ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1655–1659

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 544.2;544.7

ЭКСПРЕСС-ПОИСК И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ ВИЗУАЛИЗАЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2023 г. И. С. Пыцкий[a],*, Е. С. Кузнецова[a], А. К. Буряк[a]

[a] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия*

**e-mail: ivanpic4586@gmail.com*

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.
После доработки 02.06.2023 г.
Принята к публикации 05.06.2023 г.

В работе описан метод масс-спектрометрического детектирования нитро- и аминосоединений с использованием масс-спектрометра с лазерной десорбцией/ионизацией. Показано, что метод дает возможность анализа нитро- и аминосоединений с металлической поверхности без пробоподготовки на уровне до 5 нг/см^2 по парацетамолу. Чувствительность находится на уровне современных методов анализа, а также метод прост в исполнении и экспрессен. Показано также, что метод универсален и может быть модифицирован под поиск других нитро- и аминосоединений. Также возможно проведение поточечного количественного анализа с использованием внешнего стандарта. Динамический диапазон метода – 1.5–2 порядка концентрации. В заключение показано, что предлагаемый метод может быть использован для анализа металлических поверхностей на остатки нитрокраски и следов взрывчатых соединений.

Ключевые слова: нитрофенол, динитрофенол, масс-спектрометрия поверхностной лазерной десорбции/ионизации, парацетамол, 2-метилпирролидон, масс-спектрометрическая визуализация

DOI: 10.31857/S0044453723110262, **EDN:** GMHTHB

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений современных научных исследований является криминалистическая химия, направленная, в частности, на поиски способов и разработку методик определения следовых количеств запрещенных препаратов и взрывчатых веществ. На эту тему написано множество обзоров в различных мировых научных журналах [1–3]. Как показано в подобных работах, большинство методик определения следовых количеств запрещенных соединений основано на методах хроматографии и масс-спеткрометрии [4, 5]. Чаще всего подобные исследования требуют сложной пробоподготовки связанной с концентрированием малых количеств целевых соединений.

Методы масс-спектрометрии незаменимы для проведения подобных исследований как наиболее универсальные и высокочувствительные. В то же время, для ускорения процесса анализа подобных образцов необходим экспрессный метод, который требует минимальной пробоподготовки. Особенно это актуально для поиска запрещенных соединений и взрывчатых веществ на разнообразных поверхностях. В последнее десятилетие активно разрабатываются методы анализа тонких пленок и биологических тканей методами масс-спектрометрии с источниками мягкой ионизации [6, 7]. Особенно часто используют методы бомбардировки быстрыми атомами, вторичноионную масс-спектрометрию и методы лазерно-десорбционной ионизации как в варианте с матрицей, так и с активированием поверхностью. Особенно стоит отметить применение этих методов в режиме имиджинга (или визуализации), когда точечная ионизация и регистрация масс-спектров ведется по широкой области поверхности с определенным шагом. Новейшие разработки позволяют проводить обработку данных и строить диаграммы распределения конкретных соединений по поверхности [8–10].

Последнее десятиление методы визуализации активно развиваются, однако все они применяются исключительно для исследования материалов с субмиллиметровой толщиной, что связано с механизмами инициирования ионизации. Метод может быть крайне производителен для исследования следовых количеств соединений непосредственно на поверхностях. Так, для поиска компонентов взрывчатых веществ метод удобен и не требует пробоподготовки. Это связано с высокой эффективностью ионизации нитросоединений, которые являются основными компонентами

взрывчатых веществ. Авторами было показано, что анализ соединений на поверхности методами масс-спектрометрии с лазерной десорбцией возможен на любой металлической поверхности, а также неметаллической при наличии надежного заземления [11, 12].

Целью данной работы являлось изучение возможностей качественного поиска и количественного анализа нитро- и аминосоединений, в качестве которых были выбраны 2-метилпирролидон, 3-нитрофенол, 4-нитрофенол, парацетамол, 3,5-динитрофенол. Выбранные соединения схожи по структуре с широко используемыми взрывчатыми веществами. Кроме того, среди них есть трудно различимые масс-спектрометрически изомеры нитрофенолов, азотные гетероциклы и сложные межклассовые соединения. Для решения этой задачи необходимо приготовить данные соединения в разных концентрациях, нанести на поверхность и визуализировантъ ее с помощью метода лазерной десорбции. В работе показаны преимущества данного метода анализа, возможности различения близких соединений, определены пределы детектирования нитро- и аминосоединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование

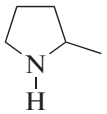
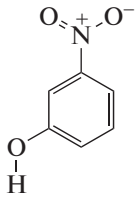
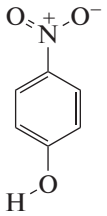
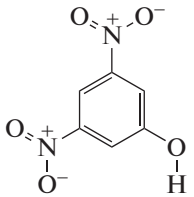
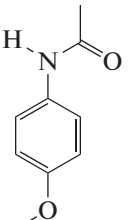
Для проведениия масс-спектрометрической визуализации использовали масс-спектрометр с лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonics Ultraflex (Bruker, Германия). Для нанесения образцов соединений использовали фирменные плашки из алюминия никеля и стали MTP 384 massive target T, MTP 384 target plate ground steel T F, MTP 384 target plate polished aluminium steel T F. Для подготовки растворов соединений использовали ультразвуковую баню Stegler 3DT (Stegler, Китай), весы аналитические Sartorius MC1 (Sartorius, Германия). Регистрацию проводили в режиме отрицательных ионов.

Реактивы и материалы. Для растворения соединений использовали воду деионизированную, полученную на установке “Аквалаб” (Аквалаб, Россия) с сопротивлением >18 МОм/см. Соединения, используемые в работе и их характеристики приведены в табл. 1.

Все перечисленные в табл. 1 соединения марки не хуже “ос.ч.” Sigma Aldrich (Merck KGaA, США). Для растворения также использовали ацетонитрил хроматографической чистоты (J.T. Baker, США). Также использовали дозаторы на 1, 20, 200 и 1000 мкл и наконечники к ним (Thermo Fisher Scientific, США).

Ход эксперимента. Указанные соединения растворяли в смеси вода-ацетонитрил (80–20) и получали концентрации от 10^{-7} до 10^{-3} моль/л с шагом в половину порядка. 1 мкл полученного раствора наносили на мишень и сушили на воздухе до полного испарения растворителя. Затем плашку помещали в масс-спектрометр и проводили поточечную ионизацию поверхности с нанесенными на нее соединениями. С использованием разработанной авторами программы [13] строили визуализационные диаграммы и калибровочные графики для каждого соединения.

Таблица 1. Соединения, используемые в настоящей работе и их физико-химические характеристики

Название	Брутто-формула и структура	M, г/моль
2-Метилпирролидон	 $C_5H_{11}N$	85.15
3- Нитрофенол	 $C_6H_5NO_3$	139.11
4-Нитрофенол	 $C_6H_5NO_3$	139.11
3,5-Динитрофенол	 $C_6H_4N_2O_5$	184.11
Парацетамол	 $C_8H_9NO_2$	151.16

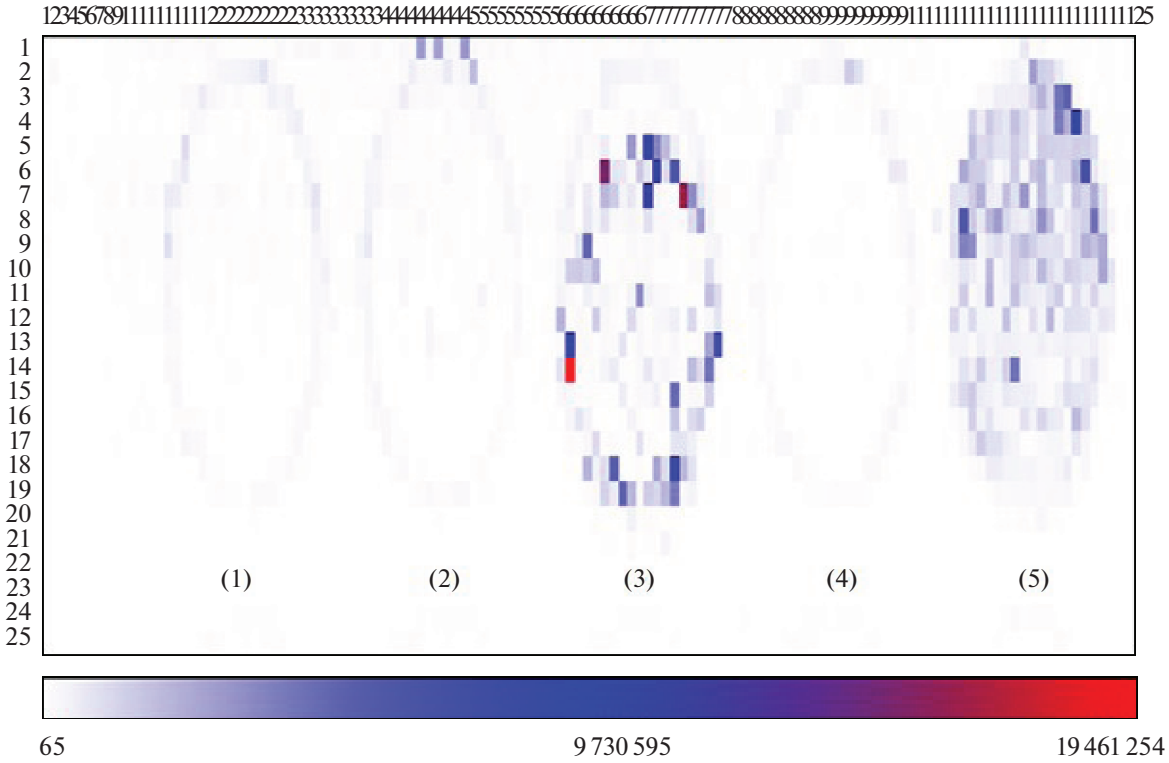


Рис. 1. Диаграмма распределения закристаллизованных соединений на поверхности нержавеющей стали. Режим регистрации отрицательных ионов. Наносили 1 мкл водного раствора 10^{-6} М. Размер диаграммы 125 × 25 точек. Шаг сканирования 50 мкм (250 000 dpi). Цифрами обозначены области с нанесенными на них соединениями: 1–2-метилпирролидон; 2–3-нитрофенол; 3–4-нитрофенол; 4–3.5-динитрофенол; 5 – парацетамол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение диаграмм распределения соединений

На начальном этапе исследования проводили работу по определению относительной чувствительности соединений. На поверхность из нержавеющей стали наносили поочередно все 5 соединений в ряд с одинаковой мольной концентрацией. На рисунке 1 приведена диаграмма относительной чувствительности метода по каждому из соединений.

Из диаграммы можно видеть, что чувствительности по соединениям значительно отличаются, при этом различия могут составлять более одного порядка концентрации. Наилучшие результаты по чувствительности демонстрируют 4-нитрофенол и парацетамол. 2-метилпирролидон не дает интенсивных молекулярных пиков из-за отсутствия π-сопряженной системы. Однако даже наличие ароматического кольца в молекуле не гарантирует высокой эффективности ионизации. Так, обычный фенол методом лазерной десорбции обнаружить невозможно [14]. С этой точки зрения легко объяснима и высокая чувствительность по парацетамолу и 4-нитрофенолу. Частичный положительный заряд в параположении к гидроксогруппе стабилизирует образующийся при ионизации анион на гидроксиде. В то же время, такой анинон будет крайне нестабилен при нахождении нитрогруппы в мета-положении. Этим объясняется крайне низкая эффективность ионизации 3-нитрофенола и 3,5- динитрофенола. Из диаграммы на рис. 1 также видно, что распределение вещества от точки к точке может быть крайне неравномерно. Так, при высоких интенсивностях молекулярного иона от точки к точке разброс может достигать 40%. Это не является основанием для отказа от использования данного метода, так как при реальном поиске компонентов взрывчатых веществ важно не их количество, а качественное присутствие/отсутствие. Таким образом, важнейшим показателем в данном случае является минимальный предел обнаружения вещества. Однако даже в случае необходимости количественного анализа с поверхности возможно применение метода интегрирования поверхностного сигнала [15].

Оценка предела обнаружения соединений

Для оценки предела обнаружения соединений строили графики зависимости интенсивности пи-

Таблица 2. Относительное изменение пределов чувствительности в (нг/см^2) исследуемых соединений в зависимости от типа используемой поверхности

Соединение	Сталь	Алюминий	Никель
2-Метилпирролидон	55	55	67
3-Нитрофенол	50	52	70
4-Нитрофенол	7	7	10
3,5-динитрофенол	63	63	65
Парацетамол	5	10	20

Таблица 3. Сравнение чувствительности метода (Δ) с литературными данными ($\Delta_{лит}$)

Соединение	Δ, М	$\Delta_{лит}$, М
2-Метилпирролидон	5×10^{-7}	10^{-7}
3-Нитрофенол	9×10^{-7}	10^{-6}
4-Нитрофенол	3×10^{-7}	10^{-7}
3,5-Динитрофенол	10^{-6}	5×10^{-7}
Парацетамол	10^{-7}	10^{-7}

ка молекулярного иона от количества соединений на поверхности, что отражало сечение ионизации соединений. Результаты приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что наибольший коэффициент чувствительности имеют парацетамол и 4-нитрофенол. Данные подтверждают результаты, приведенные на рис. 1. Наименьшее определяемое количество этих соединений составляет 5 и 7 нг/см^2 соответственно. При этом динамический диапазон детектирования соединений составляет 2.5 порядка. Верхний предел определяемой концентрации более 1.5 мкг/см^2. Другие соединения имеют чувствительность хуже почти на 2 порядка и нижний предел детектирования составляет от 50 нг/см^2. При этом динамический диапазон менее 1.5 порядков и верхний предел обнаружения составлял 12 мкг/см^2. Такая разница в чувствительности определяется относительным положением заместителей в ароматических кольцах исследуемых молекул.

Поверхности для поиска соединений

В работах по масс-спектрометрии поверхности часто указывается на влияние типа поверхности на интенсивность ионизации. Если при работе на металлических поверхностях при переходе от одного металла к другому чувствительность и сечение ионизации изменяется незначительно, то при использовании непроводящих поверхностей происходит значительное изменение таких параметров как чувствительность и разрешение изотопных пиков соединений. Последний параметр в значительной степени влияет на возможность идентификации. Данная работа проводилась исключительно на металлических поверхностях. Очевидно, что при переходе на другой тип поверхностей (пластик, резина, стекло) необходимо будет значительно менять параметры эксперимента и, как следствие, изменятся выходные данные. Настоящая работа касается только металлических поверхностей. Исследование возможностей поиска ароматических нитро- и аминосоединений на других поверхностях – предмет дальнейших исследований. В табл. 2 приведены

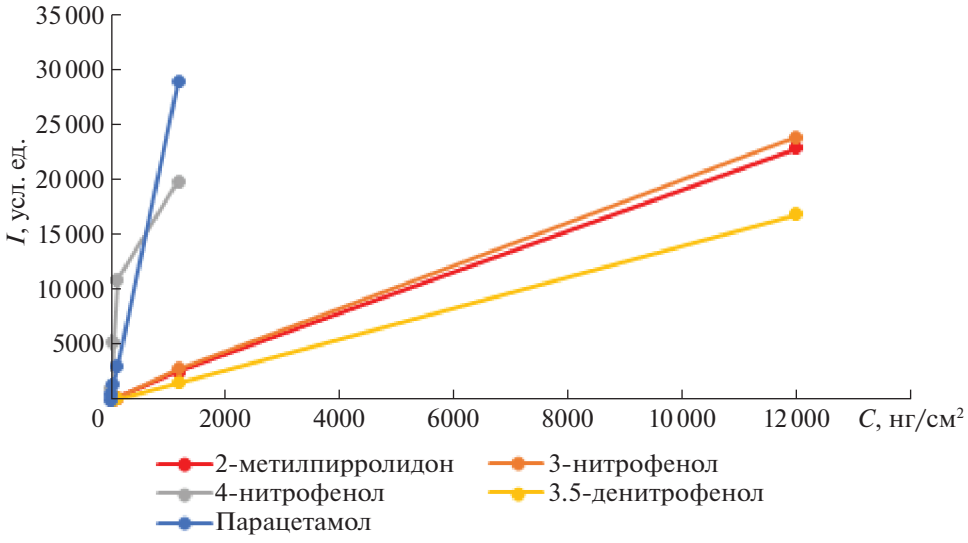


Рис. 2. Измеренные сечения ионизации исследуемых соединений на поверхности нержавеющей стали в координатах интенсивность масс-спектрометрического пика-поверхностное количество.

пределы чувствительности по исследуемым соединениям в зависимости от того, с какой поверхности проводят ионизацию.

Из табл. 2 видно, что изменение типа поверхности мало влияет на предел обнаружения соединений. Наиболее чувствителен к типу поверхности парацетамол. Предел обнаружения его на поверхности никеля в 4 раза хуже, чем на поверхности стали.

Сравнение полученных результатов с современными литературными данными

Большинство современных данных по определению нитросоединений базируется на определении их в растворе, в то время как настоящий метод предполагает определение нитросоединений непосредственно на поверхности. При сравнении чувствительности нашего метода с аналогичными методами определения нитросоединений в растворах пересчет концентрации с поверхности в раствор производился как условный смыв 1 мкл растворителя с поверхности площадью в 1 мм^2. Пересчет был сделан для возможности сравнения поверхностной и объемной концентрации. Следует отметить, что большинство исследований предполагают химическое модифицирование раствора. Так в работе [16] приведены пределы обнаружения паранитрофенола в 50 мкмоль/л. Метод предполагает введение флуоресцентной метки. В работе [17] методом электрохимического детектирования была достигнута чувствительность по паранитрофенолу в 10^{-7} моль/л. Предлагаемый авторами метод предполагает чувствительность по 4-нитрофенолу около $3 \times \times 10^{-7}$ моль/л. Результаты сравнения по всем соединениям приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что чувствительность предлагаемого метода находится на одном уровне с самыми современными способами определения этих соединений.

Таким образом, в работе показано, что метод масс-спектрометрического детектирования нитро- и аминосоединений имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Прежде всего это возможность анализа с металлической поверхности без пробоподготовки. Кроме этого, чувствительность не хуже самых современных методов, а также простота и экспрессность. Помимо этого, метод универсален и может быть модифицирован под поиск других нитро- и аминосоединений. Также возможно проведение поточечного количественного анализа с использованием внешнего стандарта. Чувствительность метода достигает 5 нг/см^2 по парацетамолу. Динамический диапазон метода – 1.5–2 порядка концентрации. Предлагаемым методом можно проводить исследования поверхностей на остатки нитрокраски и следов взрывчатых соединений, что является актуальным на сегодняшний день.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caulkins J.P., Gould A., Pardo B. et al.* // Annu. Rev. Criminol. 2021. V. 4. P. 353–375.
2. *Galante N., Franceschetti L., Del Sordo S.* // Forensic Sci. Med. Pathol. 2021. V. 17. № 3. P. 437–448.
3. *Lehmann E.L., Arruda M.A.Z.* // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1063. P. 9–17.
4. *Cunha R.L., Oliveira C.D.S.L., de Oliveira A.L. et al.* // Microchem. J. 2021. V. 163. P. 105895.
5. *Suppajariyawat P., Gonzalez-Rodriguez J.* // Sci. Justice. 2021. V. 61. № 6. P. 697–703.
6. *Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M. et al.* // Curr. Opin. Chem. Biol. 2019. V. 48. P. 64–72.
7. *Morisasa M., Sato T., Kimura K. et al.* // Foods. 2019. V. 8. № 12. P. 633.
8. *Spraggins J.M., Djambazova K.V., Rivera E.S. et al.* // Anal. Chem. 2019. V. 91. № 22. P. 14552–14560.
9. *Lee P.Y., Yeoh Y., Omar N. et al.* // Crit. Rev. Clin. Lab. Sci. 2021. V. 58. № 7. P. 513–529.
10. *Basu S.S., Regan M.S., Randall E.C. et al.* // NPJ Precis. Oncol. 2019. V. 3 № 1. P. 17.
11. *Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al.* // Surf. Innov. 2018. V. 6. № 4–5. P. 244–249.
12. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 5. P. 1070–1076.
13. *Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al.* // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1227–1237.
14. *Hoong Y.B., Pizzi A., Chuah L.A. Harun J.* // Int. J. Adhes. Adhes. 2015. V. 63. P. 117–123.
15. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 2319–2324.
16. *Wang X., Liu Y., Wang Q. et al.* // Spectrochim. 2021. V. 244. P. 118876.
17. *Wang J., Qiu C., Mu X. et al.* // Talanta. 2020. V. 210. P. 120631.