



УДК 544.7

Изучение возможности регистрации анионов F^- , Cl^- , Br^- как галогенидов серебра с использованием масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией

Чиварзин М.Е.¹, Ревельский И.А.¹, Платонова Н.П.²,
Пыцкий И.С.², Буряк А.К.²

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

²Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 25.11.2017 г.

Статья посвящена масс-спектрометрическому исследованию возможности регистрации анионов F^- , Cl^- , Br^- в водных растворах как галогенидов натрия, так и серебра. Показано, что масс-спектры натриевых солей содержат большое число пиков неизвестного состава, не позволяющих провести их отношение к соответствующим анионам. В тоже время в масс-спектрах соответствующих солей серебра содержатся пики, позволяющие провести в ряде случаев такое отнесение.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией, кластеры, соли.

Study of the possibility of registering the anions F^- , Cl^- , Br^- as silver halide using mass spectrometry with surface-assisted laser desorption/ionization

Chivarzin M.E.¹, Revelsky I.A.¹, Platonova N.P.², Pyckij I.S.², Buryak A.K.²

¹Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

²Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

The article is devoted to a mass spectrometric study of a possibility to detect the anions F^- , Cl^- , Br^- in aqueous solutions of both sodium and silver halides using matrix assisted laser desorption/ionization mass-spectrometry (MALDI). The mass spectra of sodium salts were demonstrated to contain a large number of peaks of unknown composition that do not allow their relation to the corresponding anions. At the same time, some peaks in the mass spectra of the corresponding silver salts, allow such a reference to be made in a number of cases. Sodium halides and silver nitrate were put on the target made from stainless steel, gold coated stainless steel and double-side scotch coated stainless steel. Concentration of sodium halides and silver nitrate were 10^{-13} - 10^{-11} g/mkl and 10^{-8} g/mkl, respectively. The investigation of mass-spectra of respective blanks for studied targets has shown that minimal blank was registered for double-side scotch coated stainless steel target. Therefore most of experiments was carried out using this tagret. Using this target it was shown possibility of registration of surface assisted lazer desorbtion/ionization (SALDI) for 10^{-13} - 10^{-10} g of silver halides. Mass-spectra of these halides (10^{-13} - 10^{-11} g/mkl) contained the same cluster ions for defferent quantities. Besides that unidentified ions were registered, the number and m/z of which depended on quantyzy of an analyte in the sample. For more reliable of analytes content in the sample using SALDI additional research is required.

Keywords: mass-spectrometry with surface-activated laser desorption/ionization, clusters, salts

Введение

Определение состава анионов в настоящее время производится в большинстве случаев ионной хроматографией [1], пределы детектирования составляют 10^{-12} - 10^{-11} г (в зависимости от аниона и прибора). Находит применение и метод ионселективных электродов [2], однако пределы детектирования в этом случае существенно уступают методу ионной хроматографии. Актуальным является быстрое и высокочувствительное определение содержания ионов F^- , Cl^- и Br^- в растворах в деионизованной воде. Работа посвящена изучению возможности регистрации в водных растворах анионов F^- , Cl^- , Br^- как галогенидов серебра с использованием масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ) на уровне следов. Опубликован ряд работ [3-6] по изучению масс-спектров ПАЛДИ галогенидов серебра (галоген – Cl , Br и I), полученных для различных металлических поверхностей. Зарегистрирован широкий набор кластерных ионов, включая такие, как $Ag^+[AgHal]_n$ и $[AgHal]_nHal^-$. Целью работ являлась регистрация кластерных ионов (положительных и отрицательных). Возможность определения малых содержаний анионов F^- , Cl^- , Br^- как галогенидов серебра не рассматривалась. Кроме того, мишень была, как правило, металлическая.

Целью настоящей работы являлось изучение масс-спектров ПАЛДИ для галогенидов серебра в зависимости от количества анализируемого вещества (10^{-13} - 10^{-11} и ниже в пробе на 1 мкл).

Эксперимент

Исследованные образцы представляли собой суспензии солей галогенидов серебра, синтезированные непосредственно на матрице. На поверхность мишени из нержавеющей стали, золота и нержавеющей стали с наклеенным двусторонним скотчем шприцем на 10 мкл (Hamilton, Швейцария) наносили 1 мкл раствора натриевой соли и 1 мкл раствора нитрата серебра, который испаряли и затем анализировали. Концентрации растворов галогенидов натрия и нитрата серебра составляли 10^{-13} - 10^{-11} г/мкл и 10^{-8} г/мкл, соответственно.

Для анализа использовали времяпролетный масс-спектрометр с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonic Ultraflex II (Bruker, Германия), оборудованный азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Частота импульсов составляло 20 Гц, количество импульсов - 50. Исследования проводились в диапазоне масс от 0 до 1000 дальтон (Да). Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду, используя систему для получения воды модели «Водолей М» («Химэлектроника», Россия), сопротивление получаемой воды – 18.2 мОм; пробы взвешивали на весах модели MX5 («Mettler Toledo», Швейцария). Использовались соли NaF , $NaCl$, $NaBr$, $AgNO_3$ («чда», Россия). Растворы готовили последовательным разбавлением исходных растворов (концентрация около 10^{-5} г/мкл) в виалах объемом 20 см³.

Обсуждение результатов

Прежде, чем приступить к исследованию масс-спектров ПАЛДИ галогенидов (F , Cl , Br) серебра были изучены масс-спектры деионизованной воды, полученной с помощью системы «Водолей М», дополнительно очищенной путем тщательной промывки контейнера, в котором она хранилась. Контейнеры, в которых хранилась

деионизованная вода и полученные на её основе водные растворы солей, перед заполнением тщательно промывали потоком деионизованной воды.

Такая вода использовалась для приготовления растворов AgNO_3 и галогенидов натрия, которые использовались для получения соответствующих количеств галогенидов серебра на мишени. Были изучены мишени из нержавеющей стали, золота и двустороннего скотча, нанесенного на нержавеющую сталь. Проведенное исследование показало, что наименьший фон (по составу ионов и величине соответствующих сигналов) был зарегистрирован в случае мишени со скотчем. Такой же результат был получен в холостом опыте со скотчем. Кроме того, скотч обладает высокой гидрофобностью, что важно при анализе водных растворов. Поэтому последующие эксперименты проводили с такими мишенями.

Нами были изучены масс-спектры для количеств 10^{-15} - 10^{-11} г (проба 1 мкл) AgF , AgCl и AgBr , нанесенных на мишень. Регистрировали отрицательные ионы.

Таблица 1. Предполагаемый состав отрицательных ионов, зарегистрированных для фторида, хлорида и бромидов серебра, нанесенных на мишень.

AgF,			AgCl			AgBr		
г								
10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}
$[\text{AgF}_2]\text{F}$	$[\text{AgF}_2]\text{F}$ AgF^-	AgF	$[\text{AgCl}]\text{Cl}$ $[\text{AgCl}]_2\text{Cl}$	$[\text{AgCl}]\text{Cl}$ $[\text{AgCl}]_2\text{Cl}$	$[\text{AgCl}]\text{Cl}$ $[\text{AgCl}]_2\text{Cl}$	AgBr $[\text{AgBr}]\text{Br}$ $[\text{AgBr}]_2\text{Br}$	Ag AgBr $[\text{AgBr}]\text{Br}$ $[\text{AgBr}]_2\text{Br}$	Ag Ag_2 AgBr $[\text{AgBr}]\text{Br}$ $\text{Ag}_2\text{Br}_3\text{O}$ $(\text{Ag}_2\text{Br}_3\text{O})_2$

Кроме приведенных предполагаемых ионов в масс-спектрах изученных количеств галогенидов были зарегистрированы неидентифицированные ионы, число которых и m/z отличалось для разных количеств аналитов.

Из таблицы видно, что в масс-спектрах для различных количеств присутствуют одни и те же предполагаемые ионы (чаще кластерные), которые могут быть использованы для количественной оценки аналита в пробе. Для такой оценки необходимы дополнительные исследования, которые должны включать как декластеризацию, так и минимизацию числа регистрируемых ионов в масс-спектрах с тем, чтобы увеличить максимальную интенсивность одного характеристического иона в масс-спектре.

Заключение

Проведенное исследование показало возможность регистрации масс-спектров ПАЛДИ галогенидов серебра (для 10^{-13} - 10^{-11} г) при использовании в качестве мишени нержавеющей стали, покрытой скотчем. Показано, что в этом случае уровень фона в масс-спектрах деионизованной воды, используемой для приготовления растворов AgNO_3 и галогенидов натрия, и холостого опыта мишени, наименьший по сравнению с мишенями, изготовленными из нержавеющей стали или золота и не мешают регистрации масс-спектров для количеств галогенидов серебра на уровне 10^{-13} - 10^{-11} г. Показано, что в масс-спектрах изученных количеств аналитов присутствуют кластерные ионы, регистрируемые для различных количеств аналитов. Наряду с ними регистрируются неидентифицированные ионы, число и m/z которых зависит от количества аналита в пробе. Необходимы дополнительные исследования для более

достоверной оценки аналитов в пробе при использовании масс-спектрометрии ПАЛДИ.

Список литературы

1. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография. М. Изд-во МГУ. 1990. 199 с.
2. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионно-селективные электроды. Ленинград. Химия. 1980. 240 с.
3. Пыцкий И.С., Буряк А.К., Сухоруков Д.О. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т. 9. № 6. С. 789-795.
4. Гончарова И.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К., Иванов Н.Г. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 5. С. 712-719.
5. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Ярцев С.Д., Буряк А.К. // *Коллоидный журнал*. 2017. Т. 79. № 4. С. 479-484.
6. Пыцкий И.С. дисс. канд. хим. наук. М. 2012. 162 с.

References

1. Shpigun O.A., Zolotov Ju.A., Ionnaja hromatografija i ee primenenie v analize vod, M., Izd-vo MGU, 1990, 345 p. (Rus)
2. Nikol'skij B. P., Materova E. A. Ionoselektivnyje jelektrody, Leningrad, Himija, 1980, 240 p. (Rus)
3. Pyckij I.S., Burjak A.K., Suhorukov D.O., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 6, pp. 789-795. (Rus)
4. Goncharova I.S., Pyckij I.S., Burjak A.K., Ivanov N.G. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 5, pp. 712-719. (Rus)
5. Pyckij I.S., Kuznecova E.S., Jarcev S.D., Burjak A.K., *Kolloidnyj zhurnal*, 2017, Vol. 79, No 4, pp. 479-484. (Rus)
6. Pyckij I.S. diss. kand. him. nauk., M., 2012, 162 p. (Rus)

Чиварзин Михаил Евгеньевич – младший научный сотрудник, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Ревельский Игорь Александрович – профессор, д.х.н., ведущий научный сотрудник, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Платонова Наталия Петровна – к.х.н., старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Пыцкий Иван Сергеевич – к.х.н., старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Буряк Алексей Константинович – профессор, д.х.н., директор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Chivarzin Mikhail E. – junior researcher, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, e-mail: chivarzin@yandex.ru

Revelsky Igor A. – Dr. of Sci., prof., leading researcher, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow

Platonova Natalia P. – PhD, senior researcher, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

Pyckij Ivan S. - PhD, senior researcher, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow

Buryak Aleksey K. – Dr. of Sci., prof., director, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow