

УДК 543.51:549.282

ДІДЕНКО П.І.

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ХЕМО-СОРБОВАНИХ СПЛУК НА ПОВЕРХНІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ, ЩО МОДЕЛЮЮТЬ АТМОСФЕРНІ АЕРОЗОЛІ.

Одержано термограми десорбції фенілетанолу, фенілетилену, толуолу і бензолу з поверхні карбонізованого кремнезему. Досліджено реакції термолізу сполук, адсорбованих на модифікованій поверхні кремнезему та ідентифіковані їх продукти.

Ключові слова: температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія, карбонізація, кремнезем, поверхня.

Получены термограммы десорбции фенилэтанола, фенилэтилена, толуола и бензола с поверхности карбонизованного кремнезема. Исследованы реакции термоліза на модифицированной поверхности кремнезема и идентифицированы их продукты.

Ключевые слова: температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия, карбонизация, кремнезем, поверхность

Thermograms of phenylethanol, phenylethylene, toluene and benzene desorption from the surface of carbonized silica were obtained. Reactions of thermolysis on modified surface were investigated and their products were identified.

Keywords: temperature-programmed desorption mass spectrometry, carbonization, silica, surface

Вступ.

Оксидні мікрочастки, модифіковані продуктами неповного згорання є головними забруднювачами атмосфери в промислових зонах, що використовують вугілля як паливо, а також при взаємодії пилових часток природного походження з продуктами, що забруднюють атмосферу при лісових пожежах. Здається очевидним, що хімічні реакції біологічно нейтральних сполук на поверхні карбонізованих оксидних часток можуть мати результатом їх перетворення на токсичні сполуки. Присутність продуктів неповного згорання, відомих як небезпечні токсини, канцерогени та мутагени на поверхні дисперсних оксидів може спричинити серйозну небезпеку для здоров'я людини [1].

В випадку піролізу простих вуглеводнів стадія карбонізації є складним, багатостадійним процесом, що має своїм результатом утворення і зростання кластероподібних утворень вуглецю. Залежно від температури та часу карбонізації формується трьохвимірна структура, кількість атомів водню в конденсованій фазі зменшується і одночасно зменшується кількість sp^2 гібридизованих атомів в конденсованих поліароматичних структурах. В більшості практично важливих методів синтезу карбонізованих матеріалів температура карбонізації не перевищує 500 °С. При таких температурах конденсований шар вуглецю має переважно турбо-стратну структуру з великою кількістю sp^3 гібридизованих атомів вуглецю і кисень-вміщуючих груп. Карбонізований поверхневий шар може також вміщувати велику кількість хемосорбованих молекул, сформованих на перших стадіях піролізу. Ці поверхневі комплекси є головним джерелом поліциклічних ароматичних молекул, потенціальних токсинів, канце-

рогенів та мутагенів, що можуть виникнути внаслідок каталітичних реакцій в поверхневому шарі карбонізованих дисперсних оксидів. Очікується, що підігрів вуглець-мінеральних зразків в вакуумі може руйнувати існуючі поверхневі комплекси і вивільнити хемосорбовані молекули. Склад продуктів та кінетика термічного розкладу поверхневого шару вуглець-мінеральних сорбентів є джерелом цінної інформації про механізми карбонізації на поверхні а також про вплив умов карбонізації на адсорбційні властивості оксидних поверхонь.

Експеримент

В цьому випадку температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія (ТПД МС) є ефективним методом для вивчення хемосорбованих вуглець-вмісних сполук. Метод дозволяє визначати не тільки склад хемосорбованих молекул, а також оцінювати неізотермічні кінетичні параметри поверхневих реакцій, такі, як передекспоненційні фактори та енергії активації

Сілікагель для колоночної хроматографії, виготовлений підприємством «Macherey Nagel and Co., Germany», розмір частинок 0.15 - 0.30 мм, був використаний як вихідний матеріал для виготовлення карбонізованого оксиду. Сілікагель був на першому етапі оброблений 2Н розчином соляної кислоти, потім промитий дистильованою водою, висушений при 120° С протягом 6 годин та кальцинований при 400° С протягом 6 годин для видалення фізично сорбованої води та інтерміцеллярної води. Фенілетанол був адсорбований на поверхні цього адсорбенту. Реакція проводилася в сталевому автоклаві ємністю 300 мл при 400° С протягом 6 годин, використовуючи 15 мл алкоголю на 10 г сілікагелю. Після карбонізації в автоклаві утворений складний адсорбент (карбосил) відмивався від продуктів, не зв'язаних з поверхнею кремнезему та вуглецю.

Температурно-програмована мас-спектрометрія була використана для аналізу легких продуктів термічного розкладу кремнезему, покритого вуглецем, як це описано в [2]. Легкі продукти термічного розкладу зразків, виготовлених досліджувались згідно із стандартною процедурою. Зразки карбосилу, кожен біля 1мг вагою були розміщені в кварц-молібденовій кюветі та відкачувані при 10^{-1} Па, що була потім приєднана до напускної системи мас-спектрометра МІ-1201 (Суми, Україна). Інтерфейс реактор-мас-спектрометр включав високовакуумний вентиль з отвором діаметром 5 мм і напускну трубку довжиною 20 см, що утримувалася при температурі 150 °С. Реакційний отвір був відкритий в напрямку іонного джерела і при використуванні швидкості підігріву (біля 0.1°/сек) очікувалося, що спостережувана інтенсивність іонного струму буде пропорційною швидкості десорбції так, що дифузними ефектами можливо знехтувати. Ми прийняли квазістаціонарні умови, при яких форма і положення десорбційних максимумів не залежали від температури інтерфейсу, дисперсності зразка та/або його розміру.

Десорбційні мас-спектри записувалися в інтервалі 10 – 220 атомних одиниць маси (а.о.м.) з кроком температури коло 10 °С. Мас-спектри продуктів розкладу наведені на Рис. 1.

Перший мас-спектр (Рис. 1а), що відповідає 103 °С, включає лінії m/z зі значеннями 43 та 58 а.о.м. як основні компоненти, та лінії води (m/z при 18 та 17 а.о.м.). Їх походження легко пояснюється доступністю адсорбованого ацетону, що використовувався при приготуванні зразку. ТПД максимум цих піків лежить біля 100 °С. Слід відмітити, що лінії, які відповідають N,N-диметил-формаміду, що паралельно ацетону використовувався при виготовленні зразків, не спостерігалися в жодному випадку.

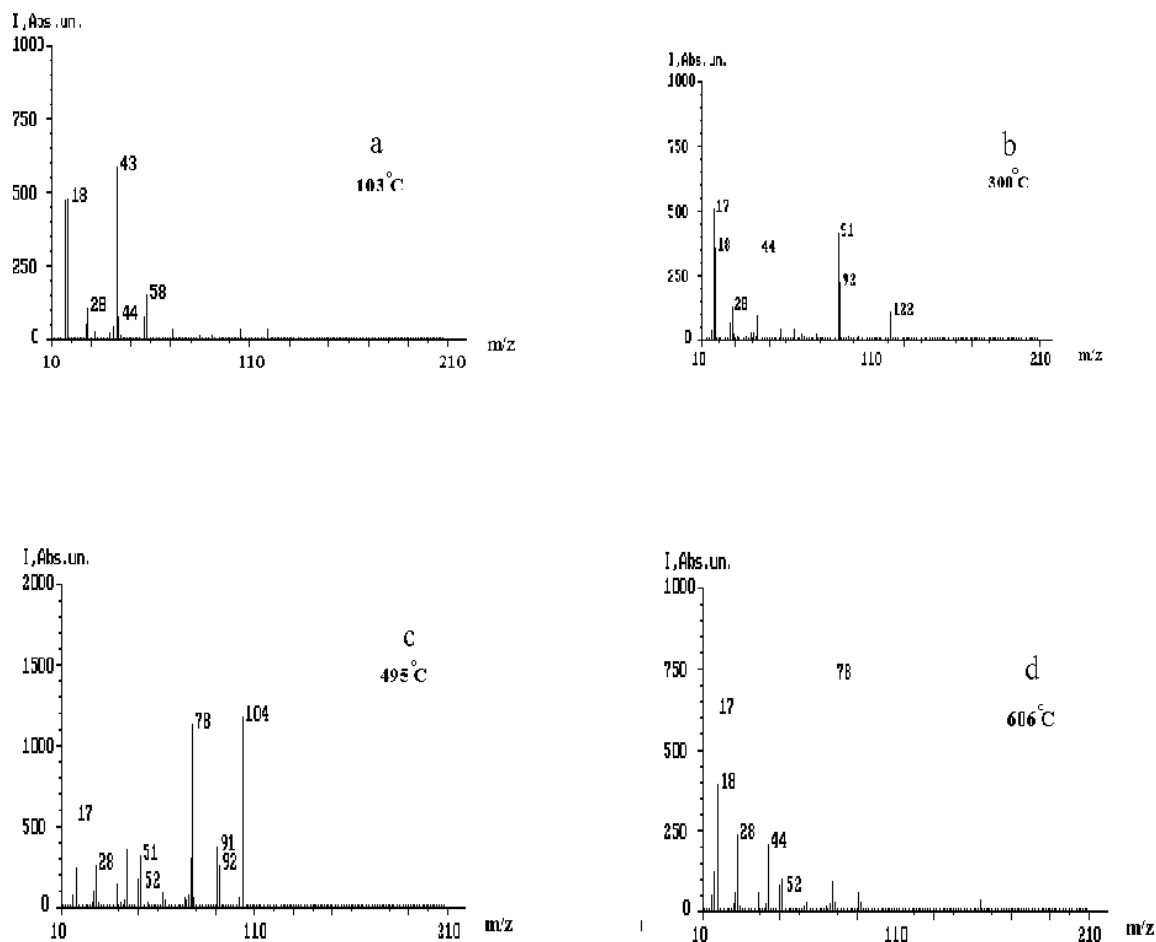


Рис. 1. ТПД мас-спектри одержані при реакціях розкладу фенілетанолу, зв'язаного з поверхнею сілікагелю при: 103 (а), 300 (b), 495 (с), та 606 °С (d).

Наступний мас-спектр (Рис. 1b), одержаний при температурі 300 °С (ця температура відповідає найбільшій швидкості десорбції) включає лінії m/z при 91, 92, та 122 а.о.м., обумовлені десорбцією фенілетанолу. Основні лінії (m/z при 51, 78, 92, 91 та 104) в спектрі, одержаному при in 495 °С (Рис. 1с) свідчать на користь того, що десорбується фенілетилен та толуол. Утворення фенілетилену обумовлене мономолекулярним розкладом зв'язаного фенілетанолу і переходом атому Н від CH_2 групи (найближчої до ароматичного кільця до атому О з $\equiv SiOR$ групи). Аналогічний механізм розкладу бутанолу, зв'язаного з поверхнею кремнезему був вивчений в роботі [2]. Однак кінетика розкладу процесу для фенілетанолу та бутанолу суттєво відрізняється.

На останньому мас-спектрі (Рис. 1d), одержаному при температурі 606 °С наведено лінії бензолу (m/z при 78 а.о.м.) та біфенілу (m/z при 154 а.о.м.). Оскільки існування відповідних молекул в поверхневому шарі при таких температурах неймовірно, вірогідно припустити, що вони можуть утворитися шляхом міграції фенільних радикалів вздовж поверхні та їх взаємодії з H^\bullet або зв'язаним Н (утворення бензолу), або зі зв'язаним C_6H_5 або вільним $C_6H_5^\bullet$ (утворення біфенілу). При температурі вище 600 °С, термічні перетворення закінчуються і в мас-спектрі спостерігаються тільки лінії фону.

Температурні залежності основних компонент спостереженого мас-спектру показані на Рис. 2.

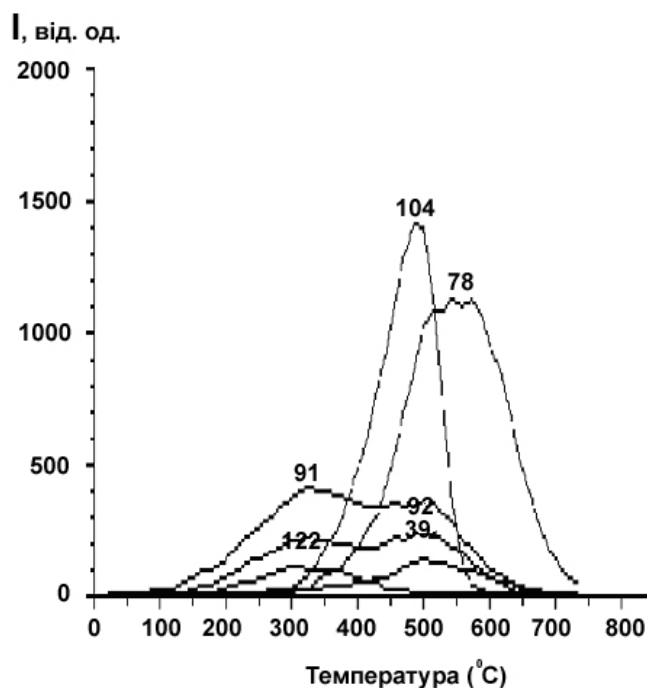


Рис. 2. Термограми десорбції фенілетанолу (m/z при 122 та 91 а.о.м.), фенілетилен (m/z при 104 та 91 а.о.м.), толуол (m/z при 92, 91, та 39 а.о.м.) та бензол (m/z при 78 та 39 а.о.м.).

Десорбція фенілетанолу відбувається в інтервалі 200 - 450 °С та сягає максимуму біля 300 °С. Для фенілетилену температурний діапазон складає (300 - 550 °С), з максимумом при 450 °С. Термограма десорбції фенілетилену (m/z при 104) має асиметричну форму, що типова для реакцій першого порядку. Термограма при m/z 91 а.о.м. має два максимуми при 300 і 470 °С та може бути пояснена появою фрагменту $C_6H_5CH_2^+$, (що відповідає за масу m/z при 91 а.о.м.), яка типова для мас-спектра фенілетанолу. (m/z при 122 а.о.м.), фенілетилену (m/z при 104 а.о.м.), та толуолу (m/z при 92 а.о.м.); таким чином, перший максимум m/z 91 відповідає десорбції фенілетанолу.

Спектр бензолу (m/z при 78 а.о.м.) спостерігається в інтервалі 300 - 700 °С і його форма показує, що іон $C_6H_6^+$ утворюється за двома механізмами. При низькій температурі (300 - 500 °С), цей іон утворюється як фрагмент фенілетилену або фенілетанолу та, при високих температурах (500 - 700 °С), він утворюється шляхом виділення бензолу.

Розрахунок згідно ТПД мас-спектру бензолу, відповідно до механізму походження $C_6H_6^+$, показує, що ширина термограми після віднімання вкладу десорбованого фенілетилену подібний до тієї, що спостерігається для фенілетанолу та фенілетилену (коло 250 °С). Таким чином, ширина спектрів для цих десорбованих сполук близька, показуючи таким чином, що вони спричинені аналогічними рисами розкладу груп зв'язаних з поверхнею частково карбонізованого кремнезему. Слід відзначити, що максимуми десорбції бензолу та біфенілу співпадають. Це показує аналогію в походженні обох сполук що відбуваються за механізмом рекомбінації або захватні реакції на поверхні за участю мобільних фенільних радикалів. Біфеніл десорбується в вузькому температурному інтервалі.

Обчислення кінетичних параметрів з термограм, відповідно до процедури наведеної в [3.4], дає різні значення відповідно до того, яка частина кривої використовувалася для обчислення передекспоненційного фактору k_0 та енергії активації E^\ddagger завдяки розширенню термограми.

Обчислення цих параметрів з форми кривої поблизу максимуму дає значення k_0 and E^\ddagger ($4,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 85,8 кДж/моль, відповідно) близькі до тих, що одержані зі всієї кривої. Занижені значення передекспоненційного фактору (обумовлені поширенням термограми) вказує на те, що спостережена ширина спектру визначається не тільки механізмом розпаду поверхневих

комплексів, а також залежністю активаційної енергії від поверхневої концентрації цих груп, і від неоднорідності поверхні. Таким чином, для визначення реальних значень k_0 та E^\ddagger необхідна додаткова інформація, наприклад з теоретичного моделювання цих процесів. Однак, можна використати початковий схил ТПД спектра, де вплив поширюючих факторів малий, для обчислення кінетичних параметрів. Значення, одержані для цієї частини термодесорбційної кривої для m/z при 104 та 103 а.о.м. близькі так що ми можемо прийняти, що вони близькі до реальних значень кінетичних параметрів для десорбції фенілетилену.

Обробка ТПД спектру бензолу відповідно до походження $C_6H_6^+$ показує, що її ширина після віднімання частини спричиненої розкладом хемосорбованого фенілетилену близька до значення для фенілетилену та фенілетанолу (коло 250 °C). Таким чином, розширення термограм для цих сполук близько пов'язані, що пояснюється близькою схожістю розкладу груп, зв'язаних з поверхнею частково карбонізованого кремнезему.

Слід відзначити, що максимуми десорбції бензолу і біфенілу співпадають. Це вказує на схожість походження обох сполук. Таким чином, розширення термограм для цих десорбованих сполук близько співвідносяться, показуючи таким чином, що вони спричинені аналогічними механізмами розкладу груп зв'язаних з поверхнею частково карбонізованого кремнезему. Слід відзначити, що максимуми десорбції бензолу та біфенілу співпадають. Це показує аналогію в походженні обох сполук що відбуваються за механізмом рекомбінації або захватні реакції на поверхні за участю мобільних фенільних радикалів. Біфеніл десорбується у вужчому температурному інтервалі (Рис. 2).

На додаток до продуктів розкладу біфенілу, в ТПД мас-спектрах було знайдено багато інших фрагментів (m/z 85, 71, 57 а.о.м, тощо), які можна пов'язати зі сполуками, синтезованими на перших етапах карбонізації поверхні кремнезему, в тому числі з розривом ароматичного кільця. Для обчислення кінетичних параметрів можна використати початкову ділянку термодесорбційного спектра, де вплив розширюючих факторів малий.

Для оцінки небезпеки впливу карбонізованих атмосферних аерозолів різного походження на здоров'я людини та складу продуктів, що десорбуються з їх поверхні, необхідне подальше накопичення експериментальних даних щодо ТПД МС карбонізованих дисперсних оксидів для детального розуміння механізму хемосорбції, структури хемосорбованих біологічно активних молекул та неізотермічної кінетики їх розкладу.

Автор вдячний В.О. Покровському плідне обговорення хімічних та мас-спектрометричних аспектів роботи.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Richards R.** What effects do mineral particles have in the lung? // Mineralogical Magazine. – 2003. – 67. – P. 129–139.
2. **Gun'ko V. M., Pokrovsky V. A.** Temperature-programmed desorption mass spectrometry of butoxysilyl groups on silica surfaces// Int. Journ. Mass Spectrom. Ion Processes.- 1994.- 148.- P. 45 - 54.
3. **Pokrovskiy V.A.** Temperature-programmed desorption mass spectrometry. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – V. 62. – P. 407–415.
4. **Покровський В.О., Діденко П.І., Усенко Ю.Д.** Мас-спектрометрія промислових аерозолів України. Звіт УНТЦ. – 2001. – 81 с.

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України та МНС України, м. Київ.

Надійшло до редакції 19.06.2011