

Краткие сообщения

02;11;12

Использование поверхностной ионизации органических молекул для исследования некоторых вопросов геохимии

© О.К. Фомин, А.А. Хомиченко

Институт геологии Карельского научного центра РАН,
185610 Петрозаводск, Россия

(Поступило в Редакцию 4 июня 1996 г. В окончательной редакции 2 апреля 1997 г.)

Проверена возможность использования метода поверхностной ионизации органических молекул для исследования органического вещества углистых минералов. На примере шунгита показано, что при пиролизе таких веществ в газовую фазу поступают органические молекулы или радикалы, способные ионизоваться на поверхности окисленного вольфрама.

Введение

Сразу после обнаружения поверхностной ионизации органических молекул на ряде маелтлов в вакууме [1–4] и воздушной атмосфере [5,6] стали очевидной научная и практическая значимость обнаруженного явления. Начались поиски эффективных ионизаторов и классов органических соединений, способных ионизоваться на поверхности нагретых твердых тел. Первые же эксперименты показали, что для ионообразования при контакте органических молекул с поверхностью последняя должна обладать как большой работой выхода, так и каталитическими свойствами [7–9], что и определило поиски эффективных эмиттеров [10,11], а способность органических молекул порождать с достаточно большой эффективностью ионы на горячем окисленном молибдене в условиях воздушной среды [6,8] определила и первое перспективное направление использования этого явления — детектирование органических соединений в воздухе [12,13].

Была проведена большая работа по поиску классов органических соединений, способных ионизоваться на поверхности окисленных металлов [14–20]. Эти работы заложили фундамент для широкого использования поверхностной ионизации органических соединений (ПИОС) в научных исследованиях. В настоящее время ПИОС нашла применение в физике, физической химии, аналитической химии, промышленной экологии [16,17]. Обнаружение поверхностной ионизации металлоорганических соединений [18,20] открывает новые области использования ПИОС как метода научных исследований. Например, в геохимии актуальными являются исследования химических форм и механизмов переноса металлов в природе [21]. Решение этих вопросов должно помочь в решении некоторых проблем геологии, например рудообразования. Не менее важными для геологии являются проблемы образования и генезиса углистых минералов (каменного угля, сланцев и др.). Одним из путей решения этих проблем является поиск так называемых

биомаркеров — органических веществ, имеющих биологическое происхождение. Среди биомаркеров имеются вещества с достаточно низкими потенциалами ионизации (азот- и серасодержащие соединения, конденсированные ароматические соединения). Содержание таких веществ в природных минералах, как правило, очень мало, и здесь метод ПИОС с его уникальной чувствительностью и избирательностью может оказаться очень полезным.

Для проверки возможностей метода ПИОС при поиске и идентификации органических веществ в геологических объектах мы провели поиск органических веществ, имеющих достаточно низкие потенциалы ионизации, в шунгите — углистом минерале, имеющем большой возраст (~ 1.9 млрд. лет) и сложную историю [22].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран шунгит первой разновидности (Шуньгское месторождение, Карелия). Эксперименты проводились на масс-спектрометре МИ1201Т с использованием двухленточного ионного источника. Ионные токи измерялись электрометром с использованием в качестве преусилителя электронного умножителя с открытым входом. Основные технические характеристики прибора в использованном варианте были следующие: диапазон масс 1–300 а.м.у., разрешение 600, чувствительность регистрации ионных токов 10^{-18} А, стабильность тока накала ленточек $\pm 0.05\%$, материал ленточек — тантал (испаритель) и окисленный вольфрам (ионизатор), размеры ленточек $18 \times 0.8 \times 0.03$ мм. Образцы шунгита растирались в агатовой ступке, из полученного порошка готовилась суспензия в трижды дистиллированной воде (последняя перегонка воды производилась в кварцевой установке), пять капель мелкодисперсной взвеси последовательно наносили на ленточку испарителя с промежуточным высушиванием на воздухе при температуре около 100°C . Подобным образом готовилась холостая проба: пять

капель воды наносились на ленточку, служившую испарителем в холостом опыте. Масс-спектры снимались при температуре ионизатора $\sim 430^\circ\text{C}$, температура же испарителя при этом ступенчато поднималась от t_{\min} , соответствующей излучательному нагреву испарителя от ленточки-ионизатора, до $t_{\max} = 1200^\circ\text{C}$ путем пошагового изменения тока накала с шагом 0.4 A . На каждой ступени нагрева испарителя записывался масс-спектр в диапазоне $m/e = 1-300\text{ a.m.u.}$ Температура ленточек до 800°C контролировалась по току накала, а выше 800°C измерялась оптическим пирометром. Эксперименты были повторены с дистиллированной водой.

Результаты и их обсуждение

Масс-спектры, полученные с шунгитовым образцом и ионизатором из окисленного вольфрама помимо ионов щелочных и щелочноземельных металлов, основным источником которых являлся материал ленточек, содержали группы линий, отсутствующих в холостом опыте. Соответствующие фрагменты масс-спектров, полученные при двух температурах испарителя, приведены на рис. 1. Из приведенных спектров следует, что при температурах вблизи 1000°C в шунгите протекают сложные реакции распада остатков органического вещества; продукты этого распада удается, таким образом, зарегистрировать в момент их выделения методом поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии (ПИМС), по-видимому, благодаря их низкому потенциалу ионизации. При этом группу линий в интервале $m/e = 158-166\text{ a.m.u.}$ удается наблюдать только в узком температурном интервале вблизи $t_{\text{ev}} \sim 900^\circ\text{C}$; остальные группы линий сохраняются в масс-спектре вплоть до $t_{\text{ev}} = 1100^\circ\text{C}$, когда их интенсивность начинает заметно

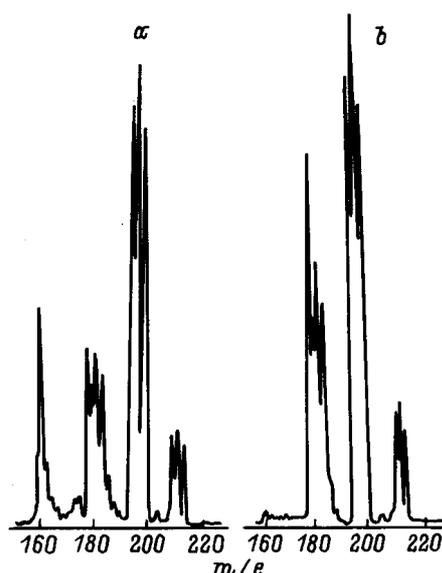


Рис. 1. Масс-спектры органических веществ, образующихся при высокотемпературном пиролизе шунгита в вакууме. t_{ev} : а — 890°C , б — 1000°C .

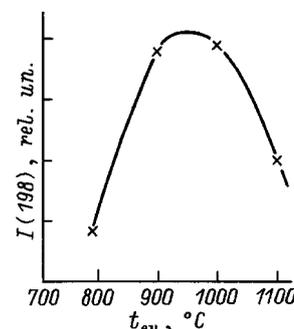


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии с $m/e = 178$ от температуры испарителя.

уменьшаться со временем. Характер зависимости самой интенсивной линии из этих трех групп от температуры испарителя показан на рис. 2. Интенсивности остальных линий меняются подобным образом.

Из-за недостаточности данных о поверхностной ионизации органических молекул трудно провести точную идентификацию соединений, ответственных за наблюдаемый в нашем случае масс-спектр. Однако сложившиеся на данное время представления о химической природе биомаркеров и характеристики полученного нами масс-спектра в интервале масс $178-214$ позволяют высказать следующее предположение о природе молекул, ответственных за масс-спектр, и процессов, протекающих в шунгите при температурах выше 800°C : пиролиз органического вещества шунгита сопровождается выделением легких частиц (H , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , углеводородных частиц до C_4) и образованием фенантрена и его производных, которые имеют достаточно низкие потенциалы ионизации, чтобы эффективно ионизоваться на нагретом окисленном вольфраме. Наличие иона фенантрена ($m/e = 178$) в масс-спектре говорит о том, что биомаркерами, сохранившимися в шунгите, могут быть стероиды.

Полученные результаты следует рассматривать лишь как предварительные в исследованиях проблем органического вещества в углеродсодержащих породах с применением ПИОС. Их роль — проиллюстрировать перспективность ПИОС как метода исследования проблем геохимии, связанных с присутствием органических веществ в горных породах. В дальнейшем мы планируем расширить исследования шунгитов с применением этого метода.

Список литературы

- [1] *Pelmer G.H.* Adv. in Mass Spectrometry. London; New York; Paris; Los-Angeles: Pergamon Press, 1959. P. 89.
- [2] *Агишев Е.И., Беляков Ю.И.* // ЖТФ. 1960. Т. 30. Вып. 2. С. 223–225.
- [3] *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И.* // ДАН СССР. 1961. Т. 141. N 1. С. 139–142.

- [4] Фомин О.К., Тихомиров М.В., Туницкий Н.Н. // ЖТФ. 1964. Т. 34. Вып. 8. С. 1441–1443.
- [5] Фомин О.К., Тихомиров М.В. ЖФХ. 1964. Т. 38. № 3. С. 725–728.
- [6] Фомин О.К., Тихомиров М.В. // ЖФХ. 1964. Т. 38. № 3. С. 813–814.
- [7] Строева С.С., Рудницкий Л.А., Фомин О.К. и др. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 2. С. 355–356.
- [8] Фомин О.К., Тихомиров М.В., Туницкий Н.Н. // Кинетика и катализ. 1965. И. 6. № 4. С. 634–640.
- [9] Фомин О.К., Тихомиров М.В. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4. С. 764.
- [10] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Халиков Ш.М. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 4. С. 832–838.
- [11] Ishii F.T. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1989. Vol. 87. N 11. P. 51–60.
- [12] Фомин О.К. // Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1964. С. 65–72.
- [13] Фомин О.К., Туницкий Н.Н., Тихомиров М.В. А.С. № 179509. БИ. № 5. 1966.
- [14] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Успехи химии. Т. 51. № 9. С. 1425–1441.
- [15] Нездюрюв А.Я., Палеев В.И., Пономарев Д.А. // ТЕХ. 1986. № 2. С. 180–188.
- [16] Зандберг Э.Я. // Поверхностные методы ионизации в масс-спектрометрии. Уфа, 1986. С. 5–26.
- [17] Зандберг Э.Я. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 9. С. 1–38.
- [18] Палеев В.И. // ТЕХ. 1983. Т. 19. С. 59–63.
- [19] Ishii F.T. // Chem. Phys. Lett. 1989. Vol. 163. N 1. P. 69–74.
- [20] Ishii F.T. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1991. Vol. 104. P. 129–136.
- [21] Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. Элементноорганические соединения в проблеме миграции рудного Севера. М.: Наука, 1989.
- [22] Филиппов М.М., Голубев А.И., Медведев П.В. и др. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. 208 с.