

Отчет по выполнению работы «Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений»

*Головин Виктор Александрович, Мальцева Наталья Викторовна,
Сашкина Ксения Александровна*

Введение

Изучение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) и изотопного состава элементов является одним из мощнейших инструментов во многих областях науки: химии, биологии, геологии, экологии, медицины. Измерения КИЭ позволяют выявить механизмы процессов, например, реакции Фишера-Тропша [1], селективного каталитического окисления спиртов [2], превращения моноэфиров сульфатов и фосфатов, играющих ключевую роль в биохимических реакциях [3]. Наибольшее внимание традиционно уделяется радиоуглеродному датированию различных объектов окружающей среды [4], в том числе в обширных исследованиях климата [5] и эмиссии CO_2 [6]. Бомбовая метка атмосферного углерода, возникшая в результате ядерных испытаний в середине 60-х годов прошлого века, дала еще одну возможность изучения сложных биологических процессов, например, для определения даты рождения клеток организма [7]. Так, было показано, что мышечные клетки сердца человека обновляются в течение жизни на 50% [8], однако нейроны головного мозга формируются только во время внутриутробного развития [9]. Наиболее распространенным методом регистрации радиоактивных меток в биохимических исследованиях была радиография [10], требующая высокой радиоактивности используемых препаратов.

В настоящее время использование метода радиоактивных меток для научных исследований осложнено из-за строгих ограничений на радиационную безопасность. Метод ускорительной масс-спектрометрии (УМС), который благодаря непревзойденной чувствительности (1 изотоп из 10^{12} - 10^{15} частиц элемента против 1 изотопа из 10^9 частиц элемента для обычной масс-спектрометрии) оперирует с малыми количествами образца для анализа (< 50 мкл или несколько мг), предоставляет уникальную возможность развития исследований с использованием изотопов. [11,12] Достаточная радиоактивность препаратов для анализа методом УМС не превышает естественного фона (<100 нКи), поэтому научные исследования с применением УМС являются доступными и безопасными.

Единственный в России ускорительный масс-спектрометр, созданный усилиями ученых ИЯФ СО РАН, находится в ЦКП СО РАН «Геохронология кайнозоя» в Новосибирском Академгородке (рис. 1).



Рис. 1. Распределение центров УМС в мире [13].

Проблема адаптации метода УМС актуальна для каталитических приложений, в первую очередь для исследования механизмов реакций с участием углеродсодержащих реагентов. В данной работе на примере исследования коррозионной стойкости углеродных носителей и изучения кинетического изотопного эффекта при низкотемпературном окислении органических веществ в гетерогенной системе Фентона будут разработаны методики использования УМС в катализе, а также продемонстрированы возможности этого метода.

Одной из существенных причин ограниченного срока эксплуатации энергоустановок на топливных элементах является коррозия углеродного носителя, входящего в качестве носителя в катализатор Pt/C электровосстановления кислорода. Это связано со скачками потенциала на катоде до 1.5 В отн. ОБЭ, возникающими при совместном присутствии в катодном отделении водорода и кислорода при запуске и остановке двигателя [14]. В связи с этим исследование коррозионной устойчивости углеродных носителей для платиновых катализаторов является важной задачей для разработки новых катализаторов с повышенным сроком службы.

Адаптация метода УМС для исследования кинетического изотопного эффекта на модельных реакциях каталитического окисления органических соединений (меченых метанола и мочевины) пероксидом водорода позволит в дальнейших исследованиях изучать механизмы более сложных реакций.

Цель работы

Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений, и исследование перспектив его использования в катализе на примерах исследования коррозионной стойкости углеродных носителей и изучения кинетического изотопного эффекта при низкотемпературном окислении органических веществ в гетерогенной системе Фентона.

Основные задачи

1. Синтез меченых ^{14}C углеродных носителей методом CVI из ^{14}C содержащих прекурсоров.
2. Исследование влияния модификации поверхности углеродного носителя пироуглеродом на коррозионную стойкость носителя методом УМС.
3. Синтез катализаторов FeZSM-5. Изучение изотопного фракционирования, возникающего при низкотемпературном окислении органических субстратов пероксидом водорода в присутствии катализатора FeZSM-5.

Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта

1. Модификация сажи KetjenBlack DJ-600 ^{14}C -пироуглеродом методом CVI из ^{14}C -содержащего метана. 150 мг сажи помещали в U-образную кварцевую трубку, нагревали в атмосфере аргона до температуры 900 °С, затем в реактор подавали метан с объемной скоростью 1 мл/с в течение определенного времени, после чего охлаждали в атмосфере аргона.
2. Приготовление мембранно-электронных блоков (МЭБ) для электрохимических испытаний на основе полученных ^{14}C -углеродных носителей согласно [15]. Испытание МЭБ в макете топливного элемента: МЭБ помещали в макет топливного элемента, затем подавали на катод потенциал треугольной формы от 1 до 1.5 В со скоростью развертки 0.5 В/с в течение 2500, 5000 и 7500 циклов. После циклирования потенциала из каждого МЭБ вырезали по 4 части, содержащие окисленный радиоактивный углерод на катоде и проводили анализ на ускорительном масс-спектрометре.
3. Приготовление катализатора FeZSM-5 методом гидротермального синтеза [16]. Исследование текстурных и структурных свойств катализатора методами РФА, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и аргона. Жидкофазное окисление органических субстратов (метанола, глюкозы, сахара и биологических проб) в системе FeZSM-5/ H_2O_2 . Пробоподготовка продукта окисления – CO_2 к анализу на УМС: выделение CO_2 из смеси продуктов сорбентом CaO , десорбция и графитизация CO_2 . Определение относительного содержания ^{14}C в углеродных образцах методом УМС.

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

1. Условия экспериментов и основные результаты по зауглероживанию образцов сажи KetjenBlack ES 600-DJ представлены в таблице 1. Была получена линейная зависимость

прироста массы углеродных носителей от времени зауглероживания (рис. 2). Доля пироуглерода, отложившегося на поверхность носителя из метана, максимальна для образца CH₄CB-10, соответствующего наименьшему времени пропускания (табл. 1). Объясняется это, по-видимому, тем, что зауглероживание – это поверхностная реакция, а удельное значение площади поверхности максимально в начальный момент и уменьшается в ходе реакции, что и отражается на общей степени карбонизации метана.

Таблица 1. Условия экспериментов и основные результаты по зауглероживанию образцов сажи KetjenBlack ES 600-DJ.

Образец	Время зауглероживания, мин	Прирост массы, мг	Прирост массы, %	Доля отложившегося углерода (в расчете на чистый метан), %
CH ₄ CB-2	55	185	122	11.4
CH ₄ CB-4	65	229	153	12.0
CH ₄ CB-6	40	137	91	11.6
CH ₄ CB-10	5	23	15	15.6
CH ₄ CB-11*	15	57	38	12.9

* Использовался меченый метан.

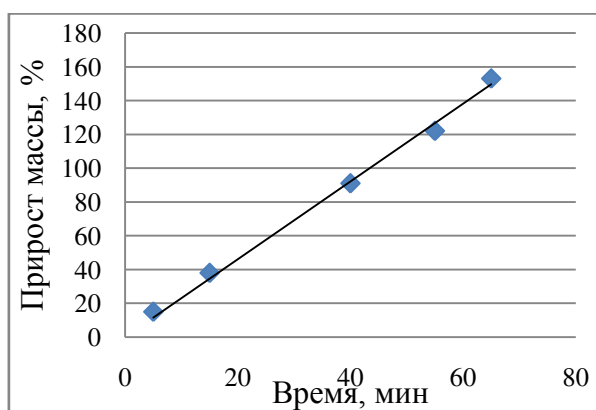


Рис. 2. Зависимость прироста массы носителя от времени зауглероживания.

Для дальнейших электрохимических испытаний использовали ¹⁴C меченый образец углеродного носителя – CH₄CB-11.

2. Рис. 3 демонстрирует относительное обогащение МЭБ ¹⁴C-углеродом после циклирования потенциала. Видно, что содержание ¹⁴C меток в МЭБ после 2500 и 5000 циклов практически не меняется, а после 7500 циклов значительно снижается. Для объяснения полученной зависимости требуется проведение дальнейших исследований, в том числе, измерение радиоактивности неокисленного образца сажи.

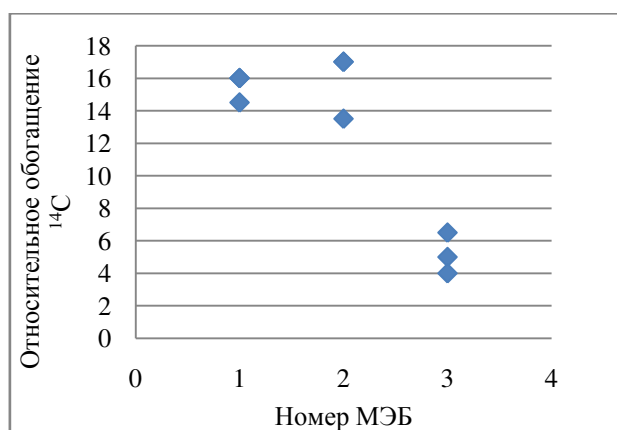


Рис. 3. Относительное обогащение ¹⁴C МЭБ после циклирования потенциала. МЭБ 1 – после 2500 циклов, 2 – после 5000 циклов, 3 – после 7500 циклов.

3. Был синтезирован хорошо окристаллизованный цеолит FeZSM-5 с размером частиц 5-10 мкм (рис. 4). Текстурные характеристики катализатора, рассчитанные по данным низкотемпературной адсорбции азота и аргона, приведены в табл. 2. По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4б) активные центры катализатора представляют собой оксидные частицы размером 2-3 нм.

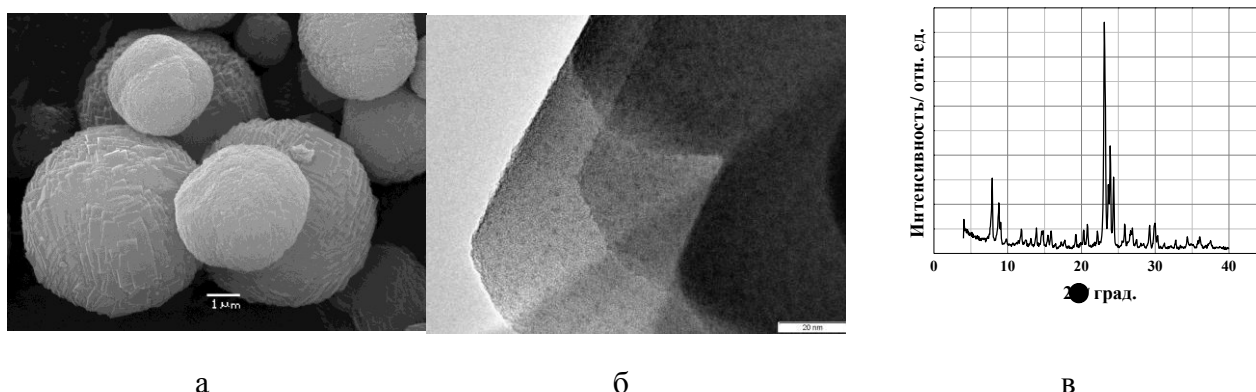


Рис. 4. Снимки сканирующей (а) и просвечивающей (б) электронной микроскопии, рентгенограмма (в) цеолита FeZSM-5.

Таблица 2. Текстурные характеристики цеолита FeZSM-5.

	Поверхность по БЭТ, м ² /г	Внешняя поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
N ₂	419	72	0.21	0.14
Ar	380	79	0.20	0.11

На рис. 5а представлена схема установки жидкофазного окисления и пробоподготовки CO₂ к анализу методом УМС. Окисление растворенных в воде субстратов проводили в блоке жидкофазного окисления, условия окисления были следующие: объем жидкой фазы – 20 мл, масса катализатора 0.4 г, концентрация пероксида водорода – 1 М и концентрация субстратов – 1-5·10⁻³ М. Продукт окисления – CO₂ поглощался сорбентом – CaO при 450 °С, затем десорбировался при 900 °С. Чистый CO₂ вымораживали жидким азотом, заполняли ампулу CO₂ избытком водорода и графитизовали на Fe катализаторе при 500 °С. Полученный углерод анализировали на УМС.

Определение содержания ¹⁴C в высушенных субстратах, а также метанола, проводили по отработанной методике, включающей сжигание образцов на Pt катализаторе в сменном

блоке сжигания (рис. 5б), поглощение CO₂ сорбентом, десорбцию углекислого газа и графитизацию, как описано выше.

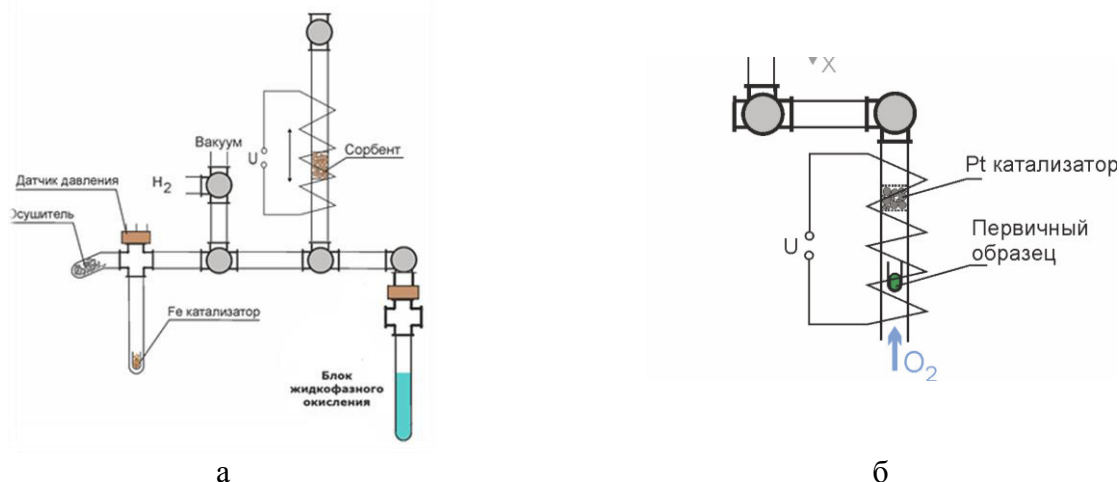


Рис. 5. Схема установки жидкофазного окисления и пробоподготовки CO₂ к анализу методом УМС (а) и блока сжигания CO₂ (б).

Данные по изотопному фракционированию в процессах жидкофазного окисления органических субстратов в системе FeZSM-5/H₂O₂ и последующей пробоподготовки к анализу методом УМС представлены в табл. 3. Следует отметить, что результаты для каждого субстрата хорошо воспроизводятся, в таблице приведены средние значения.

Таблица 3. Данные по изотопному фракционированию углерода в процессах жидкофазного окисления и пробоподготовки к анализу на УМС.

Субстрат	Относительное обогащение изотопом ¹⁴ C субстрата, измеренное газовой фазой сжиганием	Относительное обогащение изотопом ¹⁴ C продукта жидкофазного окисления – CO ₂	Изотопное фракционирование, %
Метанол*	4.27±0.08	2.71±0.05	37
Глюкоза	1.12±0.04	0.75±0.03	33
Сахароза	1.00±0.06	0.91±0.04	9
Жидкие пробы**	1.00±0.06	0.71±0.03	29

*меченный ¹⁴C

** через 24 часа после употребления меченого ¹⁴C реактива – мочевины.

Наблюдаемые величины изотопного фракционирования огромны – от 9 до 37 %. Согласно литературным данным, изотопные кинетические эффекты могут наблюдаться на разных стадиях: на этапе окисления субстрата пероксидом водорода в присутствии Fe-содержащего катализатора [17], при переходе углекислого газа из жидкой в газовую фазу [18], однако изотопные эффекты на каждой стадии не превышают несколько промилле.

Основная цель дальнейшего исследования – выявление причин существенного изотопного фракционирования и объяснение природы данного явления. Стадия графитизации не будет рассматриваться, так как для отработанной методики пробоподготовки твердых образцов заметного изотопного фракционирования не наблюдается. Вклад стадий сорбции/десорбции будет определен путем пробоподготовки CO₂ из баллона в присутствии и в отсутствие сорбента. Для пробоподготовки в присутствии сорбента будет варьироваться поток углекислого газа через сорбент.

Степень выполнения поставленных задач

1. Получены модифицированные ^{14}C пироуглеродом носители для мембранно-электронных блоков топливных элементов.
2. Проведены испытания коррозионной стойкости меченых ^{14}C носителей методом УМС.
3. Синтезирован и охарактеризован цеолитный катализатор FeZSM-5. Определены величины изотопного фракционирования для различных органических субстратов в процессах жидкофазного окисления и последующей пробоподготовки.

Поставленные экспериментальные задачи выполнены. Необходимо проведение дополнительных экспериментов для объяснения полученных результатов.

Программа исследований на следующие 3 месяца

1. Измерение радиоактивности неокисленного образца меченого ^{14}C углеродного носителя.
2. Определение относительного обогащения ^{14}C углекислого газа из баллона при пробоподготовке в присутствии и отсутствие сорбента. Для пробоподготовки с сорбентом будет варьироваться поток углекислого газа через сорбент.

Использованная литература

-
1. J. Wei, E. Iglesia. Journal of Catalysis 224 (2004) 370–383 (276 ссылок).
 2. H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9374–9375. (396 ссылок)
 3. A. C. Hengge. Acc. Chem. Res., 2002, 35 (2), pp 105–112. (119 ссылок).
 4. Stuiver M., Reimer P.J., Bard E., (...), Van Der Plicht J., Spurk M. Radiocarbon. 1998, 40 (3), 1041–1083. (3576 ссылок).
 5. Crowley T.J. Science, 2000, 289 (5477) 270–277 (889 ссылок).
 6. P.J. Hanson, N.T. Edwards, C.T. Garten, J.A. Andrews. Biogeochemistry 48: 115–146, 2000 (815 ссылок).
 7. Spalding K.L., Bhardwaj R.D., Buchholz B.A., Druid H., Frisen J. Cell. Volume 122, Issue 1, 15 July 2005, Pages 133–143. (196 ссылок).
 8. Bergmann O., Bhardwaj R.D., Bernard S., (...), Frisen J. Science, 2009, 324 (5923), 98–102. (675 ссылок).
 9. Bhardwaj D., Curtis M., Spalding K., (...), Eriksson P.S., Frisen J. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, (165 ссылок).
 10. Laemmli U.K. Nature, 1970, 227, 680–685. (103102 ссылки!)
 11. Vogel J.S., Turteltaub K.W., Finkel R., D. Nelson E. Analytical Chemistry, 1995, 26, 11, P. 353A–359A.
 12. Hellborg R., Faarinen M., Kiisk M., Magnusson C.E., Persson P., Skog G., Stenstrom K. Vacuum, 2003, 70, 365–372.
 13. Kutschera W. International journal of mass spectrometry, 2013, 349–350, 1, 203–218.
 14. Young A.P., Stamper J., Gyenge E. Journal of electrochemical society, 2009, 156, 913–22.
 15. Gribov EN, Zinovieva AY, Voropaev IN, Simonov PA, Romanenko AV and Okunev AG (2012). Int. J. Hydrogen Energy 37: 11894–11903.
 16. K. A. Sashkina, N. A. Rudina, A. I. Lysikov, A. B. Ayupov, E. V. Parkhomchuk. J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 16061–16070.
 17. Yunde Liu, Yiqun Gan, Aiguo Zhou, Cunfu Liu, Xiaoqian Li, Tingting Yu. Chemosphere 107 (2014) 94–100.
 18. A. Myrtilinen, V. Becker, J.A.C. Barth. Earth-Science Reviews 115 (2012) 192–199.

Рецензия на промежуточный отчет по работе Головина В.А., Мальцевой Н.В. и Сашкиной К.А.: «Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений» выполняемой в рамках конкурса молодежных поисковых проектов ИК СО РАН 2014-15 г.

Безусловно, привлечение новых физических методов, для исследования катализаторов представляет большую ценность. С этой точки зрения, адаптация метода ускорительной массспектрометрии (УМС) для исследования катализаторов и каталитических реакций является актуальным научным направлением, и, бесспорно, заслуживает поддержки. Поэтому новизна и актуальность рецензируемой работы не вызывают сомнений. Однако, при прочтении отчета возникает ряд вопросов и замечаний.

Среди замечаний общего плана следует отметить дисбаланс в подробности изложения различных частей отчета. Так, достаточно большой объем отчета посвящен описанию кинетического изотопного эффекта, углеродного радиодатирования и метода УМС. При этом, на взгляд рецензента, часть, посвященная радиодатированию является избыточной, тогда, как описанию особенностей метода УМС посвящен короткий абзац. Из текста аннотации и отчета совсем неясно, почему УМС имеет такую высокую чувствительность. Вместо рисунка с распределением центров УМС в мире (информация, напрямую не имеющая отношения к отчету) лучше было бы привести более подробное объяснение уникально высокой чувствительности данного метода. Конечно же, в век общедоступного интернета, данная проблема решается поиском и прочтением соответствующих материалов. Из которых становится понятно, что УМС решает проблему разделения изобар, выделяя именно ионы $^{14}\text{C}^{n+}$, которые, суть, далее могут быть посчитаны поштучно. Однако, на мой взгляд, работа выглядела бы намного понятнее, если бы авторы привели эту информацию.

Далее. Достаточно кратко описаны основные результаты работы. Приходится догадываться, каким образом рассчитывалось «относительное обогащение» и «фракционирование», т.к. соответствующие формулы, равно, как и описание, не приведены. Как понял рецензент из анализа литературы – относительное обогащение – **отношение содержания углерода ^{14}C в образце к содержанию ^{14}C в стандартном образце, «современного, живого углерода»**. Этот пункт является критически важным, т.к. от его правильного понимания зависит интерпретация и оценка рецензентом полученных результатов.

В целом текст отчета написан достаточно аккуратно, и, с технической стороны, нареканий не вызывает, однако, рекомендую авторам не пренебрегать изложением важных подробностей.

Перейду к конкретным вопросам.

- 1) Цитата: «Следует отметить, что результаты для каждого субстрата хорошо воспроизводятся, в таблице приведены средние значения». Что здесь имеется в виду? Воспроизведение результатов по нескольким измерениям методом УМС **одного и того же образца** продуктов окисления, или воспроизведение результатов по **нескольким образцам** продуктов окисления одного и того же субстрата, повторенных в нескольких экспериментах?

Если верно первое, то не исключается ли загрязнение продуктов окисления «мертвым углеродом» на различных стадиях пробоподготовки? Этот вопрос вытекает из понятого рецензентом смысла термина «относительное обогащение» (см. выше). Получается, что содержание ^{14}C в продуктах окисления немеченных субстратов становится даже ниже, современного уровня данного изотопа в «живом углероде». Как справедливо замечают авторы, величина фракционирования действительно огромна во всех случаях, и, на мой

личный взгляд, нужно исключить все возможные источники не только фракционирования, но и загрязнения образцов «мертвым углеродом».

Если верно второе, то не исключены ли какие-либо систематические эффекты загрязнения?

- 2) Цитата в примечании к табл. 3: «через 24 часа после употребления меченого ^{14}C реактива – мочевины». Употребление мочевины через 24 часа кем? Если мочевина меченная, то почему относительное обогащение субстрата в данном случае равно единице?

Данные, приведенные в последней строчке табл.3. непонятны, т.к. отсутствует описание эксперимента, поэтому комментировать их не имеет смысла.

Также есть замечание к тексту отчета.

- 1) Цитата: «активные центры катализатора представляют собой оксидные частицы размером 2-3 нм.». **Активный компонент** может быть представлен частицами, но **активный центр** – это, порой, предмет горячих научных споров и дискуссий.

Резюме.

Привлечение нового физического метода к исследованию катализаторов и каталитических реакций, нередко сопряжено с трудностями, часто в расхождении результатов с ожиданиями. В целом, несмотря на несколько неожиданные результаты, поставленные задачи в работе выполнены. В этом контексте, конечно же высказанные замечания носят в большей степени рекомендательный характер. Тем не менее, хотелось бы видеть более подробный с экспериментальной точки зрения отчет, особенно, учитывая новизну используемого метода.

Решение – финансирование проекта продолжить.

Рецензия на промежуточный отчет Головина Виктора Александровича,
Мальцевой Натальи Викторовны, Сашкиной Ксении Александровны по
проекту «Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для
каталитических приложений»

Соответствие полученных результатов объявленным в заявке целям и задачам

Полученные результаты в целом соответствуют объявленным в заявке целям и задачам.

Степень новизны полученных результатов

Результаты проекта по использованию метода ускорительной масс-спектрометрии для исследования углеродистых носителей и реакций окисления органических веществ являются новыми и интересными.

Степень выполнения объявленных в проекте задач

Задачи частично выполнены, ожидается, что к концу проекта задачи будут выполнены полностью.

Обоснованность программы исследований на срок до окончания проекта

Программа исследований на срок до окончания проекта в целом обоснована.

Замечания и рекомендации

Перейдём к более подробному анализу предоставленного отчёта.

Работа представляет собой объединение двух направлений – 1) синтез и исследование углеродных носителей и 2) исследование реакций окисления органических веществ на катализаторе FeZSM-5. По мнению рецензента, разнонаправленностью проводимых экспериментов и обусловлено неполное их описание и несколько сумбурное отражение полученных результатов. Так, например, из описания экспериментов по окислению в блоке сжигания с Pt катализатором неясно, что такое «высушенный субстрат» и «первичный образец». Как понимать подпись под рисунком 5б? При каких температурах проводили жидкофазное окисление? До какой степени превращения проводили окисление? Что такое «жидкие пробы через 24 часа после употребления меченного ^{14}C реактива – мочевины»? Кто из авторов или подопытных употреблял реактивы?

Результаты, пункт 2, рисунок 3, 7500 циклов. Хочется надеяться, несмотря на то, что проект поисковый, объяснение обеднения меченым углеродом будет дано в финальном отчёте. По крайней мере, следует выполнить заявленное «сравнение содержания меченого ^{14}C углерода в образцах до и после окисления».

Изначально планировали изучить FeZSM-5 методом ЭСДО. Почему в отчёте нет этих данных?

Результаты, пункт 3. Рисунок 4 (а,б) со снимками РЭМ И ПЭМ взяты из статьи, опубликованной ранее [1], см. fig. 3a и fig. 8b. Рисунок 4б также был ранее опубликован в статье тех же авторов (Fig 7a) [2]. Цифры в таблице 2 (текстурные характеристики) в точности повторяют таковые из статьи [1] на странице 16066 (table 1). Таким образом, декларируемый авторами вывод о том, что «Синтезирован и охарактеризован цеолитный катализатор FeZSM-5» не соответствует действительности, так как эти работы были проведены ранее в ходе выполнения иного проекта. В финальном отчёте следует исправить формулировки в соответствии с правилами научной этики.

Тем не менее, с учётом того, что основная часть результатов работы представляет собой интересные и новые данные, несмотря на высказанные замечания, после внесения исправлений работа может продолжать финансироваться.

Ссылки

1. K.A. Sashkina, N.A. Rudina, A.I. Lysikov, A.B. Ayupov, E.V. Parkhomchuk. Hierarchically porous materials built of Fe-silicalite nanobeads // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 16061-16070.
2. Sashkina K. , Parkhomchuk E.V. , Rudina N.A. , Parmon V.N. The role of zeolite FeZSM-5 porous structure for heterogeneous fenton catalyst activity and stability // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2014. – V.189. – P.181-188.