

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.062:543.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13279

Полуколичественное определение содержания веществ на поверхности методом лазерной десорбции/ионизации

Глеб Кириллович Головин, Ирина Владимировна Миненкова[✉],
Иван Сергеевич Пыцкий, Алексей Константинович Буряк

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, irina.vl.minenkova@mail.ru[✉]

Аннотация. В работе предложен метод полуколичественного определения содержания веществ на поверхности конструкционных материалов. Предложенный метод основан на построении градуировочных графиков и установлении математических зависимостей между аналитическим сигналом и концентрацией изучаемого вещества (метод градуировочного графика). В качестве аналитического сигнала выбрана интенсивность декатионированного или характеристического пика в масс-спектрах, полученных методом лазерной десорбции/ионизации. Применение масс-спектрометрической визуализации позволило определить изменение аналитического сигнала исследуемого вещества в разных точках поверхности. Основываясь на этих данных, удалось оценить среднее значение концентрации изучаемых соединений на поверхности образца. Апробация метода была проведена с двумя соединениями – органической и неорганической природы. В качестве неорганического соединения был использован хлорид никеля, содержащий сильный коррозионный агент в виде иона хлора, и бензотриазол, часто применяемый в качестве ингибитора коррозии.

При исследовании хлорида никеля на инертной поверхности по ионам $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ ($m/z=128$ Да) и $[\text{NiCl}]_2\text{Cl}^-$ ($m/z=163$ Да) были построены линейные зависимости интенсивности пика от концентрации вещества с коэффициентом детерминации R^2 более 0.99. При обработке конструкционного материала марки Ад-0 раствором хлорида никеля с концентрацией 0.01 г/дм³, погрешность определения содержания вещества на поверхности по каждому из ионов не превышала 26%. Сопоставление полученных значений с результатами метода масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой показал хорошую сходимость.

При исследовании бензотриазола на инертной поверхности линейной зависимости между интенсивностью молекулярного пика и концентрацией установлено не было. Для получения линейного уравнения (графика) был использован метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта был выбран 1-гидроксibenзотриазол. Следует отметить, что в этом случае график строился в координатах отношения интенсивностей и концентраций исследуемого вещества и стандарта. В соответствии с полученным градуировочным уравнением, отклонение рассчитанной концентрации бензотриазола на поверхности металлической пластины от экспериментальной составило 23.4%. Контрольный анализ методом высокоскоростной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием подтвердил работоспособность предлагаемого метода в пределах экспериментальной погрешности. Таким образом, метод лазерной десорбции/ионизации совместно с визуализацией может быть применен для оценки содержания вещества на поверхности.

Ключевые слова: визуализация, коррозия, масс-спектрометрия, лазерная десорбция/ионизация, полуколичественный метод.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№125012200583-5).

Для цитирования: Головин Г.К., Миненкова И.В., Пыцкий И.С., Буряк А.К. Полуколичественное определение содержания веществ на поверхности методом лазерной десорбции/ионизации // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 4. С. 509-519. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13279>

Original article

Semi-quantitative analysis for determination of the content of substances on the surface by the laser desorption/ionization method

Gleb K. Golovin, Irina V. Minenkova[✉], Ivan S. Pytsky, Alexey K. Buryak

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, irina.vl.minenkova@mail.ru[✉]

Abstract. The paper proposes a method for semi-quantitative determination of the content of substances on the surface of structural materials. The proposed method is based on the construction of calibration graphs and the establishment of mathematical dependencies between the analytical signal and the concentration of the studied substance (calibration graph method). The intensity of the deconvoluted or characteristic peak in the mass spectra obtained by laser desorption/ionization is chosen as the analytical signal. The use of mass spectrometric imaging made it possible to determine the change in the analytical signal of the test substance at different points on the surface. Based on these data, it was possible to estimate the average concentration of the studied compounds on the sample surface. The method was tested with two compounds, organic and inorganic in nature. Nickel chloride, containing a strong corrosive agent in the form of chlorine ion, and benzotriazole, often used as a corrosion inhibitor, were used as an inorganic compound.

When studying nickel chloride on an inert surface using $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ ($m/z=128$ Da) and $[\text{NiCl}]_2\text{Cl}^-$ ($m/z=163$ Da) ions, linear dependences of the peak intensity on the concentration of the substance with a coefficient of determination R^2 greater than 0.99 were constructed. When processing structural material of the Ad-0 brand with a solution of nickel chloride with a concentration of 0.01 g/dm^3 , the error in determining the substance content on the surface for each of the ions did not exceed 26%. A comparison of the obtained values with the results of induction-coupled plasma mass spectrometry showed good convergence.

When studying benzotriazole on an inert surface, no linear relationship was established between the intensity of the molecular peak and the concentration. The internal standard method was used to obtain a linear equation (graph). 1-hydroxybenzotriazole was chosen as the internal standard. It should be noted that in this case, the graph was constructed in the coordinates of the ratio of the intensities and concentrations of the test substance and the standard. In accordance with the obtained calibration equation, the deviation of the calculated concentration of benzotriazole on the surface of the metal plate from the experimental concentration was 23.4%. A controlled analysis by high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection confirmed the operability of the proposed method in terms of experimental error.

Thus, the laser desorption/ionization method together with imaging can be used to assess the substance content on the surface.

Keywords: corrosion, mass spectrometry, semi-quantitative method, laser desorption/ionization, visualization.

Acknowledgments: the work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. 125012200583-5).

For citation: Golovin G.K., Minenkova I.V., Pytsky I.S., Buryak A.K. Semi-quantitative analysis for determination of the content of substances on the surface by the laser desorption/ionization method. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(4): 509-519. (In Russ.). [https://doi.org/ 10.17308/sorpchrom.2025.25/13279](https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13279)

Введение

Изучение поверхности конструкционных материалов позволяет определить их состояние, оценить стойкость к влиянию различных внешних факторов, к коррозии и при необходимости выявлять ее очаги, что дает возможность значительно уменьшить риски возникновения негативных событий. Исследование поверхности конструкционных материалов свя-

зано с обнаружением самых разнообразных веществ: непосредственно продуктов коррозии (оксиды и хлориды металлов); различных загрязнителей, которые могут адсорбироваться на поверхности из воздуха рабочей зоны или при контакте изделия с вредными веществами, используемыми в промышленности; антикоррозионных веществ и компонентов моющих средств, содержание которых позволяет судить о степени обработки материала.

Одним из перспективных и информативных физико-химических методов анализа является масс-спектрометрия в различных ее вариантах. В частности, метод поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) [1] характеризуется высокой чувствительностью и дает возможность обнаружения широкого ряда соединений непосредственно на поверхности образца [2]. Кроме того, ПАЛДИ подходит для изучения поверхности широко спектра материалов и имеет возможность совмещения с хроматографическими методами в оффлайн режиме [3-7].

Несомненным преимуществом метода ПАЛДИ является возможность проведения анализа непосредственно на поверхности вещества или материала без предварительной пробоподготовки. При анализе поверхностей конструкционных материалов методами газовой (ГХ-МС) или высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ-МС) необходимо получение смыва с изучаемой поверхности [8-11].

При этом масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией (ЛДИ) позволяет делать количественный анализ соединений разной природы [12, 13], включая неорганические, например, галогениды и оксиды металлов [14, 15]. В некоторых случаях предел обнаружения для ЛДИ может быть в несколько раз ниже, чем для «классического» хроматографического метода анализа. Так, в работе [10] авторы определяли содержание м-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот, а также их солей, на поверхности конструкционных материалов. Предел обнаружения для метода ЛДИ составил 2 мкг/дм³, а для метода ВЭЖХ-МС – 6 мкг/дм³. Стоит отметить, что снижение чувствительности анализа может быть связано с неравномерностью распределения определяемого вещества по поверхности. Для решения этой проблемы используют визуализацию, которая хорошо сочетается с ЛДИ [16-18].

Применение масс-спектрометрической визуализации для конструкционных материалов позволяет исследовать морфологию их поверхности [19, 20], оценить эффективность ингибиторов или моющих средств [21], выявить очаги коррозии [15, 22]. При этом масс-спектрометрическая визуализация дает возможность оценить содержание веществ на поверхности [7, 22].

Таким образом, цель работы заключалась в создании метода полуколичественного определения веществ, как вызывающих, так и ингибирующих коррозию, на поверхностях конструкционных материалов методом лазерной десорбции/ионизации. Объектами исследования были представители неорганической и органической природы. В качестве органического соединения был выбран бензотриазол – один из часто используемых ингибиторов коррозии. Из представителей неорганических соединений предпочтение было отдано хлориду никеля, представляющему собой модельную систему влияния солевой коррозии (хлорид-ионов) на никельсодержащие сплавы.

Экспериментальная часть

Оборудование. Масс-спектрометрические исследования методом лазерной десорбции/ионизации проводились с помощью масс-спектрометра Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оснащенного азотным лазером ($\lambda=337$ нм) и времяпролетным масс-анализатором. Основные характеристики режима регистрации отрицательных ионов: напряжение на выталкивающем электроде – 20 кВ; доускоряющее напряжение – 17.5 кВ; напряжение на фокусирующей системе – 7.5 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале – 21 кВ; отражающее напряжение на ионном зеркале – 11 кВ. Во всех случаях эксперимента частота импульсов лазера составляла 20 Гц, количество импульсов за один раз – 50, энергия лазерного импульса подбиралась индивидуально. Об-

разцы наносили на инертную поверхность плашки из нержавеющей стали (Bruker, Германия). Обработку полученных спектров проводили с помощью программного обеспечения flexAnalysis (Bruker, Германия).

Анализ образцов методом ВЭЖХ-МС проводился на жидкостном хроматографе Agilent 1260 серии Infinity (Agilent Technologies, США) с градиентным насосом Quaternary Pump 1260, масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения Maxis Impact (Bruker, Германия) с квадрупольным и времяпролетным масс-анализаторами. Метод ионизации – электрораспыление. Для обработки данных использовали программное обеспечение Bruker Compass DataAnalysis 4.2. Хроматографическое разделение проводили на колонке Poroshell 120 EC-C18 3x50 мм 2.7 мкм, (Agilent, США). Для разделения использовали следующий градиент: от 95% H₂O/5% ацетонитрила (MeCN) (с добавлением 0.01% трифторуксусной кислоты) до 5% H₂O/95% MeCN (с добавлением 0.01% трифторуксусной кислоты) в течение 20 минут. Расход подвижной фазы 0.25 дм³/мин.

Детектирование проводили в диапазоне масс от 50 до 3000 Да (в режиме регистрации отрицательных ионов), напряжение на капилляре составляло 3.5 кВ. Для внутренней калибровки использовали формиат натрия. Точность определения масс была не хуже 1 ppm в диапазоне до 1000 Да.

Масс-спектрометрические исследования с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) осуществляли на приборе Agilent 7500 (Agilent Technologies, США). Основные параметры проведения эксперимента: температура распылителя 2⁰С, скорость перистальтического насоса 0.6 см³/с, поток плазмообразующего аргона – 15 дм³/мин, потоки аргона охлаждения и распыления – 1 дм³/мин, мощность генерации плазмы 1500 Вт при отражённой мощности не более 1 Вт. Регистрация

масс-спектра проводилась в сканирующем режиме по 56 элементам. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программного обеспечения Agilent ChemStation (Agilent Technologies, США). Пик каждого элемента аппроксимировался по 6 точкам в диапазоне ± 0.5 Да. Измерение повторяли три раза.

Реактивы: гексагидрат хлорида никеля (II) (98%, Pallav, Индия), бензотриазол (ч, Вектон, Россия), гидрат 1-гидрокибензотриазола (98%, Alfa Aesar, Германия), концентрированная азотная кислота (65%, Trace element grade, Fluka, Германия). Воду класса Milli-Q 18 МОм получали с помощью установки для очистки воды «Аква-лаб» (Медиана-фильтр, Россия).

Пробоподготовка образцов для исследования методом лазерной десорбции/ионизации. Для исследования были приготовлены водные растворы хлорида никеля с концентрацией от 10⁻¹ до 10⁻⁵ г/дм³ с шагом в один порядок. Для бензотриазола – от 2·10⁻⁵ до 2·10⁻¹ г/дм³ с шагом в один порядок. Диапазон изучаемых концентраций подбирался на основе предварительных испытаний с тем условием, чтобы максимальное значение не приводило к перегрузке масс-детектора и, как следствие, искажению вершин пиков в масс-спектре, а минимальное – давало спектр с сохранением основных пиков. Для проведения масс-спектрометрического анализа отбирали 10 мкл раствора и помещали на инертную поверхность стандартной плашки. После полного высыхания на воздухе при комнатной температуре, плашку загружали в прибор, вакуумировали и проводили измерения.

Для каждой концентрации проводилось не менее трех параллельных измерений. Погрешность масс-спектрометрического анализа составила не более 5%.

Апробации методик проводили на металлической пластине сплава Ад-0, состав: 99.5% алюминия, остальные 0.5% – примеси металлов [23]. Для получения образцов приближенных к реальным не-

большие пластины металлического материала размером 1х0.5 см выдерживали в течение 30 минут в растворах хлорида никеля ($C=0.01$ г/дм³) или бензотриазола ($C=0.01$ г/дм³), соответственно. Затем пластины высушивали и закрепляли на специальной плашке. Далее плашку загружали в масс-спектрометр, вакуумировали и проводили измерения.

После подбора условий масс-спектрометрического эксперимента проводилась регистрация масс-спектров по всей поверхности образца. Измерения осуществлялись с шагом 200 мкм. Для построения градуировочных графиков использовали суммированный масс-спектр.

Результаты представляли также в виде двумерных диаграмм распределения, полученных при помощи программы, разработанной в ИФХЭ РАН [20].

Пробоподготовка образцов для исследования методами ИСП-МС и ВЭЖХ-МС. Предварительно обработанную исследуемым веществом пластину помещали в дистиллированную воду (10 см³) и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 10 минут. Для определения количества вещества на поверхности методом ИСП-МС пластину обрабатывали раствором хлорида никеля (0.01 г/дм³), а для ВЭЖХ-МС – бензотриазолом (0.01 г/дм³). После получения смыва хлорида никеля к раствору добавляли 100 мкл концентрированной азотной кислоты и вводили в источник ионизации. Контрольный эксперимент проводили с раствором сверхчистой воды и концентрированной азотной кислоты в соотношении 10 см³/100 мкл. Определение концентрации никеля проводили с использованием внутренних калибровок, заложенных в программном обеспечении.

Определение количества основного вещества методом ВЭЖХ-МС осуществляли с применением внутреннего стандарта – 1-гидроксibenзотриазола ($C=0.01$ мг/дм³).

Обсуждение результатов

Полуколичественное определение хлорида никеля на поверхности. Для полуколичественного определения соединения на поверхности необходимо было найти зависимость интенсивности какого-нибудь экспериментально определяемого пика от концентрации вещества. Из опыта исследования было замечено, что чем больше концентрация образца, тем проявляющиеся в масс-спектре пики, при прочих равных условиях, были интенсивнее. Поэтому основная идея полуколичественного метода определения содержания вещества на поверхности заключалась в построении градуировочного графика зависимости интенсивности I декатионированного или характеристического пика от концентрации C .

С целью реализации поставленной задачи были изучены масс-спектры хлорида никеля с разной концентрацией. На рисунке 1 представлен типичный масс-спектр хлорида никеля с концентрацией 0.1 мг/см³ в режиме регистрации отрицательных ионов.

В полученном масс-спектре зафиксированы пики ионов кластерного характера: $[\text{NiCl}]_n\text{Cl}^-$, $[\text{NiCl}_2]_n\text{Cl}^-$ и $[\text{NiCl}_2]_n\text{NiCl}^-$. Для значения $m/z = 163$ Да наблюдается наиболее интенсивный пик, который соответствует $[\text{NiCl}_2]\text{Cl}^-$. Путем автоматического получения масс-спектра в каждой точке поверхности образца с заданным шагом 200 мкм была построена двумерная диаграмма распределения частиц. Рисунок 2 иллюстрирует диаграммы распределения иона $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ для растворов с концентрациями 0.1 и 0.0001 мг/см³.

Полученные двумерные диаграммы распределения частиц по изучаемой поверхности хлорида никеля характеризуются повышенной интенсивностью по краям образца. Следует отметить, что для более разбавленного раствора интенсивность пика с $m/z=130$ Да в центре образца оказалось на уровне фона, большая часть частиц наблюдается на периферии исследуемого «пятна».

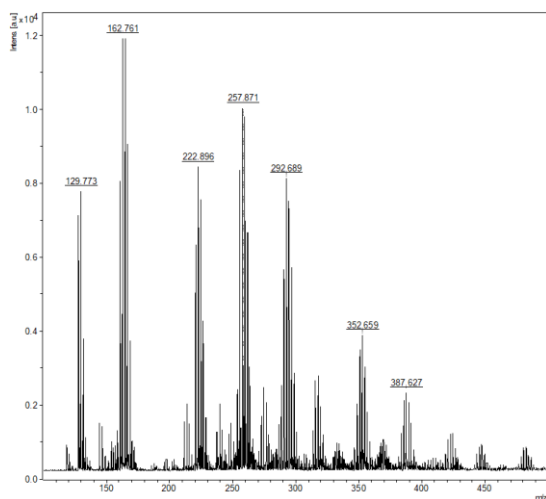


Рис. 1. Масс-спектр раствора хлорида никеля ($C = 0.1 \text{ мг/см}^3$) в режиме регистрации отрицательных ионов

Fig. 1. Mass spectrum of nickel chloride solution ($C = 0.1 \text{ mg/ml}$) in the mode of registration of negative ions

Основываясь на данных, полученных при визуализации, для более значимых ионов – $[\text{NiCl}] \text{Cl}^-$ и $[\text{NiCl}_2] \text{Cl}^-$ – были построены градуировочные графики (рисунок 3). Полученные графики в координатах $I = f(C)$ имеют линейную зависимость с коэффициентом детерминации R^2 более 0.99, а относительное стандартное отклонение не превышало 25%. Однако установлено, что при концентрации NiCl_2 более 0.1 г/дм^3 происходит перегрузка детектора и зависимость отклоняется от линейной.

На металлической пластине конструкционного материала Ад-0 провели апробацию методики. Рисунок 4 иллюстрирует распределение ионов с m/z 128 и 163 Да по изучаемой поверхности. На полученных диаграммах в верхней части можно выделить зону с наиболее интенсивным содержанием вещества. Для обоих ионов местоположение этих зон совпадает, что указывает на их взаимосвязь.

Средние значения интенсивностей пиков для частиц $[\text{NiCl}] \text{Cl}^-$ и $[\text{NiCl}_2] \text{Cl}^-$ полу-

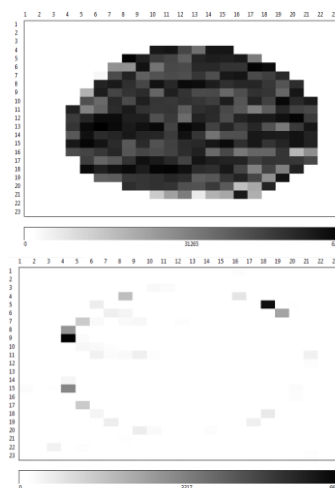


Рис. 2. Двумерные диаграммы распределения иона с $m/z=130$ Да ($[\text{NiCl}] \text{Cl}^-$) по инертной поверхности для растворов с концентрациями 0.1 (а) и 0.0001 г/дм^3 (б).

Fig. 2. Two-dimensional diagrams of ion distribution with $m/z = 130$ Da ($[\text{NiCl}] \text{Cl}^-$) on an inert surface for solutions with concentrations of 0.1 (а) and 0.0001 г/дм^3 (б).

чились равными $1.7 \cdot 10^6$ и $2.8 \cdot 10^6$, соответственно. При расчете концентрации по полученным линейным уравнениям (рис. 3) найдено, что для иона $[\text{NiCl}] \text{Cl}^-$ $C \approx 0.0074 \text{ г/дм}^3$, а для $[\text{NiCl}_2] \text{Cl}^-$ $C \approx 0.009 \text{ г/дм}^3$. Таким образом, вычисленные значения, как для одного, так и для другого иона, совпадают с экспериментальной концентрацией раствора (0.01 г/дм^3) в пределах погрешности. Если учесть, что средний радиус капли на поверхности образца составлял 0.02 см , то при пересчете полученных величин на единицу площади можно оценить содержание хлорида никеля как $0.59\text{-}0.72 \text{ мкг/см}^2$.

Для контроля результатов был проведен анализ смыва с изучаемой поверхности методом ИСП-МС. Найдено, что содержание хлорида никеля в образце составляет около 0.01 г/дм^3 или 0.64 мкг/см^2 , что входит в диапазон концентрации, определенной полуколичественным методом лазерной десорбции/ионизации.

Полуколичественный анализ определения бензотриазола на поверхности.

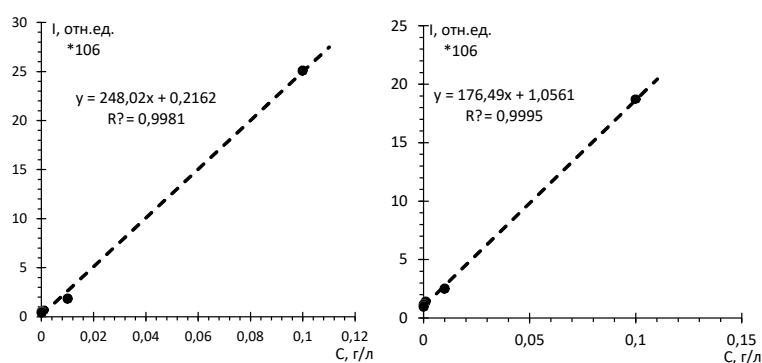


Рис. 3. Градуировочные графики для хлорида никеля по ионам $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ ($m/z=128$ Да) (а) и $[\text{NiCl}]_2\text{Cl}^-$ ($m/z=163$ Да) (б)
Fig. 3. Calibration graphs for nickel chloride by ions $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ ($m/z=128$ Da) (a) and $[\text{NiCl}]_2\text{Cl}^-$ ($m/z=163$ Da) (b)

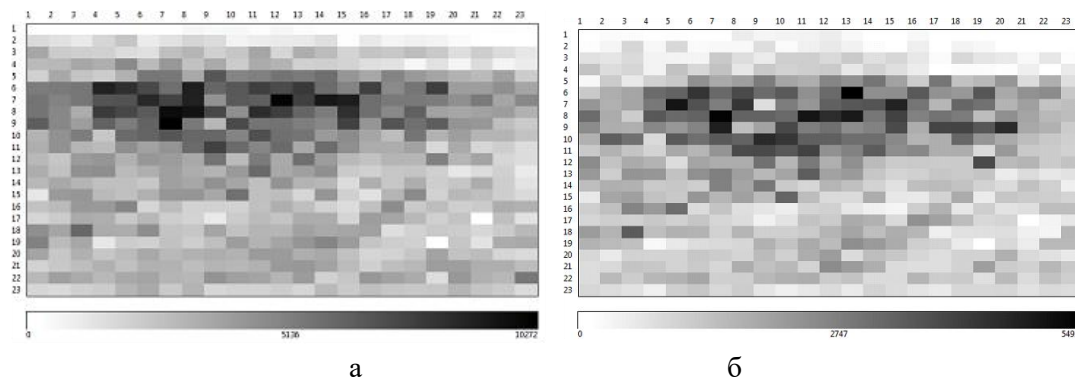


Рис. 4. Диаграммы распределения ионов $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ ($m/z=128$ Да) (а) и $[\text{NiCl}]_2\text{Cl}^-$ ($m/z=163$ Да) (б) по поверхности конструкционного материала Ад-0
Fig. 4. Diagrams of the distribution of ions $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ ($m/z = 128$ Da) (a) and $[\text{NiCl}]_2\text{Cl}^-$ ($m/z=163$ Da) (b) over the surface of the structural material Ad-0

Аналогичная методика полуколичественного определения содержания вещества на поверхности была реализована и для бензотриазола. Масс-спектр бензотриазола в режиме регистрации отрицательных ионов представлен на рисунке 5а.

В масс-спектре бензотриазола проявился только один интенсивный пик, соответствующий депротонированному молекулярному иону ($m/z=118$ Да), по которому был построен градуировочный график (рис. 6а).

Построенный градуировочный график для определения бензотриазола методом ЛДИ в координатах $I = f(C)$ можно описать логарифмическим уравнением, но с низким значением коэффициента детерминации $R^2 = 0.9452$. Попытка перестроения

графика в логарифмических координатах не привела к существенному увеличению коэффициента детерминации. Также следует отметить, что при низких концентрациях образца соотношение сигнал/шум не достигало допустимого предела и относительное стандартное отклонение принимало слишком большие значения. Повышения точности количественного метода анализа можно добиться применением метода внутреннего стандарта [24, 25]. В частности, в работе [25], авторы применили метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) для количественного определения N,N,N',N' -тетра-*n*-октилдигликольамида (ТОДГА) методами внешнего и внутреннего стандарта. Метод внешнего стандарта не позволил

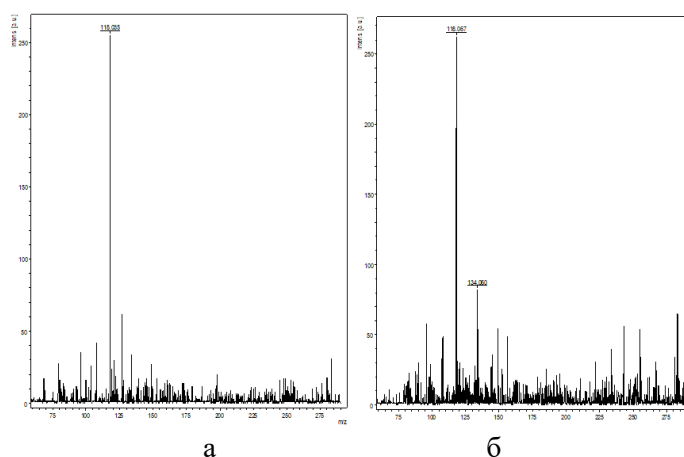


Рис. 5. Масс-спектры бензотриазола (а) и бензотриазола с 1-гидроксибензотриазолом (б) в режиме регистрации отрицательных ионов.

Fig. 5. Mass spectra of benzotriazole (a) and benzotriazole with 1-hydroxybenzotriazole (b) in the mode of registration of negative ions.

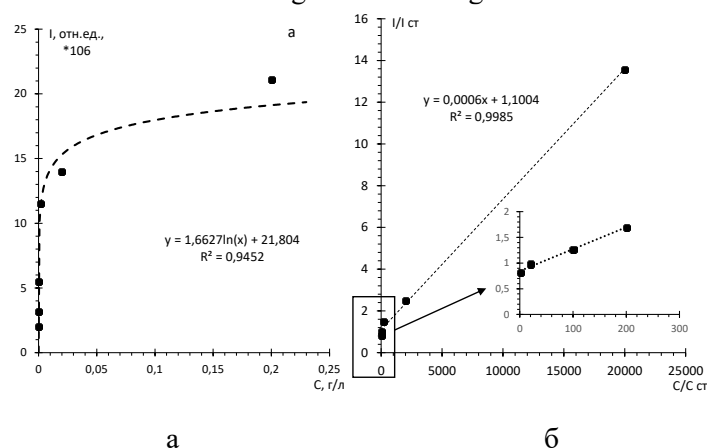


Рис. 6. Градуировочные графики для определения содержания бензотриазола на поверхности без (а) и с внутренним стандартом 1-гидроксибензотриазолом (б).

Fig. 6. Calibration graphs for determining the benzotriazole content on the surface without (a) and with the internal standard 1-hydroxybenzotriazole (b).

получить линейную зависимость. Однако применение метода внутреннего стандарта привело полученные результаты к линейной зависимости интенсивности пиков и концентрации, а также позволил улучшить статистические показатели обработки данных.

В данной работе выбор соединения в качестве внутреннего стандарта был основан на возможности применения его как для анализа методом ЛДИ, так и методом ВЭЖХ-МС. Одним из таких соединений оказался 1-гидроксибензотриазол, идентифицируемый в масс-спектре по депротонированному иону со значением $m/z=134$ Да (рис. 5б).

По результатам обработки масс-спектров с поверхности с совместным присутствием бензотриазола и 1-гидроксибензотриазола был построен градуировочный график, где ось абсцисс – это отношение концентраций объектов исследования $C/C_{ст}$, а ось ординат – отношение интенсивностей пиков их депротонированных ионов $I/I_{ст}$ (рис. 6б). Использование внутреннего стандарта позволило получить градуировочный график в линейных координатах, а также значительно улучшить воспроизводимость результатов – отклонение от среднего значения составило менее 20%, значение коэффициента детерминации составило 0.9985.

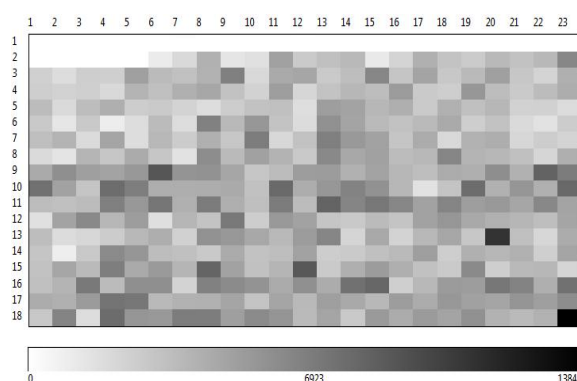


Рис. 7. Двумерная диаграмма распределения бензотриазола ($m/z = 118$ Да) по поверхности конструкционного материала Ад-0

Fig. 7. Two-dimensional diagram of the distribution of benzotriazole ($m/z = 118$ Da) over the surface of the structural material Ad-0

Предлагаемая методика была также протестирована на конструкционном материале Ад-0. На рисунке 7 представлена двумерная диаграмма распределения по поверхности бензотриазола. Согласно полученной диаграмме, основное вещество распределено по изучаемому участку поверхности равномерно. Для выбранного участка величина $I/I_{\text{ст.}}$ в среднем оценивается как 1.56. В соответствии с градуировочным уравнением (рис. 6б), концентрация бензотриазола на поверхности соответствует 0.0077 г/дм^3 , что составляет 23.4% отклонения от исходного значения ($C=0.01 \text{ г/дм}^3$).

В качестве с метода сравнения определения содержания вещества был проведен анализ смыва с поверхности изучаемого конструкционного материала методом ВЭЖХ-МС. В результате анализа было найдено, что концентрация бензотриазола в смыве не превышает 0.0084 г/дм^3 определяемого вещества. Погрешность полученного значения методом ВЭЖХ-МС составила 16%, что меньше, чем для метода ЛДИ. Более точные значения в контрольном методе могут быть обусловлены неоднородностью поверхности конструкционного материала. Кроме того, необходимо учитывать тот факт, что для анализа ВЭЖХ-МС был получен интегральный смыв со всей поверхности ма-

териала, а для предлагаемого полуколичественного анализа ЛДИ – только небольшой участок.

Закключение

Предложен полуколичественный анализ содержания вещества на поверхности конструкционных материалов методом лазерной десорбции/ионизации с визуализацией. Апробация метода проведена для хлорида никеля и бензотриазола на поверхности металлической пластины марки Ад-0.

Для основных ионов хлорида никеля – $[\text{NiCl}]\text{Cl}^-$ ($m/z=128$ Да) и $[\text{NiCl}]_2\text{Cl}^-$ ($m/z=163$ Да) построены линейные зависимости интенсивности пика от концентрации вещества, получены градуировочные уравнения. Погрешность определения содержания хлорида никеля предлагаемым методом не превышала 25%. Сравнение полученных значений с результатами метода ИСП-МС показало хорошую сходимость, разница значений не превышала 15%.

При исследовании содержания бензотриазола на поверхности материала, обработанного изучаемым веществом, для построения градуировочного графика был использован метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта был выбран 1-гидроксibenзотриазол. В соответствии с полученным граду-

ировочным уравнением, отклонение рассчитанной концентрации бензотриазола от экспериментальной составило 23.4%. Анализ методом ВЭЖХ-МС подтвердил адекватность метода в пределах погрешности.

Таким образом, метод лазерной десорбции/ионизации совместно с визуализацией может быть применен для оценки содержания вещества на поверхности, в

частности для исследования степени коррозионного поражения конструкционных материалов и изменения ингибиторов в процессах коррозионного воздействия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2018; 18(2): 238-242. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/505> (In Russ.)

13. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K., *Rus. J. Phys. Chem. A.*, 2023; 97(11): 2559-2563. <https://doi.org/10.1134/S0036024423110262>

14. Kuznetsova E.C., Pyckij I.S., Burjak A.K., *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2020; 20(5): 602-607. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3051> (In Russ.)

15. Linh C.N., Chi N.V., Quang N.Q., Kien D.V., Quan L.H., Zyablov A.N., Minenkova I.V. Obnaruzhenie ionov hlora na poverhnosti armaturnyh stalej posle kontakta s model'noj sredoj metodom mass-spektrometrii, *Izvestiya Vysshih Uchebnyh Zavedenij. Seriya «Himija i Himicheskaja Tehnologija»*, 2022; 65(6): 6-11. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6520> (In Russ.)

16. Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2019; 48: 64-72. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.10.023>

17. Schwamborn K., Kriegsmann M., Weichert W., *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteom.*, 2017; 1865(7): 776-783. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.10.014>

18. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K., *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2022; 96(10): 2215-2221. <https://doi.org/10.1134/S0036024422100260>

19. Kuznetsova E.S., Pyckij I.S., Buryak A.K., *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2019; 19(6): 691-695. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2230> (In Russ.)

20. Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I. S., Kuznetsova E. S., Buryak A.K., *Surface Innovations*, 2018; 6(4-5): 244-249. <https://doi.org/10.1680/jsuin.18.00015>

21. Lin' K.N., Shevcov D.S., Chi N.V., Kuang N.K., Minenkova I.V., Gam F.T., T'en N.A., Zyablov A.N., *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2023; 23(5): 906-914. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11725> (In Russ.)

Список литературы/References

1. Iartsev S.D., Pytskii I.S., Karnaeva A.E., Buryak A.K. *Rus. J. of Phys. Chem. B.*, 2017; 11(4): 680-683. <https://doi.org/10.1134/S199079311704025X>

2. Pytskii I.S., Buryak A.K., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2011; 47(1): 133-138. <https://doi.org/10.1134/S2070205111010163>

3. Esparza C.A., Varlamov A.V., Polovkov N.Yu., Borisov R.S., Zaikin V.G., *J. of Anal. Chem.*, 2018; 73(13): 1242-1247. <https://doi.org/10.1134/S106193481813004X>

4. Esparza C., Borisov R.S., Varlamov A.V., Zaikin, V.G., *J. Chromatogr. A.*, 2016; 1470(28): 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.075>

5. Zhang Z., Ratnayaka S.N., Wirth M.J., *J. Chromatogr. A.*, 2011; 1218(40): 7196-7202. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.098>

6. Paramonov S.A., Ulyanov A.V., Buryak A.K., *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2010; 10(3): 440-449. (In Russ.)

7. Minenkova I.V., Pytskii I.S., Buryak A.K., *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022; 58(6): 609-615. <https://doi.org/10.1134/S2070205122060120>

8. Burjak A.K., Platonova N.P., Pyckij I.S., Ul'janov A.V., *Analitika*, 2019; 9(2): 126-135.

9. Buryak A.K., Serdyuk T.M., *Rus. Chem. Rev.* 2013; 82(4): 366-392. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004304>

10. Iartsev S.D., Pytskii I.S., Belova A.S., Buryak A.K., *J. Anal. Chem.*, 2018; 73(1): 46-51. <https://doi.org/10.1134/S1061934818010124>

11. Iartsev S.D., Pytskii I.S., Zenkevich I.G., Buryak A.K., *J. Anal. Chem.*, 2017; 72(6): 624-631. <https://doi.org/10.1134/S106193481706017X>

12. Kuznetsova E.C., Pyckij I.S., Burjak A.K., *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*,



22. Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S., Zalavutdinov R.K., Uleanov A.V., Buryak A.K., *Pure Appl. Chem.*, 2020; 92(8): 1227-1237. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1219>

23. GOST 4784-2019. Mezhgosudarstvennyj standart. Alyuminij i splavy alyuminievye deformiruemye. Marki, 2019. (In Russ.)

24. Kalambet YU.A. Metod vnutrennego standarta – ideya i voploshchenie. *Partnery i konkurenty*, 2004: 4: 32-36. (In Russ.)

25. Khesina Z.B., Iartsev S.D., Pytskii I.S., Goncharova I.S., Paramonov S.A., Milutin V.V., Nekrasova N.A., Buryak A.K., *Russ. Chem. Bull.*, 2017; 66(6): 995-998. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1845-6>

Информация об авторах / Information about the authors

Г.К. Головин – студент химического факультета, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

И.В. Миненкова – старший научный сотрудник, к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, ORCID 0000-0003-3323-5394, irina.vl.minenkova@mail.ru

И.С. Пыцкий – ведущий научный сотрудник, к.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, ORCID 0000-0003-1849-1138

А.К. Буряк – член-корр. РАН, д.х.н., директор Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, ORCID 0000-0002-2458-5993

G.K. Golovin – student, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

I.V. Minenkova – senior researcher, PhD Chemistry, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, ORCID 0000-0003-3323-5394, irina.vl.minenkova@mail.ru

I.S. Pytskii – leading researcher, PhD Chemistry, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, 0000-0003-1849-1138

A.K. Buryak – corresponding member RAS, PhD Chemistry, Director of the Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, ORCID 0000-0002-2458-5993

Статья поступила в редакцию 13.05.2025; одобрена после рецензирования 04.08.2025; принята к публикации 06.08.2025.

The article was submitted 13.05.2025; approved after reviewing 04.08.2025; accepted for publication 06.08.2025.