

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7 548.3+544.971

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЛАЗЕРНО-  
ДЕСОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
СТАЛИ ПОСЛЕ КОНТАКТА С ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

© 2021 г. А. Ю. Шолохова<sup>а,\*</sup>, С. А. Боровикова<sup>а</sup>, А. К. Буряк<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

\*e-mail shonastya@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии проведено исследование веществ, оставшихся на поверхности образца материала (на примере Ст-3), с которым контактировали компоненты жидкой фракции продуктов пиролиза шин. Для исследования химии и морфологии поверхности материала проведена масс-спектрометрическая визуализация образцов поверхности после контакта с продуктами пиролиза шин. Показано, что на поверхности Ст-3 после высушивания и смыва различными растворителями остаются в значительном количестве полиароматические углеводороды и их гомологи. Проведено сравнение эффективности применения двух растворителей для удаления пиролизной жидкости с поверхности Ст-3. Показано, что при использовании гексана происходит наибольшее снижение концентрации загрязняющих поверхность веществ. Определены значения энергий активации десорбции некоторых полиароматических соединений. Высокие значения энергий десорбции (100–130 кДж/моль) объясняют неполноту смыва ряда компонентов пиролизной жидкости.

**Ключевые слова:** жидкие продукты пиролиза, газовая хроматография, масс-спектрометрия, масс-спектрометрическая визуализация, термодесорбционная масс-спектрометрия, энергия активации десорбции

**DOI:** 10.31857/S0044453721120190

## ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие транспорта приводит к тому, что проблема утилизации изношенных автомобильных шин остро стоит во всех индустриально развитых странах. Одним из наиболее перспективных способов решения этой проблемы является пиролиз отработанных шин [1, 2]. При пиролизе образуется ряд ценных продуктов, пригодных для дальнейшего использования. Жидкая фракция, полученная после пиролиза, известная как “пиролизное масло”, имеет потенциал использования в качестве топлива или сырья для производства различных продуктов [3]. Важная стадия применения любого химического продукта – это его хранение. Пиролизная жидкость содержит реакционноспособные непредельные и гетероциклические соединения [4], что вызывает такие процессы как окисление, конденсация во время длительного ее хранения [5]. Химическая нестабильность углеводородного топлива в первую очередь связана с наличием ненасыщенных углеводородов в их составе, которые характеризуются повышенной склонностью к окисле-

нию [6]. Кроме того, содержащиеся меркаптано-вая сера и кислородсодержащие соединения в пиролизной жидкости оказывают коррозионное воздействие на металлы в результате прямого взаимодействия с ними или в результате воздействия продуктов окисления этих соединений. Обычно для хранения пиролизной жидкости используют резервуары из стали марки 3 (Ст-3), поверхность которой может влиять на процессы окисления и конденсации [5]. Поэтому при исследовании конструкционных материалов, применяемых в качестве резервуаров для хранения топлив, важным аспектом является контроль состояния их поверхностей после эксплуатации в агрессивных средах, например, при контакте с органическими соединениями различных классов. Одним из методов исследования поверхности наряду с классическими рентгеновскими методами является масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией [7, 8]. Авторами [9, 10] проведен ряд исследований в области мониторинга поверхностей в различных, в том числе в агрессивных условиях. Другим методом исследования поверхностей различного типа служит техника смыва

поверхностных соединений подходящим растворителем методом газовой хроматографии масс-спектрометрии (ГХ-МС) [11].

При исследовании взаимодействия сложных органических соединений с различными металлическими материалами необходимо определение состава и количества сорбируемых веществ на поверхности. В настоящей работе исследование поверхности Ст-3 после контакта с пиролизной жидкостью проводили методом лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ). Метод позволяет изучать состояние поверхности после контакта с углеводородами пиролизной жидкости и оценивать степень отмывки металлических поверхностей различными растворителями.

Для оценки энергии активации десорбции использовали метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС). Ограничением данного метода является разложение лабильных и относительно высокомолекулярных соединений на поверхности в процессе нагрева. В связи с этим в настоящей работе ТДМС-метод используется в сочетании с методом ЛДИ, позволяющим десорбировать исследуемые вещества практически без разрушения.

Целью настоящей работы являлось изучение углеводородов пиролизной жидкости, остающихся на поверхности Ст-3 после ее хранения, методом газовой хроматографии масс-спектрометрии (ГХ-МС) и лазерной десорбцией/ионизацией (ЛДИ). Проведена масс-спектрометрическая визуализация металлических образцов после контакта с продуктами пиролиза шин и после смыва пиролизной жидкости с поверхности Ст-3 ацетонитрилом и гексаном. Смывы с поверхности дополнительно анализировались методом ГХ-МС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ равновесного пара сложных углеводородов над поверхностью пиролизной жидкости и над поверхностью Ст-3, контактировавшей с пиролизной жидкостью, проводили методом ГХ-МС. 500 мкл образца помещали в стеклянную виалу объемом 1.5 мл. Герметично закрывали и помещали ее со шприцем на 100 мкл в сушильный шкаф на 30 мин при 30°C. Из флакона с помощью шприца отбирали 50 мкл газовой фазы и вводили в инжектор ГХ в режиме без разделения. В работе использовали хроматомасс-спектрометр SHIMADZU GCMS-TQ8040. Для хроматографического разделения использовали капиллярную колонку ZB-5 MS (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкл). Хроматографическое разделение проводили в следующем режиме: температура инжектора 250°C, скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин, сброс 1 : 50. Режим программирования температуры: 30°C – 3 мин – 8°C/мин – 320°C – 10 мин.

Стандартные масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 200°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, диапазон массовых чисел от 45 до 600  $m/z$ . Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска NIST 17.

При термодесорбционном исследовании образец массой 5 мг помещали в кварцевую ампулу и нагревали со скоростью 10°C в минуту в интервале от 30 до 320°C. Продукты термодесорбции поступали непосредственно в ионизационную камеру. Такой метод исследования позволяет определять присутствующие на поверхности соединения и определять их энергии активации десорбции.

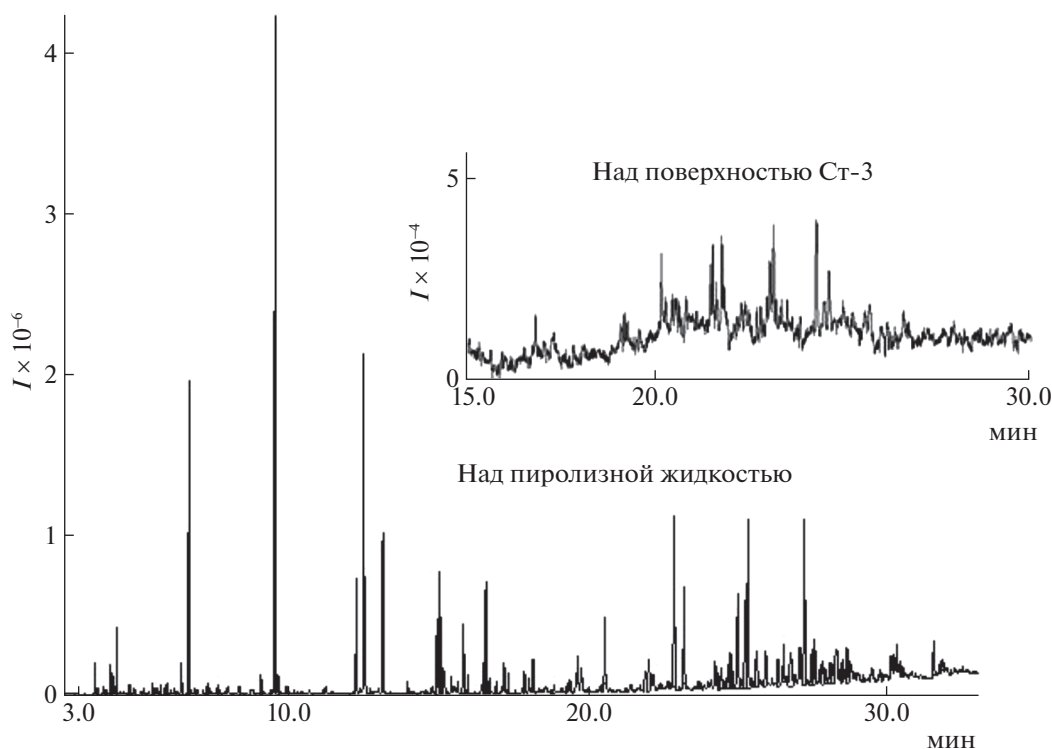
Для определения энергии активации десорбции использовали метод расчета по характеристическим точкам [12, 13]:

$$E = f(n) \frac{RT_m T_k}{T_k - T_m},$$

где  $E$  – энергия активации десорбции (кДж/моль),  $f(n)$  – коэффициент, зависящий от порядка реакции,  $T_k$ ,  $T_m$  – температуры соответствующих характеристических точек.

С анализируемой поверхности Ст-3 проводили смыв пиролизной жидкости ацетонитрилом и гексаном. Перед этим пластинки Ст-3 (1 см × 2 см) помещали в стеклянную виалу, содержащую 2.5 мл пиролизной жидкости, выдерживали 24 ч. После контакта Ст-3 с пиролизной жидкостью пластинки высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель равномерно наносили на анализируемую поверхность с помощью пипетки, выдерживали в течение 5 мин, после чего растворитель отбирали, поверхность промывали новой порцией растворителя, полученные смывы объединяли и упаривали до объема 50 мкл. Продукты смыва анализировали методом ГХ-МС.

Масс-спектрометрическое исследование поверхности Ст-3 проводили на масс-спектрометре Bruker Ultraflex II, оснащенном азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм, в варианте лазерной десорбцией/ионизацией. Исследуемый образец закрепляли на мишени при помощи двустороннего скотча. Ионизация с исследуемой поверхности проводилась с частотой импульсов 20 Гц, количеством 50 и с энергией лазера 50%. После выбора режима проводили исследование визуализации поверхности путем регистрации масс-спектров в каждой точке с шагом 500 мкм. Площадь исследуемой поверхности – 1 см<sup>2</sup>. Автоматизированный сбор данных и их обработку выполняли с помощью программ Generator и MALDI 2D [11]. После регистрации и сохранения каждого масс-спектра лазер смещался на расстояние, равное шагу визуализации, после чего масс-



**Рис. 1.** Хроматограмма равновесного пара компонентов пиролизной жидкости, зарегистрированная по полному ионному току.

спектр регистрировали в новой точке. В результате получали двумерный набор масс-спектров. Полученные результаты представляли в виде двумерных диаграмм распределения при помощи программы MALDI\_2D. После выбора значения  $m/z$ , по которому требуется провести масс-спектрометрическую визуализацию, производится определение площади пика с выбранным  $m/z$  в каждом из зарегистрированных масс-спектров. В результате двумерный набор масс-спектров преобразуется в двумерный набор чисел (каждое число – площадь пика в масс-спектре). Полученный двумерный набор чисел преобразуется в диаграмму распределения посредством графического интерфейса программы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена хроматограмма равновесного пара над поверхностью пиролизной жидкости, зарегистрированная по полному ионному току. Идентификация выполнялась по библиотеке NIST 17 [14]. Площадь пиков веществ, для которых идентификация по программе библиотечного поиска оказалась нерезультативной составляла около 15% от полной площади пиков на масс-хроматограмме.

На основании идентификации по базе данных разделенные вещества были сгруппированы по

различным классам химических соединений путем суммирования площадей пиков, относящихся к одному классу. Относительное содержание различных классов химических соединений, представлено в табл. 1. Эти данные носят оценочный характер ввиду того, что сечение ионизации отличается для разных соединений. Для оценочных расчетов такие различия не учитывались. Содержание вычислялось как отношение суммы площадей пиков, для которых надежно установлена принадлежность к тому или иному классу к общей площади пиков на хроматограмме (по ПИТ). При этом содержание надежно идентифицированных соединений пересчитывалось на 100%.

Из представленной таблицы видно, что равновесный пар над пиролизной жидкостью состоит преимущественно из моноароматических и полиароматических углеводородов, в то время как над поверхностью Ст-3 остаются только компоненты полиароматических соединений.

В табл. 2 показано относительное содержание соединений с наибольшей концентрацией в равновесном паре над пиролизной жидкостью с площадью пика более 3.0% от суммарной площади.

В качестве библиотечного значения индекса удерживания было рассмотрено среднее всех значений, приведенных в базе данных, для данного

**Таблица 1.** Оценка относительного содержания различных классов химических соединений в равновесном паре над пиролизной жидкостью и над поверхностью Ст-3, полученная путем масс-спектрометрической идентификации компонентов

| Групповой углеводородный состав | Относительное содержание, % |          |
|---------------------------------|-----------------------------|----------|
|                                 | Над пиролизной жидкостью    | Над Ст-3 |
| Алифатические                   | 3.4                         | —        |
| Циклические                     | 6.3                         | —        |
| Моноароматические               | 43.6                        | 1.4      |
| Полиароматические               | 40.7                        | 98.6     |
| Сероорганические соединения     | 1.8                         | —        |

**Таблица 2.** Результаты масс-спектрометрической идентификации компонентов пиролизного масла (соединения, для которых площадь пика более 3.0%)

| Соединение      | C, % | $\tau$ , мин | RI $\pm$ 40 |
|-----------------|------|--------------|-------------|
| Толуол          | 13.0 | 9.57         | 764         |
| Пара-ксилол     | 6.3  | 12.5         | 867         |
| Бензол          | 5.5  | 6.7          | 648         |
| Диметилнафталин | 4.6  | 25.3         | 1410        |
| Триметилазулен  | 4.2  | 27.2         | 1640        |
| 2-Метилнафталин | 4.0  | 22.9         | 1294        |
| Орто-ксилол     | 3.0  | 13.7         | 886         |

Обозначения: C – относительное содержание,  $\tau$  – время удерживания, RI – библиотечный индекс удерживания.

**Таблица 3.** Оценка относительного содержания различных классов химических соединений пиролизной жидкости и продуктов ее смыва с поверхности Ст-3 ацетонитрилом

| Групповой углеводородный состав | Относительное содержание, % |      |
|---------------------------------|-----------------------------|------|
|                                 | Пиролизная жидкость         | Смыв |
| Алифатические                   | 1.6                         | 6.1  |
| Циклические                     | 9.5                         | 2.1  |
| Моноароматические               | 51.4                        | 10.1 |
| Полиароматические               | 36.7                        | 81.3 |
| Сероорганические соединения     | 1.01                        | 0.22 |

типа неподвижной фазы, при этом погрешность индексов в базе составляет 40 единиц.

Относительное содержание различных классов химических соединений пиролизной жидкости и продуктов, содержащихся в ее смыве с по-

верхности Ст-3 ацетонитрилом, представлено в табл. 3.

Из представленной таблицы видно, что при смыве с поверхности Ст-3 продуктов пиролизной жидкости наблюдается увеличение содержания полиароматических соединений практически в два раза. При этом уменьшается количество сероорганических соединений, что свидетельствует о том, что данным растворителем они смываются не полностью.

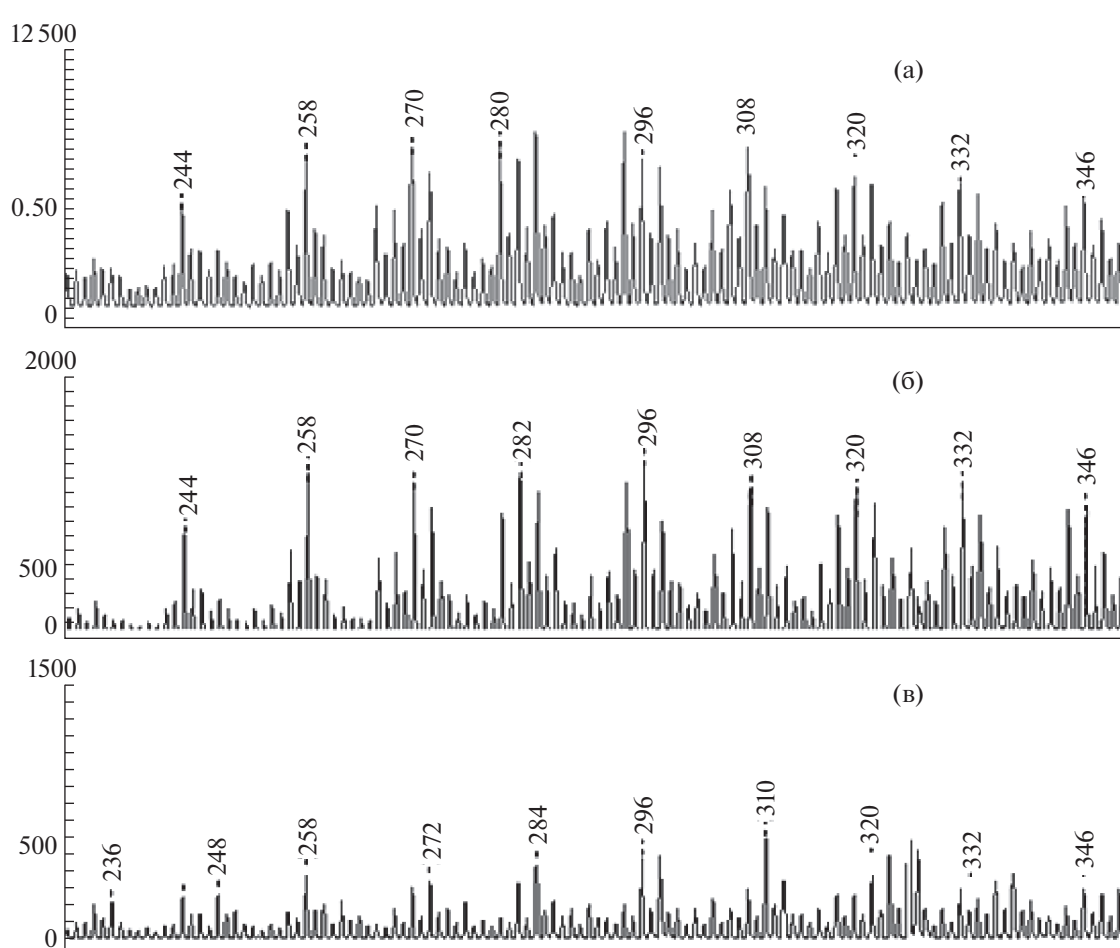
### ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ (ЛДИ)

Для исследования продуктов, нехроматографируемых в варианте ГХ-МС, использовали метод ПАЛДИ. На рис. 2 приведены масс-спектры, зарегистрированные с поверхности Ст-3 после контакта с компонентами пиролизной жидкости в течение 1 месяца хранения, а также масс-спектры веществ, оставшихся на анализируемой поверхности после смыва пиролизной жидкости, различными растворителями (ацетонитрил, гексан).

Видно, что на поверхности Ст-3 после контакта с пиролизной жидкостью в значительном количестве остаются полиароматические углеводороды и их метилзамещенные гомологи. В масс-спектре наблюдаются пики с характерной разницей  $m/z = 14$ , что соответствует  $\text{CH}_2$ -группе. Так методом ГХ-МС в смыве подтверждено наличие следующих метилзамещенных гомологов бензантрацена с  $m/z = 242$  (метилбензантрацен),  $m/z = 256$  (диметилбензантрацен),  $m/z = 270$  (триметилбензантрацен) и его производных с  $m/z = 244$  (дигидрометилбензантрацен),  $m/z = 258$  (дигидродиметилбензантрацен),  $m/z = 272$  (дигидротриметилбензантрацен); и т.д.

При смыве продуктов пиролизной жидкости растворителями с поверхности Ст-3 наблюдается заметное падение их интенсивностей. При этом, в случае смыва с поверхности гексаном (рис. 2в) происходит наибольшее снижение концентрации компонентов пиролизной жидкости. Наиболее тяжелые продукты, обнаруженные на исходной поверхности, остаются на поверхности образцов и после двукратного их смыва растворителями. В связи с этим проведен мониторинг следов компонентов пиролизной жидкости на поверхности образца Ст-3 размером  $1 \times 1$  см по одному из самых интенсивных ионов с  $m/z 258$ , соответствующему дигидродиметилбензантрацену (рис. 3).

Видно, что компонент с  $m/z 258$  достаточно равномерно распределен по всей поверхности исходного образца (рис. 3а). После смыва с поверхности Ст-3 ацетонитрилом (рис. 3б) и гексаном (рис. 3в) наблюдается уменьшение количества участков с высокой интенсивностью компонента



**Рис. 2.** Масс-спектр поверхности образца Ст-3: а – после контакта с пиролизной жидкостью; б – после смыва пиролизной жидкости ацетонитрилом с поверхности Ст-3; в – после смыва пиролизной жидкости гексаном с поверхности Ст-3.

пиролизной жидкости, а также появляются участки с минимальным содержанием данного компонента. На рис. 4 представлена гистограмма распределения интенсивностей иона с  $m/z$  258 по поверхности Ст-3.

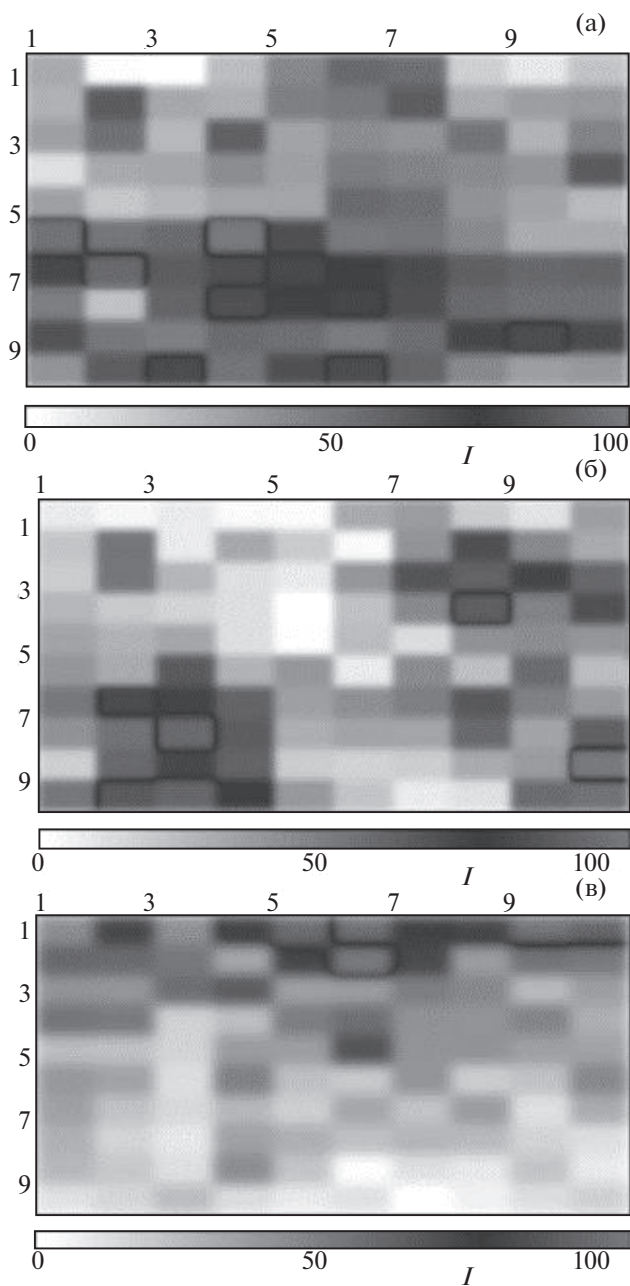
Как видно из рис. 4 на поверхности Ст-3 непосредственно после контакта с пиролизной жидкостью имеются большое количество участков с максимальным содержанием компонентов. Гексаном продукты пиролиза смываются лучше с поверхности Ст-3, о чем свидетельствует наибольшее количество участков с минимальной интенсивностью по всей исследуемой поверхности по сравнению с образцом Ст-3, с которого смывали ацетонитрилом. При смыве различными растворителями с поверхности Ст-3 не удается достичь полного удаления тяжелых компонентов пиролизной жидкости, что может привести к накоплению на поверхности полиароматических высокомолекулярных продуктов.

#### ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (ТДМС)

Определение термодинамических характеристик десорбции имеет большое значение, поскольку позволяет определять остаточные количества относительно тяжелых и несмываемых растворителями веществ на поверхности. На рис. 5 приведены термодесорбционные кривые по ПИТ для некоторых производных бензантрацена.

Из полученных масс-термограмм рассчитаны энергии активации десорбции производных бензантрацена и его гомологов (табл. 4). Расчет энергии активации десорбции проводили по полуширине пика, согласно [12].

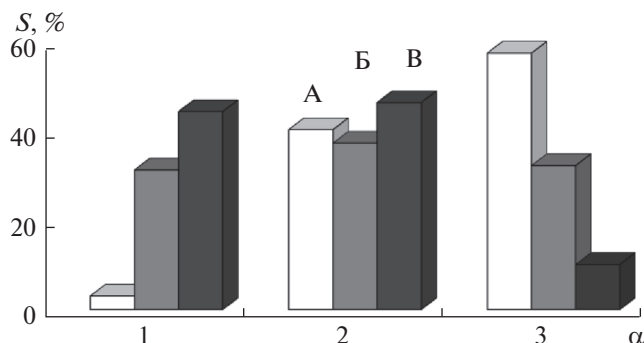
Рассчитанные значения энергии активации десорбции объясняют затруднение смыва компонентов пиролизной жидкости различными растворителями.



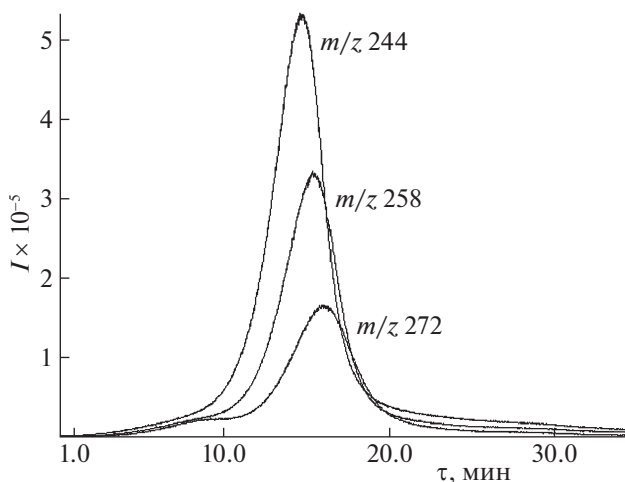
**Рис. 3.** Диаграмма распределения иона с  $m/z = 258$  по поверхности Ст-3 в области размером  $1 \times 1$  см с разрешением  $10 \times 10$  точек с шагом 500 мкм: а – после контакта с пиролизной жидкостью; б – после смыва пиролизной жидкости ацетонитрилом; в – после смыва пиролизной жидкости гексаном.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В работе проведено комплексное хромато-масс-спектрометрическое исследование веществ, оставшихся на поверхности резервуаров (на примере Ст-3), в котором хранились компоненты жидкой фракции продуктов пиролиза шин. Метод ГХ-МС позволяет оценить количество легких



**Рис. 4.** Гистограмма распределения интенсивностей иона с  $m/z$  258 по поверхности Ст-3: А – после контакта с пиролизной жидкостью; Б – после смыва пиролизной жидкости ацетонитрилом; В – после смыва пиролизной жидкости гексаном;  $S$  – доля поверхности с соответствующей степенью заполнения,  $\alpha$  – степень заполнения поверхности по трехбалльной шкале (1 – min, 3 – max).



**Рис. 5.** Масс-термограммы для некоторых производных бензантрацена с поверхности образца Ст-3.

углеводородов, а метод ЛДИ позволяет определить наличие гомологических рядов полиароматических соединений на поверхности Ст-3. Установлено, что в парах пиролизной жидкости содержатся в основном углеводороды моно- и полиароматического ряда, в то время как в парах над Ст-3 остаются только полиароматические углеводороды. Метод масс-спектрометрической визуализации позволил оценить состояние поверхности Ст-3, в котором хранилась пиролизная жидкость. Проведено сравнение степени отмывки поверхности ацетонитрилом и гексаном. Гексаном продукты пиролиза смываются более равномерно со всей исследуемой поверхности Ст-3 и удастся достичь минимального содержания оставшихся продуктов пиролизной жидкости (гомологические ряды полиароматических соедине-

**Таблица 4.** Энергии активации десорбции компонентов пиролизной жидкости с поверхности Ст-3 до (I) и после (II) смыва растворителем

| $m/z$ , Да | $E_{a \text{ дес}}$ , кДж/моль | $E_{a \text{ дес}}$ , кДж/моль<br>после смыва<br>растворителем |
|------------|--------------------------------|--|
| 244        | $102 \pm 10\%$                 | —  |
| 258        | $105 \pm 10\%$                 | —  |
| 272        | $105 \pm 10\%$                 | —  |
| 306        | $120 \pm 10\%$                 | —  |
| 320        | $130 \pm 10\%$                 | —  |
| 334        | $130 \pm 10\%$                 | —  |
| 340        | $132 \pm 10\%$                 | $128 \pm 10\%$   |
| 354        | $129 \pm 10\%$                 | $130 \pm 10\%$   |
| 368        | $135 \pm 10\%$                 | $145 \pm 10\%$   |

ний) на поверхности конструкционного материала. Были определены значения их энергий активации десорбции. Высокие значения энергий активации десорбции (100–130 кДж/моль) объясняют затруднение смыва компонентов пиролизной жидкости различными растворителями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martínez J. D., Puy N., Murillo R. et al. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 23. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
- Chen T. C., Shen Y.H., Lee W.J. et al. // *J. Clean. Prod.* 2013. V. 39. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.001>
- Sathiskumar C., Karthikeyan S. // *Sustain. Mater. Technol.* 2019. V. 22. P. e00125. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125>
- Zhang G., Chen F., Zhang Y. et al. // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 211. P. 106582. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106582>
- Jarviste R.T., Muoni R.T., Soone J.H. et al. // *Solid Fuel Chem.* 2008. V. P. 123. <https://doi.org/10.3103/S0361521908020134>
- Boryaev A.A. // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 685. P. 178508. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178508>
- Zhang Z., Ratnayaka S.N., Wirth M.J. // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. P. 7196. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.098>
- Robinson K.N., Steven R.T., Race A.M. et al. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2019. V. 30. P. 1284. <https://doi.org/10.1021/jasms.8b06042>
- Pytskii I.S., Petukhova G.A., Kuznetsova E.S. et al. // *Surf. Innov.* 2017. V. 5. P. 179. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00014>
- Goncharova I.S., Pytskii I.S., Buryak A.K. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2014. V. 50. P. 121. <https://doi.org/10.1134/S2070205114010109>
- Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al. // *Surf. Innov.* 2018. V. 6. P. 244. <https://doi.org/10.1680/jsuin.18.00015>
- Некрасов Ю.С., Сухарев Ю.Н., Тенфер Э.Э. // *Масс-спектрометрия.* 2004. Т. 1. № 1. С. 57.
- Sklyarov A.V. // *Russian Chemical Reviews.* 1986. V. 55. P. 214.
- Stein S.E. *Mass Spectral Database NIST 17 National Institute of Standards and Technology (NIST) (2017).* <https://chemdata.nist.gov/>, Accessed 14th Apr 2020 last time accessed