

ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ ХЛОРА НА ПОВЕРХНОСТИ АРМАТУРНЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ КОНТАКТА С МОДЕЛЬНОЙ СРЕДОЙ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**Као Ньят Линь, Нгуен Ван Чи, Нонг Куок Куанг, Донг Ван Киен,
Ле Хонг Куан, А.Н. Зяблов, И.В. Миненкова**

Као Ньят Линь (ORCID 0000-0002-5493-092X)*, Нгуен Ван Чи (ORCID 0000-0002-7428-4814), Нонг Куок Куанг (ORCID 0000-0002-2347-778X), Донг Ван Киен (ORCID 0000-0003-4677-0687), Ле Хонг Куан (ORCID 0000-0001-8285-9553)

Приморское отделение, Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, ул. Нгуен Тхьен Тхуат, 30, Нячанг, Кхань Хоа, Вьетнам, 57127
E-mail: cnlinh0812@gmail.com *

Александр Николаевич Зяблов (ORCID 0000-0001-9134-464X)

Кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, Российская Федерация, 394018
E-mail: alex-n-z@yandex.ru

Ирина Владимировна Миненкова (ORCID 0000-0003-3323-5394)

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Российская Федерация, 119071
E-mail: irina.vl.minenkova@mail.ru

Представлены результаты применения масс-спектрометрии с источником на основе матрично-активированной или поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ/ПАЛДИ) для обнаружения хлора на поверхности арматурных сталей после экспозиции в среде, моделирующей поровую жидкость бетона, загрязненную хлоридами. Благодаря своей информативности, экспрессности и надежности методы МАЛДИ/ПАЛДИ позволяют проводить идентификацию загрязнений, а также определение коррозионных продуктов при контакте материалов с окружающей средой. Показано, что масс-спектр включает в себя соединения, которые можно отнести к органическим примесям, занесенным на образец. Установлено, что наиболее крупные пики принадлежат кластерам гидроксида железа в степени окисления +2. Этот факт достоверно подтверждает наличие коррозии в исследованной точке. При ионизации образуются различные кластерные ионы с хлором. Для мониторинга следов коррозии по исследуемой поверхности были построены двумерные диаграммы распределения частиц $[FeCl_3]^+$ и $[FeCl_3 \cdot Fe(OH)_2]^+$. Полученные результаты показывают неоднородность исследуемой поверхности, что связано с активными коррозионными процессами и особенностями воздействия агрессивной среды. На поверхности стали обнаружены следы адсорбции хлора, который является потенциальным активатором коррозии, и показана его локализация. Распределение хлорид-иона по изучаемой поверхности приближается к равномерному. На диаграмме распределения Cl^- также наблюдаются области, различающиеся по концентрации в несколько раз, что характеризует следующее образование коррозионных питтингов. Таким образом, в данной работе показаны возможности использования методов МАЛДИ/ПАЛДИ для оценки распределения хлора и обнаружения коррозии на поверхностях стали на ранней стадии.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, коррозия, хлориды, арматурные стали, кластерообразование

DETECTION OF CHLORINE IONS ON THE SURFACE OF REINFORCEMENT STEELS AFTER CONTACT WITH THE MODEL ENVIRONMENT BY MASS SPECTROMETRY

**Cao Nhat Linh, Nguyen Van Chi, Nong Quoc Quang,
Dong Van Kien, Le Hong Quan, A.N. Zyablov, I.V. Minenkova**

Cao Nhat Linh (ORCID 0000-0002-5493-092X)*, Nguyen Van Chi (ORCID 0000-0002-7428-4814), Nong Quoc Quang (ORCID 0000-0002-2347-778X), Dong Van Kien (ORCID 0000-0003-4677-0687), Le Hong Quan (ORCID 0000-0001-8285-9553)

Coastal Branch, Vietnam-Russia Tropical Centre, Nguyen Thien Thuat st., 30, Nha Trang, Khanh Hoa, 57127, Vietnam

E-mail: cnlinh0812@gmail.com *

Alexander N. Zyablov (ORCID 0000-0001-9134-464X)

Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394018, Russia

E-mail: alex-n-z@yandex.ru

Irina V. Minenkova (ORCID 0000-0003-3323-5394)

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Leninsky pr., 31, Bld. 4, Moscow, 119071, Russia

E-mail: irina.vl.minenkova@mail.ru

This article presents results on the application of mass spectroscopy with a source based on matrix-activated or surface-activated laser desorption/ionization (MALDI/SALDI) for the detection of chlorine on the surface of reinforcing steels after exposure to an environment simulating chloride contaminated concrete pore solution. Due to their informativity, rapidity and reliability, the MALDI/SALDI methods allow to perform the identification of contaminants, as well as the determination of corrosive products upon contact of materials with the environment. It was shown that the mass spectrum includes compounds that can be referred to organic impurities introduced on the sample. It was found that the largest peaks belong to iron hydroxide clusters in the +2 oxidation state. This fact reliably confirms the presence of corrosion at the investigated point. During ionization, various cluster ions with chlorine are formed. Two-dimensional distribution diagrams of $[FeCl_3]^-$ and $[FeCl_3 \cdot Fe(OH)_2]^-$ particles were constructed for monitoring corrosion traces on the surface under study. The obtained results show the investigated surface heterogeneity, which is associated with active corrosion processes and acting features of the aggressive environment. Traces of adsorption of chlorine, which is a potential corrosion activator, were found on the steel surface, and its localization was shown. The distribution of the chloride ion over the studied surface is characterized by a relatively uniform distribution. The Cl^- distribution diagram also shows areas that differ in concentration by several times, which characterize the next formation of corrosion pits. Thus, in this work, the possibilities of using the MALDI/SALDI methods for assessing the distribution of chlorine and detecting corrosion on steel surfaces at an early stage are shown.

Key words: mass spectrometry, corrosion, chlorides, reinforcing steels, clustering

Для цитирования:

Као Нхят Линь, Нгуен Ван Чи, Нонг Куок Куанг, Донг Ван Киен, Ле Хонг Куан, Зяблов А.Н., Миненкова И.В. Обнаружение ионов хлора на поверхности арматурных сталей после контакта с модельной средой методом масс-спектрометрии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 6–11

For citation:

Cao Nhat Linh, Nguyen Van Chi, Nong Quoc Quang, Dong Van Kien, Le Hong Quan, Zyablov A.N., Minenkova I.V. Detection of chlorine ions on the surface of reinforcement steels after contact with the model environment by mass spectrometry. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 6–11

ВВЕДЕНИЕ

Среди коррозионных процессов железобетонных конструкций наиболее распространенным является коррозия арматуры в бетоне под действием хлоридов. Хлорид-ионы из агрессивных сред могут попадать в железобетон через поры в бетоне под действием капиллярных сил. Хлориды, проникающие через бетон и контактирующие с арматурой, разрушают пассивную пленку на поверхности стали. После этого стальная арматура начинает корродировать в отдельных точках, где концентрация хлоридов достигает критического значения. В коррозионной системе образуются гальванические пары, что вызывает появление одного из опаснейших видов коррозии – язвенной коррозии. В связи с этим возникает необходимость исследовать адсорбцию и распределение хлора на поверхности арматурных сталей, которые пока недостаточно изучены [1, 2].

Для исследования свойств конструкционных материалов и распределения вещества по их поверхности на сегодняшний день используют различные методы [3-5], среди которых масс-спектрометрия с источником на основе матрично-активированной или поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ/ПАЛДИ) занимает особое место благодаря ее информативности, экспрессности и надежности [6-9].

Благодаря возможности «мягкой ионизации» образца методы МАЛДИ/ПАЛДИ позволяют анализировать лабильные и высокомолекулярные соединения без их разрушения. Они применяются для экспрессного обнаружения, определения локальных концентраций, построения диаграмм распределения широкого спектра различных адсорбированных веществ на поверхности конструкционных материалов с высокой чувствительностью и простой пробоподготовкой [10-14]. Одна из областей применения методов МАЛДИ/ПАЛДИ – это идентификация загрязнений и определение коррозионных продуктов при контакте материалов с окружающей средой [15-19].

Цель данной работы – применение МАЛДИ/ПАЛДИ для обнаружения хлора на поверхности арматурных сталей после экспозиции в среде, моделирующей поровую жидкость бетона, загрязненную хлоридами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения рабочих растворов бетонные образцы готовили из цемента, песка и воды в соотношении 2:4:1 (по массе). Бетонные образцы выдерживали на воздухе в течение 7 сут. для пол-

ного затвердевания. После чего образцы измельчали в фарфоровой ступке до диаметра частиц порошка 0,2 мм, контроль осуществляли с помощью сита с подходящими ячейками. Далее порошок бетона сушили до постоянной массы при температуре 105 °С. Для получения растворов, моделирующих поровую жидкость бетона, проводили экстракцию из порошка бетона дистиллированной водой в течение 5 ч при постоянном перемешивании и температуре 25 °С. Соотношение вода/бетон было 5:1 по массе. Контроль pH водной вытяжки из бетона (pH = 12-12,5) осуществляли с помощью портативного pH-метра HI 8314 (Hanna Instruments, Италия) [20].

В качестве арматурной стали использовали пластину стали Ст3. Далее пластину площадью 1 см² погружали в водную вытяжку из бетона с добавкой хлорида натрия (концентрация 1% от массы цемента), выдерживали в течение 3 сут, после чего извлекали, обдували азотом.

Масс-спектрометрические исследования проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия) с активированной поверхностью и матрицей лазерной десорбции/ионизации, оборудованном азотным лазером с длиной волны излучения 337,1 нм. Данный масс-спектрометр дает возможность ионизации образцов с различными типами поверхности.

Исследуемый образец стальной пластины (размер 1×1 см) закрепляли на специальной плашке и вакуумировали до 10⁻⁹ кгс/см². Эксперименты проводили в режимах регистрации отрицательных ионов в следующих условиях: напряжение на выталкивающем электроде – 25/20 кВ, доускоряющее напряжение – 20/17,45 кВ, напряжение на фокусирующей системе – 10,50/7,50 кВ, тормозящее напряжение на ионном зеркале – 26,30/21 кВ, отражающее напряжение на ионном зеркале – 14,10/11 кВ. Для получения наиболее информативных масс-спектров использовали режим работы лазера: 50 выстрелов с частотой 20 Гц, энергия лазерного импульса составляла 70-75 мкДж. Диапазон измерений – до 500 Да.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектрометрический анализ образца стали проводили при регистрации отрицательных ионов для визуализации хлора на поверхности (рис. 1). В таблице показаны основные характеристики пиков получаемого масс-спектра в исследуемом диапазоне.

В области масс от 20 до 200 Да наблюдается последовательность пиков с массами, кратными 12: 24, 36, 48 Да и т.д. Можно предположить, что

эти пики соответствуют кластерам атомов углерода. Наибольший зарегистрированный кластер имеет массу 120 Да, что соответствует 10 атомам углерода. Показано, что масс-спектр содержит большое число пиков неизвестного состава, не позволяющих провести их отношение к соответствующим анионам.

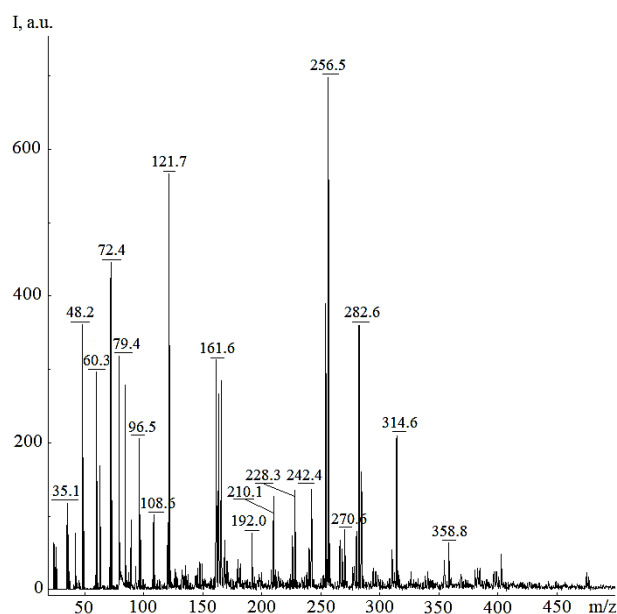


Рис. 1. Масс-спектр отрицательных ионов на поверхности арматурной стали после экспозиции в среде, моделирующей поровую жидкость бетона, загрязненную хлоридами
Fig. 1. Mass spectrum of negative ions on the surface of reinforcing steel after exposure to an environment simulating chloride contaminated concrete pore solution

Характер изотопного распределения соединений со значениями m/z 192, 210, 226, 242, 314 и 359 Да указывает на их органическую природу происхождения. Соединения подобного типа можно отнести к примесям, занесенным на образец.

Видно, что наиболее крупные пики принадлежат кластерам гидроксида железа в степени окисления +2. Этот факт достоверно подтверждает наличие коррозии в исследованной точке. Показано, что при ионизации образуются различные кластерные ионы с хлором.

При рассмотрении распределения частиц по исследуемой поверхности были построены двумерные диаграммы. В связи с этим проведен мониторинг следов коррозии по поверхности образца размером 1×1 см по частицам $[\text{FeCl}_3]^-$ и $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2]^-$ (рис. 2-3). Брутто-формула частицы $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2]^-$ может быть представлена в виде $\text{FeCl}_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cl}^-$.

Согласно рис. 2, частица $[\text{FeCl}_3]^-$ распределена по изучаемой поверхности не равномерно. На исследуемом участке стальной пластины есть

вкрапления хлорида железа(III), концентрация которых значительно выше по сравнению с остальной поверхностью. Анализ рис. 3 свидетельствует об увеличении концентрации частиц $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2]^-$ при переходе от края пластины к ее центру. Данные факты показывают неоднородность исследуемой поверхности, что связано с активными коррозионными процессами и особенностями воздействия агрессивной среды.

Таблица

Состав кластерных ионов, регистрируемых в масс-спектре отрицательных ионов арматурной стали
Table. Composition of cluster ions recorded in the mass spectrum of negative ions of reinforcing steel

Значение m/z , Да	Интенсивность пика, отн. ед.	Предполагаемая частица
24	60	$[\text{C}_2]^-$
35(37)	120	Cl^-
36	70	$[\text{C}_3]^-$
48	390	$[\text{C}_4]^-$
60	320	$[\text{C}_5]^-$
72	470	$[\text{C}_6]^-$
84	290	$[\text{C}_7]^-$
96	220	$[\text{C}_8]^-$
108	110	C_9
120	100	$[\text{C}_{10}]^-$
162	300	$[\text{FeCl}_3]^-$
252	400	$[\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2]^-$
270	70	$[\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3]^-$
283	390	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{OCl}^-$

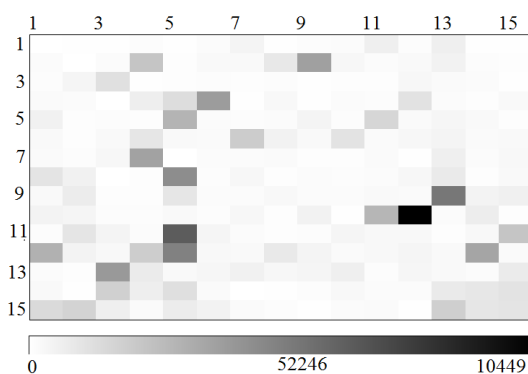


Рис. 2. Двумерная диаграмма распределения $[\text{FeCl}_3]^-$ (162 Да) по исследуемой поверхности стали, шаг построения 500 мкм
Fig. 2. 2D distribution diagram of $[\text{FeCl}_3]^-$ (162 Da) on the investigated steel surface, the scanning step – 500 μm

На поверхности стали обнаружены следы адсорбции хлора, который является потенциальным активатором коррозии, и показана его локализация. Распределение хлорид-иона (рис. 4) по изучаемой поверхности является относительно равномерным с небольшим увеличением содержания частиц в нижних углах исследованной поверхности. Наблюдаются области, различающиеся по концентрации в несколько раз.

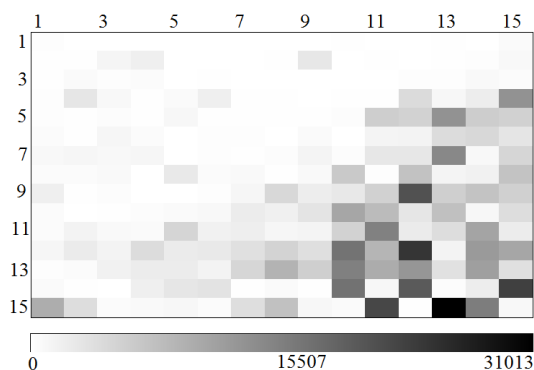


Рис. 3. Двумерная диаграмма распределения $[\text{FeCl}_3\text{-Fe(OH)}_2]^-$ (252 Да) по исследуемой поверхности стали, шаг построения 500 мкм

Fig. 3. 2D distribution diagram of $[\text{FeCl}_3\text{-Fe(OH)}_2]^-$ (252 Da) on the investigated steel surface, the scanning step – 500 μm

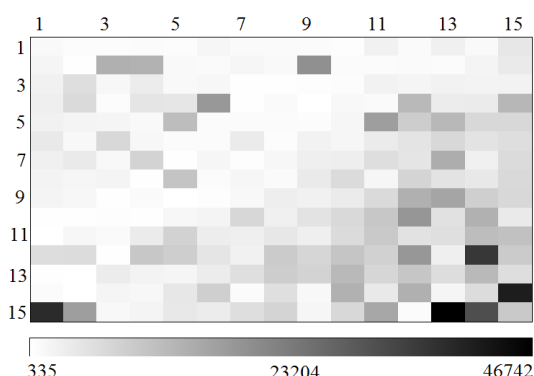


Рис. 4. Двумерная диаграмма распределения Cl^- (35/37 Да) по исследуемой поверхности стали, шаг построения 500 мкм

Fig. 4. 2D distribution diagram of Cl^- (35/37 Da) on the investigated steel surface, the scanning step – 500 μm

ЛИТЕРАТУРА

1. Бикутьчус Г. Удаление хлоридов из железобетона и связанная с этим опасность его разупрочнения. *Защита металлов*. 2005. Т. 41. № 5. С. 520-522.
2. Као Ньят Линь, Нгуен Ван Чи, Донг Ван Киен, Ле Хонг Куан, Нонг Куок Куанг, Нгуен Дык Ань, Нгуен Тхи Хонг Сань, Зяблов А.Н. Оценка хлоридной коррозии при обследовании железобетонной конструкции в заливе Нячанг (Вьетнам). *Бутлеров. сообщ.* 2021. Т. 67. № 8. С. 74-78. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-8-74.
3. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир. 1989. 568 с.
4. Surface science techniques. Ed. by Bracco G., Holst B. Springer Science & Business Media. 2013. 663 p.
5. Виноградова С.С., Тазиева Р.Ф., Ахметова А.Н. Методика расчета модуля импеданса для коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 60-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6092.
6. Ксенофонтова К.В., Ксенофонтов А.А., Ходов И.А., Румянцев Е.В. Синтез и исследование спектральных свойств конъюгатов BODIPY с аминокислотами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6101.
7. Liu Z., Zhang P., Kästner L., Volmer D.A. A simple MALDI target plate with channel design to improve detection sensitivity and reproducibility for quantitative analysis of biomolecules. *J. Mass Spectrom.* 2019. V. 54. N 11. P. 878-884. DOI: 10.1002/jms.4447.

Таким образом, исследование поверхности арматурной стали в среде, моделирующей поровую жидкость бетона в присутствии хлоридов, позволяет оценить распределение хлора и продукты коррозии на поверхности стали.

ВЫВОДЫ

В ходе данного исследования получены масс-спектры с поверхности арматурной стали в среде, моделирующей поровую жидкость бетона, загрязненную хлоридами. Построена диаграмма распределения хлора на участке исследуемой поверхности. Обнаружено, что ионы хлора, его кластеры и продукты коррозии на поверхности распределены неоднородно, что характеризует образование коррозионных питтингов. Данный метод показывает возможность обнаружения коррозии на поверхностях на ранней стадии.

Работа выполнена при поддержке Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра (проект № 931/QĐ-TTNDVN).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was supported by the Joint Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology Center (project no. 931/QĐ-TTNDVN).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Bikul'chus G. Chloride removal from reinforced concrete and relevant loss of strength. *Protect. Metal.* 2005. V. 41. N 5. P. 484-486. DOI: 10.1007/s11224-005-0070-8.
2. Cao Nhat Linh, Nguyen Van Chi, Dong Van Kien, Le Hong Quan, Nong Quoc Quang, Nguyen Duc Anh, Nguyen Thi Hong Xanh, Zyablov A.N. Evaluation of chloride corrosion in the survey of a reinforced concrete structure in Nha Trang Bay (Vietnam). *Butlerov Commun. A*. 2021. V. 67. N 8. P. 74-78. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-8-74.
3. Woodruff D., Delchar T. Modern techniques of surface science. M.: Mir. 1989. 568 p. (in Russian).
4. Surface science techniques. Ed. by Bracco G., Holst B. Springer Science & Business Media. 2013. 663 p.
5. Vinogradova S.S., Tazieva R.F., Akhmetova A.N. Calculation method of impedance module for corrosion monitoring of surface state of chromonickel steels. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 3. P. 60-66 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6092.
6. Ksenofontova K.V., Ksenofontov A.A., Khodov I.A., Rumyantsev E.V. Synthesis and study of spectral properties of amino acids – BODIPYconjugates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 5. P. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6101.
7. Liu Z., Zhang P., Kästner L., Volmer D.A. A simple MALDI target plate with channel design to improve detection sensitivity and reproducibility for quantitative analysis of biomolecules. *J. Mass Spectrom.* 2019. V. 54. N 11. P. 878-884. DOI: 10.1002/jms.4447.

8. **Prazdnikov Y.E.** Time-of-flight mass spectrometry of highly ordered carbyne. *J. Modern Phys.* 2012. V. 3. N 9. P. 895-901. DOI: 10.4236/jmp.2012.39117.
9. **Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M.** Protein identification strategies in MALDI imaging mass spectrometry: a brief review. *Curr. Opinion Chem. Biology.* 2019. V. 48. P. 64-72. DOI: 10.1016/j.cbpa.2018.10.023.
10. **Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.** Неорганические и органические кластеры, образующиеся при поверхностной лазерной десорбции/ионизации. *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. № 4. С. 445-457. DOI: 10.1134/S0023291218040109.
11. **Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Белова А.С., Буряк А.К.** Обнаружение нитробензойных кислот и их солей на поверхностях конструкционных материалов методом масс-спектрометрии. *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 1. С. 46-51. DOI: 10.7868/S0044450218010061.
12. **Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Ярцев С.Д., Буряк А.К.** Методические особенности масс-спектрометрического исследования окисленных металлических поверхностей. *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 4. С. 479-484. DOI: 10.7868/S0023291217040115.
13. **Yartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.** Laser desorption ionization mass spectrometry imaging for the study of metal surfaces. *Surf. Innovat.* 2018. V. 6. N 4-5. P. 244-249. DOI: 10.1680/jsuin.18.00015.
14. **Пыцкий И.С., Буряк А.К., Коломиец Л.Н.** Масс-спектрометрический метод при исследовании химии поверхности конструкционных материалов. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2010. Т. 10. № 6. С. 863-870.
15. **Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.** Обнаружение и количественное определение адсорбированного хлора на поверхностях конструкционных материалов. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2020. Т. 20. № 5. С. 602-607. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/3051.
16. **Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.** Масс-спектрометрическая визуализация для исследования поверхности стали. *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2019. Т. 19. № 6. С. 691-695. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2230.
17. **Буряк А.К., Платонова Н.П., Пыцкий И.С., Ульянов А.В.** Масс-спектрометрия для исследования коррозионных процессов на поверхностях конструкционных материалов. *Аналитика.* 2019. Т. 9. № 2. С. 126-135. DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.2.126.135.
18. **Буряк А.К., Пыцкий И.С., Сердюк Т.М., Ульянов А.В.** Масс-спектрометрия для исследований коррозии и ингибиторов коррозии. *Коррозия: материалы, защита.* 2011. № 4. С. 6-12.
19. **Буряк А.К., Сердюк Т.М.** Физико-химические основы применения масс-спектрометрии с иницированной матрицей/поверхностью лазерной десорбцией/ионизацией для исследования ингибиторов. *Коррозия: материалы, защита.* 2010. № 9. С. 38-47. DOI: 10.1134/S2070205111070033.
20. **Ковалюк Е.Н., Матвиенко М.А.** Исследование коррозионного поведения арматурных и легированных сталей в среде, моделирующей поровую жидкость бетона. *Коррозия: материалы, защита.* 2013. № 5. С. 16-21.
8. **Prazdnikov Y.E.** Time-of-flight mass spectrometry of highly ordered carbyne. *J. Modern Phys.* 2012. V. 3. N 9. P. 895-901. DOI: 10.4236/jmp.2012.39117.
9. **Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M.** Protein identification strategies in MALDI imaging mass spectrometry: a brief review. *Curr. Opinion Chem. Biology.* 2019. V. 48. P. 64-72. DOI: 10.1016/j.cbpa.2018.10.023.
10. **Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.** Inorganic and organic clusters formed upon surface-assisted laser desorption/ionization. *Colloid J.* 2018. V. 80. N 4. P. 427-438. DOI: 10.1134/S1061933X18040105.
11. **Yartsev S.D., Pytskii I.S., Belova A.S., Buryak A.K.** Mass spectrometry detection of nitrobenzoic acids and their salts on the surface of construction materials. *J. Analyt. Chem.* 2018. V. 73. N 1. P. 58-62. DOI: 10.1134/S1061934818010124.
12. **Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Yartsev S.D., Buryak A.K.** Methodological features of mass-spectrometric studies of oxidized metal surfaces. *Colloid J.* 2017. V. 79. N 4. P. 526-531. DOI: 10.1134/S1061933X17040111.
13. **Yartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.** Laser desorption ionization mass spectrometry imaging for the study of metal surfaces. *Surf. Innovat.* 2018. V. 6. N 4-5. P. 244-249. DOI: 10.1680/jsuin.18.00015.
14. **Pytskii I.S., Buryak A.K., Kolomiets L.N.** Mass-spectrometric study of surface chemistry of construction materials. *Sorbtsion. Khromatograf. Prots.* 2010. V. 10. N 6. P. 863-870 (in Russian).
15. **Kuznetsova E.S., Pytskii I.S., Buryak A.K.** Detection and quantitative determination of chlorine on the surfaces of construction materials. *Sorbtsion. Khromatograf. Prots.* 2020. V. 20. N 5. P. 602-607 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/3051.
16. **Kuznetsova E.S., Pytskii I.S., Buryak A.K.** Mass-spectrometric imaging for steel surfaces research. *Sorbtsion. Khromatograf. Prots.* 2019. V. 19. N 6. P. 691-695 (in Russian). DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2230.
17. **Buryak A.K., Platonova N.P., Pytskii I.S., Ul'yanov A.V.** Mass spectrometry for investigation of corrosion processes on the surfaces of structural materials. *Analytika.* 2019. V. 9. N 2. P. 126-135 (in Russian). DOI: 10.22184/2227-572X.2019.09.2.126.135.
18. **Buryak A.K., Pytskii I.S., Serdyuk T.M., Uleanov A.V.** Mass-spectrometry for investigation of corrosion and inhibitors of corrosion. *Korroziya: Mater. Zashchita.* 2011. N 4. P. 6-12 (in Russian).
19. **Buryak A.K., Serdyuk T.M.** Physico-chemical basis for the use of mass spectrometry initiated by the matrix/surface laser desorption/ionization for studies of inhibitors. *Korroziya: Mater. Zashchita.* 2010. N 9. P. 38-47 (in Russian). DOI: 10.1134/S2070205111070033.
20. **Kovalyuk E.N., Matvienko M.A.** Investigation of the corrosion behavior of reinforcing and alloyed steels in an environment simulating the pore fluid of concrete. *Korroziya: Mater. Zashchita.* 2013. N 5. P. 16-21 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.09.2021
Принята к опубликованию 03.05.2022

Received 21.09.2021
Accepted 03.05.2022