

ТЕРМОПРОГРАМУЮЧА ДЕСОРБЦІЙНА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ЯК МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КОРЕЛЯЦІЙ МІЖ ДІНАМІКОЮ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ТА МОРФОЛОГІЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ БІОГЕННИХ КАЛЬЦІТІВ

Бордунова Ольга Георгіївна

доктор сільськогосподарських наук, професор
Сумський національний аграрний університет (м. Суми, Україна)
ORCID: 0000-0002-7120-1040
bordunova.olga59@gmail.com

Долбаносова Римма Валентинівна

кандидат ветеринарних наук, доцент
Сумський національний аграрний університет (м. Суми, Україна)
ORCID: 0000-0002-3047-706
rymma.dolbanosova@snau.edu.ua

Методом температурно-програмованої мас-спектрометрії (ТПД-МС) вивчені спектри термодесорбції біогенних кальцитів, таких як природній вапняк, шкаралупа яєць різних видів птахів, раковини молюсків і головонігих копалин, а також наночастинок кальциту. Показано, що структура спектра корелює з морфологічними параметрами і має залежність від ступеня дисперсності зразків біогенних кальцитів. Збільшення вмісту нано-, ультра-і мікродисперсних складових в біокомпозиті на основі кальциту призводить до істотної зміни виду спектра термодесорбції, що виявляється в появі додаткових температурних областей десорбції (піків) і зміщення їх в область більш низьких температур.

Ключові слова: програмована температурою десорбційна мас-спектрометрія, біогенний кальцит, яєчна оболонка, оболонка молюсків, белемніт, дисперсність кальциту, біокомпозит.

DOI <https://doi.org/10.32845/bsnau.vet.2021.2.6>

Вступ. Останнім часом увагу вчених до проблем, пов'язаних з якістю шкаралупи яєць птахів у промисловому птахівництві, зумовлено, насамперед, великими втратами через розбиття харчових яєць та необхідністю запобігання зараженню яєць інкубації та патогенних агентів вірусного та бактеріального походження (Hester, P. and all., 2017; Hincke, M. and all., 2012; Ketta, M. and all., 2016; D'Alba, L. and all., 2014). Слід зазначити, що ймовірність такого забруднення за останні десятиліття значно зросла, по-перше, за рахунок розширення птахофабрик, що є наслідком збільшення технологічного рівня останніх, а по-друге, через селекційні роботи, спрямовані на збільшення несучості. Це призводить до погіршення загального імунного статусу курчат та захисних властивостей біокерамічного захисного шару пташиних яєць (кальцитові шари оболонок над- та субкорпусні мембрани (Hester, P. and all., 2017; Hincke, M. and all., 2012; Bordunova, O. and all., 2020). Потреба у розробці нових методів діагностики яєчної шкаралупи зростає.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблема створення за біоміметичним принципом недорогих і практичних нанобіоматеріалів з поширеної вторинної сировини представляє серйозний виклик для дослідників фундаментального і прикладного профілів (Kazuyoshi Endo and all., 2018; Elaine DiMasi and all., 2014; Ahmed Shakeel and all., 2018). Крайня ступінь гетерогенності таких матеріалів, які не дають можливості проведення надійних прогностичних розрахунків фізико-хімічних і технологічних параметрів зазначених матеріалів до сих пір залишається лише частково вирішеною проблемою (Elaine DiMasi and all., 2014). Типовим прикладом є незавершене і донині

дослідження структурних особливостей і, як наслідок, відсутність розрахункових методів надійного прогнозування фізико-хімічних, і в особливості механічних, характеристик біогенного кальциту (CaCO_3) (Oates, J.A.H. and all., 1998; Rongqing Zhang and all., 2019).

Відомо, що оболонка пташиних яєць складається переважно з карбонату кальцію CaCO_3 у кристалічній формі кальциту. При нагріванні кальцит руйнується відповідно до реакції:

Кальцит (крейда, вапняк, раковини копалин, молюски, які живуть і зараз, шкаралупа пташиних яєць і яєць ящірок і змії) широко представлений в навколишньому світі і настільки ж широко використовується в промисловості в величезних обсягах в якості будівельного матеріалу, поглинача-адсорбенту шкідливих речовин в технологіях охорони навколишнього середовища, ефективного каталізатора в області каталітичної хімії, наповнювача пластичних матеріалів, компонента електричних батарей і т.д. (Elaine DiMasi and all., 2014; Laca, A. and all., 2017; P. Sarathi Guru and all., 2014). Тим не менш, до цих пір не існує надійних методів прогнозування, зокрема міцності характеристик як природних біогенних кальцитів, так і їх біоміметичних аналогів (J.A.H. Oates and all., 1998), що обумовлює застосування до даних об'єктів різноманітних методів фізико-хімічного аналізу (Research Methods and all., 2013). Одним з них є досить поширений метод газового аналізу - термопрограмуюча десорбційна мас-спектрометрія (ТПД-МС), в основі якої лежить напівкількісне визначення газів, що виділяються з органічних/неорганічних зразків при нагріванні їх у програмованому режимі в вакуумі або потоці газу-носія (Research Methods

and all., 2013; В.А. Покровский та ін., 2010; Tetiana V. Kulik and all., 2012; T.V Kulik and all., 2009; Nataliia Nastasienko and all., 2019; Tatsuko Hatakeyama and all., 2005). Тимчасова залежність кількості досліджуваного газу від температури (термограма) характеризується складним нелінійним характером і, як вважають деякі дослідники, відображає непрямим чином особливості мікро- і макроструктури гетерогенних твердофазних зразків (Cesar A. de Araujo Filho and all., 2018; Yoji Tsuboi and all., 2018; M. Mohamed and all., 2012; В. Н. Кузнецов та ін., 2015).

Ми використали загальноприйнятий метод газового аналізу-метод термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (TPD-MS), який базується на напівкількісному визначенні газів, що виділяються з органічних / неорганічних зразків. нагрівання у запрограмованому режимі у вакуумі або в потоці газу-носія (О. Bordunova and all., 2020; Y. Tsuboi and all., 2018; V. Pokrovski and all., 2012; T. Kulik and all., 2012).

Метою роботи є розроблення зручної модельної системи для оцінки стану складних багатокомпонентних біокерамічних структур яєчної шкаралупи на основі методу TPD-MS з використанням шкаралупи яєць різних видів сільськогосподарської птиці.

Дрібнодисперсні зразки природних карбонатів кальцію розкладаються при температурі 882-895 °С. Великі кристалічні зразки розкладаються при більш високій температурі (911-921°C). Вапняк, який за своїм геологічним походженням займає проміжне положення, може наблизитися до крейди або мармуру і розкладається в діапазоні температур 890-916 °С. Залежність парціального тиску CO₂ від різного розміру кристалів ісландського лонжерона залежить від їх розміру 20-30 мкм 780 °С і призми з основою 2x5 і висотою 20 мм 840 °С. Водночас, як показали С. Даш та ін., В умовах термічного розкладання кальциту у вакуумі діапазон температур значно знижується в нижньому температурному діапазоні: 426,9 - 726,0°C (S. Dash and all., 1997).

Виходячи з наведеного, завданням цього дослідження було знаходження можливих корелятивних залежностей між термограмами, отриманими при вивченні окремих біогенних кальцитів (крейда, шкаралупа пташиних яєць, раковини поширених молюсків, кальцитні артефакти, копалин головоногих (белемніти) і мікр-макроструктурними характеристиками останніх. Особливе прикладне значення дослідженню надає необхідність розробки нових «зелених» методів боротьби з інфекційними захворюваннями сільськогосподарських птахів протягом інкубаційного періоду (S. Dash and all., 1997; Patricia Y. and all., 2017; M.M. Bain and all., 2013; Бордунова та ін., 2016; P. W. Wilson and all., 2017) і вдосконалення технологій отримання харчових яєць, що характеризуються підвищеною міцністю при транспортуванні і зберіганні (S. Dash and all., 1997), а також переробці відходів яєць шкаралупи харчових яєць (за приблизними оцінками всі великі харчові концерни щодня переробляють понад 1 млн яєць (M. N. Freire and all., 2006).

В останні 25-30 років стрімко розвивається науково-технічний напрям, спочатку він виник у фізиці тонких плівок, це пов'язане з використанням різних пліткових

наноструктур в якості як функціональних покриттів (пліткові захисні покриття) (Kazuoyoshi Endo and all., 2018; Elaine DiMasi and all., 2014; Ahmed Shakeel and all., 2018; J.A.H. Oates and all., 1998; Rongqing Zhang and all., 2019), так і функціональних елементів мікро- і наноелектроніки (пліткові структури зі специфічними електричними і магнітними властивостями) (Laca, A. and all., 2017; P. Sarathi Guru and all., 2014; James J and all., 2013; В.А. Покровский та ін., 2010).

Матеріали і методи досліджень. У роботі використовували зразки біогенних кальцитів: (крейда, як типову природну різновид вапняку , взяту з родовища в Сумському районі; шкаралупу свіжих неінкубованих пташиних яєць: курка домашня chicken (*Gallus gallus domesticus*), домашня індичка domestic turkey (*Meleagris gallopavo*), домашній гусак domestic geese (*Anser anser domesticus*), домашня качка domestic duck (*Cairina moschata*), страус (*Struthio*) раковини і молюсків (*Anadara inaequalis*) і рости головоногих копалин - белемніт Belemnite (*Pachyteuthis Bayle* , *Belemnite* Orbigny).

Запльновані дослідження за допомогою температурої десорбційної мас-спектрометрії були проведені за допомогою іонізаційного монопольного мас-спектрометра MX-7304A (BAT «SELMi», Суми, Україна), адаптованого для вимірювань (T.V Kulik and all., 2009).

Для кожної проби було використано приблизно 1-5 мг зразків. На початку вимірювань усі зразки були дегазовані до приблизно 5×10^{-3} при температурі 20° С, після чого їх нагрівали до температури 900° С. Швидкість нагрівання становила 0,25°C c⁻¹. Мікроскопічні дослідження проводили із застосуванням скануючих електронних мікроскопів «PEMMA- 102» і «PEM-106 i» (BAT «SELMi», Суми, Україна) та оптичного дослідного мікроскопа Carl Zeiss MicroImaging GmbH. Для обробки цифрових зображень використовували програму Femtoscan, а спектрів термодесорбції програмний пакет Origin 8. 1. Рентгенографічні дослідження проводили на рентгеновському дифрактометрі «ДРОН-4М».

Результати досліджень. Вихідні експерименти проведені нами із застосуванням крейди - карбонатної осадової гірської породи білого кольору, тонкозернистої слабоцементованої, м'якою та розсипчастою, нерозчинною у воді, органічного (біогенного) походження. Основу хімічного складу крейди становить карбонат кальцію (91-98,5%) з невеликою кількістю карбонату магнію, хоча присутня і некарбонатна частина, в основному оксиди металів. Для природної крейди характерна відсутність перекристалізації і шаруватості, В крейдяних товщах спостерігається розвиток великих витриманих тріщин - пластових і вертикальних, заповнених крейдяним борошном. На поверхневих виходах сітка тріщин стає щільною. При просочуванні зразків крейди маслом в них проявляються приховані структури у вигляді переплетених дрібних тріщин. У всіх крейдяних родовищах на різних ділянках (горизонтах) крейда різниться як за хімічним складом, так і за фізико-механічними властивостями.

За хімічним складом в крейді міститься у великій кількості карбонат кальцію з невеликими включеннями карбонату магнію, також він містить і оксиди металів.

Відомо, що в крейді міститься майже 45% вуглекислого газу, який знаходиться у зв'язаному стані та 2% окису магнію, невеликі включення кварциту. Карбонатна частина крейди розчинна у соляній і оцтової кислот.

Фізична властивість крейди не однакова, при її аналізі увагу необхідно приділяти тому, як вона поводить себе при подрібненні.

Аналізуючи фізичні властивості можливо підвищити термічно стійкість виробів з неї, їх цінність, стійкість при впливах реагентів.

В наших дослідженнях ми визначали хімічні і фізичні властивості крейди за для визначення стійкості шкаралупи яєць різних видів сільськогосподарської птиці.

В умовах лабораторії визначали спектр термодесорбції (термограма) зразка крейди. В експериментах використовуються неінкубовані яйця птиці сільськогосподарського призначення.

Було встановлено, що виділення вуглекислого газу CO_2 в результаті реакції $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 178 kJ / mol (s- реалізована речовина, g – газоподібна речовина), починається при температурі $440-450^\circ\text{C}$ і завершується при $720-750^\circ\text{C}$. Відзначали нелінійний характер залежності парціального тиску CO_2 в кварцовому осередку від температури з двома явно вираженими піками $550-560$ і $640-660^\circ\text{C}$, причому пік в області низьких температур достовірно вище.

Приблизно в цьому ж температурному діапазоні $460-720^\circ\text{C}$ відбувається термодеструкція зразка шкаралупи домашньої курки chicken (*Gallus gallus domesticus*), проте два виражених піка зміщуються в бік високих температур $590-610$ і $670-690^\circ\text{C}$.

Дещо більш складним характером відрізняється термограма, отримана для зразка шкаралупи домашньої індички. Хоча діапазон інтенсивного виділення CO_2 практично ідентичний з вищенаведеними зразками ($480-730^\circ\text{C}$), Гауссово розкладання сумарною кривою термодеструкції показало наявність принаймні чотирьох піків: 560 , 580 , 618 і 69°C .

Термограма зразка шкаралупи домашнього гусака *domestic geese* (*Anser anser domesticus*) характеризується ще більш складною залежністю між піками інтенсивного виділення CO_2 і температурою – при інтервалі зазначеного газовиділення ($480-730^\circ\text{C}$), застосуванням методів математичної обробки сумарною кривою термодеструкції можна ідентифікувати до шести піків: 520 , 560 , 600 , 660 і 690°C . Можливим поясненням цього феномена є підвищена рихлість шкаралупи даного виду птахів в поєднанні зі збільшеною кількістю органічної складової (надскорлупної та підскорлупної мембрани, а також каркасні «арматурні» пептиди в товщі кристалічного шару шкаралупи (M.M. Bain, 2013; P. W. Wilson, 2017). Прямим доказом цього служать результати обробки цифрової мікрофотографії зразка шкаралупи домашнього гусака. Характер тривимірного зображення ділянки біокристалічного шару шкаралупи явно свідчить на користь підвищеного рівня хаотичного вигляду кальцитного шару.

На термограмі зразка шкаралупи домашньої качки *domestic duck* (*Cairina moschata*) спостерігались піки

інтенсивного виділення CO_2 які сильно зміщені вправо – в область 660 , 740°C .

Таким чином, піки, що відповідають активному надходженню у вакуум газоподібного діоксиду вуглецю і отримані з початкової термограми методом перетворення Лоренца в межах температур $590 - 610^\circ\text{C}$, відповідають процесу термічного руйнування шару маміляри; $670-750^\circ\text{C}$ – шар часточка і $750 - 820^\circ\text{C}$ – кристалічний шар.

Нанорозмірний кальцит (мікрочастинки карбонату кальцію від 100 nm і вище) утворює окрему структуру, піддану термічному руйнуванню вже при $450 - 500^\circ\text{C}$.

Підсумовуючи результати всіх вищенаведених експериментів можна зробити висновок - при збереженні для всіх різнорідних зразків біогенного кальциту інтервалу на температурній шкалі $440 - 750^\circ\text{C}$ інтенсивного виділення CO_2 інтенсивність і ширина окремих піків, відповідних вказаним виділенням вкрай варіабельна. Робочою гіпотезою для пояснення зазначеного феномена стало припущення про відповідність координат піків на температурній шкалі рівнями дисперсності кристалів кальциту і їх розташуванню в біоматеріалі. Дійсно, практично всі вивчені зразки дають подібні дифрактограми, відповідні карбонату кальцію.

Відзначимо, що аналогічні, мало чим різняться дифрактограми можуть бути отримані від полярно різних в морфологічному аспекті зразків біогенного кальциту з шкаралупи яєць домашніх курей.

Якщо вірно припущення про критичний вплив морфології зразка біогенного кальциту при безумовному збереженні базової кристалічної фази, то проведення експериментів з щільними зразками кальцитів повинні показати звуження температурного діапазону, в якому відбувається активне виділення CO_2 при підвищенні температури. В якості такого матеріалу нами було обрано крупнокристалічний кальцитний матеріал – скам'янілі залишки рости белемнітів *belemnite* (*Belemnitella Orbigny*). Ростр живого белемніту служив своєрідним внутрішнім скелетом. Він складався з променеподібно розходяться голок кальциту. Як цілісні, так і подрібнені зразки шкаралупи курячих яєць і рости белемнітов візуально кардинально відрізняються - кальцит пташиних яєць являє собою досить пухкий конгломерат мікрочастинки CaCO_3 , в той час як речовина зростання дуже близька до природного кристалічному кальциту. Не дивно, що термограма, отримана при нагріванні цільного ділянки кристалічного зразка рости белемніту показала різку відмінність від аналогічної термограми для типового нативного зразка шкаралупи яйця домашньої курки. На термограмі зразка белемніту виділяється симетричний інтенсивний пік (діапазон $480-750^\circ\text{C}$, вершина піку 630°C).

Наступне припущення полягало в тому, що за розширення температурного діапазону деструкції і збільшення кількості піків інтенсивного виділення CO_2 зразків крейди і пташиних яєць відповідальна гетерогенність мікроімалої структури біокомпонентів на основі кальциту. В такому випадку, попереднє подрібнення зразка белемніта повинно призводити до зміни виду термограми, а саме, до звуження інтервалу деструкції для дрібнозернистої

(> 5-10 мкм) і до відповідного розширенню зазначеного інтервалу в разі об'єднання крупно-і дрібнозернистої фракції кальциту в одному зразку.

Фракція подрібненого зразка утворює на термограмі пік інтенсивного виділення CO₂ при 550°C (контроль (нативний цілісний белемніт) – 630°C), в той же час об'єднання подрібненої і нативної часткоок зразка в одній пробі призводить до сильного розширенню термограми і появи на ній чітко розділених піків при 550 і 730°C, що дає вагомі підстави для припущення про те, що за розширення температурних інтервалів інтенсивного виділення CO₂ на термограмах біогенних кальцитів відповідальна певною мірою саме їх гетерогенність.

Про важливість розмірного ефекту в термічному руйнуванні кальцитових нано- та мікроструктур яєць шкаралупи птахів свідчить той факт, що тонкодисперсний зразок, отриманий шляхом подрібнення зразка страусинової раковини у ступці, дає єдиний інтенсивний квазісиметричний пік у область 590°C низьких температур для термічного руйнування кальциту

Практично аналогічні результати отримані і в разі дослідження шкаралупи яєць домашньої курки (*Gallus gallus domesticus*).

Деконволюційним методом знаходження піків у пакеті Origin 9.1 підтверджено наше припущення, що кожен пік на термограмі відповідає своїй морфологічній структурі, яка є окремим компонентом захисного біокерамічного композиту (яєчна шкаралупа птахів), зберігаючи той самий фазовий склад. Змінюється лише макро-, мікро- та наноструктура кальцитового яйця.

Таким чином, піки, що відповідають активному надходженню у вакуум газоподібного діоксиду вуглецю і отримані з початкової термограми методом перетворення

Лоренца в межах температур 590-610°C, відповідають процесу термічного руйнування різних шарів – шару маміляри; 670-750°C – шар часточка і 750-820°C – кристалічний шар

Нарешті, результати експерименту з наночастинками CaCO₃, отриманими за допомогою електролітичного методу, підтвердили наші припущення - на термограмі відзначений чіткий високоінтенсивний пік при 520-530°C.

Висновки. Методом температурно-програмованої мас-спектрометрії (ТПД-МС) вивчені спектри термодесорбції біогенних кальцитів (природного вапняку chalk, шкаралупи пташиних яєць: курка домашня *chicken* (*Gallus gallus domesticus*), домашня індичка *domestic turkey* (*Meleagris gallopavo*), домашній гусак *domestic geese* (*Anser anser domesticus*), домашня качка *domestic duck* (*Cairina moschata*), раковин моллюсків (*Anadara inaequalis*) і головоногих копалин белемніт *Belemnite* (*Pachyteuthis Bayle*), а також наночастинок кальциту. Показано, що структура спектра корелює з морфологічними параметрами і залежить від ступеня дисперсності зразків біогенних кальцитів. Збільшення вмісту нано-, ультра-і мікродисперсний складових в біокомпозити на основі кальциту призводить до істотної зміни виду спектра термодесорбції, що виявляється в появі додаткових температурних областей десорбції (піків) і зміщення їх в область більш низьких температур. Таким чином, на підставі отриманих методом ТПД-МС спектрах термодесорбції, представляється можливим проводити попередню оцінку морфологічних параметрів (ступеня впорядкованості біокристалічних шарів біокомпозитів, порівняльного вмісту їх компонентів в аспекті ступеня дисперсності) зразків біогенних кальцитів різного походження.

References

1. Ahmed Shakeel, Bisetty Krishna, Ikram Saiqa, Kanchi Suvardhan (2018). Biocomposites : biomedical and environmental applications. *Pan Stanford Publishing; CRC Press*. p. 496.
2. Bain, M.M. , McDade, K., Burchmore, R. , Law, A., Wilson, P.W., Schmutz, M., Preisinger, R. and Dunn, I.C. (2013) Enhancing the egg's natural defence against bacterial penetration by increasing cuticle deposition. *Animal Genetics*, 44(6), pp. 661-668. doi: 10.1111/age.12071
3. Cesar A.de Araujo Filho, Dmitry Yu.Murzin (2018). A structure sensitivity approach to temperature programmed desorption. *Applied Catalysis A: General*, vol. 550, pp. 48-56, doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.001.
4. D'Alba, L. (2014). Antimicrobial properties of a nanostructured eggshell from a compositing bird. *J. Exp Biol.*, vol. 217. pp.1116–1121.
5. Danylchenko, S.N., Chyvanov, V.D., Riabyshev, A.H., Novykov, S.V., Stepanenko, A.A., Kuznetsov, V.N., Myronets, E.V., Maryichuk, A.V., Yanovskaia, A.A., Bordunova, O.H., Buhai, A.N. Yssledovanye termycheskoho rozlozhenyia pryrodnykh karbonatov kaltsyia metodom temperaturno-prohrammyrovannoi mass-spektrometry [Investigation of the thermal decomposition of natural calcium carbonates by temperature-programmed mass spectrometry], *Zhurnal nano- ta elektronnoi fizyky [Journal of nano- and electronic physics]*, vol. 8 Nomer 4(1) 2016/10/1, сс. 04031(3ss) doi: 10.21272/jnep.8(4(1)).04031. [in Ukrainian].
6. Dash, S., Kamruddin, M. and Tyagi, A. (1997). Mass spectrometry based evolved gas analysis system for thermal decomposition studies. *Bulletin of Materials Science*, vol. 20(3), pp. 359-375.
7. Freire, M. N., Holanda, J. N. F. (2006). Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste, *Cerâmica*, vol.52 no.324 São Paulo, doi: 10.1590/S0366-69132006000400004.
8. Hester, P.(2017), Egg Innovations and Strategies for Improvements, *San Diego, CA: Elsevier Inc.*, 625
9. Hincke, M.(2012). The eggshell: structure, composition and mineralization. *Frontiers in Bioscience*, vol. 17, pp. 1266-1280
10. James J. De Yoreo Ed (2013) Research Methods in Biomineralization Science, *In: Methods in Enzymology 532.*, Academic Pres. pp. 614.

11. Kazuyoshi Endo, Toshihiro Kogure, Hiromichi Nagasawa (2018). *Biom mineralization: From Molecular and Nano-structural Analyses to Environmental Science*. Springer: Singapore, pp. 413.
12. Ketta, M. and Tumova, E. (2016) Eggshell structure, measurements, and quality-affecting factors in laying hens: a review. *Czech J. Anim. Sci.*, vol. 61, pp. 299-309.
13. Kulik T. (2012). Use of TPD–MS and Linear Free Energy Relationships for Assessing the Reactivity of Aliphatic Carboxylic Acids on a Silica Surface. *J. Phys. Chem. C*, vol. 116 (1), pp. 570–580.
14. Kulik, T. V., Lipkovska, N. A., Barvinchenko, V. N., Palyanytsya, B. B., Kazakova, O. A., Dovbiy, O. A., & Pogorelyi, V. K. (2009). Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV-vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods. *Journal of colloid and interface science*, 339(1), 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.055>
15. Kuznetsov, V. N., Yanovskaia, A. A., Novykov, S. V. y dr. (2015) Yzuchenye termoaktyvnykh protsessov ekstraktsyy CO2 yz karbonatnykh apatyrov s yspolzovanyem hazovoi khromatohrafiy [Study of thermally activated processes of CO2 extraction from carbonate apatites using gas chromatography], *Zhurnal nano- ta elektronnoi fizyky* [Journal of nano- and electronic physics]. T. 7. –№ 3. –03034-1. 03034-9 (9cc). URL: http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/3/articles/jnep_2015_V7_03034.pdf (rezhym dostupu). [in Ukrainian]
16. Laca, A., Laca, A., & Diaz, M. (2017). Eggshell waste as catalyst: A review. *Journal of environmental management*, 197, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.088>
17. Mohamed, M., Yusup, S., Maitra, S. (2012). Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 7, No. 1, pp. 1 – 10.
18. Nastasiienko N, Palianytsia B, Kartel M, Larsson M, Kulik T. (2019) Thermal Transformation of Caffeic Acid on the Nanoceria Surface Studied by Temperature Programmed Desorption Mass-Spectrometry, Thermogravimetric Analysis and FT–IR Spectroscopy. *Colloids and Interfaces*; 3(1):34. <https://doi.org/10.3390/colloids3010034>
19. Oates J.A.H. (1998) Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses. *Wiley-VCH Verlag GmbH*, pp. 460.
20. Partha Sarathi Guru, Sukalyan Dash (2014). Sorption on eggshell waste—A review on ultrastructure, biom mineralization and other applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 209, 49-67, ISSN 0001-8686. doi: 10.1016/j.cis.2013.12.013.
21. Patricia Y. Hester Ed. San Diego (2017) *Egg Innovations and Strategies for Improvements*, CA: Elsevier Inc., 625 p.
22. Peter W. Wilson, Ceara S. Suther, Maureen M. Bain, Wiebke Icken, Anita Jones, Fiona Quinlan-Pluck, Victor Olori, Joël Gautron, Ian C. Dunn (2017). Understanding avian egg cuticle formation in the oviduct: a study of its origin and deposition, *Biology of Reproduction*, Volume 97, Issue 1, Pages 39–49, <https://doi.org/10.1093/biolre/iox070>
23. Pokrovskiy, V. (2010). Mass spectrometry of nanosystems. *Surface*, vol. 2 (17), pp. 63–93.
24. Pokrovskiy, V. A. (1996). Temperature-Programmed Desorption Mass Spectrometry (TPDMS) of Dispersed Oxides. *Adsorption Science & Technology*, 14(5), 301–317. <https://doi.org/10.1177/026361749601400505>
25. Pokrovskiy V.A. (2010) Mass-spektrometriya nanostrukturirovannykh system [Mass spectrometry of nanostructured systems] *Poverkhnost, vyp.* [Surface, vol.]2(17), pp. 63–93. [in Ukrainian].
26. Rao, A. (2015). *Biom mineralization Sourcebook: Characterization of Biom minerals and Biomimetic Materials*, Elaine DiMasi and Laurie B. Gower (Eds), CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2014, 432 pages. ISBN 13:978-1-4665-1835-3. *Microscopy and Microanalysis*, 21(2), 534-534. doi:10.1017/S1431927614014640
27. Rongqing Zhang, Liping Xie, Zhenguang Yan (2019). Biom mineralization Mechanism of the Pearl Oyster, *Pinctada fucata*, Springer: Singapore. pp. 737.
28. Tatsuko Hatakeyama, Hyoe Hatakeyama (2005). Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites, *In.: Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry 4*, Springer: Netherlands, p. 336. doi: 10.1007/1-4020-2354-5.
29. Tetiana V. Kulik (2012). Use of TPD–MS and Linear Free Energy Relationships for Assessing the Reactivity of Aliphatic Carboxylic Acids on a Silica Surface”, *J. Phys. Chem. C*, 116 (1), pp. 570–580. doi: 10.1021/jp204266c.
30. Tsuboi, Y. and Koga, N. (2018). Thermal Decomposition of Biom mineralized Calcium Carbonate: Correlation between the Thermal Behavior and Structural Characteristics of Avian Eggshell. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, (4), pp. 5283–5295.
31. Yoji Tsuboi and Nobuyoshi Koga (2018). Thermal Decomposition of Biom mineralized Calcium Carbonate: Correlation between the Thermal Behavior and Structural Characteristics of Avian Eggshell. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (4), 5283-5295 DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04943

Olga Bordunova, Dr. A. S. Sciences, Professor, Sumy National Agrarian University (Sumy, Ukraine)

Rimma Dolbanosova, PhD of Vet. Sciences, Associate Professor, Sumy National Agrarian University (Sumy, Ukraine)

Thermoprogramming desorption mass spectrometry as a method for determining correlations between dynamics of thermal destruction and morphological parameters of biogenic calcites

The correlation between the dynamics of thermal destruction and morphological parameters of biogenic calcites based on the TPD-MS method using eggshells of different species of poultry to develop a convenient model system for assessing the state of complex multicomponent bioceramic structures of the eggshell.

For this purpose, different spectra of thermal desorption of biogenic calcites were studied: limestone, eggshell of different species of birds, mollusk shells and calcite nanoparticles. It is proved that the spectrum correlates with morphological parameters and depends on the degree of dispersion of biogenic calcites. The increase in the content of microdisperse, ultrafine and nanodisperse components in a biocomposite based on calcite leads to a significant change in the type of thermodesorption spectrum, which is manifested in the appearance of additional temperature regions of desorption (peaks) and their displacement in the region of temperature decrease.

The spectrum of thermodesorption (thermogram) of chalk samples and non-incubated eggs of agricultural poultry was determined experimentally.

It was found that the release of carbon dioxide CO₂ as a result of the reaction $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$, 178 kJ/mol begins at a temperature of 440-450°C and ends at 720-750°C. This indicates the nonlinear nature of the dependence of the partial pressure of CO₂ in the quartz cell on the temperature with two distinct peaks 550-560 and 640-660°C, and the peak in the low temperature region is significantly higher.

It is proved that when maintaining for all heterogeneous samples of biogenic calcite the interval on the temperature scale 440-750°C of intensive CO₂ release, the intensity and width of individual peaks corresponding to the specified selection are extremely variable. The working hypothesis to explain this phenomenon was the assumption that the coordinates of the peaks on the temperature scale correspond to the dispersion levels of calcite crystals and their location in the biomaterial. Indeed, almost all of the studied samples give similar diffraction patterns corresponding to calcium carbonate.

The next assumption was that the heterogeneity of the micro- and macrostructure of calcite-based biocomposites was responsible for expanding the temperature range of destruction and increasing the number of peaks of intensive release of chalk samples and bird eggs. In this case, the preliminary grinding of the belemnite sample should lead to a change in the type of thermogram, namely, to a narrowing of the destruction interval for fine-grained (> 5-10 μm) and to a corresponding expansion of this interval in the case of combining coarse and fine-grained calcite fractions in one sample.

Key words. temperature-programmed desorption mass spectrometry, biogenic calcite, egg shell, shell of molluscs, belemnite, dispersion of calcite, biocomposite.