

*На правах рукописи*

Ярцев Степан Дмитриевич

МЕТОДЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ  
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В РАКЕТНОЙ  
ТЕХНИКЕ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Буряк Алексей Константинович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Родин Игорь Александрович**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Чижов Александр Олегович**  
Институт органической химии РАН

**Ведущая организация:** Институт нефтехимического синтеза им.  
А.В. Топчиева РАН

Защита состоится «23» ноября 2017 года в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.259.02 при ИФХЭ РАН по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН (Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ)

Просим электронные варианты отзывов направлять по адресам:  
sovet@phycr.ac.ru, npplatonova@yandex.ru

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 года.

Ученый секретарь Совета

кандидат химических наук



Н.П. Платонова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Изучение химии и морфологии поверхности – важное направление современной физической химии. Особое значение имеют исследования поверхностей материалов, применяемых для изготовления конструкций в ракетной технике. Вследствие контакта с компонентами ракетного топлива и веществами, используемыми при производстве (ингибиторами коррозии, соединениями, препятствующими солеотложению и др.), состав поверхности конструкционных материалов претерпевает изменения. Это явление требует изучения, и масс-спектрометрия – незаменимый метод в исследованиях такого рода. Получаемые результаты используют для оценки качества производимых материалов, установления предыстории неизвестных образцов, развития стратегии их переработки и принятия решения о возможности повторного использования.

Для анализа поверхности применяют широкий спектр физических и химических методов. По характеру получаемой информации их можно разделить на три группы. Первая группа включает методы, позволяющие проводить визуализацию образцов, вторая – получать информацию об элементном составе поверхности, третья – получать информацию о ее молекулярном составе. Различные виды масс-спектрометрии составляют значительную часть третьей из описанных групп. Активно развиваются и методы масс-спектрометрической визуализации. Обнаружение органических примесей на поверхности конструкционных материалов требует определения молекулярного состава, а, значит, представляется перспективным использование масс-спектрометрии для решения этой задачи. Возможность проведения масс-спектрометрической визуализации позволяет выполнять

обнаружение веществ на поверхности и определять их пространственное распределение.

### **Цели и задачи исследования**

**Целью** работы являлось применение и совершенствование масс-спектрометрических методов при исследовании химии поверхности конструкционных материалов, используемых в том числе в ракетной технике. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Подобрать оптимальный метод ионизации для исследования каждого из изучаемых классов соединений.
2. Разработать методики пробоподготовки поверхностей изучаемых объектов: проведение смывов, соскобов и непосредственное определение с применением десорбционных методов ионизации.
3. Провести масс-спектрометрическую визуализацию металлических поверхностей.
4. Исследовать образцы реальных конструкционных материалов, контактировавших с компонентами ракетного топлива, продуктами их трансформации, отмывочными реагентами.

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые предложен комплексный подход к обнаружению органических веществ на поверхностях конструкционных материалов из сплава АМгб. Подход заключается в исследовании методами ВЭЖХ-МС и МАЛДИ-МС смывов с поверхностей, а также в исследовании поверхности материалов без проведения смывов, методом МАЛДИ-МС, включающим визуализацию.

2. Предложенный подход применен для обнаружения бензотриазола, толилтриазола, *m*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот, их солей, а также оксиэтилидендифосфоновой кислоты на поверхностях конструкционных материалов.
3. Впервые охарактеризованы с использованием методов масс-спектрометрии образцы материалов, контактировавших с компонентами ракетного топлива, а также с продуктами их трансформации. Обнаружены низкомолекулярные продукты трансформации и несколько серий полимергомологов, а также компоненты, используемые при производстве материалов: алкилфталаты, трифенилфосфаты и др.
4. Осуществлена масс-спектрометрическая визуализация с шагом 200 мкм поверхностей конструкционных материалов, обработанных «отмывочными реагентами», а также находившихся в контакте с компонентами ракетного топлива, позволившая получить ранее недоступные данные о распределении этих веществ на поверхности.

**Практическая значимость работы** заключается в исследовании химии поверхности топливных баков ракет-носителей после их длительной эксплуатации в контакте с компонентами ракетного топлива. Полученные результаты использованы для решения вопроса о продлении срока эксплуатации топливных баков.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Результаты масс-спектрометрического обнаружения органических соединений на поверхности конструкционных материалов из АМгб, подтвердившие наличие компонентов технологических жидкостей и промышленных загрязнений: алкилфталатов, алкилсебацинатов, трифенилфосфата и его гомологов.
2. Методика масс-спектрометрической визуализации, позволяющая проводить оценку распределения органических веществ на поверхностях конструкционных материалов. Включает способ подготовки и крепления образцов, регистрации двумерного набора масс-спектров, обработки полученных данных и построения двумерных диаграмм распределения. Проведена апробация соответствующего программного обеспечения.
3. Способ определения типа исследуемой поверхности на основании состава образующихся продуктов олигомеризации ацетона. Предложенный подход позволяет отличить поверхности, контактировавшие с несимметричным диметилгидразином (НДМГ), от поверхностей, контактировавших с тетраоксидом азота и азотом.

### **Апробация работы:**

Результаты работы докладывались на IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2015 г.), X конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2015» (Москва, 2015 г.), III российской конференции с международным участием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (Москва, 2016 г.), V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и

динамика обменных процессов» (Сочи, 2016 г.), 2-ой Международной Конференции «Инновации в масс-спектрометрии: приборы и методы» (Москва, 2016 г.), 5-ой Республиканской научной конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ – 2017» (Минск, Белоруссия, 2017 г.), III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Туапсе, 2017 г.), 3-ей международной масс-спектрометрической школе (Дубровник, Хорватия, 2017 г.).

### **Публикации**

По результатам исследования опубликовано 3 статьи в журналах из списка ВАК и 9 тезисов докладов.

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, 3 приложений и списка литературы из 153 источников. Материал изложен на 143 страницах машинописного текста, включает 45 рисунков и 19 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дано обоснование темы, отражены актуальность исследований, их научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы, перечислены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** (обзор литературы) рассмотрены методы исследования органических соединений на поверхностях, проанализированы их возможности и ограничения. Описаны особенности применения методов масс-спектрометрии с мягкими методами ионизации – электрораспылительной, матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ), – а также техники масс-спектрометрической визуализации. Дается характеристика конструкционных материалов и соединений, исследованных в работе. Обоснован выбор масс-спектрометрических методов для исследования поверхностей, описаны области применения этих методов и указаны их основные достоинства и недостатки для использования в настоящем исследовании.

**Во второй главе** (экспериментальная часть) описаны объекты исследования, методики пробоподготовки и проведения эксперимента.

В работе использовали хроматограф Agilent 1260 (Agilent Technologies, США) с масс-спектрометрическим детектором Maxis Impact (Bruker, Германия). Детектор оснащен источником электрораспылительной ионизации, квадрупольным и времяпролетным масс-анализаторами, обеспечивающими высокое разрешение и возможность проведения экспериментов в режиме тандемной масс-спектрометрии. Для проведения масс-спектрометрических экспериментов с МАЛДИ использовали масс-спектрометр Ultraflex (Bruker, Германия) с азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм) и времяпролетным масс-анализатором.

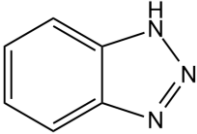
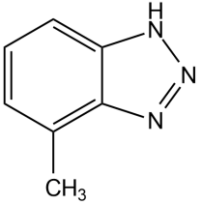
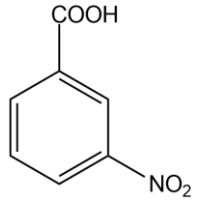
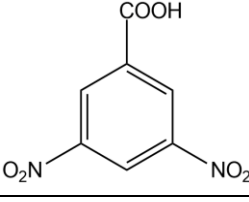
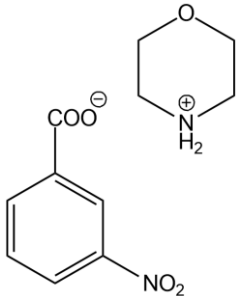
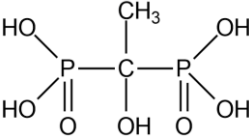


Исследовали фрагменты резервуаров, выполненных из алюминиевого сплава АМгб, в которых хранились компоненты ракетного топлива. Также исследовали модельные образцы, обработанные ингибиторами коррозии. Среди всех ингибиторов выбрали те, которые используются для защиты материалов ракетно-космической техники: бензотриазолы, нитробензойные кислоты, а также морфолиновую соль *m*-нитробензойной кислоты (ингибитор коррозии Г-2М) и оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФК). Структурные формулы исследованных соединений приведены в таблице 1. Выбранные вещества относятся к разным классам органических соединений, проявляют различное масс-спектрометрическое поведение, поэтому их исследование имеет большое значение для развития направления исследования химии поверхности конструкционных материалов в целом.

С поверхности исследуемых образцов конструкционных материалов проводили смыв одним из органических растворителей, после чего смыв анализировали методом ВЭЖХ-МС или МАЛДИ-МС. В случае анализа конструкционных материалов напрямую, исследуемый образец закрепляли на мишени при помощи двустороннего скотча и металлических зажимов в углублении, сделанном в стандартной мишени Bruker.

Также проводили масс-спектрометрическую визуализацию распределения органических веществ по поверхности исследуемых объектов. Автоматизированный сбор масс-спектров и их обработку выполняли с помощью разработанных в лаборатории программ Generator и MALDI\_2D. Образец последовательно сканировали, полученные масс-спектры преобразовывали в двумерные диаграммы распределения веществ на поверхности. Шаг выполняемой визуализации составлял 200 мкм.

Таблица 1. Противокоррозионные добавки и отмывочные реагенты, исследованные в работе

Название	Структурная формула
бензотриазол	
толилтриазол (4-метил-1 <i>H</i> -бензотриазол)	
<i>m</i> -нитробензойная кислота	
3,5-динитробензойная кислота	
морфолиновая соль <i>m</i> -нитробензойной кислоты	
оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФК)	

**В третьей главе** приведены результаты работы и их обсуждение. В настоящей работе рассматривали возможности использования масс-спектрометрии для обнаружения и количественного определения различных отмывочных реагентов (раздел 3.1) и противокоррозионных добавок (раздел 3.2) на обработанных ими поверхностях.

Для каждого из рассмотренных соединений подобрали оптимальный метод ионизации: электрораспыление, химическая ионизация при атмосферном давлении или МАЛДИ. Предложенные подходы применяли для исследования модельных образцов конструкционных материалов, обработанных соответствующими соединениями.

Для определения нитробензойных кислот, а также их солей, возможно использование как электрораспылительной ионизации, так и МАЛДИ. В обоих вариантах ионизации происходит образование анионов кислот. При этом показали, что в условиях электрораспылительной ионизации происходит фрагментация нитробензойных кислот с отщеплением карбоксильной группы, в то время как при ионизации МАЛДИ, напротив, наблюдается образование ассоциатов кислот. Одновременное присутствие нескольких нитробензойных кислот не мешает их обнаружению в варианте МАЛДИ, в случае ионизации электрораспылением можно устранить мешающее влияние предварительным хроматографическим разделением кислот.

В случае масс-спектрометрии МАЛДИ предел обнаружения 3,5-динитробензойной кислоты оказался ниже, чем в случае электрораспыления (2 и 6 мкг/л, соответственно). При исследовании смывов с реальных поверхностей, обработанных 3,5-динитробензойной кислотой, предел обнаружения при анализе методом МАЛДИ составил 50 пг/см<sup>2</sup> (при проведении смыва с поверхности площадью 40 см<sup>2</sup>, конечный объем растворителя после проведения смыва и упаривания – 1 мл).

При исследовании ОЭДФК в условиях электрораспыления наблюдали образование аниона кислоты, в условиях диссоциации, индуцированной соударениями – последовательное отщепление двух молекул воды, а также группы  $-\text{HPO}_2$ . Предел обнаружения ОЭДФК по интенсивности сигнала аниона с  $m/z$  205 составил 6 мкг/л.

Для обнаружения этого вещества также использовали ионизацию МАЛДИ. Как и многие органические кислоты, ОЭДФК в условиях МАЛДИ депротонируется. В случае ОЭДФК происходит образование отрицательного иона с  $m/z$  205. Образование анионов наблюдается в диапазоне концентраций от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  моль/л, что соответствует минимально определяемым концентрациям 3 мкг/л. При исследовании смывов с реальных поверхностей, обработанных ОЭДФК, предел обнаружения при анализе методом МАЛДИ составил 70 пг/см<sup>2</sup>.

Высокая чувствительность определения нитробензойных кислот и ОЭДФК методом МАЛДИ позволяет исследовать распределение этих веществ на реальных поверхностях путем построения двумерных диаграмм. Для исследования возможности проведения масс-спектрометрической визуализации в случае совместного присутствия на поверхности ОЭДФК и морфолината *m*-нитробензойной кислоты (ингибитора Г-2М) провели модельный эксперимент. На участок сплава нанесли 2 капли 0,5% (масс.) раствора Г-2М, к одной из них также добавили каплю 0,5% (масс.) раствора ОЭДФК. Концентрации растворов соответствуют реально применяемым. Оптическая фотография исследуемого образца после высушивания приведена на рисунке 1 а, на ней можно видеть два пятна диаметром около 2 мм, оставшихся от проведенной обработки. Для того чтобы установить, какое пятно соответствует какому соединению, выполнили масс-

спектрометрическую визуализацию. Ее результат представлен на рисунке 1. Можно видеть, что распределение иона с  $m/z$  166 (рисунок 1 б) совпадает с контурами обоих пятен, что означает, что *m*-нитробензоат-ион (компонент состава Г-2М, которым обрабатывали поверхность) содержится в обоих пятнах. При этом распределение иона с  $m/z$  205 (рисунок 1 в, анион ОЭДФК) повторяет контуры только одного из пятен (правого). Таким образом, масс-спектрометрическая визуализация позволяет надежно фиксировать факт обработки поверхности указанными соединениями, в том числе и при их совместном применении. Используя предложенный подход, можно контролировать равномерность нанесения этих веществ на изготавливаемые изделия, а также стабильность нанесенного слоя в процессе эксплуатации (в случае, когда они применяются в качестве ингибиторов коррозии).

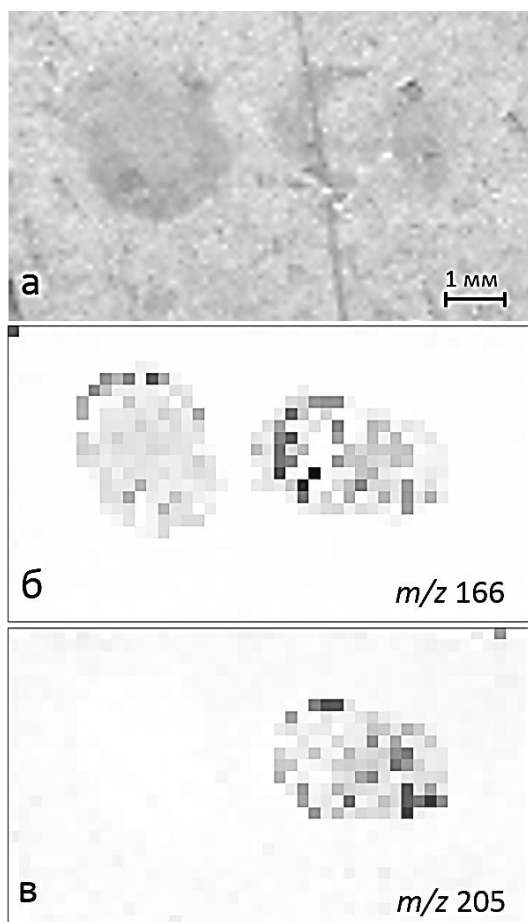


Рис. 1. Оптическое фото участка сплава, точно обработанного Г-2М (оба пятна) и ОЭДФК (правое пятно) (а) и результаты масс-спектрометрической визуализации.

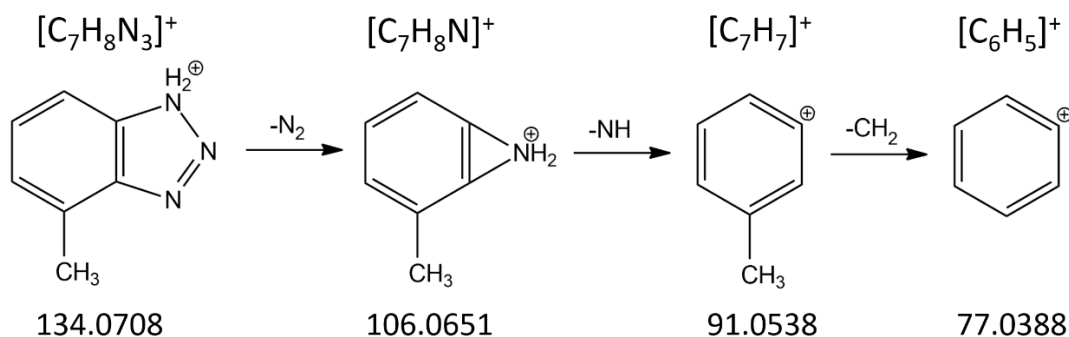
б: Картина распределения иона с  $m/z$  166 (соответствует аниону *m*-нитробензойной кислоты);

в: картина распределения иона с  $m/z$  205 (соответствует аниону ОЭДФК).

Также провели исследование ионизации ОЭДФК в условиях МАЛДИ, получили спектры дочерних ионов, образующихся при фрагментации аниона  $[M-H]^-$  в режиме распада за пределами источника. Закономерности фрагментации оказались схожими с наблюдаемыми при диссоциации, индуцированной соударениями.

Для определения бензо- и толилтриазола применяли электрораспылительную ионизацию, так как в условиях МАЛДИ ионизация этих соединений проходила с низкой эффективностью. Бензотриазол и толилтриазол – полярные соединения, ионизирующиеся в условиях электрораспыления с образованием протонированных молекул. При масс-спектрометрическом исследовании растворов бензо- и толилтриазола

зарегистрировали соответствующие ионы вида  $[M+H]^+$  с  $m/z$  120.0549 и 134.0708. При изучении фрагментации полученных ионов исследуемых триазолов (в режиме тандемной масс-спектрометрии, диссоциации, индуцированной соударениями) показали, что фрагментация происходит согласно следующей схеме:



Количественное определение бензо- и толилтриазола выполняли на основании масс-хроматограмм, построенных по ионам вида  $[M+H]^+$  с  $m/z$  120.0549 и 134.0708, соответственно. Пределы обнаружения бензотриазола и толилтриазола, вычисленные как концентрации, соответствующие сигналам с  $S/N = 3$ , составили 0.8 мкг/л и 0.4 мкг/л, соответственно.

Данные по достигнутым пределам обнаружения рассмотренных веществ (в пересчете на площадь исследуемой поверхности) приведены в таблице 2. Предполагается, что смыв производится с поверхности 40 см<sup>2</sup>, конечный объем смыва – 1 мл.

Таблица 2. Пределы обнаружения исследованных соединений при выполнении анализа методом масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией и МАЛДИ

Вещество	Предел обнаружения, пг/см <sup>2</sup>	
	Электрораспыление	МАЛДИ
Бензотриазол	20	–
Толилтриазол	10	–
<i>m</i> -нитробензойная кислота	125	250
3,5-динитробензойная кислота	150	50
морфолиновая соль <i>m</i> -нитробензойной кислоты	175	75
оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФК)	140	70

В работе применяли методы масс-спектрометрии для исследования образцов конструкционных материалов, контактировавших с компонентами ракетного топлива (раздел 3.3) и с продуктами их трансформации (раздел 3.4). Для обнаружения органических веществ на поверхности исследуемых материалов проводили смыв одним из органических растворителей, который затем исследовали методами ВЭЖХ-МС и МАЛДИ-МС. В смывах ацетонитрилом с поверхностей, контактировавших с компонентами ракетного топлива (НДМГ, тетраоксид азота), обнаружили вещества различных классов, используемые в качестве пластификаторов: алкилфталаты, алкилсебацинаты, трифенилфосфат и его гомологи. Подтверждение структуры обнаруженных соединений выполняли на основании масс-спектров высокого разрешения, в случае трифенилфосфата и его гомологов – масс-спектров дочерних ионов



(тандемная масс-спектрометрия, диссоциация, индуцированная соударениями). Обнаруженные соединения входят в состав технологических жидкостей, используемых при производстве, и, будучи крайне устойчивыми к химическому воздействию, остаются на поверхностях в процессе эксплуатации материала.

В смывах ацетоном с поверхности, контактировавшей с НДМГ, помимо пластификаторов, обнаружили более 20 индивидуальных соединений, которые на основании масс-спектров высокого разрешения отнесли к продуктам олигомеризации ацетона (аддукты с ионом аммония). Эти соединения обнаружены только при исследовании смывов с поверхностей, контактировавших с НДМГ. При проведении аналогичного анализа контрольной поверхности сплава АМгб (не контактировавшей с НДМГ), а также пластины, контактировавшей с  $N_2O_4$ , получили хроматограммы, на которых не обнаружили описанных серий полимер-гомологов.

Обнаруженное явление может служить для установления предыстории образцов. Если в смыве с исследуемой поверхности не обнаружены продукты конденсации с ацетоном, то она не контактировала с НДМГ. Наличие продуктов конденсации было установлено в смывах с поверхности, контактировавшей с НДМГ, в то время как присутствие НДМГ по образованию диметилгидразона ацетона в этих же смывах не установлено. При малом времени, прошедшем после контакта НДМГ со сплавом АМгб, возможно его определение по образованию гидразона ацетона, а при большем времени, прошедшем после контакта, когда весь НДМГ претерпел химические трансформации – нет. В этом случае, однако, можно зафиксировать изменение химии поверхности сплава: продукты трансформации НДМГ участвуют в конденсации с ацетоном и образуют аддукты с ионом аммония.

В работе исследовали соединения, образующиеся в результате длительной окислительной деструкции НДМГ на воздухе – так называемый «черный осмол». Изучаемые образцы представляли собой фрагменты резервуаров из сплава АМгб, в которых хранились водные растворы «черного осмола». При визуальном осмотре фрагментов резервуаров выделяли области с видимыми пятнами тонких пленок. Такие фрагменты вырезали и выполняли их масс-спектрометрическую визуализацию. На рисунке 2 а приведена оптическая фотография одного из исследованных фрагментов. На ней более темный участок соответствует пятну загрязнения. Выполнили масс-спектрометрическую визуализацию, полученное распределение иона с  $m/z$  130 приведено на рисунке 2 б. Этот ион соответствует протонированной молекуле диметилгидразоно-диметиламино-ацетальдегида – одного из продуктов трансформации НДМГ. Контуры полученного распределения повторяют контур пятна загрязнения на оптической фотографии, что подтверждает, что исследуемое пятно образовано именно продуктами окисления НДМГ. Схожую картину распределения по поверхности имеют и другие ионы, в том числе с  $m/z$  74 (соответствует диметилформамиду – одному из известных продуктов трансформации НДМГ). В то же время для ряда ионов получаемое распределение значительно отличается от наблюдаемого на оптической фотографии.

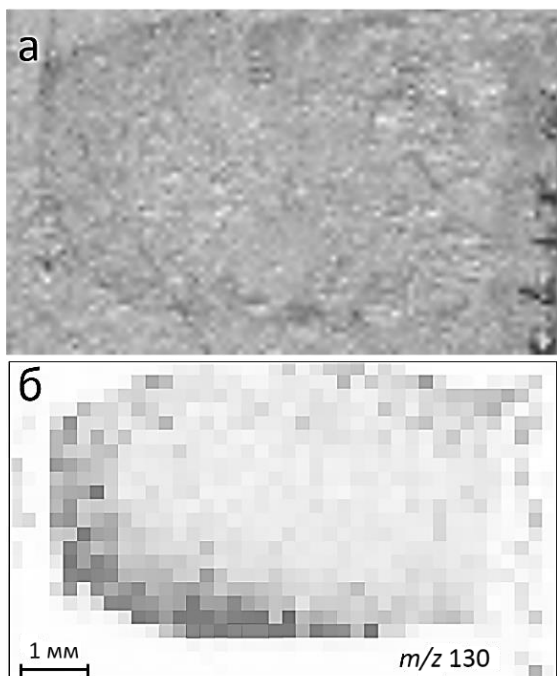


Рис. 2. Оптическое фото образца сплава, контактировавшего с НДМГ, подвергшимся окислительной трансформации (а) и результат масс-спектрометрической визуализации, картина распределения иона с  $m/z$  130 (положительный ион, соответствует протонированной молекуле диметилгидразоно-диметиламино-ацетальдегида, продукту трансформации НДМГ) (б).

Сравнение картин распределения веществ по поверхности позволяет получить еще один критерий для увеличения достоверности идентификации соединений на загрязненных поверхностях. При хромато-масс-спектрометрическом исследовании смыва с загрязненной поверхности определяют общее содержание веществ на всей поверхности, с которой проводят смыв, и возможно неправильное отнесение какого-либо из обнаруженных веществ к компонентам исследуемого загрязнения. Использование масс-спектрометрической визуализации позволяет избежать подобной ошибки: вещество, распределенное иначе, чем основное загрязнение, не может являться компонентом этого загрязнения, и, по-видимому, занесено на поверхность каким-то другим образом.

Для отмывки поверхностей резервуаров, в которых хранится ракетное горючее, от НДМГ и продуктов его трансформации, используют состав Г-2М, основным компонентом которого является морфолиновая соль *m*-нитробензойной кислоты. Для оценки эффективности технологии отмывки

провели эксперимент: правую часть фрагмента резервуара, изображенного на рисунке 2 а, обработали 0,5% (масс.) раствором Г-2М, а левую оставили без изменений, для контроля. Визуально наблюдали, что окраска пятна в правой, обработанной, части исследуемого фрагмента стала менее интенсивной, что свидетельствует о том, что некоторые компоненты загрязнения действительно отмылись. Однако визуально невозможно установить, оказались ли смытыми продукты трансформации НДМГ. Для этого провели масс-спектрометрическую визуализацию.

Распределение продукта трансформации НДМГ с  $m/z$  130 приведено на рисунке 3 а. Можно видеть, что его содержание в правой, обработанной части фрагмента, оказывается значительно меньшим, в то время как необработанный участок остался без изменений. Этот факт подтверждает, что состав Г-2М действительно позволяет удалять продукты трансформации НДМГ с поверхностей загрязненных резервуаров. Распределение Г-2М контролировали по присутствию положительного морфолинат-иона с  $m/z$  88. Распределение морфолинат-иона с  $m/z$  88 представлено на рисунке 3 б, можно видеть, что он распределен преимущественно в правой, обработанной Г-2М, части образца. Это позволяет заключить, что моющий состав удалил с поверхности продукты трансформации НДМГ, оставив защитную пленку из морфолината *m*-нитробензойной кислоты (что и подразумевается технологией использования Г-2М). При этом наименее очищенным оказался правый край исследуемого образца (большое количество точек на рисунке 3 а). Это обусловлено тем, что по этому краю проводили распил образца, и его поверхность имеет наибольшее количество дефектов. Из-за более развитой морфологии поверхности этому участку требуется большее время для очистки от продуктов трансформации НДМГ, чем соседнему гладкому. Таким образом, метод масс-спектрометрической визуализации позволяет изучать

закономерности технологического процесса отмывки металлических поверхностей, оценивать влияние морфологии поверхности на полноту проводимой отмывки.

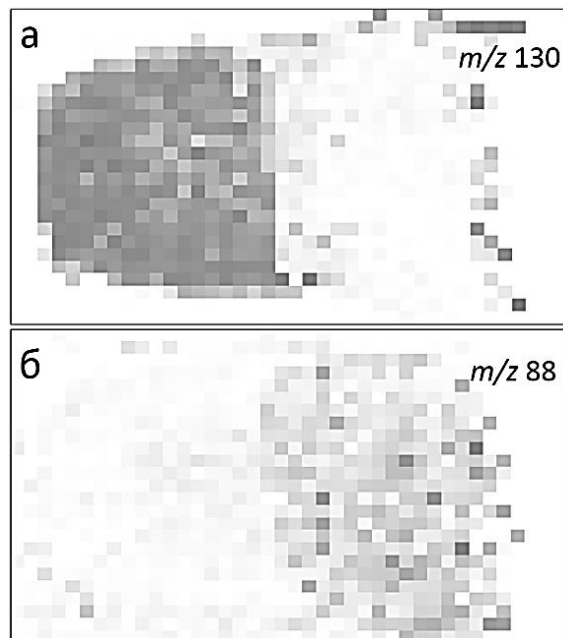


Рис. 3. Масс-спектрометрическая визуализация образца сплава, контактировавшего с ракетным горючим, подвергшимся окислительной трансформации, после отмывки правой его части составом Г-2М. *а*: Картина распределения иона с  $m/z$  130 (соответствует продукту трансформации НДМГ), *б*: картина распределения иона с  $m/z$  88 (соответствует морфолинат-иону, компоненту состава Г-2М).

## **Выводы:**

1. Разработан комплексный подход к обнаружению органических соединений на поверхности конструкционных материалов из сплава АМг6. Он заключается в исследовании смывов с поверхностей методом ВЭЖХ-МС, а также исследовании материалов напрямую методом МАЛДИ-МС, включающим визуализацию.
2. Разработана методика, позволяющая проводить масс-спектрометрическую визуализацию органических соединений на поверхностях конструкционных материалов. Методика включает в себя способ подготовки и крепления образцов, регистрации двумерного набора масс-спектров, обработки полученных данных и построения двумерных диаграмм распределения. Проведена апробация соответствующего программного обеспечения.
3. С использованием описанных масс-спектрометрических методов исследованы поверхности топливных баков, длительное время контактировавших с компонентами ракетного топлива. Помимо продуктов трансформации топлива, обнаружены компоненты, входящие в состав технологических жидкостей, используемых при производстве баков: алкилфталаты, трифенилфосфаты, алкилсебацинаты и др.
4. Установлен эффект образования олигомерных аддуктов при взаимодействии отмывочного агента (ацетона) с веществами, находящимися на поверхностях баков, в которых хранилось ракетное горючее. Показана возможность идентификации поверхностей разного типа на основании состава продуктов олигомеризации.
5. Впервые проведено систематическое исследование закономерностей ионизации ОЭДФК, позволившее надежно определять это соединение комплексом методов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК

1. **Ярцев, С.Д.** Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование поверхностей конструкционных материалов после контакта с 1,1-диметилгидразином / С.Д. Ярцев, И.С. Пыцкий, И.Г. Зенкевич, А.К. Буряк // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 6. – С. 536–544.
2. Пыцкий, И.С. Методические особенности масс-спектрометрического исследования окисленных металлических поверхностей / И.С. Пыцкий, Е.С. Кузнецова, **С.Д. Ярцев**, А.К. Буряк // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79. – № 4. – С 479–484.
3. **Ярцев, С.Д.** Масс-спектрометрия ПАЛДИ для обнаружения низкомолекулярных и олигомерных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина на поверхности конструкционных материалов / С.Д. Ярцев, И.С. Пыцкий, А.Е. Карнаева, А.К. Буряк // Химическая физика. – 2017. – Т. 36. – № 8. – С. 64–67.

Тезисы докладов

1. **Ярцев, С.Д.** Идентификация продуктов трансформации НДМГ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении (GC-MS-APCI) / С.Д. Ярцев, И.С. Пыцкий // Тезисы докладов IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». 1–8 ноября, 2015. – Сочи. С. 57.
2. **Ярцев, С.Д.** Применение хромато-масс-спектрометрических подходов к исследованию олигомерных продуктов трансформации НДМГ на

- поверхности конструкционных материалов / С.Д. Ярцев // Тезисы конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2015». 1–3 декабря, 2015. – Москва. С. 63.
3. **Ярцев, С.Д.** Контроль опасных компонентов ракетного топлива для решения задач химической безопасности / С.Д. Ярцев, И.С. Пыцкий, А.К. Буряк // Материалы III российской конференции с международным участием «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России» под редакцией А.В. Рощина. 8–9 июня, 2016. – Москва. С. 92.
  4. **Ярцев, С.Д.** Хроматография и масс-спектрометрия для идентификации продуктов трансформации НДМГ на поверхностях конструкционных материалов / С.Д. Ярцев, И.С. Пыцкий, А.К. Буряк // Тезисы докладов V Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». 30 октября – 5 ноября, 2016. – Сочи. С. 51.
  5. **Ярцев, С.Д.** Масс-спектрометрия МАЛДИ для скрининга продуктов трансформации НДМГ / С.Д. Ярцев, А.Е. Карнаева, А.К. Буряк // Тезисы докладов V Всероссийского симпозиума с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов». 30 октября – 5 ноября, 2016. – Сочи. С. 217.
  6. **Iartsev, S.D.** Chromatographic and mass spectrometric identification of 1,1-dimethylhydrazine transformation products on surfaces of construction materials in rocket industry / S.D. Iartsev, I.S. Pytskii, A.K. Buryak // 2-nd International Conference «Innovations in Mass Spectrometry: Instrumentation and Methods». 7–11 November, 2016. – Moscow. P. 45.
  7. **Ярцев, С.Д.** Масс-спектрометрическая визуализация для исследования конструкционных материалов / С.Д. Ярцев, Д.Д. Матюшин, И.С.



Пыцкий, А.К. Буряк // Тезисы Пятой Республиканской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2017». 19–20 мая, 2017. – Минск. С. 203.

8. **Ярцев, С.Д.** Хромато-масс-спектрометрия для обнаружения органических веществ на металлических поверхностях / С.Д. Ярцев, И.С. Пыцкий, А.К. Буряк // Тезисы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». 21–27 мая, 2017. – Краснодар. С. 57.
9. **Iartsev, S.D.** Mass Spectrometry for Construction Materials Surfaces Study / S.D. Iartsev, A.K. Buryak // 3rd International Mass Spectrometry School (IMSS). 2–8 July, 2017. – Dubrovnik. P. 34.