

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.51,543.54,5473.302

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ
ДЕСТРУКЦИИ ТЕФЛОНА МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

© 2020 г. А. Ю. Шолохова^{а,*}, А. И. Малкин^а, А. К. Буряк^а

^а Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Россия

*e-mail shonastya@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.03.2020 г.

После доработки 13.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Для анализа порошка тефлона (политетрафторэтилен) марки “Флуралит-4” методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации использованы порошки металлов (магния и вольфрама) и неметаллов (бора и кремния). Показано, что используемый метод позволяет оценить степень деструкции тефлона. Установлено, что при использовании в качестве “матрицы” порошка кремния удастся регистрировать наряду с низкомолекулярными продуктами деструкции тефлона и его олигомерные продукты в диапазоне до 1400 Да. Масс-спектры тефлона содержат две серии ионов — для насыщенных и ненасыщенных компонентов.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, инициированная поверхностью лазерная десорбция/ионизация, химия поверхности, продукты деструкции, тефлон

DOI: 10.31857/S004445372010026X

Экспресс-анализ олигомерных и относительно низкомолекулярных соединений — одно из наиболее распространенных применений масс-спектрометрии (МС) с лазерной десорбцией/ионизацией (LDI, ЛДИ) [1]. Методом мягкой ионизации для анализа лабильных и высокомолекулярных соединений без их разрушения, для определения кластеров, находящихся на поверхности и образующихся при ионизации, является масс-спектрометрия с ионизацией методом MALDI (Matrix assisted laser desorption/ionization, МАЛДИ — инициированная матрицей лазерная десорбция/ионизация). МАЛДИ широко используется для анализа биологических макромолекул (пептиды, белки и белковые комплексы) [2], синтетических полимеров [3] и наночастиц [4]. Анализ полимеров с применением МАЛДИ впервые продемонстрирован в [5]. Этот метод стал незаменимым инструментом для анализа полимеров. Однако из-за разнообразия и структурной сложности в химии полимеров, их анализ методом МАЛДИ остается большой проблемой [6]. Использование органических матриц может формировать их собственные аддукты в низкомолекулярной области (<700 Да), что затрудняет обнаружение молекул в этом диапазоне масс [7, 8].

Авторы [5] впервые предложили метод лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) без использо-

вания органической матрицы. Они использовали наночастицы кобальта (30 нм), смешанные с глицерином, для ионизации белков и синтетических полимеров. Нанопорошок кобальта обеспечивал “быстрое нагревание”, которое необходимо для десорбции/ионизации молекул анализата без теплового разложения. Данный метод (SALDI — Surface-assisted laser desorption/ionization, ПАЛДИ — инициированная поверхностью лазерная десорбция/ионизация) явился хорошей альтернативой МАЛДИ, что расширило возможности для анализа молекул в низкомолекулярной области [9]. В ПАЛДИ применяются кремниевые, углеродные материалы, наночастицы [10]. В [11] показана возможность применения различных неорганических наноматериалов (Mn, Mo, W, Al, ZnO, TiO₂, Si и WO₃) в качестве матрицы. В то время как интерес к разработке новых материалов в качестве эффективной подложки для ПАЛДИ растет, однако, фундаментальные аспекты процесса, такие как, механизм десорбции/ионизации не изучены подробно [12, 13], что затрудняет подбор материалов, эффективных в качестве матриц. В настоящее время ПАЛДИ — один из перспективных методов для анализа молекул на поверхностях разного типа [14–16].

В данной работе рассмотрены возможности применения метода ПАЛДИ для обнаружения

низкомолекулярных и олигомерных продуктов деструкции тефлона с использованием в качестве “неорганической матрицы” порошков металлов (магний, вольфрам) и неметаллов (бор, кремний). До наших работ не проводилось исследование фрагментов тефлона методом ПАЛДИ с использованием в качестве матриц порошков различных металлов и неметаллов. При размоле образцов образуются продукты деструкции, поэтому для получения материалов с заданными свойствами необходимо их определение.

Для идентификации продуктов деструкции полимеров, в том числе ПТФЭ, широко используют пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (Py-GC/MS) – метод, позволяющий в рамках одного анализа и в режиме реального времени проводить термическое разложение полимера, разделять продукты пиролиза на отдельные компоненты и определять структуры каждого из них [17, 18]. Деструкция тефлона в смеси с металлами изучалась ранее методом ТД-МС (термодесорбционная масс-спектрометрия), анализ газовой фракции над порошками тефлона, смешанных с металлами проводили также методом ГХ-МС (газовой хромато-масс-спектрометрии) [19]. Были обнаружены и идентифицированы летучие продукты деполимеризации тефлона: тетрафторэтилен, трифторметилен, трифторэтилен. Показано, что введение в состав смеси металлов оказывает существенное влияние на процессы разложения тефлона [19]. Однако данные по анализу тефлона методами ЛДИ отсутствуют, что подтверждает актуальность проведенного исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – смеси порошков металлов (магния и вольфрама, порошок вольфрамовый ПВЧ ТУ 48-19-57-91, производитель г. Унеча, Завод тугоплавких металлов, порошок магниевый МПФ-1 ГОСТ 6001-79, производитель Соликамский опытно-металлургический завод) и неметаллов (кремния и бора, порошок кремниевый ME14N-2N-50n, производитель Германия, бор аморфный Б-99В, производитель Дзержинский опытный завод авиационных материалов ОАО “Авиабор”) с тефлоном (политетрафторэтиленом, ПТФЭ) Ф-4 марки “Флуралит” (Фл) (ТУ 2213-001-42515356-2005, производитель ООО “Флуралит-синтез”) в соотношениях Mg/Фл – 1/2; W/Фл – 1/1, Si/Фл – 1/4, B/Фл – 1/7.

Масс-спектры исследуемых материалов регистрировали на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж. Масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации отрицательных ионов при энергии лазера 30–95% от максимальной.

На поверхность мишени из нержавеющей стали наклеивали двойной скотч и наносили анализируемые образцы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тефлон

На рис. 1 приведены масс-спектры образца тефлона. В масс-спектре исходного образца не удается зарегистрировать продукты деструкции тефлона. Наблюдается ряд низкоинтенсивных пиков, вероятно, примесей в образце. Так как в условиях ЛДИ не представляется возможным зарегистрировать продукты деструкции тефлона, в качестве матриц использовали металлы и неметаллы.

Неметаллы

На рис. 2 приведены масс-спектры образцов тефлона с бором (а) и кремнием (б). Масс-спектры продуктов деструкции тефлона содержат две серии ионов – для насыщенных и ненасыщенных компонентов. Для насыщенных компонентов, наиболее интенсивным является ион с $m/z = 69$ (CF_3), тогда как в случае ненасыщенных – с $m/z = 131$ (C_3F_3). Интенсивные пики для серии предельных соединений – с $m/z = 69, 119, 169, 219$, а для непредельных – с $m/z =$ от 131, 181, 231, 281 ... 1381 ... 1431. Различие для основных ионов двух серий составляет 50 m/z , что соответствует CF_2 -группе. Данные ионы являются характеристическими и обнаруживаются также при анализе тефлона методом Py-GC/MS [20]. В [21] приведены данные по термодеструкции из различных образцов тефлона. Наиболее характерная реакция – деполимеризация с образованием тетрафторэтилена. Вместе с тем, известны и процессы образования олигомерных продуктов с широким распределением массовых чисел.

Сравнение относительных и абсолютных интенсивностей, рассчитанных при нормировании на $m/z = 81$ представлено в табл. 1.

Следует отметить, что при использовании в качестве “матрицы” порошка кремния удается получить гораздо более интенсивные масс-спектры. Массовое отношение Si/B = 28/11, но при использовании кремния масс-спектры интенсивнее в среднем в 10 раз для основных пиков.

Металлы

На рис. 3 приведены масс-спектры образцов тефлона с вольфрамом (а) и магнием (б). В масс-спектре исходного образца вольфрама с тефлоном присутствуют в основном фрагменты продуктов деструкции тефлона в диапазоне масс 69–1000 Да. Так же как для неметаллов, масс-спек-

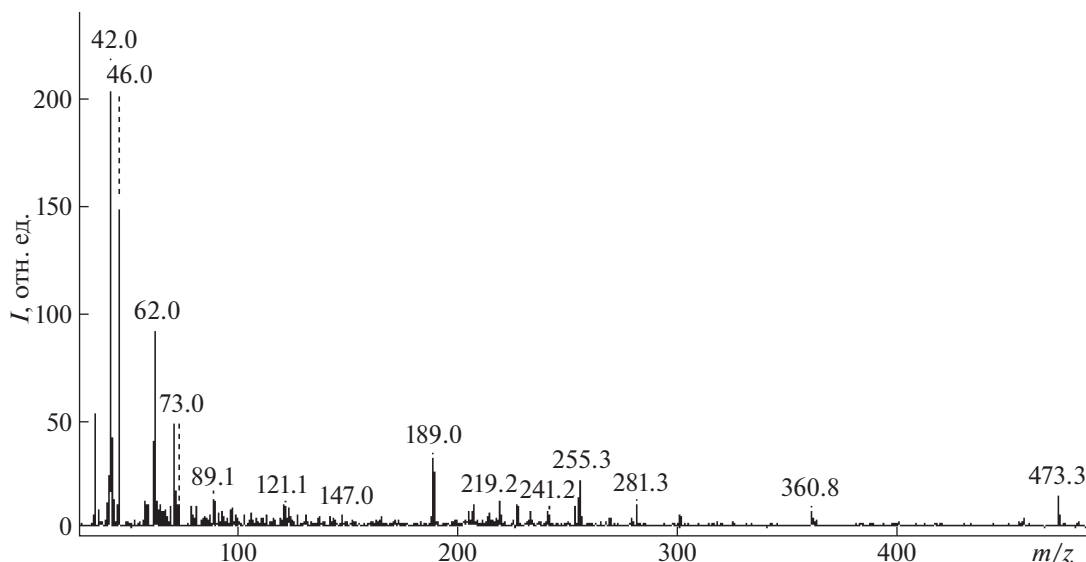


Рис. 1. Масс-спектр тефлона в режиме регистрации отрицательных ионов.

тры продуктов деструкции тефлона содержат две серии ионов: с $m/z = 69, 119, 169, 219$ и с $m/z = 131, 181, 231, 281 \dots 931$. Различие в массах соответствует CF_2 -группе. Интенсивный пик с $m/z = 81$ соответствует C_2F_3 , пик с $m/z = 293$ – C_7F_{11} . Также присутствуют пик вольфрама ($m/z = 184$) и его димера ($m/z = 368$) (рис. 2а).

Масс-спектры тефлона с магнием содержат три серии ионов – для насыщенных и ненасыщенных компонентов, однако, только в диапазоне до $m/z = 250$. Серия для предельных и непредельных продуктов такая же, как и для других матриц, а также наблюдается серия с $m/z = 43, 93, 143, 193, 243$. Различие в массах основных ионов соответствует CF_2 -группе, пик с $m/z = 81$ соответствует C_2F_3 -группе.

Следует отметить, что при использовании в качестве “матрицы” порошка вольфрама удается получить более интенсивные масс-спектры. Так,

например, интенсивность пика с $m/z = 81$ при использовании в качестве “матрицы” вольфрама составляет 3000 абс. ед., в то время как при использовании магния – 1500 абс. ед., т.е. отношение относительных интенсивностей при нормировании масс-спектров на $m/z = 81$ составляет 2 : 1.

Сравнение относительных и абсолютных интенсивностей, рассчитанных при нормировании на $m/z = 81$ представлено в табл. 2.

Следует отметить, что при использовании в качестве “матрицы” порошка кремния удается получить гораздо более интенсивные масс-спектры.

При сравнении возможностей анализа продуктов деструкции тефлона с использованием металлов и неметаллов, установлено, что порошки неметаллов позволяют определять продукты деструкции тефлона до 1400 Да, а порошки металлов – до 900 (для вольфрама) и 250 Да (для маг-

Таблица 1. Сравнение относительных и абсолютных интенсивностей пиков в масс-спектрах бора и кремния

		Бор					
m/z		81	219	301	381	681	1181
$I_{\text{эксп}}$		50	200	800	450	300	50
$I_{\text{отн}}$		1	4	16	9	6	1
		Кремний					
m/z		81	219	301	381	681	1181
$I_{\text{эксп}}$		1000	1400	4200	3200	1500	1000
$I_{\text{отн}}$		1	1.4	4.2	3.2	1.5	1
$I_{\text{эксп}}(\text{Si})/I_{\text{эксп}}(\text{B})$		20	7	5.25	7.1	5	20
$I_{\text{отн}}(\text{Si})/I_{\text{отн}}(\text{B})$		1	0.35	0.26	0.35	0.25	1

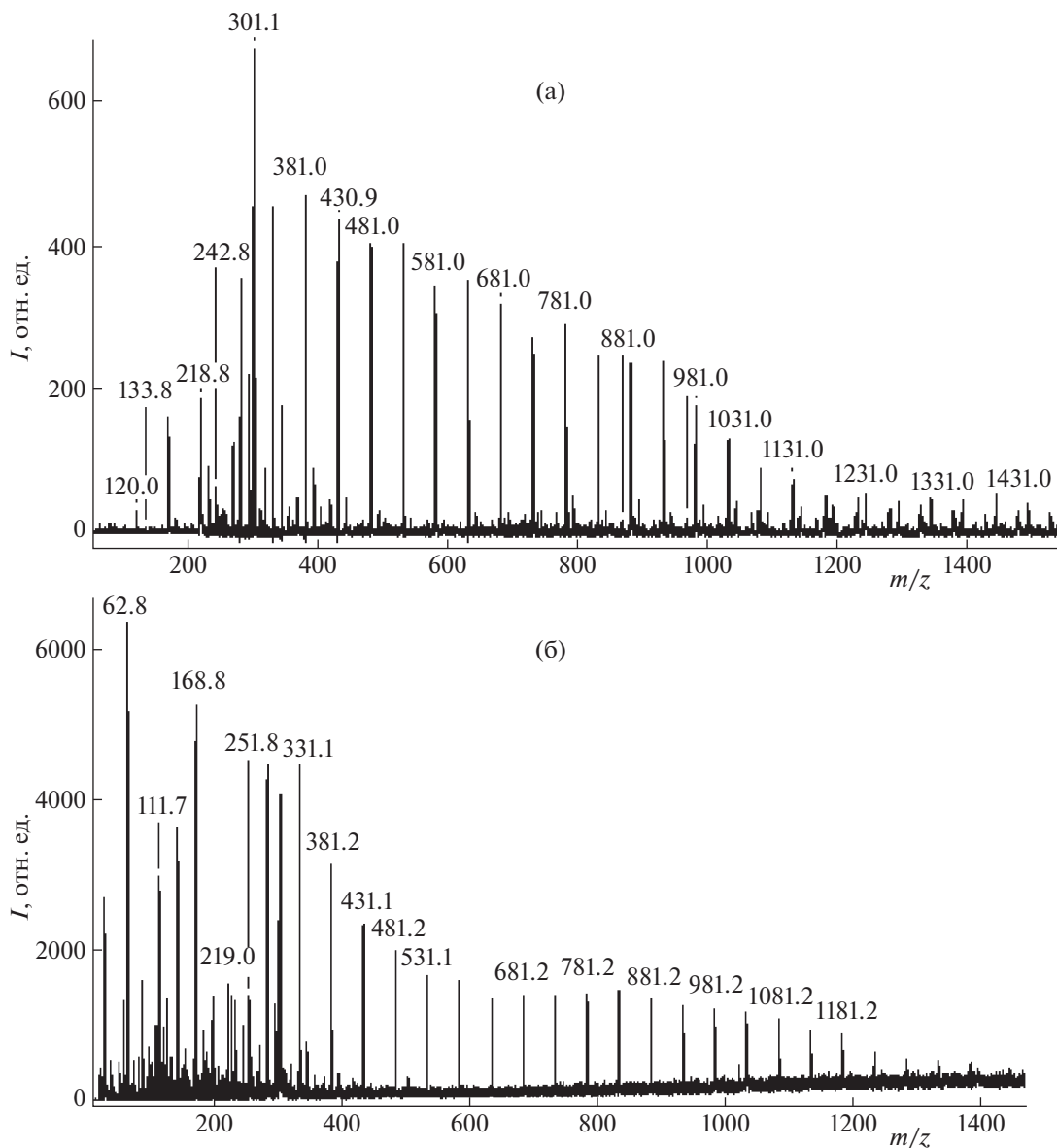


Рис. 2. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца а) бора, б) кремния с тефлоном.

ния). Сравнение абсолютных интенсивностей пиков в масс-спектрах продуктов деструкции тефлона со всеми “матрицами”, нормированных на $m/z = 81$, показывает, что их абсолютные значения выше для кремния.

В ПАЛДИ ионы аналита десорбируются непосредственно с поверхности твердой подложки, и этот процесс зависит от физических и химических свойств твердой поверхности [12]. В частности, определяется электропроводностью, способностью поглощать энергию лазера, площадью поверхности, пористостью. Значение сечения ионизации — важная характеристика в масс-спектрометрии [22]. Можно предполагать,

что большая ионизация тефлона в условиях ПАЛДИ при использовании в качестве “матрицы” кремния связана с его большей площадью поверхности, позволяющей захватывать большие порции аналита в пористом слое, и высоким УФ-сечением, облегчающим передачу энергии лазера на аналит [23].

Таким образом, методом ПАЛДИ проведено исследование продуктов деструкции тефлона с использованием в качестве матрицы порошков металлов (магния и вольфрама) и неметаллов (бора и кремния), необходимое для оценки состояния поверхности порошков при их размоле. Отмечено, что ЛДИ тефлона без использования мат-

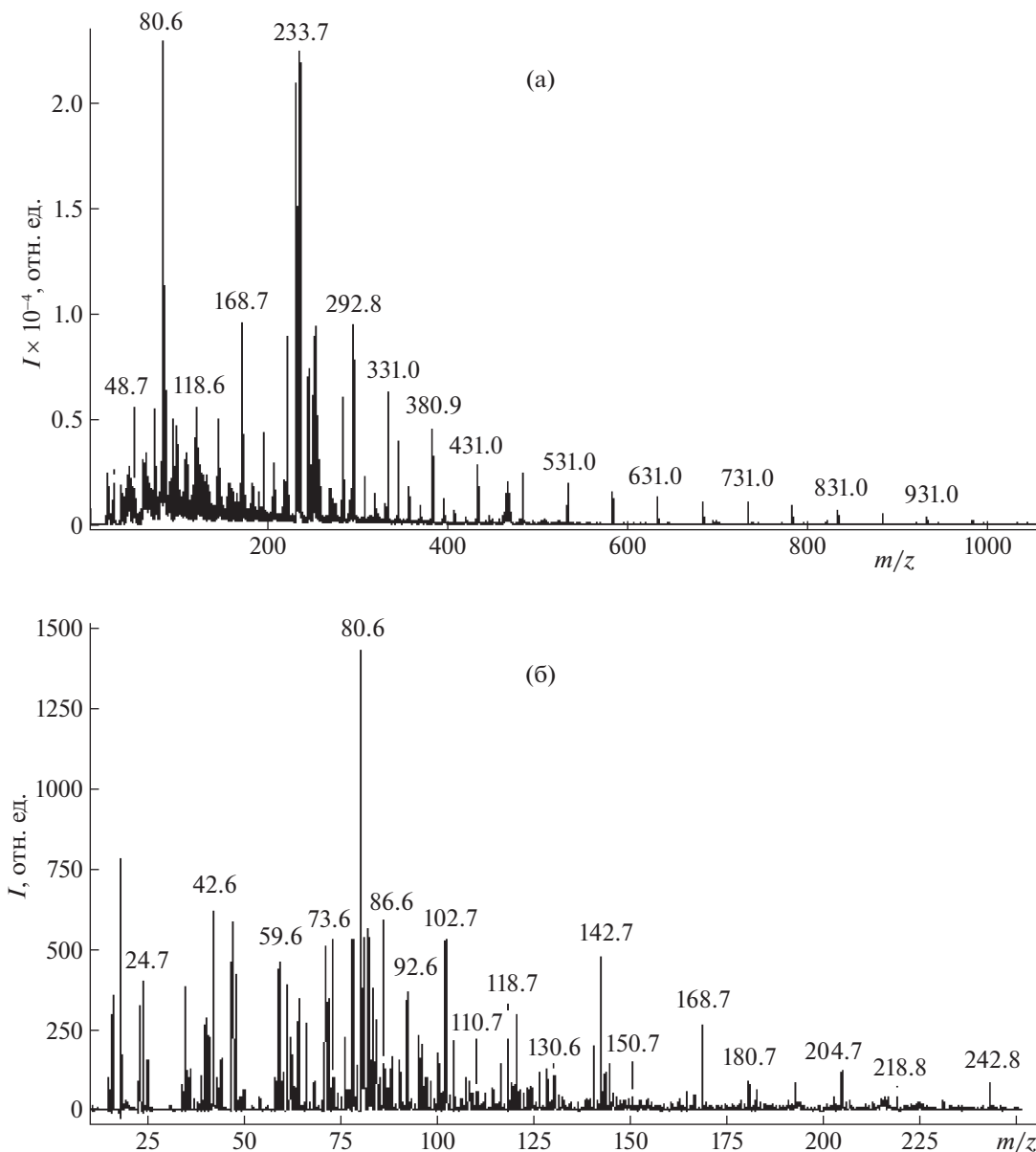


Рис. 3. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца а) вольфрама, б) магния с тефлоном.

Таблица 2. Сравнение относительных и абсолютных интенсивностей пиков в масс-спектрах магния и вольфрама

Вольфрам				
m/z	81	119	169	219
$I_{\text{эксп}}$	2500	500	1000	450
$I_{\text{отн}}$	1	0.2	0.4	0.18
Магний				
m/z	81	119	169	219
$I_{\text{эксп}}$	1500	300	300	150
$I_{\text{отн}}$	1	0.2	0.2	0.1
$I_{\text{эксп(W)}}/I_{\text{эксп(Mg)}}$	1.7	1.7	3.3	3
$I_{\text{отн(W)}}/I_{\text{отн(Mg)}}$	1	1	2	1.8

риц не позволяет зарегистрировать продукты его деструкции. В масс-спектрах тефлона с матрицами идентифицированы две серии ионов – для насыщенных и ненасыщенных компонентов. Для насыщенных компонентов, наиболее интенсивен пик с $m/z = 69$ (CF_3), для ненасыщенных – с $m/z = 131$ (C_3F_5). Установлено, что с использованием порошков кремния удается регистрировать олигомерные фрагменты тефлона в диапазоне масс от 100–1400 Да с высокой относительной интенсивностью пиков. Показано, что большая площадь поверхности и высокое УФ-сечение приводят к большей ионизации аналита в условиях ПАЛДИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bounichou M., Sanguinet L., Elouarzaki K. et al.* // *J. Mass Spectrom.* 2008. V. 43. P. 1618. <https://doi.org/10.1002/jms.1414>
2. *Bich C., Maedler S., Chiesa K. et al.* // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 172. <https://doi.org/10.1021/ac901651r>
3. *Hyzak L., Moos R., von Rath F. et al.* // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 9467. <https://doi.org/10.1021/ac2021739>
4. *Dass A., Stevenson A., Dubay G.R. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 5940. <https://doi.org/10.1021/ja710323t>
5. *Tanaka K., Waki H., Ido Y. et al.* // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1988. № 2. P. 151. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290020802>
6. *Lu M., Lai Y., Chen G., Cai Z.* // *ChemComm.* 2011. V. 47. P. 12807. <https://doi.org/10.1039/c1cc15592j>
7. *Ho Y.C., Tseng M.C., Lu Y.W. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 697. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.04.008>
8. *Shi C.Y., Deng C.H.* // *Analyst.* 2016. V. 141. P. 2816. <https://doi.org/10.1039/c6an00220j>
9. *Song K., Cheng Q.* // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2019. P. 1–23. <https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1570519>
10. *Teng F., Zhu Q., Wang Y. et al.* // *Talanta.* 2018. V. 179. P. 583. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.056>
11. *Kinumi T., Saisu T., Takayama M., Niwa H.J.* // *Mass Spectrom.* 2000. V. 35. P. 417. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9888\(200003\)35:3<417::AID-JMS952>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(200003)35:3<417::AID-JMS952>3.0.CO;2-#)
12. *Alimpiev S., Grechnikov A., Sunner J. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 014711. <https://doi.org/10.1063/1.2802304>
13. *Lu I.-C., Lee C., Lee Y.-T., Ni C.-K.* // *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2015. V. 8. P. 21. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071114-040315>
14. *Гончарова И.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014. Т. 50. № 6. С. 723. doi:10.7868/S0044185614060047, *Goncharova I.S., Pytskii I.S., Buryak A.K.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2014. V. 50. № 6. P. 723.
15. *Пыцкий И.С., Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Буряк А.К.* // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 73. doi:10.7868/S0023291215010139, *Pytskii I.S., Pashinin A.S., Emel'yanenko A.M., Buryak A.K.* // *Colloid Journal.* 2015. V. 77. № 1. P. 65.
16. *Полунин К.Е., Гончарова И.С., Ульянов А.В. и др.* // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. С. 198. doi:., *Polunin K.E., Goncharova I.S., Ul'yanov A.V. et al.* // *Colloid Journal.* 2017. V. 79. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.7868/S0023291217020094>
17. *Sobeih K.L., Baron M., Gonzalez-Rodriguez J.* // *J. Chromatography A.* 2008. V. 1186. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.017>
18. *Заикин В.Г.* *Масс-спектрометрия синтетических полимеров.* М.: ВМСО, 2009. 329 с.
19. *Ul'yanov A.V., Tataurova O.G., Popov D.A. et al.* // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. P. 480. <https://doi.org/10.1134/S1061934819050083>
20. *Vaganov-Vil'kins A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. P. 436. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.029>
21. *Хмельницкий П.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* *Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений.* М.: Химия, 1980. 278 с.
22. *Bian J., Olesik S.V.* // *Analyst.* 2017. V. 142. P. 1125. <https://doi.org/10.1039/c6an02444k>
23. *Alhmod H.Z., Guinan T.M., Elnathan R. et al.* // *Analyst.* 2014. V. 139. P. 5999. <https://doi.org/10.1039/c4an01391c>