*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1336–1342*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

*УДК 544.2;544.7*

# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦИОННОЙ 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 01.04.2023 г.
После доработки 01.04.2023 г.
Принята к публикации 10.04.2023 г.

Показаны результаты по количественному анализу широко применяемых образцов поверхностей. Обнаружено, что количественный анализ коррозионных поражений медных и стальных поверхностей возможен с использованием внутреннего стандарта хлорида кобальта. Показана также принципиальная возможность сравнительного количественного анализа синих чернил с использованием в качестве стандартов гомологов метиленового синего. При проведении количественного анализа поверхностей с неоднородной морфологией была показана невозможность прямого анализа из-за неравномерной ионизации образца. Обнаружено, что при анализе таких поверхностей необходимо исключать из рассмотрения точки с низким значением сигнал/шум. Работа демонстрирует широкие возможности применения количественного анализа при масс-спектрометрической визуализации поверхности. Работа направлена на демонстрацию возможностей масс-спектрометрического метода лазерной десорбции для анализа поверхностей различных материалов, что сделает этот метод универсальным для поиска широкого круга загрязнений на поверхности материалов различной природы.

*Ключевые слова:* лазерная десорбция, масс-спектрометрия, сажа ПМ-75, хлорид кобальта, коррозия

**DOI:** 10.31857/S0044453723090169, **EDN:** XPJBOM

Современные инструментальные методы исследования стали неотъемлемой частью науки и промышленности. Сегодня невозможно себе представить исследовательские институты, заводы, медицинские учреждения без большого парка современного оборудования. Основные задачи современного научного оборудования – качественный и количественный анализ сложных природных и промышленных объектов. Как известно из [1] основой количественного анализа является тандем методов хроматографического разделения и масс-спектрометрической идентификации. Эти приборы имеют очень высокие характеристики чувствительности и динамического диапазона [2]. Однако большинство таких приборов используют для идентификации и количественного анализа в растворах и объемах твердых тел. Гораздо меньше методов существует для исследования поверхностных соединений. Среди них следует отметить методы электронной спектроскопии [3], рентгеновские методы [4]. Особняком в данном случае стоят масс-спектрометрические методы. Например, десорбционная масс-спектрометрия в электроспрее часто используется для исследования тканей и биологических жидкостей [5, 6]. Для тех же целей часто используют лазерную десорбцию/ионизацию [7, 8]. Широкую известность в современном научном мире приобрел способ получения данных по широкой части поверхности путем поточечного анализа, называемый визуализация, который позволяет оценить распределение определенного соединения по поверхности ткани или кожи. При этом исследование методом визуализации не выходит за рамки изучения живых тканей и биологических образцов. Широкие перспективы открываются при использовании подобного способа для исследования и других поверхностей. Так, например, методы поверхностной масс-спектрометрии можно использовать для исследования конструкционных материалов, а также неметаллических поверхностей: полимеров, бумаги и других. В наших работах показаны возможности использования метода лазерной десорбции/ионизации для исследования алюминиевых сплавов [9] и других материалов, а также способы визуализации поверхностей различного типа [10, 11]. Отдельно стоит отметить результаты полученные визуали-

зацией поверхностей ТСХ-пластин для проявления хроматографических пятен после разделения без использования проявителей [12].

Однако важнейшим достижением визуализации биологических образцов и живых тканей является возможность количественного анализа в точке с использованием внутренних и внешних стандартов [13–15]. Для улучшения качества получаемых данных необходимо перенести количественный анализ и на другие материалы. Так авторами был успешно проведен количественный анализ адсорбированного хлора на поверхности корродировавшей стали [10]. В то же время остро стоит вопрос анализа органических примесей и технологических компонентов на поверхностях конструкционных материалов. В настоящей работе показаны последние достижения в области анализа органических и неорганических примесей на поверхностях различных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения работы использовали масс-спектрометр, оборудованный источником лазерной десорбции/ионизации и времяпролетным масс-анализатором Bruker Ultraflex. Для ионизации использовали азотный лазер с характеристической длиной волны 337 нм, энергией импульса до 110 мкДж и номинальной мощностью 110 кВт. Лазерное пятно фокусировалось в точку диаметром 50 мкм, что соответствовало максимальной поверхностной плотности излучения 13.7 МВт/мм$^2$. Наиболее представительные масс-спектры получают в диапазоне от 30 до 60% мощности, что соответствует поверхностной плотности энергии от 4.1 до 8.2 МВт/мм$^2$. В качестве поверхностей, на которых проводили поиск и определение загрязнителей использовали различные металлические сплавы: сталь марки сталь-3, оцинкованная сталь, медные пластины, алюмо-магниевые сплавы марок Ад-0 и АМг-6. Подобные исследования проводились авторами с использованием ВЭЖХ-МС [16], однако результаты сильно зависели от пробоподготовки и используемого растворителя. Смыв растворителем с поверхности также сильно разбавляет пробу, что приводит к потере чувствительности. Поэтому, предложен способ проведения количественного анализа непосредственно с поверхности материала с введением внутреннего стандарта для количественного анализа. В качестве внутреннего стандарта для анализа используют обычно дейтерированный аналог определяемого соединения или один из его близких гомологов [17, 18].

В качестве образцов для исследования поверхности использовали фрагменты медной пластины размером 1 × 1 см и стали-3 того же размера. Пластины погружали в 3%-й раствор поваренной соли (“ч.д.а.”, Реахим, Россия) на 72 ч. Затем пластины вытаскивали и сушили на воздухе в течение 3 ч. Нумерация образцов медных пластин состояла из двух цифр, записанных через дефис. Например, 2-1. Первая цифра обозначала номер эксперимента, вторая – номер образца в эксперименте. Всего проводили четыре независимых эксперимента, по 5 образцов в каждом. Образцы стали-3 нумеровались таким же образом без разделения дефисом. Например, 12. Для количественного анализа использовали первую серию образцов. После этого закрепляли на поверхности специально модифицированной плашки Bruker Steel Massive 384 (Bruker, Германия) и помещали в прибор. Шаг от точки к точке варьировали от 50 до 200 мкм, количество точек в диаграмме варьировалось в зависимости от размера исследуемой части поверхности. Внутренний стандарт готовился из сухой соли хлорида кобальта (“ч.д.а.”, Реахим, Россия) растворением в соответствующем количестве деионизированной воды (вода получена с использованием инфракрасного дистиллятора Berghoff Sub-boiling (“Beghoff”, Германия)).

Для исследования поверхности бумаги, фрагмент с нанесенными на нее метками пятью различными ручками синего цвета наносился без пробоподготовки на ту же плашку для образцов и вводился непосредственно в прибор. Для получения высокого разрешения число точек составляло не менее 20 точек на миллиметр длины образца.

Для создания поверхности с неоднородной морфологией использовали печную сажу ПМ-75. Сажу погружали в 0.1 М раствор бората натрия (“ч.д.а.”, Катроса, Россия) и выдерживали в течение 20 мин, затем вытаскивали и сушили на фильтровальной бумаге до постоянного веса. Нумерация образцов была сквозной от одного до четырех без параллельных экспериментов, поэтому образцам были присвоены номера 1, 2, 3 и 4. После этого, навеску сажи в 2–5 мг наносили на поверхность токопроводящего скотча закрепленного на плашке Bruker Steel Massive 384. После этого плашка с образцом помещалась в прибор.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Поиск следовых количеств загрязнений на поверхностях конструкционных материалов*

Важнейшей областью применения метода лазерной десорбции/ионизации является мониторинг поверхностных загрязнений на металлических поверхностях после контакта с агрессивными средами. Работы в этой области обычно проводятся с использованием классических методов, которые определяют морфологию поверхности и проводят элементный анализ мажорных компонентов. Особенно важно использование

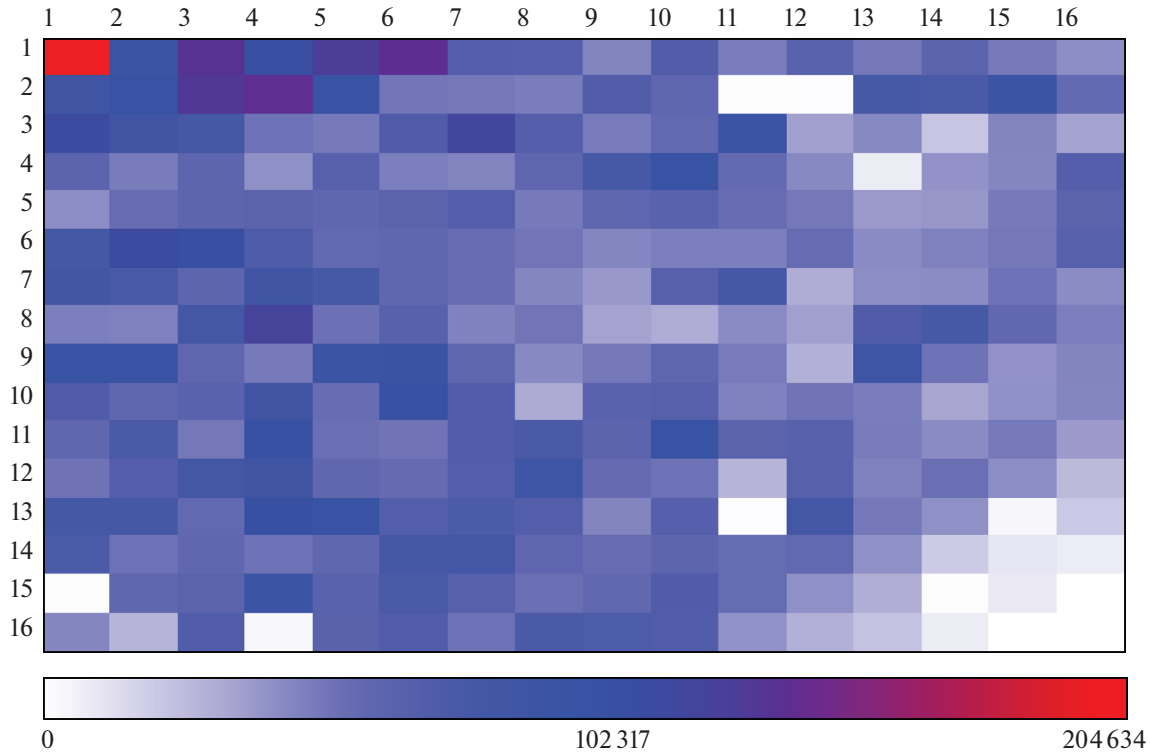


**Рис. 1.** Распределение хлорида меди по поверхности медной пластины после выдерживания в 3%-м растворе поваренной соли в течение 72 ч по ионам 133 и 135 Да ($CuCl_2$). Исследуемая область размером 8 × 8 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали – 500 мкм.

метода для исследования медных и железных сплавов, как наиболее подверженных коррозии. На рис. 1 приведена диаграмма распределения основного продукта солевой коррозии хлорида меди.

По диаграмме можно визуально оценить распределение хлорида меди. Однако, для наиболее полной характеризации требуется также количественная оценка. Для проведения количественной оценки использовали внутренний стандарт – хлорид кобальта с характеристическими пиками 129 и 131 Да.

После построения диаграмм производили усреднение сигналов внутреннего стандарта и хлорида меди по результатам исследования нескольких фрагментов медных пластин, подвергавшихся солевой коррозии в одинаковых условиях. Пример диаграммы распределения хлорида меди и внутреннего стандарта приведен на рис. 2.

Из табл. 1 можно видеть, что в пределах погрешности используемого метода количества хлорида меди практически одинаковы, что свидетельствует, с одной стороны об идентичности условий коррозии, а с другой об относительной адекватности применяемого метода. Следует отметить, что несмотря на большую погрешность, метод позволяет оценить следовые количества неорганических соединений на поверхности, что делает его уникальным и не имеющим аналогов.

Аналогичное исследование проводилось и на поверхности пластин из сплава сталь-3. Коррозионный эксперимент проводился анологичным образом, однако, образец имел треугольную форму с технологическим отверстием посередине, что отражено на диаграмме на рис. 3.

Для количественной оценки коррозионных поражений использовали внутренний стандарт – хлорид кобальта по аналогичной с медными пластинами методике. Результаты приведены в табл. 2.

Показано, что стандартное отклонение в данном случае явно меньше, чем при работе с медными пластинами. Данный факт объясняется лучшими соотношениями сигнал/шум во втором случае.

**Таблица 1.** Результаты количественного анализа хлорида меди на поверхности медных пластин

| № образца | $C_{Cu}$, мкг/см$^2$ | α, % |
|---|---|---|
| 1–1 | 620 | 20 |
| 2–1 | 870 | 25 |
| 2–2 | 830 | 30 |
| 3–1 | 450 | 25 |
| 3–2 | 500 | 25 |

Обозначения: $C_{Cu}$ – среднее количество меди на поверхности пластины, α – относительная погрешность измерения.

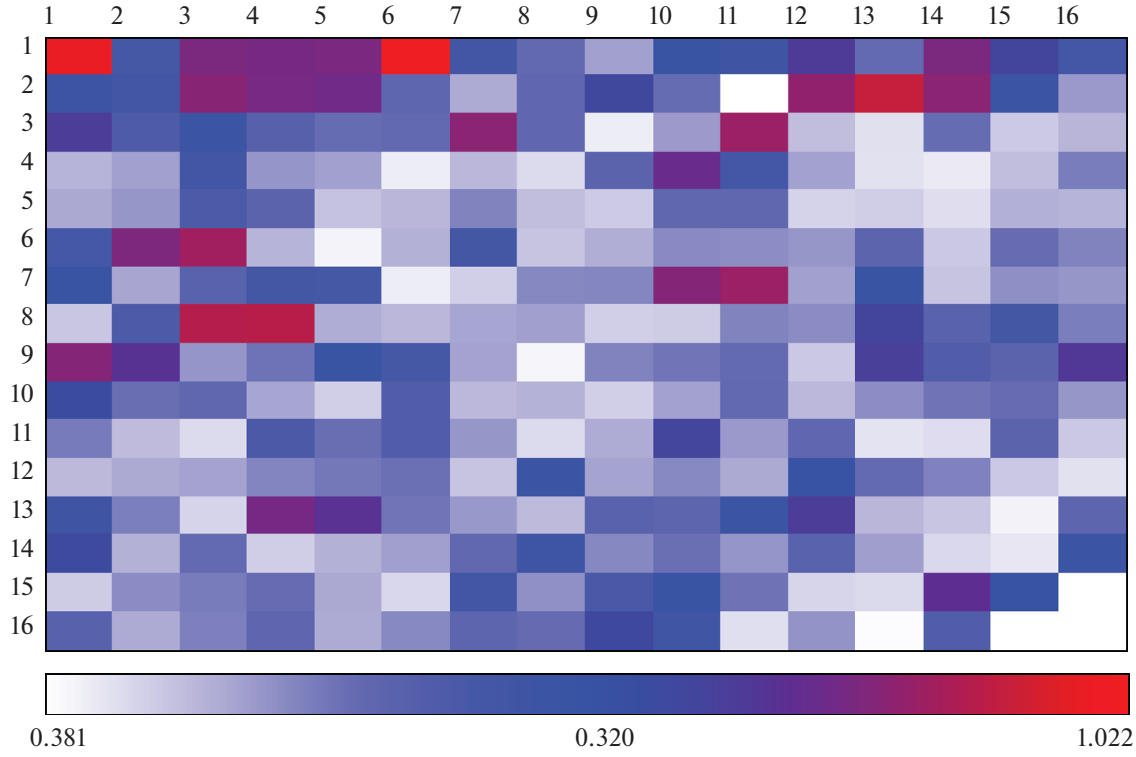


**Рис. 2.** Распределение соотношения хлорид меди/внутренний стандарт по поверхности сплава. Исследуемая область размером 8 × 8 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали – 500 мкм.

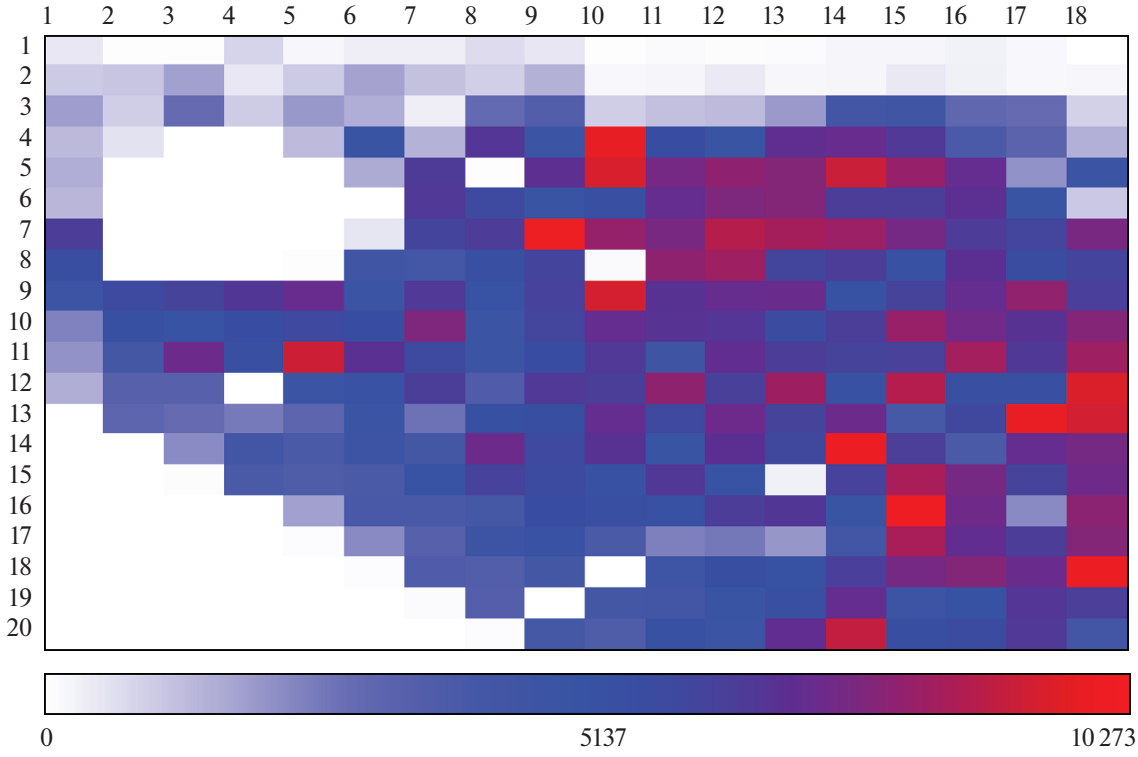


**Рис. 3.** Распределение хлорида железа по поверхности медной пластины после выдерживания в 3%-м растворе поваренной соли в течение 72 ч по ионам 126 и 128 Да ($FeCl_2$). Исследуемая область размером 9 × 9 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали – 500 мкм.

Описанные эксперименты открывают широкие возможности по количественной оценке степени коррозионных поражений конструкционных материалов на основе любых сплавов. Возможно также использование метода для сравнительного анализа коррозионных поражений с целью выбора наилучшей защиты от коррозии.

### *Сравнительный количественный анализ синих чернил на поверхности документа*

В качестве красителя в современных синих ручках используют ряд красителей под общим названием метиленовый синий. Все они являются гомологами и отличаются количеством метильных групп. На примере образца № 1 показана возможность количественного анализа. В работе проводили исследование чистых синих чернил с различными синими красителями. Затем проводили сравнение со следами чернил на образцах бумаги. По масс-спектрам определяли основной компонент красителя и его распределение на бумаге.

Из рис. 4 видно, что метиленовый синий с молекулярной массой 475 Да является основным компонентом образца чернил № 1. В то же время, в следовых количествах он присутствует в образцах 3 и 4. При использовании образца № 1 в качестве образца сравнения возможно сравнение относительного количества этого красителя в образцах 3 и 4 даже без использования внутреннего стандарта. При этом важно убедиться, что в исследуемых образцах ион 475Да является молекулярным, а не фрагментом более крупной молекулы красителя, что может привести к неверному результату.

**Таблица 2.** Результаты количественного анализа хлорида железа на поверхности пластин из сплава сталь-3

| № образца | $C_{Cu}$, мкг/см$^2$ | α, % |
|---|---|---|
| 12 | 220 | 15 |
| 13 | 260 | 20 |
| 14 | 340 | 20 |
| 15 | 300 | 15 |
| 16 | 200 | 15 |

### *Анализ соединений на поверхности с неоднородной морфологией*

В качестве поверхностей с неоднородной морфологией была выбрана сажа ПМ-75 с нанесенным на нее боратом натрия, который часто используется в качестве восстановителя при нанесении на поверхность металлического катализатора.

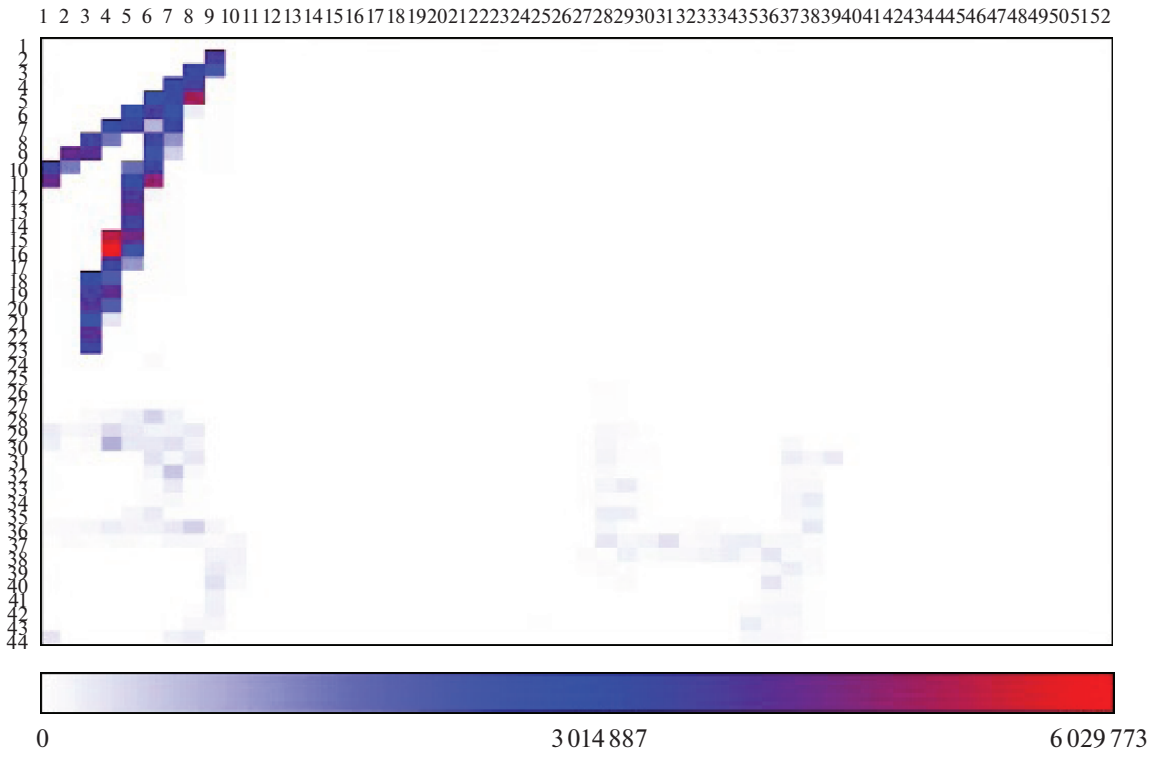


**Рис. 4.** Распределение иона 475 Да, характеристического для метиленового синего в режиме регистрации положительных ионов. Исследуемая область размером 26 × 22 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали – 50 мкм.

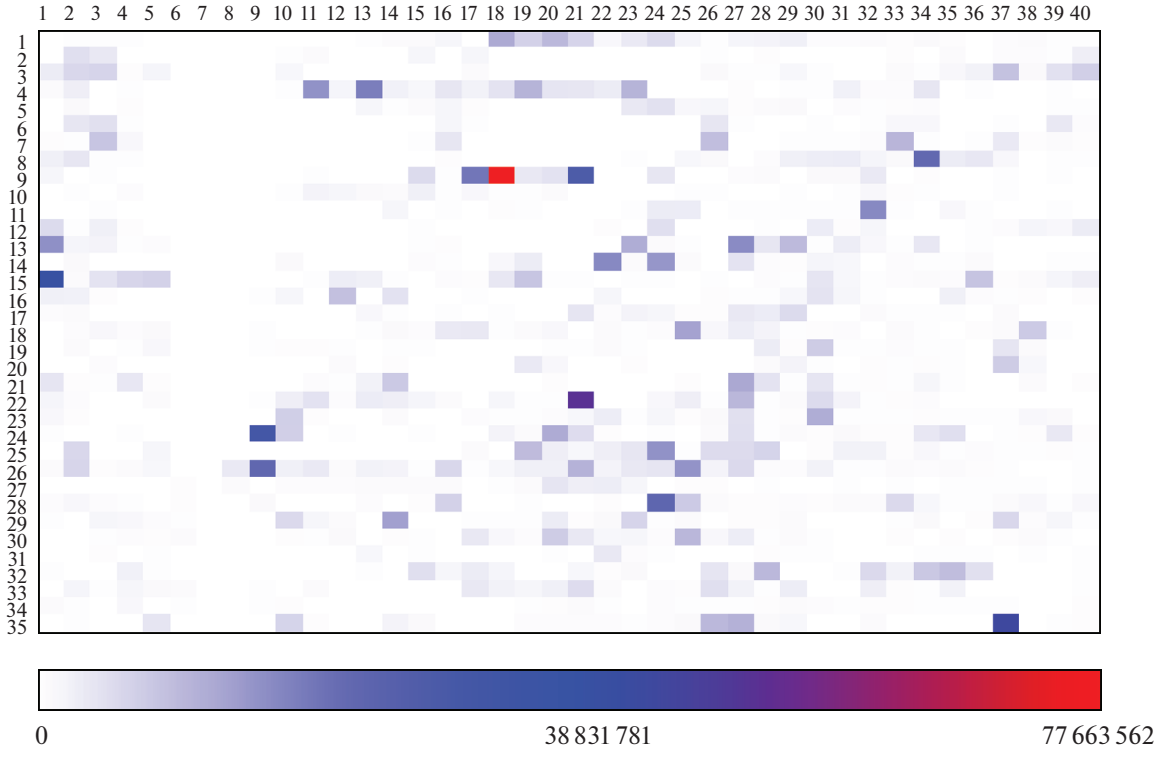


**Рис. 5.** Распределение интенсивности полного ионного тока по поверхности сажи ПМ-75 с нанесенным на нее боратом натрия. Исследуемая область размером 20 × 17.5 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали – 50 мкм.

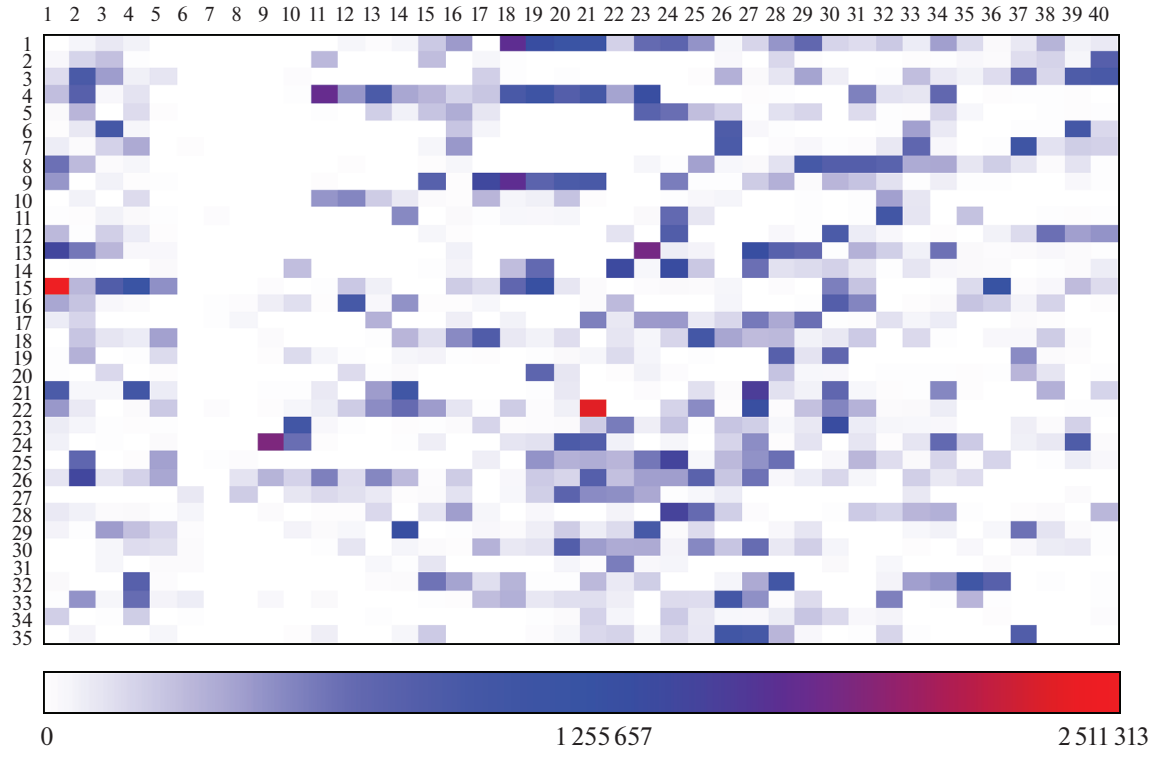


**Рис. 6.** Распределение интенсивности иона 43Да (борат-анион) по поверхности сажи ПМ-75 с нанесенным на нее боратом натрия.

**Таблица 3.** Результаты анализа бората натрия на поверхностях углей ПМ-75

| № образца | $C$, мг/см$^2$ | δ, % |
|---|---|---|
| 1 | 0.80 | 20 |
| 2 | 0.50 | 20 |
| 3 | 1.10 | 15 |
| 4 | 0.7 | 20 |

Обозначения: $C$ – количество, обнаруженное на поверхности, δ – стандартное отклонение.

На рис. 5 показано распределение интенсивности полного ионного тока по исследуемой поверхности. Видно, что ионизация идет крайне неравномерно, что будет вносить большую статистическую ошибку при количественном анализе. Однако характеризовать поверхность исключительно по полному ионному току некорректно, поэтому была построена диаграмма распределения восстановителя бората натрия по иону 43 Да, которая изображена на рис. 6.

Распределение бората натрия также крайне неравномерно, что однако, характеризует не столько количество бората натрия в точке, сколько различие в эффективности ионизации в разных точках поверхности.

Для оценки возможности количественного анализа такой неоднородной поверхности была проведена статистическая обработка данных, выброшены из рассмотрения точки с соотношением сигнал/шум менее 5. После этого статистическое отклонение количественного анализа составило 20%, что вполне согласуется с результатами экспериментов на других поверхностях. Результаты статистической обработки приведены в табл. 3.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показаны некоторые значимые результаты по количественному анализу широко применяемых образцов поверхностей. Обнаружено, что количественный анализ коррозионных поражений медных и стальных поверхностей возможен с использованием внутреннего стандарта хлорида кобальта, который имеет одинаковый анион с продуктами коррозии и отношение массы к заряду, отличающуюся на несколько Дальтон.

Показана также принципиальная возможность сравнительного количественного анализа синих чернил с использованием в качестве стандартов гомологов метиленового синего. Данная методика может быть полезна для оценки силы нажатия на ручку при написании документа, установлении авторства и позднейших исправлений.

При проведении количественного анализа поверхностей с неоднородной морфологией была показана невозможность прямого анализа из-за неравномерной ионизации образца. Обнаружено, что при анализе таких поверхностей необходимо исключать из рассмотрения точки с низким значением сигнал/шум. При этом пороговое значение этого параметра должно подбираться индивидуально для каждого случая.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Picó Y.* // Curr. Opin. Environ. Sci. 2020. Т. 18. № 1. С. 47.
2. *Feider C.L., Krieger A., DeHoog R.J., Eberlin L.S.* // Anal. chem. 2019. Т. 91. № 7. С. 4266.
3. *Ural N.* Open Geosci. 2021. Т. 13. № 4. С. 197.
4. *Khan H., Yerramilli A.S., D'Oliveira A. et al.* // Can. J. Chem. Eng. 2020. Т. 98. № 6. С. 1255.
5. *Wójtowicz A., Wietecha-Posłuszny R.* // Appl. Phys. A. 2019. Т. 125. № 1. С. 1.
6. *Hong Y., Birse N., Quinn B. et al.* // J. Food Sci. 2022. Т. 6. № 9. С. 14.
7. *Hou T.Y., Chiang-Ni C., Teng S.H.J.* // Food Drug Anal. 2019. Т. 27. № 2. С. 404.
8. *Welker M., Van Belkum A., Girard V. et al.* // Expert Rev. Proteomics. 2019. Т. 16. № 9. С. 695.
9. *Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al.* // Pure Appl. Chem. 2020. Т. 92. № 3. С. 1227.
10. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. Т. 95. № 11. С. 2319.
11. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Ibid. 2022. Т. 96. № 10. С. 2215.
12. *Minenkova I.V., Pytskii I.S., Buryak A.K.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. Т. 58. № 6. С. 605.
13. *Schulz S., Becker M., Groseclose M.R. et al.* // Curr. Opin. Biotechnol. 2019. Т. 55. № 2. С. 51.
14. *Hendel K.K., Bagger C., Olesen U.H. et al.* // Drug deliv. 2019. Т. 26. № 1. С. 244.
15. *Morosi L., Matteo C., Meroni M. et al.* // Talanta. 2022. Т. 237. № 1. С. 122918.
16. *Iartsev S.D., Pytskii I.S., Zenkevich I.G., Buryak A.K.* // J. Anal. Chem. 2017. Т. 72. № 6. С. 624.
17. *Ibrahim S., Froehlich B.C., Aguilar-Mahecha A. et al.* // Anal. Chem. 2020. Т. 92. № 18. С. 12407.
18. *Rzagalinski I., Volmer D.A. et al.* Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteom. 2017. Т. 1865. № 11. С. 726.