

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 544.7;544.07

ИМИДЖИНГ ПОВЕРХНОСТИ В ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

© 2022 г. И. С. Пыцкий^{a,*}, Е. С. Кузнецова^a, А. К. Буряк^a

^a Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принята к публикации 07.03.2022 г.

Рассмотрены возможности масс-спектрометрической визуализации в новых областях исследования. Показано, что масс-спектрометрия поверхности может использоваться для исследования конструкционных материалов и мониторинга поверхности на предмет коррозионных поражений, технологических загрязнений и повреждений. Впервые показана возможность исследования неметаллических материалов. Обнаружено, что исследование низкомолекулярной части полимерных пленок помогает обнаруживать технологические примеси и необратимую деформацию поверхности пленки. Установлено, что метод может быть использован для установления подлинности рукописных документов и внесения в них правок и способен успешно конкурировать с классическими методами подобных исследований.

Ключевые слова: имиджинг, поверхность, коррозия, сталь-3, БрХ-08, полиэтилен, чернила

DOI: 10.31857/S0044453722100260

Масс-спектрометрия — самый востребованный на сегодняшний день метод аналитического контроля и физико-химических исследований процессов, происходящих при ионизации [1–3]. Сегодня масс-спектрометрия представлена широким набором источников ионов, масс-анализаторов и детекторов. Это позволяет применять масс-спектрометрию в самой широкой области научных и промышленных интересов, начиная от анализа пищевой продукции [4, 5] и до исследования космических пространств [6, 7]. В последние годы особое место в масс-спектрометрии занимают методы исследования поверхности или соединений на поверхности. Одной из последних разработок в этой области является масс-спектрометрический имиджинг, который представляет собой способ получения диаграмм распределения конкретного соединения по различным модельным поверхностям [8–10]. При этом крайне редко используют имиджинг для исследования собственно самих поверхностей [11, 12].

Авторами показана перспективность этих методов именно для исследования свойств поверхности. В работе [13] исследована морфология поверхности алюминиевых сплавов. Также, в работе [14] имиджинг в сочетании с другими методами масс-спектрометрии и хроматографии применен для исследования атмосферной коррозии и коррозии в результате эксплуатации конструкцион-

ных материалов в агрессивных условиях среды. Помимо этого, в работе [15] приведена методика перехода от качественного анализа поверхности к количественному, которая показывает неоспоримое преимущество лазерной десорбции по сравнению с другими методами количественного анализа. Исследования авторов показали, что применение лазерной десорбции возможно не только для исследования неметаллических поверхностей, но и полимерных и неметаллических материалов.

В работе будут приведены некоторые результаты по использованию метода на металлических поверхностях, а также на поверхностях полимерных пленок и бумаге для печати.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения масс-спектрометрического эксперимента в работе использовали масс-спектрометр лазерной десорбции/ионизации Bruker Daltonics Ultraflex с времяпролетным масс-анализатором. Ионизацию проводили импульсным азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Энергия одного импульса варьировалась от 20 до 110 мкДж. Количество импульсов — от 1 до 200. Частота импульсов — от 20 до 200 Гц. Режим лазерной ионизации подбирался в зависимости от поставленной задачи и исследуемой поверхности.

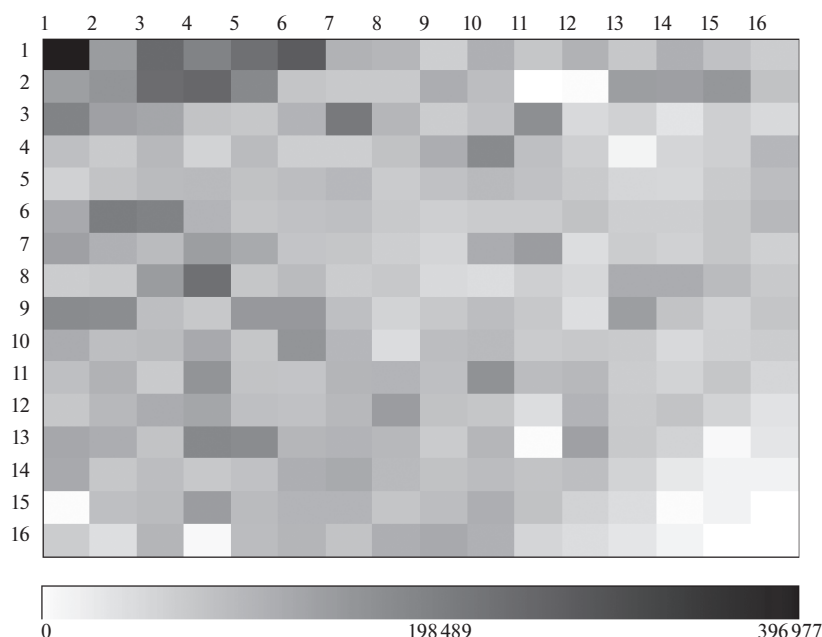


Рис. 1. Визуализационная диаграмма поверхности сплава сталь-3 после коррозионного эксперимента по интенсивности иона $\text{H}^+[\text{FeO}]$ ($m/z = 73$ Да). Построена при простреле по точкам с шагом 65 мкм, 16×16 точек — размер 1×1 см, разрешение 256 точек/см² (1600 dpi).

В качестве образцов поверхностей использовали различные конструкционные материалы. Для исследования алюминиевых поверхностей выбрали конструкционные материалы из сплавов Ад-0 и АМг-6. Также были использованы медные сплавы типа Брх-08 и сталь типа сталь-3. Сплавы с разными основными компонентами были выбраны для демонстрации универсальности методики на металлических образцах.

При исследовании неметаллических материалов использовали промышленно полученные образцы полиэтиленовых пленок. Также использовали стандартную бумагу для печати с поверхностной плотностью 80 г/м². Образцы выбраны для поиска технологических примесей и различия чернил для печати. Также, в процессе пробоподготовки использовались растворители: вода деионизированная (Milli-Q, 18 МОм), дихлорметан (Panreac, Испания), ацетонитрил (JTBaker, США), спирт этиловый (96% Ферейн), ацетон (Реахим, Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сталь-3

Метод успешно применен при исследовании поверхности стали-3 после атмосферной коррозии. При расшифровке масс-спектра усредненного по поверхности размером 1×1 см обнаружены продукты коррозионного взаимодействия в виде иона $\text{H}^+[\text{FeO}]$ ($m/z = 73$ Да) и продуктов его

кластерообразования с общей формулой $\text{H}^+[\text{FeO}]_n$. При этом число n атомов в кластере может достигать 9, а масса самого крупного кластера составляет 649 Да. Несмотря на то, что информация о коррозии в данном случае вторична, в отличие от классических методов анализа поверхности, анализ проводится в течение нескольких минут. Кроме того работа в визуализационном режиме позволяет оценить степень и полноту коррозионного поражения поверхности. Для этого регистрировали масс-спектры по поверхности материала размером 1×1 см, по 16 точек в вертикальных и горизонтальных рядах. Результат исследования и условия проведения эксперимента приведены на рис. 1.

На рис. 1 показано распределение интенсивности пика протонированного иона оксида железа. Видно, что в результате коррозионного эксперимента вся поверхность равномерно покрыта пленкой оксидов железа. При этом в левом верхнем углу наблюдается концентрирование оксидов на поверхности, что вероятно связано с нарушением морфологии поверхности при техническом распиле. Также следует отметить, что в центре фрагмента, несмотря на наличие оксидной пленки, наблюдается хорошая воспроизводимость сигнала, что указывает на однородность морфологии и отсутствие локальных коррозионных поражений — питтингов.

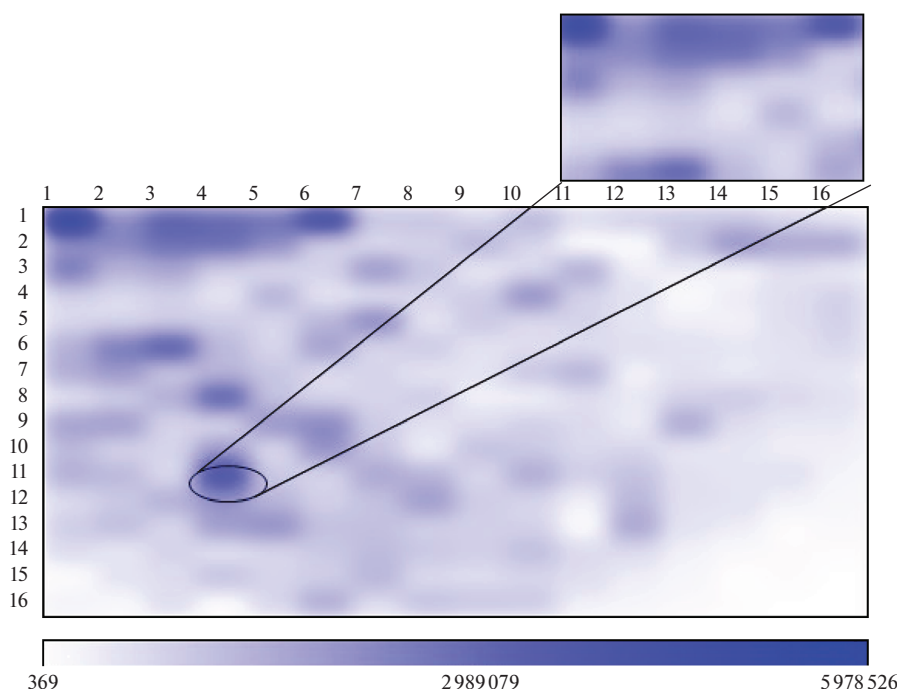


Рис. 2. Визуализационная диаграмма поверхности сплава БрХ-08 после коррозионного эксперимента по интенсивности иона $\text{Cu}(\text{OH})_2^+$ ($m/z = 97$ Да). Построена при простреле по точкам с шагом 65 мкм, 16×16 точек — размер 1×1 см, разрешение 256 точек/см² (1600 dpi). В верхнем правом углу приведена диаграмма высокого разрешения в точке 4_11 размером 200×200 мкм с максимальным разрешением 2500 dpi.

Применение данного метода при исследовании стали позволяет получать важную информацию о поверхности, а именно:

- позволяет оценить морфологию и химическую однородность поверхности по воспроизводимости масс-спектров от точки к точке;
- поиск технологических примесей и привнесенных загрязнений на поверхность материала при эксплуатации;
- оценка поражения поверхности, поиск язвенной и питтинговой коррозии на поверхности.

Масс-спектрометрический имиджинг также проводит относительную оценку состояния поверхности по сравнению с непораженной поверхностью, взятой за контроль.

Брх — 08. Локализация данных в точке

Применение масс-спектрометрической визуализации позволяет получать диаграммы с различным разрешением. Это позволяет значительно ускорить проведение эксперимента. Было показано, что масс-спектрометрическая визуализация позволяет проводить исследование окисленных поверхностей сплавов меди. При этом состав самого сплава практически не имеет значения. Благодаря образованию ионного облака в поверхностном слое на масс-спектрах лазерной десорб-

ции регистрируются только примеси с поверхности и даже некоторые продукты окисления. Среди них встречаются в основном продукты взаимодействия меди с водой и кислородом.

Такие как CuO^- ; Cu_2O_2^- ; CuOH^+ ; $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$; $\text{CuO}(\text{OH})^-$ и так далее. По наиболее интенсивному и воспроизводимому из них можно построить диаграмму распределения продуктов окисления. Такая диаграмма изображена на рис. 2.

Большая диаграмма на рис. 2 показывает относительное распределение продуктов окисления по поверхности сплава БрХ-08. Данные показывают, что окисление поверхности проходит неравномерно: в правой части продуктов окисления значительно меньше. Дальнейшее изучение масс-спектров показало присутствие пластификаторов фталатной природы в правой части сплава (характеристический ион $m/z = 149$ Да). В работе [14] авторами было показано, что источниками загрязнения сплавов пластификаторами являются компоненты смазок, используемых при промышленной обработке материалов. Таким образом, из эксперимента можно сделать вывод о некачественной отмывке сплава после получения и образовании в некоторых местах пленки от смазок. В то же время, как показано в настоящем эксперименте, такая пленка способна защищать поверхность сплава от окисления и дольше сохранять поверхность. По-

мимо продемонстрированных возможностей метода, следует обратить внимание и на возможности локализации сбора данных в конкретных небольших областях. Если основная диаграмма на рис. 2 получена при регистрации масс-спектров с шагом 500 мкм, то есть возможность увеличить разрешение (уменьшив шаг между точками) и зарегистрировать диаграмму высокого разрешения в конкретной точке. В качестве такой точки для исследования была выбрана точка с координатами 4_11, в которой при регистрации общей диаграммы получена наибольшая интенсивность пика продуктов коррозии. В этом случае можно подозревать наличия питтинговых поражений поверхности, которые при развитии в течение длительного времени могут приводить к образованию трещин и глубинной коррозии. Диаграмма в верхнем правом углу рис. 2 показывает распределение продуктов коррозии в области 250 мкм вокруг точки. Показано, что в данной области 200 × 200 мкм распределение продуктов коррозии также неравномерно. При этом точек с аномально высокой интенсивностью ионов продукта коррозии не обнаружено. Такие данные говорят об отсутствии коррозионных поражений.

В настоящем разделе приведен способ исследования поверхности по продуктам атмосферной коррозии и способ поиска питтинговых поражений. Следует отметить, что по сравнению с методами оптических и рентгеновских исследований, метод масс-спектрометрической визуализации позволяет не только обнаруживать коррозионные поражения и определять их характер, но и проводить анализ получаемых масс-спектров и устанавливать причины их появления.

Визуализация неметаллических материалов

Главное ограничение использования лазерной десорбции для исследования неметаллических поверхностей — отсутствие заземления при работе, что может привести к образованию заряда на поверхности и ряду нежелательных артефактов [16]. Из этого, однако, следует, что для исследования тонких пленок ограничений нет, так как ионизация приводит сквозному прожигу образца и уходу заряда в металлическую поверхность заземленной плашки. Исследование образцов полиэтиленовых пленок методом матричной лазерной десорбции ионизации позволяет получать данные о характеристиках этих полимеров: среднечисловая и средневесовая молекулярные массы, полидисперсность, молекулярная масса мономерного звена, наличие концевых групп и так далее. Однако в масс-спектрах полимерных пленок можно наблюдать и низкомолекулярные соединения. К ним относятся прежде всего технические примеси и реагенты, использующиеся при синтезе полимеров.

На масс-спектре низкомолекулярной области, зарегистрированной с полиэтиленовой пленки (рис. 3) четко выделены две его области. Первая — область до 130 Да, содержащая большое число пиков, которые относятся к низкомолекулярным технологическим примесям. Среди них можно обнаружить остатки карбоновых и дикарбоновых кислот, их эфиров, спиртов и прочее. Однако для оценки загрязнения всей поверхности недостаточно одного масс-спектра и необходимо получение диаграммы распределения с большого фрагмента поверхности.

Полученная диаграмма показана на рис. 4. Видно, что следы технических загрязнений вытянуты в линию шириной более 2 мм, вокруг которой загрязненность значительно ниже. Это определенно говорит о деформации пленки вдоль линии растяжения (по горизонтали) в результате эксплуатации или из-за неосторожности при производстве. Таким образом, исследование низкомолекулярных примесей позволяет оценить состояние поверхности пленки, ее физическое состояние и эксплуатационные характеристики.

В то же время на рис. 3 присутствуют еще и пики пластификаторов в области 300 Да. Это эфиры фталевой и себаценовой кислот. Как правило, они попадают в полимеры при производстве. Для объективной оценки загрязненности пленки на пример диоктилфталатом построим визуализационную диаграмму по его молекулярному иону (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что значения интенсивностей указанного иона крайне малы и в 85% точек не превышают 10% от максимума шкалы интенсивности. Данные получаемые о пластификаторах визуализационным методом позволяют оценить их относительное количество и обнаружить факты их нежелательного концентрирования в результате эксплуатации или случайной деформации.

Определение типа чернил непосредственно на бумаге

Еще одна область возможного применения масс-спектрометрической визуализации — это определение типа чернил на бумаге. Так, например, масс-спектрометрия позволяет определять природу и происхождение типов чернил в том числе одного цвета.

На рис. 6 видно различие между масс-спектрами основных современных синих красителей для шариковых ручек. Верхний масс-спектр состоит из одного пика молекулярного иона 574 Да и не имеет фрагментации. В то же время молекулярный ион метиленового синего последовательно деметилируется, образуя ионы $M-14 \cdot n$, где n — число ушедших метильных групп.

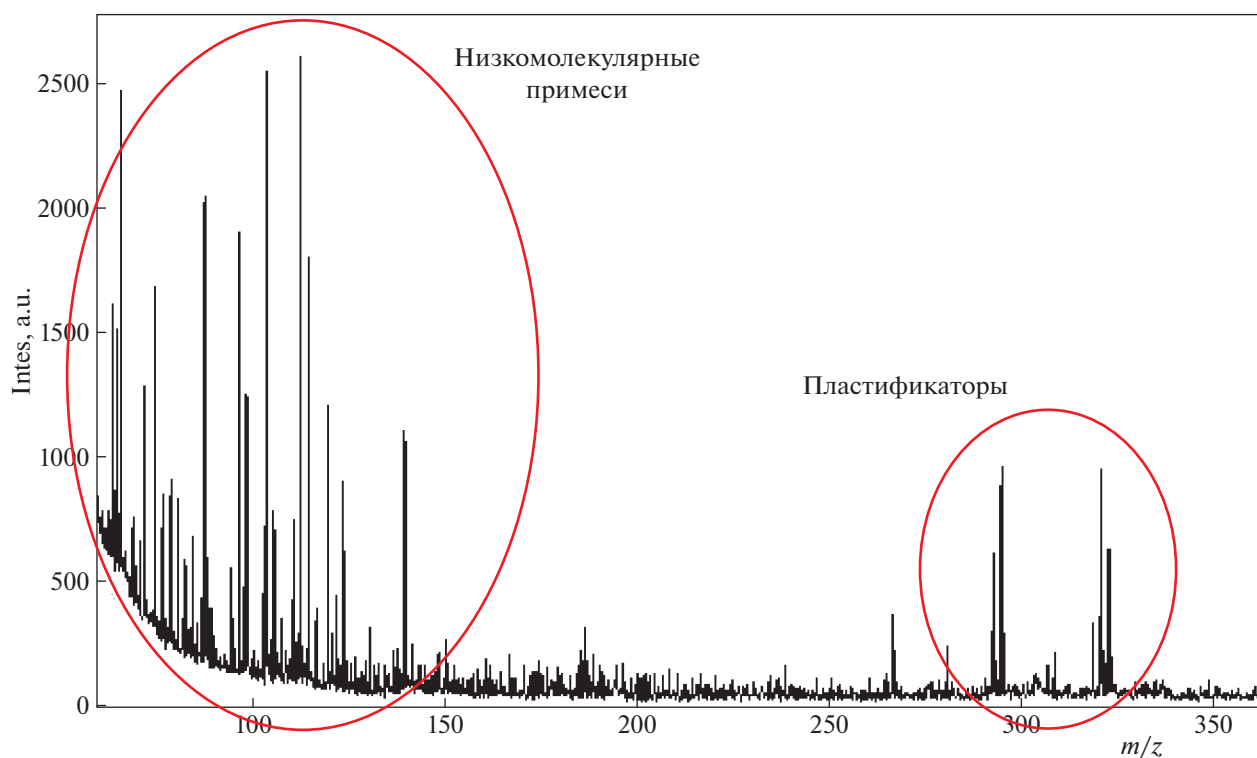


Рис. 3. Низкомолекулярная область масс-спектра лазерной десорбции полиэтиленовой пленки в режиме регистрации отрицательных ионов.

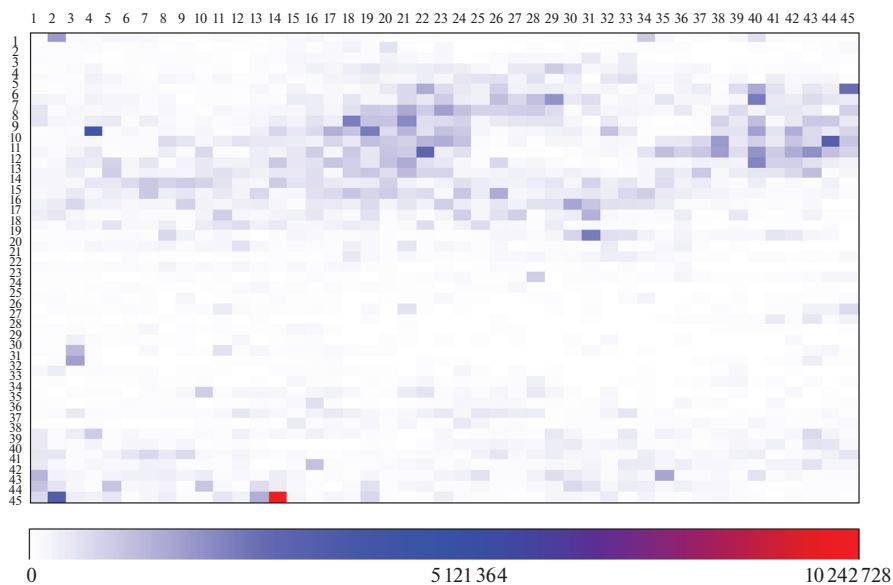


Рис. 4. Визуализационная диаграмма поверхности полиэтиленовой пленки по низкомолекулярным примесям (диапазон от 0 до 130 Да). Построена при простреле по точкам с шагом 200 мкм, 45×45 точек — размер 1×1 см, разрешение 2025 точек/см² (12600 dpi).

Для исследования возможностей метода было взято пять разных синих ручек, визуально неотличимых по цвету и построены двумерные диаграммы распределения соответствующих ионов.

Построение визуализационной диаграммы проводилось непосредственно с поверхности бумаги без дополнительной пробоподготовки. На рис. 7 представлена визуализационная диаграмма

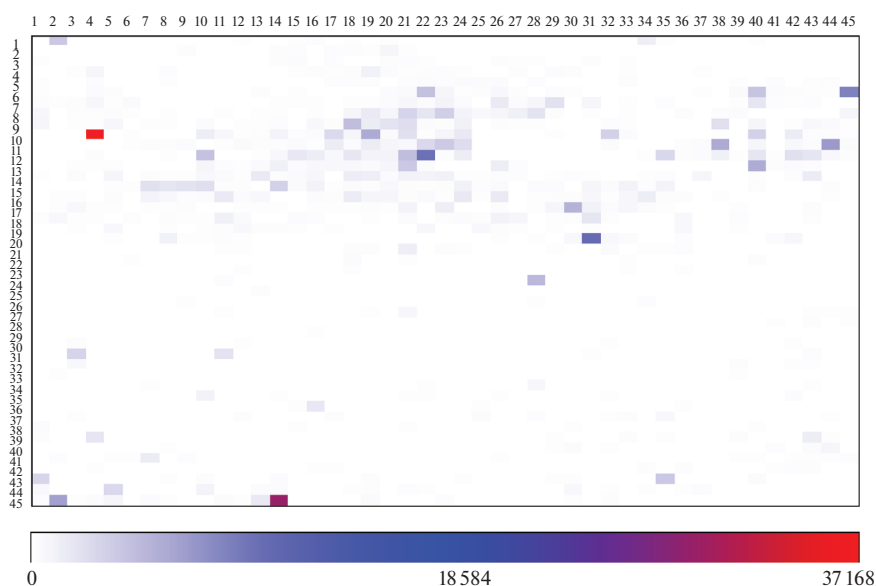


Рис. 5. Визуализационная диаграмма поверхности полиэтиленовой пленки по иону 291 Да (диоктилфталат). Построена при простреле по точкам с шагом 200 мкм, 45 × 45 точек — размер 1 × 1 см, разрешение 2025 точек/см² (12600 dpi).

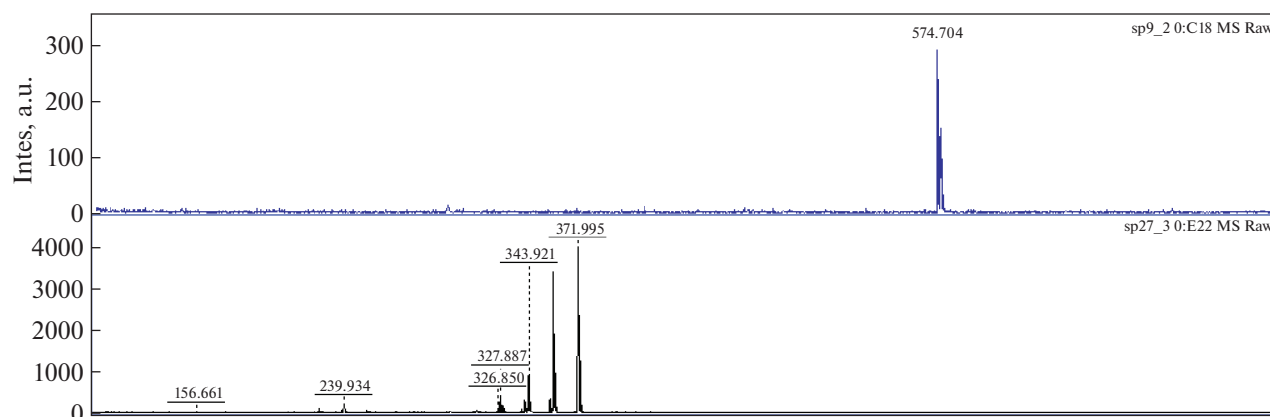


Рис. 6. Масс-спектры чистых компонентов синих чернил шариковых ручек. Сверху — фталоцианин меди. Снизу — метиленовый синий.

распределения пика фталоцианина меди по поверхности листа. Видно, что фталоцианин присутствует в образце чернил 1, 3 и 4 и отсутствует в образцах 2 и 5. Из этого эксперимента можно сделать вывод, что образцы чернил 1, 3 и 4 имеют фталоцианиновую основу. Образцы же 2 и 5, судя по масс-спектрам содержат в качестве красителей гомологи метиленового синего.

На этом простом примере показано, что визуализационная масс-спектрометрия может быть альтернативой классическим методам исследования чернил так как, являясь незрушающим, позволяет установить тип используемых чернил, их возраст, а также охарактеризовать по масс-спектрам их состав, что открывает прямую дорогу к

установлению подлинности документов и выявлению подделок и позднейших исправлений.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе показаны мало востребованные сейчас области применения масс-спектрометрической визуализации, которая является популярным инструментом в области биологических и медицинских исследований. В то же время многие перспективные области ее применения незаслуженно отодвинуты на второй план.

Авторами показаны возможности применения визуализации для исследования поверхности металлических материалов с целью получения дан-

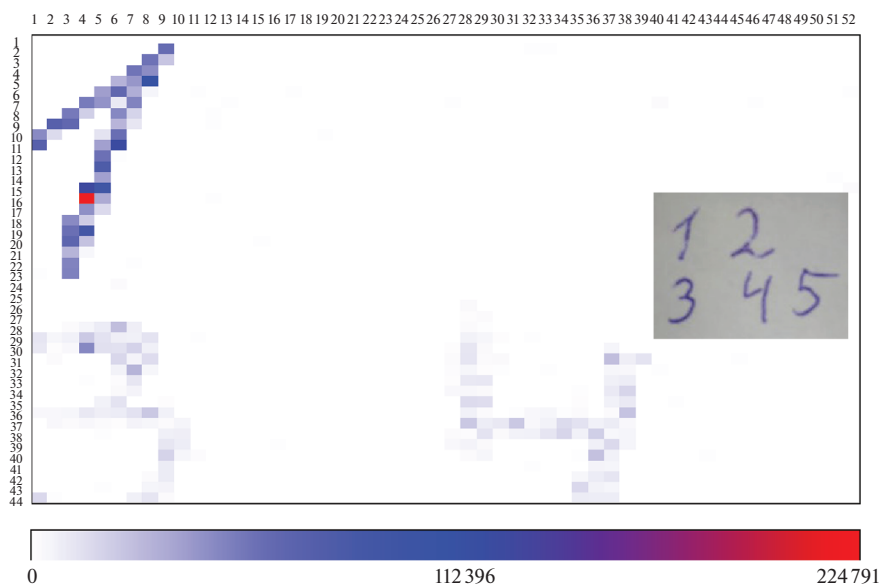


Рис. 7. Фото исследованного фрагмента бумаги с надписями пятью разными синими ручками и диаграмма визуализации по иону фталоцианина меди (574 Да) с шагом 50 мкм и количеством точек 52×44 (разрешение 400 точек/см² или 3025 dpi).

ных о состоянии поверхности, ее однородности, примесях на ней и для поиска коррозионных поражений.

Обнаружены возможности применения метода для исследования низкомолекулярной части полимерных пленок. Показано, что визуализация способна выявить технологические примеси и пластификаторы на поверхности пленки. Метод может диагностировать необратимую деформацию пленки в результате эксплуатации или при браках производства.

Еще одна важная область применения визуализации — исследование поверхности рукописных документов. В эксперименте показано, что метод способен не только различать типы использованных чернил, но и определять их состав. В перспективе метод может быть использован для проверки подлинности документов, выявления правок и приписок, а также для установления подлинности исторических документов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что масс-спектрометрическая визуализация, несмотря на свою популярность в исследовательских работах, имеет множество неизученных применений, которые рассмотрены здесь. Более широкое исследование этих возможностей является задачей авторов на ближайшее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu B., Yao Z.P. // *Anal. Chim. Acta*. 2021. V. 1202. № 8. P. 339.
2. Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2019. V. 48. № 1. P. 64.
3. Studzińska S. // *Talanta*. 2018. V. 176. № 3. P. 329.
4. Petrarca M.H., Godoy H.T. // *Food Chem.* 2018. V. 257. № 1. P. 44.
5. Isleten H.M. // *Food Chem.* 2018. V. 240. № 9. P. 1210.
6. Ligterink N.F.W. // *Sci. Reports*. 2020. V. 10. № 10. P. 4573.
7. Grün E., Krüger H., Srama R. // *Space Sci. Rev.* 2019. V. 215. № 1. P. 51.
8. Klein O., Kanter F., Kulbe H. et al. // *Proteomics Clin. Appl.* 2019. V. 13. № 2. P. 170.
9. Angel P.M., Schwamborn K., Comte-Walters S. et al. // *Proteomics Clin. Appl.* 2019. V. 13. № 3. P. 152.
10. Bednařík A., Preisler J., Bezdeková D. et al. // *Anal. Chem.* 2020. V. 92. № 12. P. 6245.
11. Feider C.L., Krieger A., Dehoog R.J., Eberlin L.S. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. № 8. P. 4266.
12. Hamdi A., Hosu I.S., Coffinier Y. // *Analyst*. 2020. V. 145. № 5. P. 1328.
13. Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al. // *Surf. Innov.* 2018. V. 6. № 4. P. 244.
14. Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 3. P. 1227.
15. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 11. P. 2319.
16. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Iartsev S.D., Buryak A.K. // *Colloid J+*. 2017. V. 79. № 4. P. 526.