



УДК 543.51

Масс-спектрометрия ПАЛДИ при исследовании кластеров в составе низкотеплопроводных отложений

Гончарова И.С.¹, Пыцкий И.С.¹, Буряк А.К.¹,
Иванов Н.Г.², Федоров В.В.²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

²ОАО «НПО Энергомаш им. Академика В.П. Глушко», Химки

Поступила в редакцию 2.08..2013 г.

Аннотация

Метод масс-спектрометрии с поверхностно - активированной лазерной десорбцией/ионизацией использован для изучения химии низкотеплопроводных осадений, образующихся на стенках каналов тракта охлаждения камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя. Такие осадки могут нарушать температурный режим эксплуатации изделия, затрудняя теплообмен. Данный метод позволяет упростить пробоподготовку и получить данные о качественном составе осадков и природе кластеров металлов, образующихся в режиме «мягкой ионизации».

Ключевые слова: кластеры, масс-спектрометрия МАЛДИ/ПАЛДИ, низкотеплопроводные осадения, химия поверхности

The method of Surface Assisted Laser Desorption/Ionization mass spectrometry is used to study chemistry of poorly conducting deposits forming channels' walls of the combustion chamber cooling path of the liquid fuel rocket motor. Such deposits interfere with the operations temperature conditions of the product, making difficult heat exchange. This method simplifies sample preparation and allows to obtain deposits qualitative composition and the nature of metal clusters formed under "soft ionization" dates.

Keywords: clusters, MALDI/SALDI mass-spectrometry, poorly conducting deposits, surface chemistry

Введение

Важное значение таких непостоянных групп частиц как кластеры уже давно осознавалось в отдельных областях химии – учении о растворах, коллоидной химии, теории кристаллизации. Современные физико-химические методы эксперимента позволили перейти от гипотез о существовании непостоянных групп к их фактическому изучению [1]. Чтобы избежать неоднозначности в используемой терминологии, отметим, что в литературе по физике кластеров и масс-спектрометрии кластеры газовой фазы определяются как агрегаты (зависимых) атомов, ионов или молекул, большинство компонентов которых образуют их поверхность, объединенные различными типами межмолекулярных взаимодействий[2].

Исследования, направленные на изучение природы и свойств кластеров, активно проводились в 80е года прошлого века. На сегодняшний день, благодаря стремительному совершенствованию инструментальных методов, они получили новый толчок в своем развитии.

Так, например, в работе [3] использовались органические полимеры полиэтиленгликоль (ПЭГ) и оксиэтилированный глицерин (ОЭГ) в качестве матриц для синтеза и исследования нанокластеров серебра методом лазерной десорбции/ионизации (LDI). Захват ионов серебра специфическими функциональными группами полимерных молекул за счет нековалентных взаимодействий считается необходимым этапом формирования наночастиц серебра в растворах полимеров [4, 5]. Особенности структуры нанокластеров серебра Ag_n в качестве ядер наночастиц серебра таковы, что могут определять структуру образующейся наночастицы серебра [6]. В ходе этих исследований было обнаружено, что образование наночастиц серебра с нитратом серебра может происходить в растворе ПЭГ с различной средней молекулярной массой без добавки специальных восстановителей [7, 8].

Известны и другие масс-спектрометрические подходы к получению и анализу кластеров в объеме фазы, например в условиях бомбардировки быстрыми атомами при низких температурах в водных [9], водно-органических [10] и полимерных фазах [11]. Что касается кластеров серебра Ag_n , они активно изучались методом масс-спектрометрии и в рамках проблем классической физики и химии кластеров в газовой фазе [12-14]. Данные о физико-химических параметрах ряда нейтральных и положительно или отрицательно заряженных кластеров серебра можно найти в базе данных Национального Института Стандартов и Технологий США (NIST) [15], содержащей ссылки на соответствующие оригинальные публикации.

Особое место среди масс-спектрометрических методов исследования кластеров занимает метод МАЛДИ/ПАЛДИ. Масс-спектрометрия с ионизацией методами МАЛДИ/ПАЛДИ – инициированная матрицей лазерная десорбция ионизация/ инициированная поверхностью лазерная десорбция ионизация сравнительно новый метод, предложенный и получивший наибольшее распространение для анализа биологических объектов, синтетических полимеров [16]. В последнее время метод распространяется и на анализ неорганических соединений, в том числе находящихся на поверхностях различного типа [17]. Метод МАЛДИ/ПАЛДИ позволяет получать информацию не только об элементном, но и о молекулярном составе соединений и их распределении по поверхности [18].

Смешение солей нитрата серебра с органическими полярными матрицами для целей экспериментов в режиме матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) показало появление больших серий положительно и отрицательно заряженных кластеров серебра Ag_n с n до 200 в масс-спектрах [19, 20]. Тем не менее, в условиях МАЛДИ с неполярными матрицами (антрацен, пирен, ацетонафтен, и дитранол), было невозможно обнаружить кластеры серебра [21].

Также представляет интерес гетерофазный синтез кластеров. Эта проблема представляется достаточно сложной, если речь идет о поверхностях на границе раздела после термической обработки. В этом случае, как вариант инструментального подхода к решению такой задачи может быть применена масс-спектрометрия ПАЛДИ.

Эксперимент

Цель работы – исследование химии низкотеплопроводных осадений, образующихся на поверхностях каналов тракта охлаждения пространства камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя (ЖРД). Как правило, появление такого рода низкотеплопроводных пленок различного состава и морфологии на поверхностях тракта охлаждения связывают с изменением температурного режима эксплуатации изделия. Незначительное количество образца, доступного для отбора и исследования, зависимость химического состава и структуры отложений от места пробоотбора – все эти факторы затрудняют применение традиционных методов анализа. Масс-спектрометрия ПАЛДИ позволяет частично избежать эти затруднения. Несмотря на то, что при анализе неорганических материалов метод МАЛДИ/ПАЛДИ получил меньшее распространение, он имеет большие перспективы при исследовании химии и морфологии поверхностей, в том числе неоднородных пористых осадков, образующихся на них. Так, например, с его помощью можно строить трёхмерные диаграммы «концентрация-координаты», позволяющие получить оценку распределения вещества по поверхности, в том числе степени её загрязненности примесями.

Исследованные образцы представляли собой фрагменты тракта охлаждения камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя. Соскобы отбирались из каналов на внутренней и наружной сторонах тракта охлаждения, вырезанных с противоположных частей камеры. На поверхность мишени из нержавеющей стали наклеивали двойной скотч и наносили порошкообразный соскоб образца. Такие соскобы имеют неплотную структуру и неопределенный химический состав: углеродистые отложения, содержащие в своём объёме примеси металлов из материала стенки камеры сгорания и, возможно, топлива. Во всех случаях соскобы отбирали с участков поверхности таким образом, что получался образец, усредненный по длине каналов фрагмента тракта охлаждения.

Использовали времяпролётный масс-спектрометр с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оборудованный азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Частота импульсов составляла 20 Гц. Количество импульсов варьировалась от 1 до 100. Исследования проводились в диапазоне масс 20–3600 дальтон (Да). Основные характеристики лазера приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики лазера масс-спектрометра с поверхностно- и матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonics Ultraflex II

Параметр, единица измерения	
Рабочая длина волны, нм	337.1
Ширина импульса на полувысоте, нс	3
Энергия импульса, мкДж	100
Мощность импульса, КВт	43
Частота импульсов, Гц	20
Расходимость лазерного пучка, мрад	3

Обсуждение результатов

Идентификация обнаруженных ионов проводилась по их изотопному распределению. Для характеристики неизвестного иона выбирали группу пиков, отражающую соответствующее изотопное распределение. Проводили теоретический расчет изотопной картины для иона, предположительно соответствующего экспериментальному изотопному распределению, с помощью свободно доступной в интернете программы IsoPro.

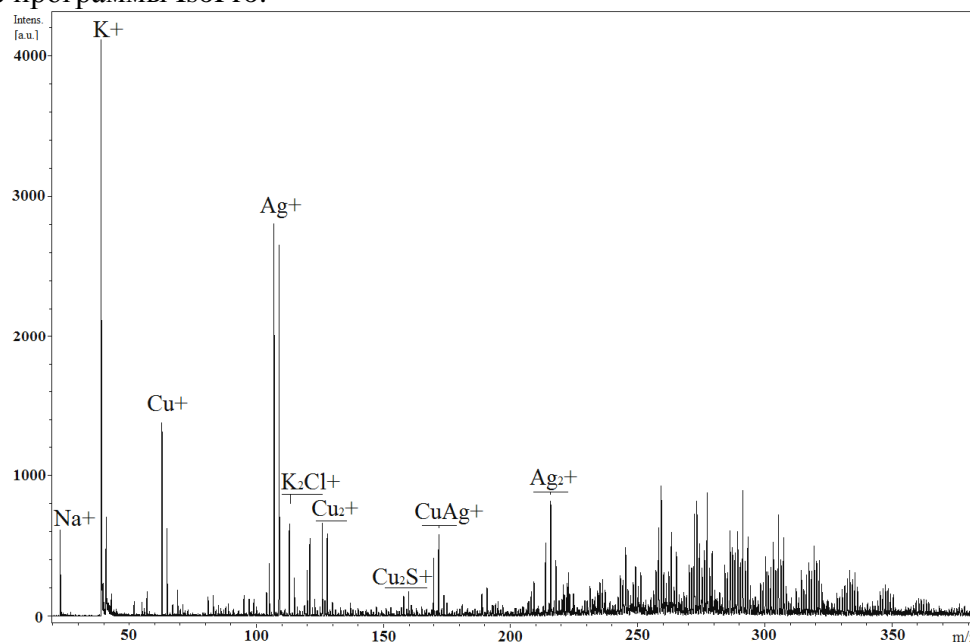


Рис. 1. Масс-спектр, полученный методом ПАЛДИ в режиме регистрации положительных ионов, соскоба из наружной стороны тракта охлаждения. Обнаружены ионы Cu^+ , Ag^+ , Ag_2^+ и, предположительно, ион CuAg^+ ($m/z=171.9$)

Специфической особенностью исследуемых образцов является то, что после пробоподготовки все они представляют собой неплотные осадки, и, как следствие, имеют неоднородную структуру. Таким образом, подбор условий осуществлялся так, чтобы по возможности избежать фрагментации кластеров при повышенных энергиях, но в то же время обеспечить максимальный переход вещества в газовую фазу и его ионизацию. Тем не менее значительных интерференций в диапазоне 250 – 350 Да не удалось избежать. Это связано со сложным составом соскобов, которые представляют собой углеродные осадки с большим содержанием меди и серебра – металлов, входящих в состав изделия (медь) и припоя (серебро).

Примеры полученных спектров представлены на рис. 1-2. Для представленных спектров характерно наличие ионов металлов, главным образом, меди и серебра, а также их димеров и аддуктов с ионами натрия и калия. Для ряда спектров, в частности, для образцов, отобранных с внутренней стороны тракта охлаждения выражен спектр углерода в области 250-450 Да, рис. 2.

Точная расшифровка в относительно высокомолекулярной области затруднена из-за высокой интерференции спектров. В целом, картина изотопного распределения позволяет говорить о присутствии кластерных ионов состава $\text{Ag}_2\text{Cu}_1\text{C}_x$, очень близких к ним по распределению $\text{Ag}_2\text{Cu}_1\text{S}_y$ и $\text{Ag}_2\text{Cu}_1\text{C}_x\text{S}_y$. Они определяют качественный состав полученных спектров в диапазоне 240-440 Да, перекрываясь между собой (рис.3).

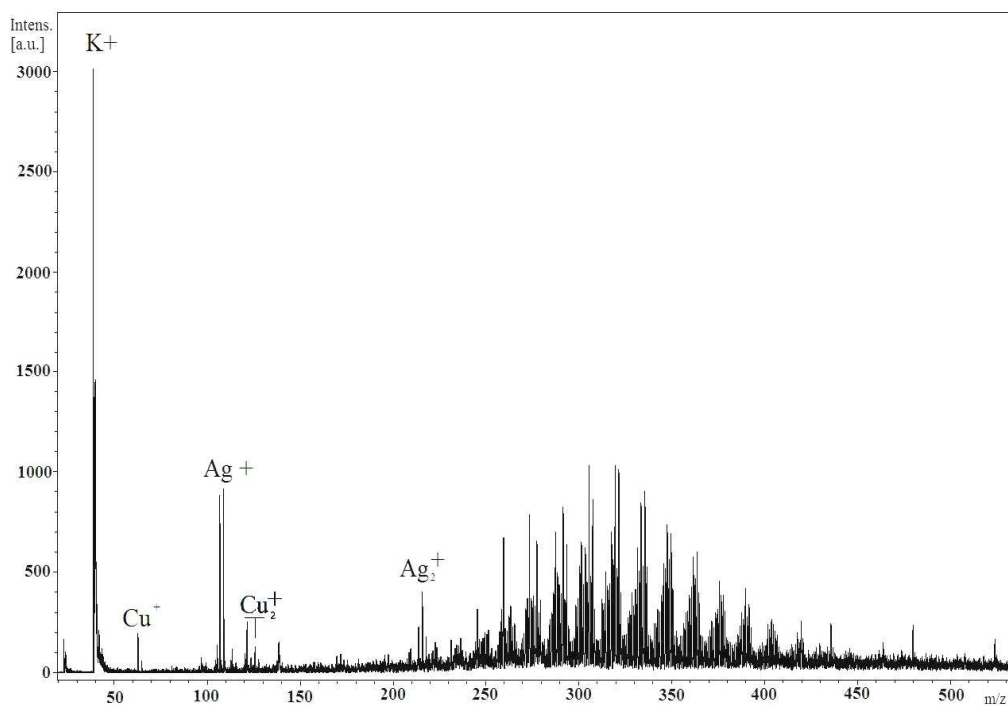


Рис. 2. Масс-спектр, полученный методом ПАЛДИ в режиме регистрации положительных ионов, соскоба из внутренней стороны тракта охлаждения. Обнаружены ионы Cu^+ , Ag^+ , Ag_2^+ и, предположительно, ион CuAg^+ ($m/z=171.9$)

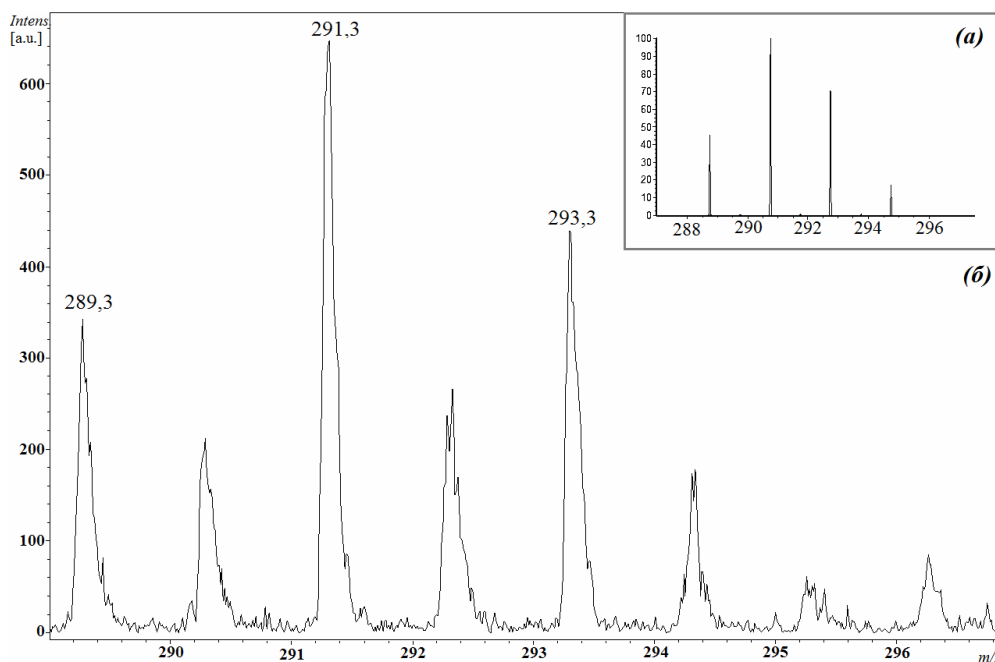


Рис. 3. Интерференция спектра изотопного распределения, отвечающего составу $\text{Ag}_2\text{Cu}_1\text{C}_1$ (б) со спектром неизвестного соединения, находящегося в таком же диапазоне масс. Для сравнения приведена вставка (а) теоритически рассчитанного спектра в программе IsoPro для $\text{Ag}_2\text{Cu}_1\text{C}_1$

Тенденция к образованию кластеров подобного состава с одним атомом серебра выражена в меньшей степени, а к присоединению второго атома меди не наблюдается вовсе. Видимо, кластеры меди очень нестабильны даже в условиях «мягкой» ионизации. В табл. 2 указаны наиболее интенсивные и хорошо

воспроизводимые ионы. Их интенсивность варьируется от образца к образцу, что свидетельствует о неоднородном молекулярном составе осадков. Характерным для полученных спектров является наличие кластерного иона CuAg^+ и, в отдельных случаях, Cu_2Ag_2^+ .

Таблица 2. Брутто-формулы ионов, зарегистрированных в изученных масс – спектрах с поверхности образцов

Предполагаемые брутто-формулы положительных ионов, обнаруженных при анализе соскоба	m/z максимального иона в изотопном распределении.
Cu^+	62.8
Ag^+	106.9 ; 108.9
K_2Cl^+	112.9
AgO	123.0
Cu_2^+	125.8 ; 127.8
CuAg^+	171.8
Cu_3^+	188.8 ; 190.8
Ag_2^+	215.8
Cu_2Ag_2^+	342.4

Заключение

По результатам масс-спектрометрического исследования методом ПАЛДИ можно сделать выводы, что на поверхности осадков, полученных из каналов «тракта охлаждения» камеры сгорания ЖРД присутствуют как свободные металлы, так и их аддукты и кластеры. Углерод распределен в виде кластеров в относительно высокомолекулярном диапазоне масс. В диапазоне масс 250 - 450 Да присутствуют и кластеры серебра, и смешенные кластеры серебро – медь – углерод. Большое количество углеродных кластеров и более широкий диапазон масс, охватываемый этими кластерами, наблюдается на внутренней стороне наружной стенки, что, вероятно, связано с её более высокой температурой в процессе эксплуатации. Такие результаты подтверждают перспективность исследования их молекулярного состава методами МАЛДИ/ПАЛДИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-6299.2013.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № П-09 за 2013 г.

Список литературы

1. Кипнис А.Я. Кластеры в химии. М.: Знание. 1981. 64 с.
2. Mark T.D. Cluster ions: Production, detection and stability. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 1987, vol. 79, № 1, p. 1-59.
3. Kosevich M.V., Chagovets V.V., Severinovskaya O.V. Mass-spectrometric study of the formation of silver nanoclusters in polyethers: I. Laser desorption/ionization. // J. of Anal. Chem. 2012. Vol. 67. No. 13. p. 987–993.

4. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Prusov A.N. et al. Preparation of Silver Nanoparticles in Aqueous Solutions of Polyacrylic Acid. // *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim.* 1999. Vol. 40. № 2. p. 129-133.

5. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Bakhov F.N. et al. Photochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Aqueous Solutions of Polycarboxylic Acids: Effect of Polymer Matrix on the Size and Shape of Particles. // *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim.* 2001. Vol. 42. №. 5. p. 308-314.

6. Xiong Yu., Washio I., Chen J. et al. Trimeric clusters of silver in aqueous AgNO₃ solutions and their role as nuclei in forming triangular nanoplates of silver // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2007. Vol. 46. № 26. p. 4917-4921.

7. Luo C., Zhang Y., Zeng X et al. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles // *Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 288. №. 2. p. 444-448.

8. Popa M., Pradel T., Crespo D. and Calderyn-Moreno J.M. Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. // *Colloids Surf. A.* 2007. Vol. 303.№. 3. p. 184.

9. Boryak O.A., Kosevich M.V., Shelkovsky V.S. et al. Production of doubly charged clusters (H₂O)_n Ba²⁺ and (H₂O)_n Ca²⁺ under low temperature fast atom bombardment conditions // *Int. J. of Mass Spec.* 2000. № 194. p. 49-52.

10. Kosevich M.V., Czira G., Boryak O.A. et al. Comparison of Positive and Negative Ion Clusters of Methanol and Ethanol Observed by Low Temperature Secondary Ion Mass Spectrometry // *Rapid Com. In Mass Spec.* 1997. Vol. 11. p. 1411-1416 .

11. Boryak O.A., Kosevich M.V., Chagovets V.V. et al.. Mass- Spectrometric Study of the Formation of Silver Nanoclusters in Polyether Media: 2. Fast Atom Bombardment and Modeling. // *J. of Anal. Chem.* 2012. Vol. 67. No. 13. p. 994–1000.

12. Hagen O.F. Formation of silver clusters in nozzle expansions. // *Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters.* 1991. Vol. 20. Nos. 1–4, p. 425-428.

13. Sharpe P. and Cassady C.J. Gas-phase reactions of silver cluster ions produced by fast atom bombardment. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. Vol. 191. Nos. 1-2, p. 111-116.

14. Wucher A., Wahl M. and Oechsner H. Sputtered neutral silver clusters up to Ag₁₈ // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. Atoms.* 1993. Vol. 82. P. 337-346.

15. The Nist Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet, Linstrom P.J. and Mallard W.G., Eds., <http://webbook.nist.gov>. Accessed April 26, 2011.

16. Заикин В.Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. Москва. ВМСО. 2009. 332 с.

17. Dashtiev M., Frankevich V., Zenobi R. Kinetic energy of free electrons affects MALDI positive ion yield via capture cross-section // *J. Phys. Chem. A* 2006. Vol. 110. P.926- 930.

18. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Масс-спектрометрическое исследование химии поверхности сплавов АД-0 и АМГ-6 методом лазерной десорбции/ионизации // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. №.1. С. 1 – 6.

19. Rashidzadeh H. and Guo B. Generation of large gas-phase silver cluster ions by laser desorption/ionization of silver-containing salts // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 310, nos. 5–6, p. 466-470.

20. Kéki S., Szilágyi L.Sz., Török J. High Aggregation Number Silver Clusters by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization: Role of Matrixes on the Gas-Phase Reduction of Silver Ions // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107, № 20, p. 4818-4825.

21. Macha S.F., Limbach P.A., Hanton S.D. & etc. Silver cluster interferences in matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectrometry of nonpolar polymers // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 12. № 6. p. 732-743.

Гончарова Ирина Сергеевна – аспирант, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Буряк Алексей Константинович – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Пыцкий Иван Сергеевич – к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, Москва

Иванов Николай Геннадьевич – заместитель начальника отдела агрегатов ЖРД «НПО Энергомаш им. Академика В.П. Глушко», Химки

Федоров Владимир Владимирович – к.т.н., главный специалист отдела агрегатов ЖРД «НПО Энергомаш им. Академика В.П. Глушко», Химки

Goncharova Irina S. – postgraduate student, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow, e-mail: gis8801@yandex.ru

Buryak Aleksey K. – Doctor of Chemical Sciences, professor, head of the Laboratory of Physical-chemical principles of chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Pickii Ivan S. – Candidate of Chemical Sciences, senior scientist, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Ivanov Nikolay G. – Deputy department chief JSC «NPO Energomash named after academician V. Glushko», Khimky, Moscow region

Fedorov Vladimir V. – Chief specialist of LPRE units department JSC «NPO Energomash named after academician V. Glushko», Khimky, Moscow region