



УДК 543.544

## Изучение состава кластерных ионов для систем нитрата серебра со станнатом натрия с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации

Пыцкий И.С., Буряк А. К., Сухоруков Д.О.

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина, Москва*

Ревельский И.А.

*Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва.*

Поступила в редакцию 6.07.2009 г.

### Аннотация

В работе описано масс-спектрометрическое исследование станната натрия и станната натрия в присутствии ионов серебра с использованием лазерной десорбции/ионизации образца. Показано, что станнат натрия в растворе существует в виде различных олигомерных форм. Показано, что добавление в раствор станната натрия ионов серебра приводит к образованию его устойчивых комплексов со станнатами.

**Ключевые слова:** матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, масс-спектрометрия, кластеры, десорбция, поверхность, лазерная ионизация.

In this paper mass-spectrometry study of sodium stannat and sodium stannat with silver ions using laser desorption of sample upon metal surface and its ionization was described. Existing of sodium stannat in solution as its different oligomeric forms which have highest masses around 1000 Da was shown. It was shown that silver cluster addition in sodium stannat solution lead to steady complexes formation silver with stannat. It causes their practical application.

**Keywords:** matrix-assisted laser desorption ionization, mass-spectrometry, clusters, desorption, surface, laser ionization

### Введение

Интерес к исследованию кластеров сильно возрос в связи с бурным развитием нанотехнологии. Развитие науки о кластерах привело к возникновению большого числа важных для практического приложения направлений исследований, таких как изучение влияния кластеров на свойства поверхности, инициирование химических реакций, получение новых материалов [1, 2].

Особый интерес к кластерам связан с размерными эффектами, поскольку кластеры представляют собой промежуточное звено между отдельными элементарными частицами (атомами и молекулами) и объемной жидкостью или

твердым телом. Свойства кластеров отличаются как от свойств отдельных составляющих их частиц, так и от свойств объемного вещества. Можно ожидать, что изучение структуры позволит установить примерное число частиц в кластере, при котором начинают проявляться физические свойства объемного вещества. Однако в большинстве случаев значение граничного числа частиц является весьма условным, поскольку различные свойства жидкости или твердого тела начинают проявляться при разном числе частиц в кластере.

Кластеры – это интенсивно изучаемый в настоящее время объект. Этому вопросу посвящено множество работ. Ряд направлений исследований подробно освещен в монографиях, обзорах и статьях [3].

С другой стороны, остаются дискуссионными ряд фундаментальных вопросов, относящихся к природе кластеров, их составу, методам анализа [3-5].

Для изучения кластеров применяют самые разнообразные методы [6], среди которых масс-спектрометрия занимает одну из ведущих позиций. До настоящего времени для регистрации кластеров применяли, в основном, масс-спектрометрию с фотоионизацией и масс-спектрометрию вторичных ионов. При этом существуют ограничения по летучести для кластеров большого размера при изучении их масс-спектрометрически. Многие кластеры обладают невысокой устойчивостью и легко подвергаются деструкции, например при нагреве. Метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации имеет ряд существенных преимуществ, благодаря которым возрастает возможность регистрации кластерных ионов. Среди них возможность “мягкой” ионизации, высокая чувствительность, широкий диапазон масс ионов, возможность работать с труднолетучими и термолабильными соединениями.

Однако, при исследовании кластеров масс-спектрометрическим методом, возникает ряд проблем, связанных с тем, что трудно однозначно установить природу возникающих в масс-спектре пиков кластерных ионов. Они могут соответствовать как кластерам, существовавшим в исходном образце, так и кластерам, образовавшимся в масс-спектрометре. Чтобы успешно применять масс-спектрометрию при исследовании кластерного состава того или иного образца, нужна предварительная информация о том, какие ионы можно наблюдать в масс-спектре, каковы условия их образования, как влияют условия масс-спектрометрического анализа на состав кластерных ионов.

Интересными, но малоизученными объектами с точки зрения образования кластеров, являются системы, образованные солями металлов, в том числе, содержащие в своем составе станнат натрия и хлорид олова(II). Поэтому более детальное изучение таких систем является актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлось изучение состава кластерных ионов  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  и системы  $\text{Na}_2\text{SnO}_3/\text{AgNO}_3$  с использованием метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации.

## Экспериментальная часть

Использовался масс-спектрометр Bruker Daltonics Ultraflex с азотным лазером с длиной волны 337 нм и максимальной энергией импульса – 110 мкДж. В нашем эксперименте использовался режим подавления пиков с  $m/z < 155$ .

Исходный раствор нитрата серебра ( $10^{-2}$  моль/л) готовили растворением 35,5 мг сухого нитрата серебра (ч.д.а., «Реахим» (Россия)) в 10 мл дистиллированной воды полученной перегонкой водопроводной воды на дистилляторе ДО-4-2.

Остальные растворы получали последовательным десятикратным разбавлением первоначального раствора. Получены концентрации от  $10^{-2}$  до  $10^{-9}$  моль/л с шагом в один порядок. Насыщенный раствор станната натрия готовился из сухого трёхводного станната натрия (ч. д. а.), «Реахим» (Россия).

На подложку из алюминия с никелевым напылением наносили по 0,5 мкл раствора нитрата серебра и станната натрия. После этого добавлялся раствор матрицы в отношении к аналиту 100:1. В качестве матриц, как наиболее часто применяемые, использовались  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричная кислота, 2,5-дигидроксibenзойная кислота, никотиновая кислота и 2,4,6-тригидроксиантрацен.

Проводили нанесение образцов и без использования матриц. Под действием лазерного излучения происходила десорбция образца с поверхности и ионизация. Диссоциация кластерных ионов [7], благодаря использованию лазера малой мощности была минимальной.

Соотнесение групп пиков с какой-либо брутто-формулой осуществляли с использованием программы «IsoPro» для расчёта брутто-формул по изотопному распределению пиков. Программа «IsoPro» свободно доступна в Интернете.

Для нахождения групп пиков, соответствующих кластерным ионам станната и серебра при тех же условиях регистрировался масс-спектр чистого станната натрия без добавления ионов серебра. При сравнении этого масс-спектра с масс-спектром станната с добавлением серебра определяли группы пиков, имеющих изотопное распределение оловосодержащих соединений, но которые отсутствуют в масс-спектре чистого станната натрия. Дополнительным критерием являлось наличие в масс-спектре изотопной картины, обусловленной атомами серебра, хотя его влияние незначительно.

## Обсуждение результатов

Подбор условий работы показал наилучшую воспроизводимость масс-спектров при десорбции пробы с поверхности лазерными импульсами с частотой 20 Гц и количеством импульсов – 50.

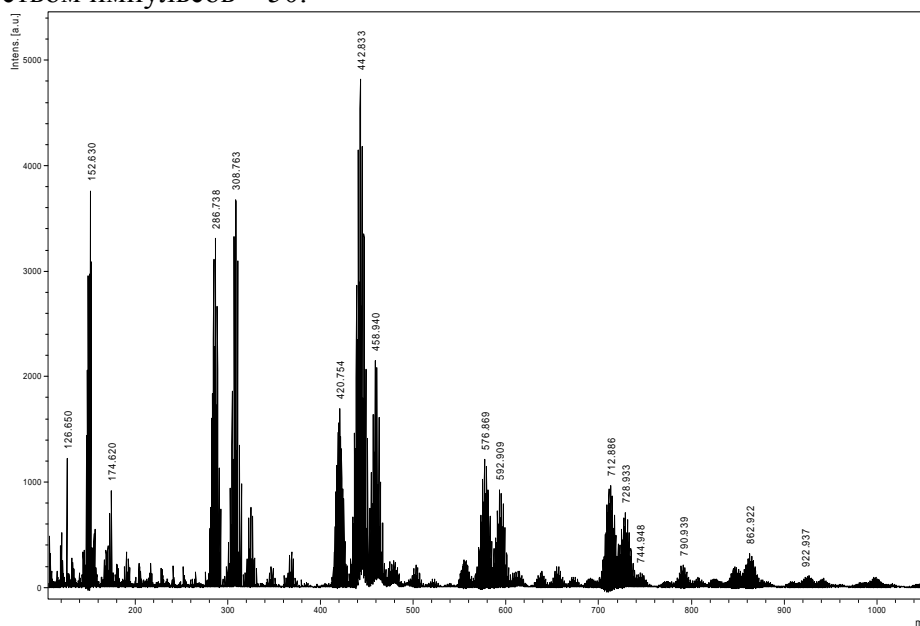


Рис 1. Масс-спектр положительных ионов образца, полученного из насыщенного раствора станната натрия

В режиме «мягкой» десорбции и ионизации, то есть с применением органической матрицы, масс-спектры воспроизводились лучшим образом и с большей интенсивностью идентифицируемых пиков. Однако появление множества дополнительных пиков связанных с применением матрицы, которые перекрывали области с группами идентифицируемых пиков, заставило ограничить её использование.

В масс-спектрах чистого станната натрия, один из которых приведён на рис. 1, обнаружено множество групп пиков по изотопному распределению похожих на пики оловосодержащих кластеров. Предположительные брутто-формулы приведены в табл. 1. Примеры возможных структур таких кластеров приведены на рис.2.

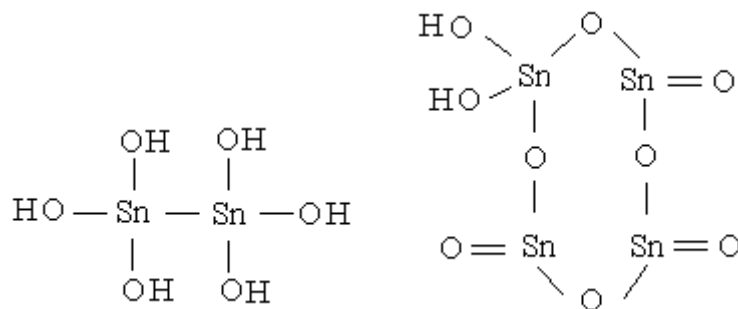


Рис 2. Примеры кластерных структур, образующихся в растворах станната натрия

Таблица 1. Значение отношения массы к заряду ( $m/z$ ) максимального пика в группе и предположительная брутто-формула кластерных ионов

$m/z$	брутто-формула кластерного иона	$m/z$	брутто-формула кластерного иона
344	$\text{Na}_6\text{SnO}_5$	612	$\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{O}_5$
356	$\text{Sn}_2\text{O}_7\text{H}_6$	642	$\text{Sn}_4\text{O}_{10}\text{H}_4$
370	$\text{NaSn}_2\text{O}_7\text{H}_5$	660	$\text{Sn}_4\text{O}_{11}\text{H}_6$
394	$\text{Na}_3\text{Sn}_2\text{O}_5$	680	$\text{NaSn}_4\text{O}_{11}\text{H}_5$
420	$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{O}_5$	700	$\text{NaSn}_4\text{O}_{12}\text{H}_7$
442	$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{O}_6\text{H}$	712	$\text{Na}_2\text{Sn}_4\text{O}_{12}\text{H}_6$
458	$\text{Na}_5\text{Sn}_2\text{O}_6$	760	$\text{Sn}_5\text{O}_{10}$
464	$\text{Sn}_3\text{O}_6\text{H}_6$	776	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2$
478	$\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{O}_4\text{H}_6$	792	$\text{Sn}_5\text{O}_{12}\text{H}_4$
490	$\text{Sn}_3\text{O}_8\text{H}_4$	812	$\text{Sn}_6\text{O}_6\text{H}_2$
504	$\text{Sn}_3\text{O}_9\text{H}_6$	834	$\text{NaSn}_6\text{O}_6\text{H}$
524	$\text{NaSn}_3\text{O}_9\text{H}_5$	862	$\text{Na}_2\text{Sn}_6\text{O}_6$
543	$\text{NaSn}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$	912	$\text{Na}_3\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_3$
576	$\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}\text{H}_6$	972	$\text{Na}_2\text{Sn}_7\text{O}_6$
592	$\text{Na}_3\text{Sn}_3\text{O}_9\text{H}_3$	986	$\text{NaSn}_7\text{O}_8\text{H}_3$

Такой огромный набор разных групп изотопных пиков объясняется способностью станнатов образовывать множество различных олигомерных структур.

При изучении состава кластерных ионов образцов выяснили, что полученные из смеси растворов станната натрия и нитрата серебра полученные масс-спектры (пример на рис. 3) содержали гораздо меньшее число групп пиков.

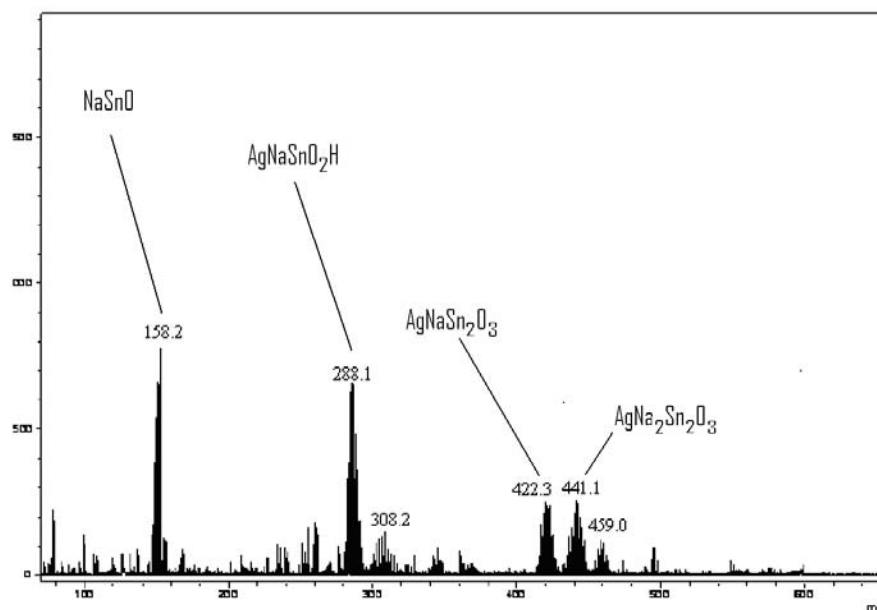


Рис 3. Масс-спектр положительных ионов образца, полученного из насыщенного раствора станната натрия с добавлением раствора нитрата серебра в концентрации  $10^{-9}$  моль/л

Группы пиков, обнаруженные при лазерной десорбции чистого станната натрия в данном случае либо отсутствовали, либо имели крайне низкую интенсивность. Однако обнаружен ряд пиков, которые не присутствовали в спектрах станната натрия без добавок серебра. Наиболее интенсивные из этих пиков следующие (m/z): 243, 270, 288, 308, 363, 377, 390, 405, 422, 441, 459, 474. Предполагаемый состав ионов, соответствующих этим пикам, приведен в таблице 2.

Такие пики появлялись в масс-спектрах образцов станната натрия, полученных из насыщенных растворов станната натрия, при добавлении в эти растворы водных растворов нитрата серебра различных концентраций ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-9}$  моль/л). При этом, при добавлении самой малой концентрации нитрата серебра ( $10^{-9}$  моль/л), в масс-спектре не видны пики ионов, содержащих в своем составе серебро и не содержащие олово, а присутствуют только пики, в состав которых входит и серебро, и олово. При больших концентрациях серебра в масс-спектрах присутствуют еще и пики, в состав которых входит серебро, но не входит олово. Причина этого в том, что из-за большего распределения сечения ионизации, ион серебра даёт более интенсивные пики в его соединениях с оловом.

Таблица 2. Предполагаемый состав положительных кластерных ионов, обнаруженных в системе станнат натрия/нитрат серебра

m/z	Предполагаемый состав кластерного иона	m/z*	Предполагаемый состав кластерного иона
243	AgSnOH	390	Ag <sub>2</sub> NaSnO <sub>2</sub>
270	AgNaSnOH <sub>3</sub>	405	AgNaSn <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
288	AgNaSnO <sub>2</sub> H	422	AgNaSn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H
308	AgNa <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub>	441	AgNa <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
363	Ag <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> H	459	AgNa <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>4</sub>
377	AgSn <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	474	AgNa <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

\* - в таблице 2 приведены отношения массы к заряду (m/z) самых интенсивных пиков в соответствующих группах изотопных пиков.

Таблица 3. Статистическое сравнение изотопного распределения иона  $\text{AgNa}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$  по наиболее интенсивным пикам. Пик с интенсивностью 100% имеет отношение массы к заряду 441 Da.

m/z	Относительная интенсивность I, %				Среднее значение	Стандартное отклонение		Статистика
	Расчётная	Экспериментальная				Абс. %	Относ.	
442	94	96	92	90	92,7	3,1	0,03	0,76
437	73	78	70	65	71,0	6,6	0,09	0,53
443	58	70	60	54	61,3	8,1	0,13	0,71

Проводили теоретический расчёт изотопной картины для иона, предположительно соответствующего экспериментальному изотопному распределению, с помощью программы IsoPro. Сходство теоретического и экспериментального распределений проводилась проверка по простому тесту Стьюдента [8]. В таблице 1 в столбце «Относительная интенсивность I, %/расчётная» занесены расчётные значения относительных интенсивностей каждого пика в процентах от максимального. Следующие три столбца под заголовком «Экспериментальная» - экспериментально полученные относительные интенсивности для трёх спектров. Величины интенсивностей этих пиков пересчитаны в проценты от максимального пика в распределении. Для каждого экспериментально полученного пика распределения из трёх спектров рассчитывается «Среднее значение»  $x_{\text{cp}}$ . Для сравнения  $x_{\text{cp}}$  с расчетным значением для этого пика  $a$  рассчитывается величина «Статистика»  $\zeta$ :

$$\zeta = |x_{\text{cp}} - a| \cdot n^{1/2} / S(x),$$

где  $n$  - число экспериментальных спектров,  $S^2(x) = \sum((x_i - x_{\text{cp}})^2) / (n-1)$  - дисперсия экспериментальных значений. Полученное значение  $\zeta$  сравнивается с табличным значением коэффициента Стьюдента  $t(p; f)$ , где  $p$  - доверительная вероятность полученных результатов, равная 0,95,  $f$  - число степеней свободы равно  $n-1$ . При  $\zeta < t(p; f)$  -  $x_{\text{cp}}$  можно считать неотличимым от расчетного значения  $a$  для данного пика. Таким образом, при выполнении условия  $\zeta < t(p; f)$  для всех пиков экспериментально полученного изотопного распределения можно утверждать, что теоретически рассчитанный изотопный масс-спектр совпадает с экспериментальным.

В данном случае  $t(0,95; 2) = 3,18$ . Как видно из таблицы 3, величины статистики для всех трёх пиков много меньше этого значения. Следовательно, можно утверждать, что расчётная и экспериментально полученные изотопные распределения идентичны и соответствуют иону с брутто-формулой  $\text{AgNa}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ . Аналогичные вычисления проводились и для других групп пиков, содержащих серебро.

## Заключение

Выяснено, что станнат натрия в растворе существует в виде ряда олигомеров. Раствор ионов серебра вызывает образование соли с олигомерами станната. При сравнении молекулярно-массового распределения олигомеров станната натрия и олигомеров станната натрия с серебром видно, что устойчивые кластеры образуют только некоторые олигомеры.

## Список литературы

1. Karas M., Bachmann D., Hillenkamp F. Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules // *Analyt. Chem.* 1985. V.57. №14. P.2935–2939.
2. Cancilla M.T., Penn S.G., Carroll J.A., Lebrilla C.B. Coordination of alkali metals to oligosaccharides dictates fragmentation behavior in matrix-assisted laser desorption ionization/Fourier transform mass spectrometry // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V.118. №28. P.6736–6745.
3. O'Shea J.N., Schnadt J., Andersson S. X-ray photoelectron spectroscopy of low surface concentration mass-selected Ag clusters // *J. Chem. Phys.* 2000. V.113. №20. P.9233–9238.
4. Xia P., Hall M., Furlani T.R., Garvey J.F. Metastable decomposition of  $\{\text{ROH}\}_n\text{H}^+$  clusters ions (where R = CH<sub>3</sub> or CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) // *J. Phys. Chem.* 1996. V.100. №30. P.12235–12240.
5. Кожевникова Н.С., Ремпель А.А., Хегерт Ф., Магерль А. Исследование нанокристаллических пленок сульфида кадмия методом скользящего рентгеновского пучка // *Журн. физ. химии.* 2007. Т.81. №5. С.887–892.
6. Bosnick K.A., Haslett T.L., Fedrigo S., Moskovits M., Chan W-T., Fournier R. Tricapped tetrahedral Ag<sub>7</sub>: A structural determination by resonance Raman spectroscopy and density functional theory // *J. Chem. Phys.* 1999. V.111. №19. P.8867–8870.
7. Kerns K.P., Guo B.C., Deng H.T., Castleman Jr. A.W. Dissociation of vanadium–carbon cluster cations // *J. Phys. Chem.* 1996. V.100. №. P.16817–16821.
8. Гармаш А. В. Метрологические основы аналитической химии. М.: 1999.

**Буряк Алексей Константинович** – зав. лаб., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва

**Ревельский Игорь Александрович** – д.х.н., в.н.с., Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

**Пыцкий Иван Сергеевич** – аспирант, м. н. с., Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва

**Сухоруков Дмитрий Олегович** – зав. лаб., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина, Москва

**Buryak Aleksey K.** – Chief of laboratory, Dr. Sc. Chem, the Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry. Russia, 119991, Moscow

**Revel'skij Igor' A.** – Dr. Sc. Chem, professor, the Moscow State University. Chemical Department, Moscow

**Pyckij Ivan S.** – post-graduate student, the Frumkin's Institute Of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, e-mail: [chrom-ms@mail.ru](mailto:chrom-ms@mail.ru)

**Sukhorukov Dmitrij O.** – post-graduate student, the Frumkin's Institute Of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow