

ІОНОУТВОРЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО НА РІЗНИХ ПОВЕРХНЯХ

В.О. Габович, В.О. Покровський

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Отримано мас-спектри барвника метиленового блакитного на різних підкладах: на пористому титані, золоті, нанесеному на слюду, піролітичному та терморозширеному графіті. Вказано відмінності та спільні риси спектрів, а також особливості іоноутворення на терморозширеному графіті в порівнянні з іншими підкладами.

Вступ

Дослідження графітовмісних та деяких інших наноструктурованих матеріалів [1] викликають інтерес у зв'язку з їхнім використанням як підкладок в мас-спектрометричних дослідженнях методами лазерно-стимульованої лазерно-десорбційної мас-спектрометрії (ЛДІ МС). Студії в цьому напрямі можуть виявитися перспективними для синтезу та використання нових підкладок при вивченні широкого класу органічних сполук методами десорбційної мас-спектрометрії [2].

Аналіз механізмів іоноутворення на поверхні наноструктурованих, в першу чергу вуглецевмісних, матеріалів є перспективним для дослідження поверхневого шару таких зразків, а також може принести користь при синтезі ефективних підкладок для мас-спектрометричних експериментів, спрямованих на вивчення фізико-хімічних процесів на поверхні графітоподібних та інших наноструктурованих систем методами десорбційної мас-спектрометрії.

В представлених експериментальних дослідженнях за модельну молекулою було обрано барвник метиленовий блакитний (МБ) [3]. Як підкладки були використані золото, нанесене на слюду, пористий титан, зразки піролітичного та терморозширеного графіту. Загальний вигляд поверхні терморозширеного графіту наведено на рис. 1.

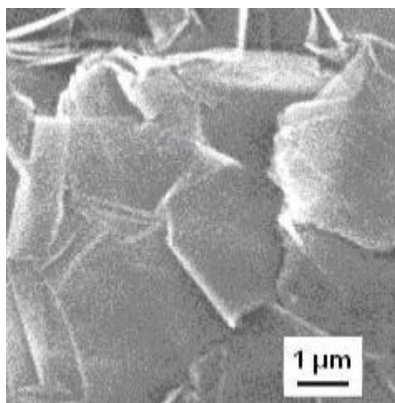


Рис. 1. ТРГ «Термографен», ТУ У 26.8–30969031-002-2002, вміст вуглецю 99,5% [2].

Відомо, що метиленовий блакитний має тенденцію утворювати протоновані форми [4]. Інтенсивність піків протонованих форм молекулярного іона, а також кількість приєднаних протонів мають бути використаними для порівняння графітовмісних підкладок з підкладками інших типів.

Результати

Переходячи до опису результатів, розглянемо спектр метиленового блакитного, десорбованого методом лазерної десорбції/іонізації з поверхні золота. В спектрі домінує іон з масою 284 а.о.м, що відповідає молекулярному іону МБ, а також присутні протонувана і двічі протонувана форма 285 і 286 а.о.м., відповідно (рис. 2).

Сpektри МБ при використанні підкладок з піролітичного графіту та пористого титану наведено на рис. 3а, б. Спектр, отриманий при іоноутворенні з поверхні титану, характеризується присутністю лише молекулярного іона. Відсутні протонувані форми, а також будь-які фрагменти та сторонні продукти. Зсув мас у спектрі пояснюється втратою іонами частини своєї енергії через взаємодію з поверхнею титану.

Натомість, спектр, отриманий на піролітичному графіті, демонструє наявність великої кількості різних іонів, які були утворені внаслідок фрагментування молекули МБ з подальшою рекомбінацією фрагментів між собою та можливо з іншими молекулами, адсорбованими на поверхні з атмосфери. Також в спектрі присутній молекулярний іон. Наразі немає чіткої ідентифікації фрагментів даного спектра (це завдання вирішуватиметься під час наступних досліджень), проте вже зараз можна стверджувати, що для піролітичного графіту також характерний зсув мас через взаємодію з поверхнею.

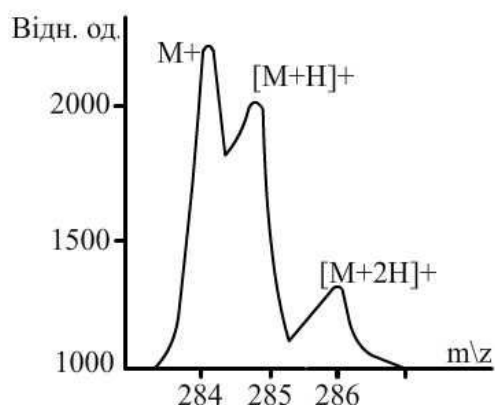


Рис. 2. Мас-спектр метиленового блакитного (МБ) при використанні золота як підкладки.

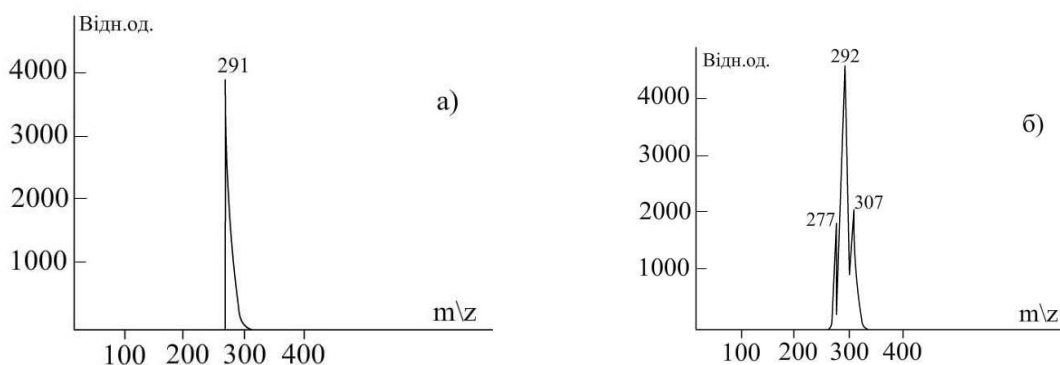


Рис. 3. Спектри МБ, отримані на пористому титані (а) та піролітичному графіті (б).

Зазначимо, що раніше були виконані мас-спектрометричні експерименти з десорбцією МБ з поверхні плівок $\text{SiO}_2, \text{TiO}_2/\text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ [5]. На рис. 4 для порівняння наведені відповідні результати.

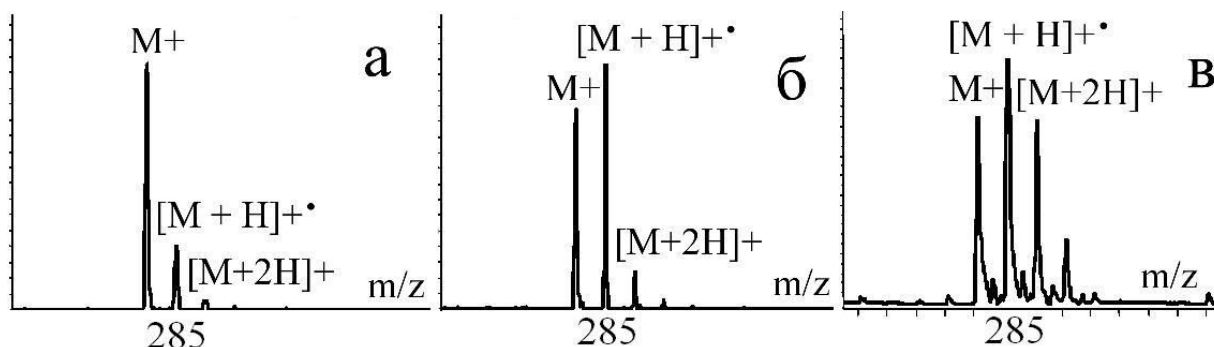


Рис. 4. Фрагменти вихідних мас-спектрів МБ, адсорбованого на плівках різного складу: (а) – SiO_2 ; (б) – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; (в) – TiO_2 [5].

Розглянемо результати, отримані з використанням ТРГ. Відомо, що ТРГ здійснює стабілізуючий вплив на термічно лабільні координаційні сполуки міді, нікелю, заліза тощо при лазерній десорбції/іонізації з його поверхні. Це викликано наявністю локального електромагнітного поля, яке генерується в неоднорідному матеріалі ТРГ (наночастинках графіту) під час його УФ опромінення. Дотепер достеменно не встановлено розмір наночастинок графіту, які стимулюють «м'яку» десорбцію досліджуваних молекул, та не вивчено процес іонування.

Нами досліджені зразки ТРГ, отримані шляхом термоудару інтеркальованих зразків монокристалічного вуглецю з подальшим пресуванням в плівку. На поверхню плівок ТРГ було адсорбовано МБ зі спиртового розчину. В ході вимірювання незалежно одне від одного варіювалася інтенсивність опромінення лазера (40–100 %) та час затримки екстракції іонів (20–2500 нс). Основним критерієм оцінки іонного виходу під час мас-спектрометричних дослідів з використанням ТРГ методом лазерної десорбції/іонізації була інтенсивність піка молекулярного іона та його протонованих форм. В отриманих мас-спектрах було встановлено присутність іонів з масою 284, 285, та 286, що відповідає іонам M^+ , $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+2\text{H}]^+$ (рис. 5 а, б).

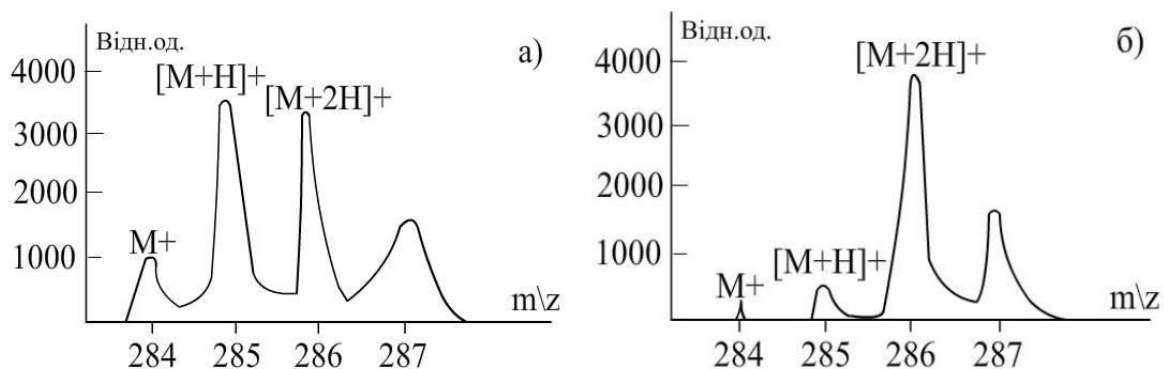


Рис. 5. Мас-спектри МБ, отримані шляхом десорбції з поверхні ТРГ, при інтенсивності лазера 40% та часі затримки екстракції 20 нс (а) та типовий спектр при енергіях 50–100% та часі затримки екстракції 50–700 нс (б).

Виявлено, що із зростанням інтенсивності опромінення лазера (до 50%) та часу затриманої екстракції (до 80 нс) спостерігалася зниження інтенсивності молекулярного іона та його протонованої форми $[\text{M}+\text{H}]^+$ на тлі зростання інтенсивності піка іона $[\text{M}+2\text{H}]^+$ (рис. 6). З цих даних випливає, що поверхня ТРГ з адсорбованими молекулами МБ є цілком придатною для дослідження процесів десорбції/іонізації. Показано, що іонування з поверхні ТРГ не супроводжується руйнуванням молекулярного іона навіть за високої інтенсивності лазерного опромінення.

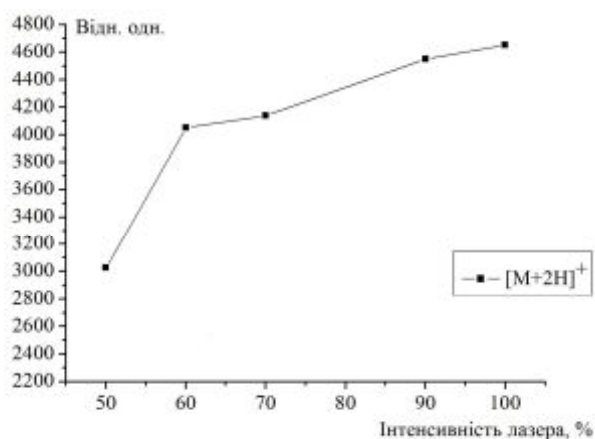


Рис. 6. Графік залежності зростання інтенсивності піка іона $[M+2H]^+$ при сталому часі затримки (20 нс) від інтенсивності опромінення лазера в діапазоні 50÷100 %.

Висновки

1. Наявність в спектрах, отриманих для різних підкладок, молекулярного іона МБ, а також його протонуваних форм є характеристикою фотокаталітичної здатності поверхні і може слугувати критерієм для вибору підкладок при плануванні досліджень певних класів сполук. Можна стверджувати, що серед усіх наведених підкладок ТРГ має найбільшу схильність до протонування. Знаходження спільних рис в іоноутворенні вуглецевмісних та інших поверхонь є важливим для дослідження перших, у зв'язку з досі невизначеним впливом особливостей графітовмісних поверхонь на іонний вихід.

2. Тільки для ТРГ вдалося наразі виділити первинні і вторинні процеси, які залежать від часу затримки екстракції.

3. Важливим є порівняння спектрів для ТРГ та піролітичного графіту. Попри спільне вуглецеве походження підкладок, спектри, отримані на цих сполуках, істотно відрізняються. Можна стверджувати, що використання піролітичного графіту як підкладки для мас-спектрометричних досліджень дуже утруднене через велику імовірність фрагментації досліджуваної сполуки, а також через зсув мас, спричинений особливостями поверхні.

4. В майбутньому більш детальне порівняння спектрів та аналіз будови поверхні, підкріплені експериментами на інших графітових підкладках, допоможуть відповісти на важливі питання, які саме дефекти поверхні та розміри кластерів вуглецевих та графенових площин є позитивними чи негативними чинниками щодо «м'якого» іоноутворення та запобігання фрагментації досліджуваних речовин.

Автори висловлюють подяку Г.П. Приходьку за надання зразків терморозширеного графіту, а також С.В. Снегірю та Т.Ю. Громовому за допомогу в проведенні експериментальних досліджень.

Література

1. Park K.H., Kim H.J. Analysis of fatty acids by graphite plate laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2001. – V. 15, N 16. – P. 1494–1499.
2. Снегір С.В. Лазерно-десорбційна мас-спектрометрія комплексів біометалів з органічними лігандами на поверхні вуглецьвмісних матеріалів: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.18. – Київ, 2009.
3. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 177, N 1–3. – P. 70–80.

4. Kazakoff C.W., Rye R.T.B. Reduction processes in fast atom bombardment mass spectrometry: methylene blue in glycerol-thioglycerol and glycerol-nitrobenzyl alcohol matrices // *Org. Mass Spectrom.* – 1991. – V. 26, N 3. – P. 154–156.
5. Фесенко Т.В., Косевич М.В., Суровцева Н.И. Масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией красителя метиленового голубого с использованием мезопористых тонких пленок TiO₂, SiO₂/TiO₂ и SiO₂. // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 220–225.

ИОНООБРАЗОВАНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В.А. Габович, В.А. Покровский

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Получены масс-спектры красителя метиленового голубого на разных подложках: на пористом титане, золоте, нанесенном на слюду, пиролитическом и терморасширенном графите. Показаны различия и общие черты в спектрах, а также особенности ионообразования на терморасширенном графите в сравнении с другими подложками.

METHYLENE BLUE ION FORMATION OVER VARIOUS SURFACES

V.A. Gabovich, V.A. Pokrovsky

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Mass-spectra have been studied of methylene dye on different substrates, namely, porous Ti, Au sputtered on mica, pyrolytic and thermally exfoliated graphite. The common features and differences in spectra were shown along with the peculiar properties of thermally exfoliated graphite.