішах (% мол.)  $\text{LiF}(51)\text{—ZrF}_4(49)$ ,  $\text{NaF}(50.5)\text{—ZrF}_4(49.5)$ ,  $\text{KF}(58)\text{—ZrF}_4(42)$  та  $\text{LiF}(46.5)\text{—NaF}(11.5)\text{—KF}(42.0)$  з температурною плавленням 507, 500, 410 [6] та 454 °С відповідно [7]. Чистота використаних для досліджень реактивів відповідала кваліфікації ч.д.а і х.ч. Експерименти проводили в атмосфері високочистого аргону, оскільки фторидні розплави чутливі до кисню та вологи повітря. Дослідження виконували методом ізотермічного насичення в температурному інтервалі 873—1073 К.

Платиновий тигель з наважкою евтектичної суміші й оксиду масою 15 г поміщали в циліндричну піч шахтного типу. Наважка оксиду становила 1.5 % мол. від маси розчинника і перевищувала очікувану розчинність при заданих умовах. Розплав витримували в печі протягом 1.5 год при відповідній температурі, періодично перемішуючи платиновою мішалкою, потім відстоювали при цій же температурі з метою розділення твердої і рідкої

фаз. Інтервал насичення і відстоювання був підібраний за результатами попередньо проведених дослідів. Температуру в печі підтримували з точністю 2 К. Після відстоювання частину розплаву відбирали з тигля платиновим відбірником і аналізували. Вміст рідкісноземельного елемента в пробі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) [8]. Зразки переводили в розчин згідно з методикою [9].

**РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.** Результати досліджень розчинності  $\text{La}_2\text{O}_3$  в евтектичних фторцирконатних розплавах-розчинниках показали, що вона зростає зі збільшенням температури (рис. 1).

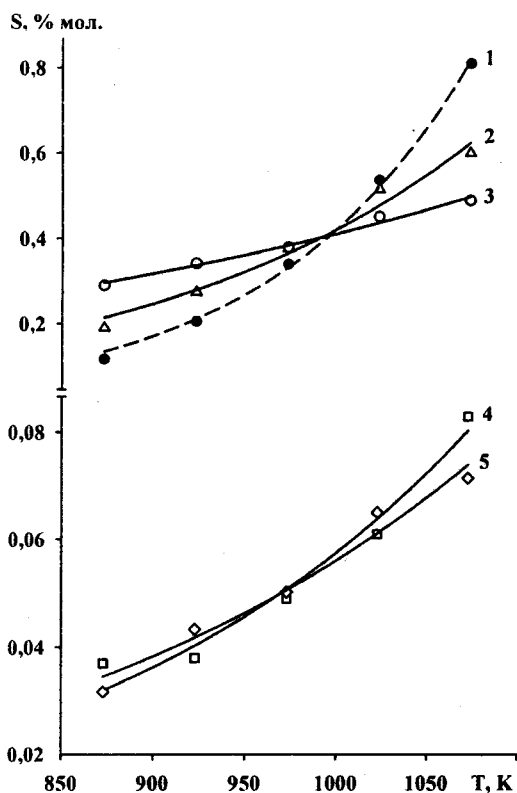


Рис. 1. Розчинність  $\text{La}_2\text{O}_3$  у фторидних евтектичних розплавах: теоретично розрахована (1) і експериментально отримана: 2 –  $\text{LiF-ZrF}_4$ ; 3 –  $\text{NaF-ZrF}_4$ ; 4 –  $\text{KF-ZrF}_4$ ; 5 –  $\text{LiF-NaF-KF}$ .

Залежність розчинності кристалічних речовин від температури у випадку утворення ідеального розчину описується рівнянням Шредера [10]:

$$\ln N = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

де  $N$  — мольна частка компоненту в насиченому

розчині;  $H_{\text{пл}}$  — мольна теплота плавлення розчиненої речовини [11];  $T_{\text{пл}}$  — температура плавлення компоненту;  $T$  — температура, при якій визначається розчинність.

На рис. 1 наведено порівняння температурної залежності розчинності оксиду лантану, визначеної експериментально у фторидних розплавах та за рівнянням (1). Із приведених даних видно, що експериментально отримані значення розчинності  $\text{La}_2\text{O}_3$  в евтектичних фторидних сумішах  $\text{LiF-ZrF}_4$ ,  $\text{NaF-ZrF}_4$  наближено співпадають з теоретично розрахованими. А для розплавів-розчинників  $\text{KF-ZrF}_4$  та  $\text{LiF-NaF-KF}$  на порядок нижчі за теоретичні. Дане явище може свідчити про відхилення систем оксид-фторидний розплав від ідеальності.

Залежність розчинності оксиду лантану від катіонів, які входять до складу розчинника, свідчить про те, що даний процес є результатом складних іон-молекулярних фізико-хімічних взаємодій. Цей процес багато в чому визначається не лише природою хімічного зв'язку  $\text{La-O}$  в молекулі оксиду, але й природою зв'язків між іонами у фторидному розплаві-розчиннику.

Певною мірою розчинення оксиду в іонних розплавах можна розглядати з позиції електронної теорії кислот та основ Льюїса. Згідно з цією теорією катіони, що входять до складу розплавів-розчинників, є свого роду "кислотами" по відношенню до оксиду, який розчиняється. Їхній вплив на розчинність оксидів можна оцінити, використовуючи параметр кислотної сили катіону [11]:

$$Z = p - 7.7\chi + 8, \quad (2)$$

де  $p = z/r^2$  — поляризуюча сила катіону ( $z$  — заряд катіону,  $r$  — радіус катіону);  $\chi$  — електронегативність.

Даний параметр враховує як іонну, так і ковалентну складові в енергії зв'язку. Для визначення параметру  $Z$  використовували значення  $r$  за Р.Шенноном [12], а  $\chi$  — за Л.Полінгом [13]. Оскільки до складу розплаву розчинника входять два катіони, ефективний параметр "кислотності" розраховували згідно з правилом адитивності за формулою:

$$Z_{\text{еф}} = \sum_{i=1}^n n_i Z_i, \quad (3)$$

де  $n_i$  — мольна частка катіону у фторидній суміші;  $Z_i$  — параметр  $Z$   $i$ -го катіону.

Аналіз отриманих результатів показав, що існує певна кореляційна залежність між кислотною

силою катіонів розплавів-розчинників і розчинністю  $\text{La}_2\text{O}_3$ . З наведених даних (рис. 2) видно, що розчинність оксиду експоненціально зростає зі збільшенням "кислотності" фторидного розплаву.

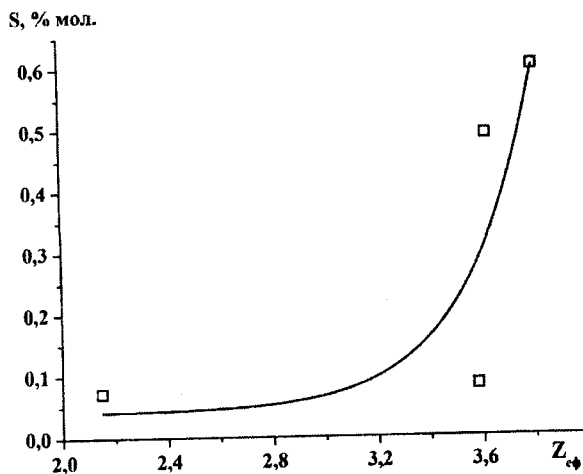
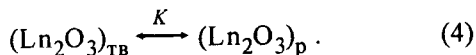


Рис. 2. Залежність розчинності  $\text{La}_2\text{O}_3$  від параметра  $Z_{\text{эф}}$  фторидних евтектичних розплавів при 1073 К.

На сьогодні відсутня загальноприйнята точка зору на механізм і кінетику розчинення оксидів в іонних розплавах. Вважають, що розчинення є результатом як фізичної, так і хімічної взаємодії оксиду і розплаву-розчинника [14, 15]. Внаслідок невизначеності вкладу кожного з механізмів, гетерогенну рівновагу оксид—фторидний розплав, формально можна зобразити наступним чином:



У найпростішому випадку розчинення можна представити як результат послідовних процесів плавлення оксиду і змішування його з розплавом-розчинником. Зміну енергії Гіббса цієї гетерогенної рівноваги у випадку утворення ідеальних розчинів можна оцінити з експериментальних даних по розчинності ( $S$ ) за рівнянням:

$$\Delta G_{\text{розч}} = -RT \ln S_{\text{La}_2\text{O}_3}. \quad (5)$$

Для оцінки теоретичної зміни енергії Гіббса плавлення (фазового переходу) використовували співвідношення:

$$\Delta G_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{ф.п}} - T \Delta S_{\text{ф.п}}. \quad (6)$$

Ентальпійну ( $\Delta H_{\text{ф.п}}$ ) і ентропійну ( $\Delta S_{\text{ф.п}}$ ) складові цього фазового переходу визначали за наступними рівняннями [16]:

$$\Delta H_{\text{ф.п}} = \int_T^{T_{\text{пл}}} C'_p dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T C''_p dT; \quad (7)$$

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \int_T^{T_{\text{пл}}} \frac{C'_p}{T} dT + \Delta S_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \frac{C''_p}{T} dT, \quad (8)$$

де  $\int_T^{T_{\text{пл}}} C'_p dT$  і  $\int_T^{T_{\text{пл}}} \frac{C'_p}{T} dT$  — зміна ентальпії та ентропії при переході від температури  $T$  до  $T_{\text{пл}}$ ;  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  і  $\Delta S_{\text{ф.п}}$  — ентальпія та ентропія рівноважного плавлення речовини;  $\int_T^{T_{\text{пл}}} C''_p dT$  і  $\int_T^{T_{\text{пл}}} \frac{C''_p}{T} dT$  — зміна ентальпії та ентропії при переході від  $T_{\text{пл}}$  до  $T$ ;  $C'_p$  — теплоємність твердої речовини;  $C''_p$  — теплоємність рідкої речовини при температурі її плавлення.

Результати розрахунків енергій Гіббса за рівняннями (5) і (6) представлені в табл. 1. Дані для розрахунків за рівняннями (7) та (8) були взяті з довідника [17]. Порівняння отриманих результатів показало, що вони істотно відрізняються між собою, хоча із запропонованих модельних уявлень повинні були б співпадати. Вираз

$$\Delta G_{\text{надл}} = \Delta G_{\text{розч}} - \Delta G_{\text{ф.п}} \quad (9)$$

характеризує відхилення розчину від ідеального стану та відповідає величині надлишкової парціальної термодинамічної функції, яка враховує вплив розплаву-розчинника на розчинність оксиду лантану.

Використовуючи співвідношення (9), була розрахована надлишкова енергія Гіббса  $\Delta G_{\text{надл}}$  для насичених розчинів оксиду в евтектичних фторидних

Т а б л и ц я 1

Термодинамічні параметри розчинення  $\text{La}_2\text{O}_3$  у евтектичних фторидних розплавах при 973 К

Розплав	$\Delta G_{\text{розч}}$	$\Delta G_{\text{надл}}$
	кДж/моль	
LiF—ZrF <sub>4</sub>	45.14	11.26
NaF—ZrF <sub>4</sub>	45.06	11.18
KF—ZrF <sub>4</sub>	61.62	27.74
LiF—NaF—KF	61.43	27.55

Примітка.  $\Delta G_{\text{ф.п}} = 33.88$  кДж/моль.

розплавах (табл. 1). Порівняння результатів термодинамічних розрахунків з експериментальними даними свідчить про те, що розчинення  $\text{La}_2\text{O}_3$  у фторидних розплавах супроводжується хімічною взаємодією зі складовими компонентами розчинника, що обумовлює відхилення від ідеального стану.

Методом рентгенофазового аналізу придонних осадів були визначені продукти взаємодії розплаву-розчинника з оксидом. На рентгендифракційних спектрах системи  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$  були ідентифіковані продукти як  $\text{LaOF}$  (рис. 3, а). У всіх фторцирконатних системах були знайдені сполуки  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaOF}$ ,  $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ ,  $\text{NaLaF}_4$  (табл. 2).

**ВИСНОВКИ.** Отримані результати показали, що розчинність  $\text{La}_2\text{O}_3$  зростає зі збільшенням температури у всіх досліджених розплавах-розчинниках. Для евтектичних сумішей  $\text{LiF}-\text{ZrF}_4$  та  $\text{NaF}$

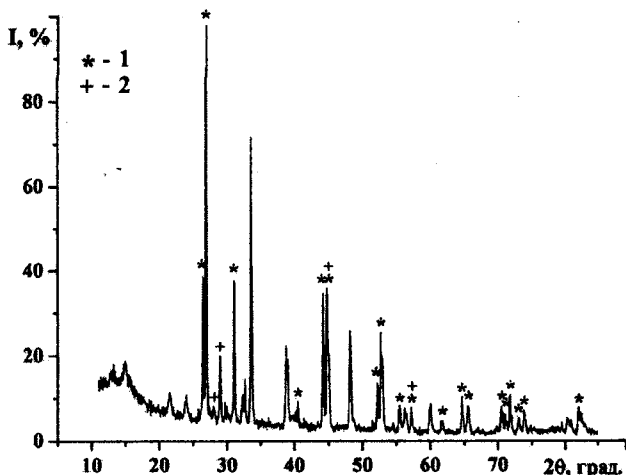


Рис. 3. Дифрактограма системи  $(\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF})-\text{La}_2\text{O}_3$ ; 1 -  $\text{LaOF}$ ; 2 -  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Т а б л и ц я 2

Результати рентгенофазового аналізу продуктів взаємодії  $\text{La}_2\text{O}_3$  з системою  $\text{NaF}-\text{ZrF}_4$

Зразок		$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$		$\text{LaF}_3$		$\text{LaOF}$		$\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$		$\text{NaLaF}_4$		$\text{La}_2\text{O}_3$	
$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$
7.437	32	7.410	76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.626	41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.405	37	—	—	—	—	—	—	—	—	5.376	65	—	—
5.082	27	5.050	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.396	33	4.380	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.201	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.086	36	4.070	41	—	—	—	—	4.065	100	—	—	—	—
3.995	37	3.990	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.892	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.842	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.678	47	3.700	6	3.676	40	—	—	3.676	20	—	—	—	—
3.597	30	—	—	3.584	30	—	—	—	—	—	—	—	—
3.453	24	3.450	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.333	25	—	—	—	—	3.33	80	3.3	100	—	—	—	—
3.267	21	3.260	10	—	—	—	—	—	—	—	—	3.27	100
3.232	71	—	—	3.226	100	—	—	3.215	80	—	—	—	—
3.137	100	3.140	38	—	—	—	—	—	—	3.106	100	—	—
3.074	18	—	—	—	—	—	—	—	—	3.068	100	—	—
3.033	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.844	39	2.850	7	—	—	—	—	—	—	—	—	2.832	35
2.718	28	2.712	22	—	—	—	—	2.725	20	—	—	—	—
2.614	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.574	19	—	—	2.571	12	—	—	—	—	—	—	—	—
2.543	26	—	—	—	—	—	—	2.558	100	—	—	—	—
2.284	19	—	—	—	—	—	—	2.283	20	—	—	—	—
2.212	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.22	10
2.103	20	—	—	—	—	—	—	2.114	50	—	—	—	—
2.076	32	—	—	2.075	50	—	—	2.062	50	—	—	—	—
2.027	45	2.038	8	2.024	55	2.041	100	2.037	100	2.02	16	—	—

Зразок		Na <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> F <sub>31</sub>		LaF <sub>3</sub>		LaOF		Zr <sub>7</sub> O <sub>9</sub> F <sub>10</sub>		NaLaF <sub>4</sub>		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
1.957	21	1.954	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.920	61	1.921	46	—	—	—	—	1.919	80	1.912	16	—	—
1.866	23	1.862	9	—	—	—	—	1.876	80	—	—	—	—
1.840	18	—	—	1.838	6	—	—	—	—	—	—	—	—
1.819	21	1.814	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.807	28	—	—	1.805	35	—	—	—	—	—	—	—	—
1.658	21	—	—	—	—	1.666	50	—	—	—	—	—	—
1.637	47	1.639	17	1.637	4	—	—	—	—	—	—	1.634	10
1.610	19	—	—	1.613	4	—	—	—	—	—	—	—	—
1.566	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.479	18	—	—	—	—	—	—	—	—	1.486	10	—	—
1.451	19	—	—	1.449	14	—	—	—	—	—	—	—	—
1.378	18	—	—	1.376	10	—	—	—	—	1.383	20	—	—
1.359	21	1.3569	1.361	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.337	18	—	—	1.335	16	1.335	80	—	—	—	—	—	—
1.245	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.186	16	—	—	1.188	14	—	—	—	—	—	—	—	—

—ZrF<sub>4</sub> експериментальні дані наближено співпадають з теоретично розрахованими значеннями, а для систем KF—ZrF<sub>4</sub> та LiF—NaF—KF – величини на порядок менші. Встановлено, що розчинність оксиду лантану тим вища, чим більша кислотна сила катіонів, що входять до складу розплаву-розчинника. Порівняння результатів термодинамічних розрахунків з експериментальними даними показало, що розчинення La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у фторидних розплавах є результатом складної фізико-хімічної взаємодії.

**РЕЗЮМЕ.** Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії с індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS), рентгенофазового аналізу вивчена розчинність La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в евтектичних фторидних розплавах систем LiF—ZrF<sub>4</sub>, NaF—ZrF<sub>4</sub>, KF—ZrF<sub>4</sub> і LiF—NaF—KF в температурному інтервалі 873—1073 К. Встановлено, що розчинність оксиду лантана збільшується з зростанням кислотної сили катіонів розплаву-розчинників. Розраховані термодинамічні параметри і теоретична розчинність свідчать про те, що розчинення є результатом складних фізико-хімічних взаємодій.

**SUMMARY.** The solubility of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in eutectic fluoride mixture LiF—ZrF<sub>4</sub>, NaF—ZrF<sub>4</sub>, KF—ZrF<sub>4</sub> and LiF—NaF—KF was investigated by the methods of isothermal saturation, inductively coupled plasma mass spectrometry

(ICP-MS), X-ray phase analysis in the temperature range 873—1073 K. It was established that the solubility of lanthanum oxide increases with increment of acid strength of cation melt-solvent. The calculated thermodynamic parameters and the theoretical solubility indicate that the dissolution is the result of complex physical and chemical interactions.

1. Gaune-Escard M. Molten salts: from fundamentals to applications. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
3. Ignatiev V.V., Feynberg O.S., Mjasnikov A.N., Zakirov R.H. // Proc. of ICAAPP'03. May 4-7, 2003. -Cordoba, Spain, 2003.
4. Bowman C.D. // Annu. Rev. Part. Sci. -1998. -48. -P. 505—556.
5. Яковлев Г.Н., Мясоедов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силян В.И. // Радиохимия. -1979. -№ 5. -С. 687—692.
6. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 2. Двойные системы с общим анионом / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. -М.: Металлургия, 1977.
7. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Системы тройные, тройные взаимные и более сложные / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Л.: АН СССР, 1961. -Т. 2.
8. Moens L., Jakubowski N. // Analytical News & Features. -April 1, 1998.
9. Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П. та ін. // Мінералог. журн. -2008. -30, № 4. -С. 97—103.
10. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солей

- вих систем. -Киев: Наук. думка, 1974.
11. Zhang Y. // Inorg. Chem. -1982. -21. -P. 3889—3893.
  12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -32, № 5. -P. 751—766.
  13. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.
  14. Волкович А.В., Солодкова М.В., Сигаїлов М.В., Сальникова С.Г. // Расплавы. -2010. -№ 1. -С. 56—63.
  15. Барбин Н.М., Пекарь А.П., Некрасов В.Н., Ивановский Л.Е. // Там же. -1992. -№ 2. -С. 41—48.
  16. Зарубицький О.Г., Скриптурн И.Н. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 41—43.
  17. Справочник. Физико-химические свойства окислов / Под ред. В.Г. Самсонова. -М.: Металлургия, 1978.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 03.12.2010

УДК 541.183

Т.В. Кулик, Л.Р. Азізова, Б.Б. Паляниця, О.Є. Земляков, В.М. Цикалова

## N-АЦЕТИЛМУРАМОЇЛ-L-АЛАНІЛ-D-ІЗОГЛУТАМІН: ІММОБІЛІЗАЦІЯ ТА ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ

Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії досліджено взаємодію глікозидів мурамоїлдипептиду з поверхнею кремнезему. Ідентифіковано стадії термолізу аглікону, пептидного фрагменту та вуглеводного залишку МДП у конденсованому та адсорбованому на поверхні кремнезему станах. Отримані кінетичні параметри ( $n=2$ ,  $E^{\ddagger}=132 \pm 3$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $k_0=10^{13}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) свідчать про те, що пептидний фрагмент і аглікон у конденсованому стані відщеплюються синхронно, внаслідок однієї термічної реакції. Встановлено, що термоліз МДП, адсорбованого на поверхні кремнезему, відбувається в три стадії.

**ВСТУП.** Мас-спектрометрія використовується у мікробіології для швидкого аналізу структури мікроорганізмів з метою отримання хемотаксономічної інформації [1, 2].

Раніше [3] було встановлено, що залишки бактеріальних стінок грають безпосередню роль у виникненні запальних процесів, активуючи цитокіни та посилюючи гостре запалення. Більше того, вони є причиною лихоманки та респіраторних проблем, пов'язаних з вдиханням повітря, зараженого мікроорганізмами та бактеріальними пірогенами [4]. До пірогенів відносяться компоненти клітинної стінки, такі як ліпополісахариди [5], пептидоглікани [6], мурамоїлпептиди [7] та інші сполуки. Мурамоїлдипептид — це продукт розщеплення пептидоглікану клітинної стінки бактерій лізоцимом. Мурамоїлдипептид складається з вуглеводного залишку N-ацетилмурамової кислоти та дипептиду L-аланіл-D-ізоглутаміну.

Мурамоїлдипептид має пірогенні властивості та не синтезується ферментною системою організму ссавців. Він може використовуватися як хімічний маркер, який вказує на присутність піроге-

нів, таких як живі бактерії та неживі залишки клітинної стінки бактерій.

Проблеми ідентифікації пірогенів і очищення інфузійних розчинів, рідин для діалізу, трансфузії, ін'єкцій та фізіологічного розчину нині є гострими [8]. В свою чергу, термічні методи, такі як піроліз та термодесорбція, забезпечують прямий та швидкий метод дослідження біомолекул та мікроорганізмів [9, 10] і не потребують додаткової пробопідготовки, мають високу чутливість. Існують різні методи очистки розчинів від пірогенів, серед яких виокремлюють адсорбційні. Відомо, що завдяки ефекту аглютинації високодисперсний кремнезем здатен необоротно зв'язувати значні кількості мікроорганізмів [11]. Пірогенний кремнезем зв'язує не тільки мікроби, а й адсорбує фактори їх росту та розмноження, а також мікробні екзотоксини. Піролітичні методи аналізу з мас-спектрометричним контролем і, зокрема метод ТПД МС, широко використовуються у вивченні механізмів адсорбції/десорбції та кінетики поверхневих реакцій [12, 13]. Тому метою цієї роботи було дослідження взаємодії глікозиду МДП з поверхнею піро-