

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.51; 546.77

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

© 2024 г. И. В. Миненкова^{а, *}, А. М. Емельянов^а, И. Г. Тарханова^б, А. К. Буряк^а

^аИнститут физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119899, Россия

*email: irina.vl.minenkova@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2023

После доработки 18.10.2023

Принята к публикации 25.10.2023

В работе исследована фрагментация фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) методом лазерной десорбции/ионизации. Обнаружено, что при лазерной десорбции/ионизации кристаллы кислоты склонны к образованию частиц кластерного типа $(\text{MoO}_3)_n$ и $\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_n$. При регистрации положительных ионов были обнаружены частицы с общей формулой $\text{HPO}_2 \cdot (\text{MoO}_3)_n$, в состав которых входят Mo^{+5} и Mo^{+6} . Масс-спектрометрическое исследование растворов ФМК совместно с матрицей 2,5-дигидроксibenзойной кислоты позволило зафиксировать гидратированный молекулярный ион $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При изучении влияния параметров лазерной десорбции/ионизации на информативность масс-спектра установлено, что в общем случае значения интенсивности пика и мощности лазера, а также число импульсов находятся в симбатной зависимости. Интенсивность пика в большей степени зависит от мощности лазера, чем от количества выстрелов.

Ключевые слова: гетерополикислоты, лазерная десорбция/ионизация, энергия лазера, фосфорномолибденовая кислота.

DOI: 10.31857/S0044453724040144, EDN: QENYQC

ВВЕДЕНИЕ

Гетерополисоединения (ГПС) представляют большой интерес в различных областях химии, биологии и экологии. ГПС включают гетерополикислоты (ГПК) и гетерополисоли, которые представляют собой анионные комплексные соединения, содержащие неорганические изополикислотные анионы в качестве лигандов во внутренней координационной сфере. Согласно [1], общая формула ГПК может быть представлена как $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, где X – центральный гетероатом (чаще всего P, Si, As), M – металл V или VI группы (Mo, W, V, реже Nb, Ta) или смесь этих элементов в высших степенях окисления. Особенностью ГПК является возможность варьировать их химический состав и, соответственно, физико-химические и каталитические свойства без нарушения общей структуры.

В этом случае можно заменить металл или центральный гетероатом, создав тем самым широкий спектр новых соединений.

Благодаря своим особым физико-химическим свойствам, симметрии и островковому характеру строения гетерополисоединения привлекают большое внимание исследователей. Многие ГПК успешно применяются в аналитической химии для качественного и количественного определения и разделения ряда элементов [2, 3]. ГПС используются в фотокатализе [4, 5], биохимии и фармакологии [6–8]. Следует отметить особую роль ГПК как катализаторов различных химических реакций, в основном связанных с процессами окисления [9, 10] и, в частности, сероочистки [11–13]. В последние годы увеличился интерес к синтезу новых гетерополисоединений, что приводит

к необходимости изучения их структуры и свойств [13–15]. Создание новых, в том числе гибридных, органо-неорганических соединений позволяет получать многофункциональные материалы с заданными свойствами и характеристиками. Однако без детального изучения строения веществ, выявления связывающих элементов/фрагментов молекул невозможно дать полное описание процесса, в котором участвуют эти соединения. Это имеет особое значение в случаях кинетического описания каталитических процессов, когда необходимо знать реакционноспособные группы, непосредственно участвующие в реакции.

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения вещества является масс-спектрометрический метод исследования. Ионизация электрораспылением (ESI-MS) часто используется для исследования ГПС [16–20]. В работе [16] синтезированы новые ГПК, в состав которых одновременно входят такие металлы, как Mo, W, Ge. С помощью ESI-MS авторы смогли показать возможные механизмы образования при ионизации кластерных частиц, содержащих Mo(V). Основным недостатком метода ESI-MS является необходимость растворения тестируемого вещества, что приводит к определенным ограничениям при работе с полимерными материалами. Кроме того, ряд соединений меняют свои свойства в зависимости от того, в каком состоянии они находятся – кристаллическом или в виде раствора. Более того, выбор растворителя также может влиять на полученные результаты [21, 22]. Для непосредственного исследования поверхности кристаллического вещества хорошо зарекомендовал себя метод лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ).

Метод лазерной десорбции/ионизации позволяет изучать состав и строение соединений различного состава непосредственно с поверхности вещества [23–25]. Метод ЛДИ позволяет исследовать поверхность вновь синтезированного катализатора, не изменяя ее в процессе растворения. Несмотря на многочисленные преимущества метода, в общедоступной научной литературе очень мало публикаций, посвященных изучению гетерополисоединений с помощью ЛДИ или матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). В работах [26–28] метод MALDI-TOF-MS использовался только как дополнительный метод для понимания и объяснения изучаемых

процессов с участием ГПК. Систематическое исследование ГПС методом MALDI-TOF-MS представлено в [29]. Авторы провели исследование по подбору матриц и механизму взаимодействия матрицы с полиоксиметаллатом в режиме регистрации отрицательных ионов.

В наших предыдущих работах [11, 12, 30] сообщалось о синтезе новых гибридных катализаторов, представляющих собой ионные жидкости, адсорбированные или химически привитые на носитель и гетерополикислоты. В роли ионных жидкостей выступали производные имидазолия, а в качестве носителей могут использоваться кремнеземы (силикагель и силохром) с различной удельной поверхностью. Каталитическую активность полученных соединений проверяли в реакциях окисления серосодержащих соединений нефтяного сырья пероксидом водорода. Изучение поверхности катализатора методом ЛДИ позволило выявить его более активные структурные элементы и объяснить механизм действия ГПС в исследуемом процессе. Следует отметить, что метод ЛДИ позволил идентифицировать не только неорганические кластеры различного состава, в том числе молекулярный ион ГПС, но и органическую составляющую катализатора.

Таким образом, важным этапом изучения реакций с участием ГПС является изучение структурных особенностей этих соединений. Установление связей в ряду состав – структура – физико-химические свойства способствует определению роли гетерополисоединений в процессах с их участием и создает предпосылки для целенаправленного синтеза новых катализаторов на основе ГПК. Поэтому целью настоящей работы было определение основных фрагментов фосфорно-молибденовой кислоты, образующихся при ионизации методом лазерной десорбции/ионизации, а также установление оптимальных режимов исследования ГПК методом ЛДИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Фосфорномолибденовая кислота $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (чаще всего $x = 3$) (ФМК), содержание основного вещества > 97% (Sigma-Aldrich).

Масс-спектрометрическое исследование ГПС было разделено на два этапа: исследование

соединений в кристаллической форме и их водных растворов. Для второго этапа готовили водные растворы ФМК: 0.01, 0.1, 1, 2 и 5%. Приготовленные растворы наносили на инертную поверхность, а затем выпаривали воду при комнатной температуре до полного высыхания.

Оборудование. Масс-спектрометрические исследования проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (производство Bruker, Германия), оснащенный азотным лазером с длиной волны 337.1 нм. В качестве инертной поверхности использовалась стандартная подложка из нержавеющей стали (Bruker, Германия). Эксперименты проводились в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Основные характеристики режимов ионизации (положительный/отрицательный): напряжение на выталкивающем электроде – 25/20 кВ; доускоряющее напряжение – 20/17.5 кВ; напряжение на системе фокусировки – 10.5/7.5 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале – 26/21 кВ; отражающее напряжение на ионном зеркале – 14/11 кВ.

При изучении влияния параметров линейного и рефлекторного режимов количество выстрелов варьировалось от 10 до 70 с частотой 20 Гц, а энергия лазерного импульса – от 50 до 90 мкДж. В остальных случаях для получения наиболее информативных масс-спектров использовали рефлекторный режим работы лазера: 50 импульсов на частоте 20 Гц; энергия лазерного импульса составляла 90–95 мкДж.

Масс-спектры получали в широком диапазоне масс до 7000 Да, однако на рисунках ниже показаны только информативные части спектров.

Для каждого экспериментального значения был получен набор данных, которые хорошо согласовывались друг с другом: дисперсия составила 0.09 Да², стандартное отклонение – 0.3 Да.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каталитических процессов важны не только ГПК в их исходном состоянии, но и так называемые сини. Сини образуются при частичном восстановлении ГПК и содержат оксиды и гидроксиды металла, валентность которого меньше (VI) [31, 32]. Несмотря на то, что сини ГПК активно изучаются [20, 33, 34], природа их связей остается до конца не выясненной, поэтому в данной работе изучались и молибденовые

сини. Молибденовые сини были получены естественным путем при стоянии на открытом воздухе в течение пяти дней. Исходные кристаллы ФМК представляют собой ярко-желтые кристаллы; через пять дней они приобретают темно-синий цвет, характерный для восстановленной формы кислоты. На рис. 1 представлены масс-спектры исходной и восстановленной форм ФМК в диапазоне масс до 1600 Да.

Согласно рис. 1, масс-спектры исходной ФМК характеризуются большим набором регистрируемых пиков. Поскольку молибден состоит примерно из семи изотопов, регистрируемые пики имеют широкий диапазон, каждый около 30–40 Да. На рис. 2 показан типичный пик с максимальным значением $m/z = 862.8$ Да. По этой причине в табл. 1 и 2 результаты представлены в виде диапазона зафиксированного пика и соответствующего максимального значения m/z .

Анализ данных табл. 1 показал, что при регистрации отрицательных ионов кристаллической ФМК как в исходной форме, так и в молибденовой сини в масс-спектрах появляются пики, характерные для кластеров двух типов: $(\text{MoO}_3)_n$ и $\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_n$.

Регистрация положительных ионов ФМК (табл. 2) позволила зафиксировать пики, характерные для частиц, содержащих соединения молибдена смешанной валентности (V) и (VI), например $(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$ ($m/z = 560$ Да). Соединения этого типа обладают высокой реакционной способностью и широко используются в различных процессах [32, 35, 36].

Кроме того, зарегистрированы частицы смешанной валентности вида $\text{HPO}_2 \cdot (\text{MoO}_3)_n$. Частицы этого типа чаще встречаются в исходной молекуле, чем в синях. Можно предположить, что эти частицы возникают при полном разрыве одной из связей O–Mo. При этом часть связей P–Mo сохраняется. Первый представитель соединений типа $\text{HPO}_2 \cdot (\text{MoO}_3)_n$ содержит два атома молибдена, оба в степени окисления +5. Последующие представители содержат молибден в смешанных степенях окисления: +5 и +6.

Сравнение полученных масс-спектров (рис. 1) показало, что исходная кислота более склонна к образованию частиц с относительно большими значениями m/z (более 800 Да). Следует отметить, что интенсивность пиков, появившихся в масс-спектрах восстановленной кислоты, в большинстве случаев превышает таковую

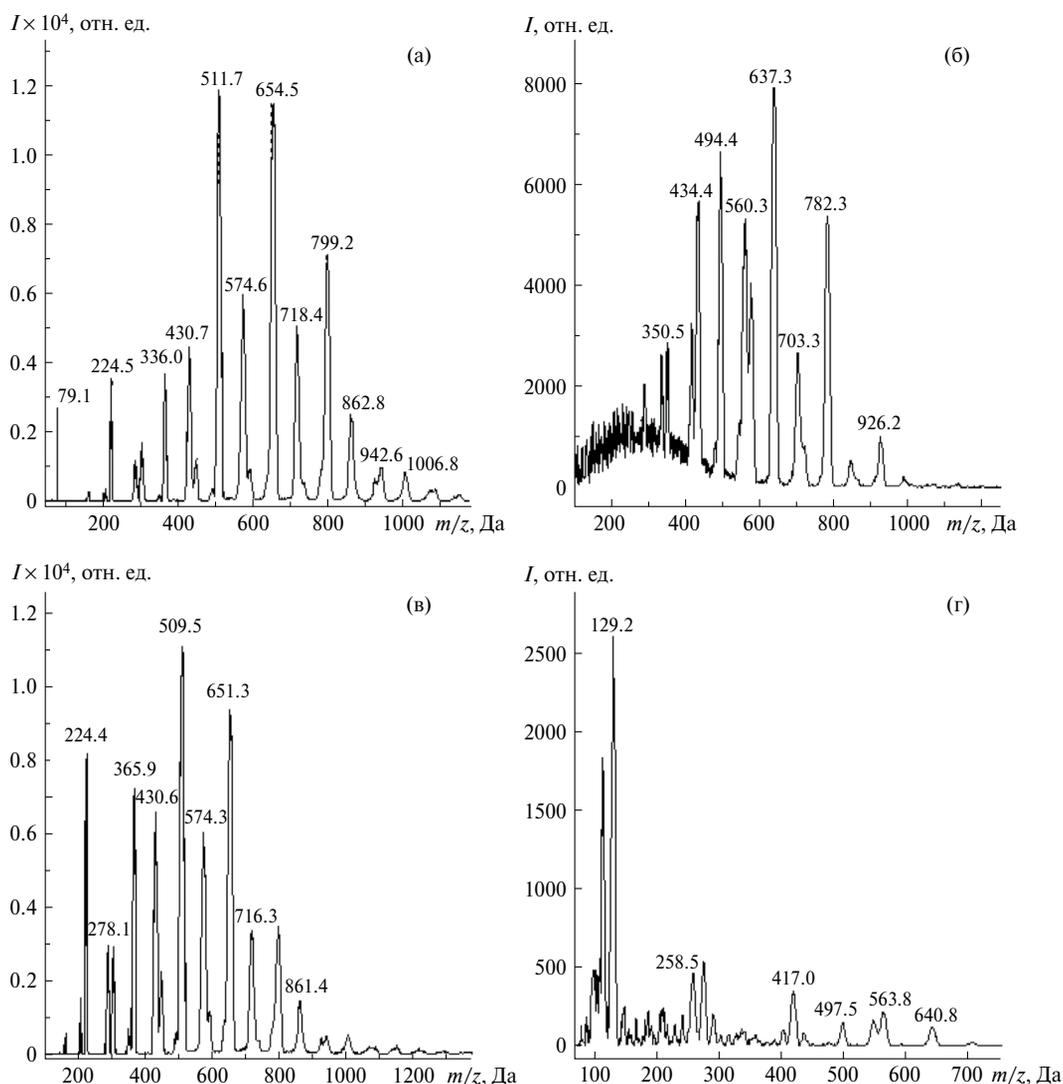


Рис. 1. Масс-спектры исходной (а, б) и восстановленной (в, г) форм фосфорномолибденовой кислоты при регистрации отрицательных (а, в) и положительных (б, г) ионов.

исходной кислоты. Если интенсивность рассматривать как величину, пропорциональную концентрации, можно сделать вывод, что восстановленная форма ФМК образует меньшее количество частиц разного состава, но с большей концентрацией по сравнению с исходной кислотой.

При детальном изучении масс-спектров ГПС в диапазоне от 1500 Да были зарегистрированы пики с массами, большими, чем у молекулярного иона (рис. 3). В режиме регистрации отрицательных ионов появлялись пики с $m/z = 2165$, 2280 и 2388 Да (рис. 3а).

С учетом небольшой погрешности можно предположить, что этим пикам соответствуют частицы $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(2163 Да), $(\text{MoO}_3)_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2282 Да) и $\text{H}_3\text{P-Mo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_4$ (2387 Да). Пики, появившиеся в режиме регистрации положительных ионов, могут быть отнесены к следующим частицам: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_3$ (2272 Да), $\text{HPO}_2 \cdot (\text{MoO}_3)_{16}$ (2383 Да) и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_4$ (2500 Да). Таким образом, масс-спектрометрическое исследование кристаллической фосфорномолибденовой кислоты позволило обнаружить частицы, которые могут содержать молекулярный ион исходного соединения.

Поскольку большинство каталитических процессов происходит в растворе или на границе раздела раствор – твердый катализатор, важно понимать состояние катализатора в этих условиях. Кроме того, ГПС в растворах

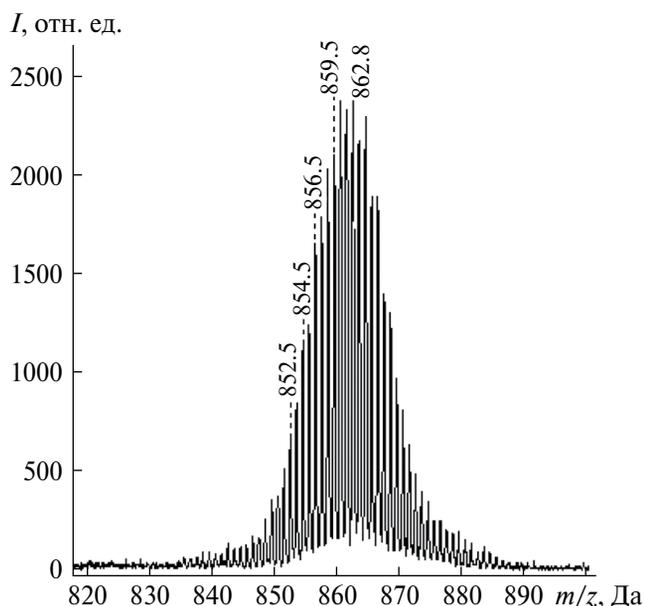


Рис. 2. Масс-спектр частицы $(\text{MoO}_3)_6$. Диапазон пика – 847.4–882.5 Да, максимальное значение пика $m/z = 862.8$ Да.

претерпевают многократный процесс образования и разрушения конечных частиц. Растворение и последующая кристаллизация могут привести к образованию новых соединений. Поэтому следующим этапом работы стало исследование водных растворов ФМК.

Для исследования растворов ФМК определенное количество исходного соединения растворяли в воде. Затем каплю полученного раствора помещали на инертную поверхность стандартной пластины и давали полностью высохнуть. Результаты исследования образовавшихся после кристаллизации частиц фосфорномолибденовой кислоты различной

концентрации в режиме регистрации отрицательных ионов сведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 показал, что при малых концентрациях водного раствора ФМК в масс-спектрах наблюдаются только пики, характерные для частиц вида $(\text{MoO}_3)_n$. При переходе к более концентрированным растворам масс-спектры могут выявлять более сложные частицы, в состав которых входят центральный атом фосфора и атомы молибдена (VI). Следует отметить, что практически все масс-спектры исследованных растворов характеризуются наличием высокореакционноспособных частиц PO^{3-} и $\text{MoO}_3 \cdot \text{PO}^{2-}$. Можно предположить, что по этой причине катализаторы, содержащие ГПС, показывают хорошие результаты в реакциях окисления [11, 12].

Результаты масс-спектрометрического исследования кристаллизации ФМК из водных растворов в режиме регистрации положительных ионов сведены в табл. 4.

Согласно полученным результатам, при низких концентрациях водных растворов ФМК в масс-спектрах не наблюдаются пики, которые можно было бы отнести к частицам исследуемого соединения. Кроме того, не удалось получить информативные масс-спектры для 0.01% раствора. При переходе к более концентрированному раствору в масс-спектрах обнаруживаются частицы, большая часть которых содержит атомы молибдена в смешанных степенях окисления: +5 и +6. Таким образом, частицы, содержащие как Mo(V), так и Mo(VI), характерны

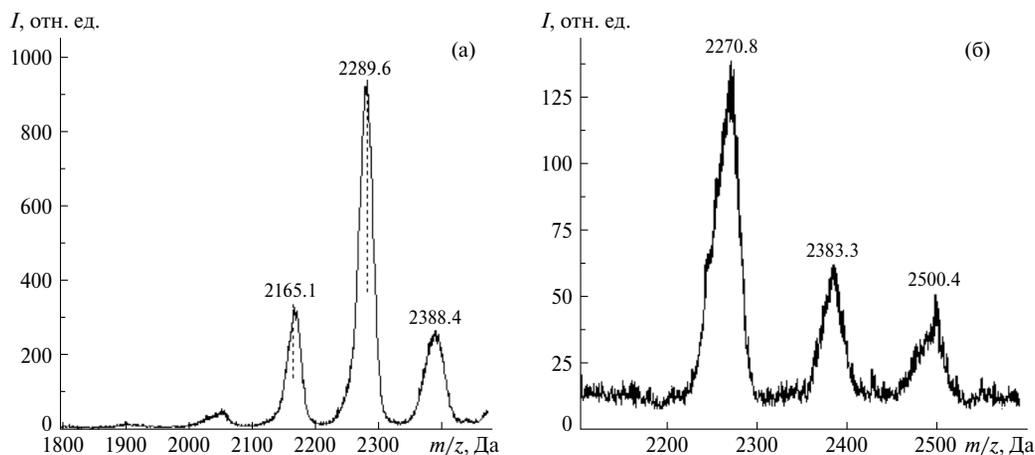


Рис. 3. Масс-спектры фосфорномолибденовой кислоты в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов в диапазоне 1500–3000 Да.

Таблица 1. Результаты масс-спектрометрического изучения кристаллической фосфорномолибденовой кислоты в режиме регистрации отрицательных ионов

Диапазон пика (максимальное значение), Да		Среднее значение интенсивности пика, отн. ед.		Предполагаемая брутто-формула
Исходная ФМК	Молибденовые сини	Исходная ФМК	Молибденовые сини	
218.5–226.5 (224.5)	218.4–226.4 (224.4)	3200	7890	$\text{HPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$
279.2–295.2 (287.2)	279.2–295.1 (287.1)	790	2650	$(\text{MoO}_3)_2$
296.2–312.1 (304.2)	296.1–312.0 (304.1)	1260	2380	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{OH}^-$
358–373.9 (366.0)	358–373.8 (365.9)	3260	6300	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_2$
418.8–439.8 (430.7)	418.7–439.7 (430.6)	3980	3760	$(\text{MoO}_3)_3$
439.9–457.7 (448.8)	–	1140	–	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{OH}^-$
497.6–521.6 (511.8)	497.5–521.5 (509.5)	11700	4570	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_3$
560.6–585.6 (574.6)	558.4–586.4 (574.3)	1910	3600	$(\text{MoO}_3)_4$
638.5–667.5 (655.5)	639.3–667.4 (651.3)	3350	4600	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_4$
701.4–732.5 (718.5)	700.4–732.5 (716.3)	1450	3460	$(\text{MoO}_3)_5$
784.4–813.5 (799.2)	784.3–811.5 (797.3)	2080	2570	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_5$
847.4–882.5 (862.8)	842.4–882.5 (861.4)	650	1500	$(\text{MoO}_3)_6$
928.6–955.6 (942.7)	–	990	–	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_6$
987.8–1022.6 (1006.7)	–	870	–	$(\text{MoO}_3)_7$

для ФМК не только в кристаллическом состоянии, но и в водном растворе.

Для получения масс-спектра, содержащего пик, характерный для молекулярного иона ГПС, было проведено исследование 1%-ного водного раствора ФМК совместно с матрицей 2,5-дигидроксисбензойной кислоты (ДНВ) при различных параметрах эксперимента. В качестве переменных параметров были выбраны мощность лазера (LP) и количество импульсов (N_{shot}). Влияние этих параметров рассматривалось как в рефлекторном, так и в линейном режимах при регистрации отрицательных ионов. Поскольку целью данного этапа исследования было получение пика или пиков, в которых можно было бы идентифицировать молекулярный ион фосфорномолибденовой кислоты ($M = 1825$), исследования проводились в диапазоне 1500–7000 Да. Основные результаты, полученные в режиме регистрации отрицательных ионов, представлены на рис. 4.

Согласно полученным результатам, при любых значениях основных параметров

масс-спектрометрического эксперимента исследование линейным методом приводит к значительно более интенсивным спектральным пикам. Следует отметить, что анализ раствора ФМК с матрицей может дать более информативные масс-спектры со значениями m/z , превышающими массу молекулярного иона ГПС. Практически во всех случаях характерны следующие закономерности: 1) для линейного режима, в отличие от рефлекторного, интенсивность пика неоднозначно зависит от параметров LP и N_{shot} ; 2) в общем случае зависимости интенсивность– LP и интенсивность– N_{shot} симбатны; 3) интенсивность пика в большей степени зависит от энергии лазера, чем от количества выстрелов.

Практически при всех условиях масс-спектрометрического анализа спектры содержали пять пиков, причем пики 1772, 1916 и 2162 Да были зарегистрированы как в рефлекторном, так и в линейном методе. Таблица 5 иллюстрирует частицы, которые можно соотнести с полученными пиками.

Таблица 2. Результаты масс-спектрометрического изучения кристаллической фосфорномолибденовой кислоты в режиме регистрации положительных ионов

Диапазон пика (максимальное значение), Да		Среднее значение интенсивности пика, отн. ед.		Брутто-формула предполагаемой частицы
Исходная ФМК	Молибденовые сини	Исходная ФМК	Молибденовые сини	
–	123.2–139.2 (129.2)	–	2650	$\text{MoO}_2 \cdot \text{H}^+$
–	247.9–267.0 (258.0)	–	440	$(\text{MoO}_2)_2 \cdot \text{H}^+$
–	268.2–282.2 (274.0)	–	540	$\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}^+$
342.9–358.9 (350.4)	–	2790	–	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{HPO}_2$
–	410.2–429.2 (417.0)	–	500	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{MoO}_2 \cdot \text{H}^+$
423.5–443 (434.5)	–	3130	–	$(\text{MoO}_3)_3$
483.4–504.5 (494.4)	484.0–510.6 (497.5)	5290	190	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{HPO}_2$
	535.9–555.6 (547.7)	–	180	$\text{H}_3\text{PMo}_3\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
548.3–570.3 (560.2)	555.6–575.8 (561.8)	2550	200	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$
570.4–588.4 (576.9)	–	1680	–	$(\text{MoO}_3)_4$
621.3–652.4 (638.3)	622.9–655.0 (640.8)	2300	110	$(\text{MoO}_3)_4 \cdot \text{HPO}_2$
683.3–719.3 (703.3)	–	2690	–	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$
759.3–796.2 (782.3)	–	5360	–	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$
831.2–8703 (846.2)	–	540	–	$(\text{MoO}_3)_4 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$
910.2–941.2 (926.1)	–	990	–	$(\text{MoO}_3)_6 \cdot \text{HPO}_2$

С учетом погрешности масс-спектрометрического эксперимента полученные пики с $m/z = 2052$ и 2272 Да и предполагаемые теоретически имеют хорошую сходимость. Детальное рассмотрение пика 2162 Да как для линейного, так и для рефлекторного режима показывает небольшое отклонение от теоретического. Однако в обоих случаях, принимая во внимание экспериментальную ошибку, можно утверждать, что пику со значением 2163 Да соответствует частица состава $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{MoO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной десорбции/ионизации исследована кристаллическая фосфорномолибденовая кислота, а также ее водные растворы различной концентрации. В масс-спектрах кристаллов ФМК в режиме регистрации отрицательных ионов наблюдаются пики, ха-

рактерные для двух типов кластеров: $(\text{MoO}_3)_n$ и $\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_n$. В режиме обнаружения положительных ионов зафиксированы частицы с общей формулой $\text{HPO}_2 \cdot (\text{MoO}_3)_n$, в состав которых входят Mo^{+5} и Mo^{+6} . Сравнение молибденового синего с исходной ФМК показало, что восстановленная форма кислоты дает частицы менее разнообразного состава, но с более высокой концентрацией.

В режиме детектирования отрицательных ионов кристаллов фосфорномолибденовой кислоты появились пики, которые с высокой степенью вероятности можно отнести к частицам $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2163 Да) и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_4$ (2387 Да).

Согласно полученным данным, для линейного метода пиковая интенсивность неоднозначно зависит от энергии лазера LP и количества выстрелов N_{shot} . В общем случае пиковые значения

Таблица 3. Результаты масс-спектрометрического исследования кристаллизации фосфорномolibденовой кислоты из водного раствора в режиме регистрации отрицательных ионов (m/z – максимальное значение пика)

m/z , Да	Интенсивность пика, отн. ед.					Брутто-формула предполагаемой частицы
	Концентрация раствора, %					
	0.01	0.1	1	2	5	
144	1300	300	160	190	80	MoO_3
162	570	140	145	2750	120	$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
180	550	–	–	–	–	$\text{MoO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
207	450	775	630	610	250	$\text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_2^-$
224	–	300	515	740	900	$\text{HPO}_3 \cdot \text{MoO}_3$
288	1830	1770	1140	800	360	$(\text{MoO}_3)_2$
432	1890	1650	1710	2060	540	$(\text{MoO}_3)_3$
512	–	–	1175	2145	1820	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_3$
576	1395	580	1460	1775	430	$(\text{MoO}_3)_4$
656	–	–	690	1280	930	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_4$
720	1000	–	530	840	200	$(\text{MoO}_3)_5$
864	790	–	–	–	–	$(\text{MoO}_3)_6$
1009	730	–	–	–	–	$(\text{MoO}_3)_7$

Таблица 4. Результаты масс-спектрометрического исследования кристаллизации фосфорномolibденовой кислоты из водного раствора в режиме регистрации положительных ионов

m/z , Да	Интенсивность пика, отн. ед.				Брутто-формула предполагаемой частицы
	Концентрация раствора, %				
	0.1	1	2	5	
546	1160	4410	5470	3900	$\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$
560	–	4060	4760	3420	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$
640	–	3565	4290	8115	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_{10}$
784	–	2740	2380	6900	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_{10}$
929	–	–	–	1430	$(\text{MoO}_3)_6 \cdot \text{HPO}_2$

интенсивности и LP , а также N_{shot} находятся в симбатной зависимости. Интенсивность пика больше зависит от энергии лазера, чем от количества выстрелов.

Использование матрицы при исследовании растворов кислот позволило зафиксировать еще два пика, соответствующих частицам с молекулой исходного вещества: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(2052 Да) и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_3$ (2272 Да). Таким образом, было показано, что фосфорномolibденовая кислота при ионизации может генерировать как фрагменты, так и кластерные ионы, содержащие преимущественно аддукт молекулярного иона с оксидом молибдена и водой.

Для получения информативных масс-спектров, в которых можно было бы обнаружить

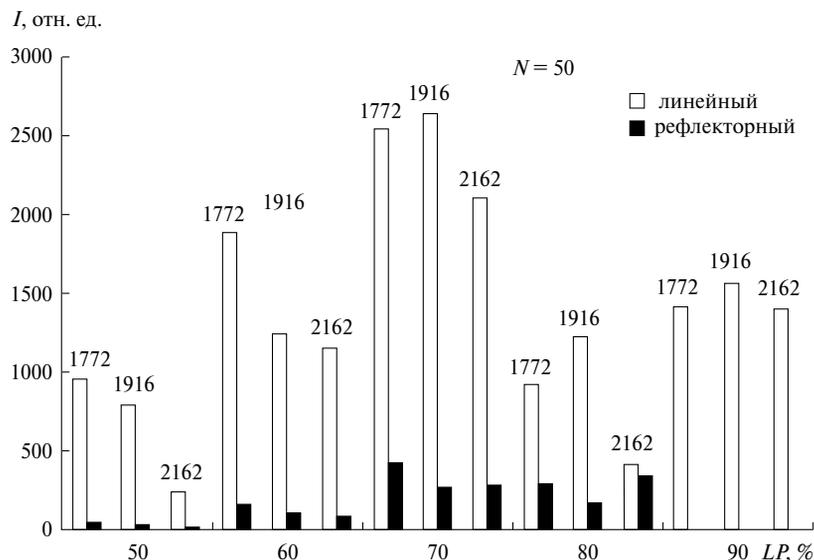


Рис. 4. Зависимость интенсивности пиков в масс-спектре от мощности лазера при числе импульсов 50.

Таблица 5. Предполагаемые частицы при кристаллизации 1% водного раствора фосфорномолибденовой кислоты, обнаруженные при масс-спектрометрическом исследовании в режиме регистрации отрицательных ионов

Режим	m/z , Да	Предполагаемая частица
Линейный	2046	$(\text{MoO}_3)_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	2272	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_3$
Рефлекторный	2052	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	2283	$(\text{MoO}_3)_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Линейный, рефлекторный	1772	$(\text{MoO}_3)_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	1916	$(\text{MoO}_3)_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	2162	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

интенсивные пики, соответствующие частицам с молекулярными ионами фосфорномолибденовой кислоты, рекомендуется проводить ЛДИ с матрицей 2,5-дигидроксibenзойной кислоты при энергии лазера не менее 80% и числе выстрелов 50–60. При этих же условиях можно обнаружить малоинтенсивный пик молекулярного иона ГПС с поверхности кристаллического вещества.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Keggin J.F.* // Ser. A. Contain. Pap. a Math. Phys. Character. 1934. V. 144. № 851. P. 75.
2. *Koshcheeva O.S., Shuvaeva O.V., Shtadler D.V., Kuznetsova L.I.* // Chem. Sustain. Dev. 2005. № 3. P. 467.
3. *Zhang Y., Zhang J., Wu L. et al.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 404. Part B. № 124044. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124044
4. *Nikoonahad A., Djahed B., Norzaee S. et al.* // Peer J. 2018. V. 6:e5501. DOI: 10.7717/peerj.5501
5. *Feng C., Shang H., Liu X.* // Chinese J. Catal. 2014. V. 35. P. 168. DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60736-0

6. *Morosanova M.A., Morosanova E.I.* // Chem. Cent. J. 2017. V. 11. № 3. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/s13065-016-0233-5>
7. *Burns D.T., Chimpalee N., Chimpalee D., Rattanasiderom S.* // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 243. P. 187.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)82559-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82559-3)
8. *Morosanova E.I., Reznikova E.A., Velikorodnyi A.A.* // J. Anal. Chem. 2001. V. 56. P. 173–177.
<https://doi.org/10.1023/A:1009459021972>
9. *Orsina V., Sasca V., Popa A., Suba M.* // Catal. Today. 2021. V. 366. P. 123.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.040>
10. *Rodikova Y., Zhizhina E.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 130. P. 403.
<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01782-z>
11. *Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G.* // Appl. Catal. B Environ. 2019. V. 257. № 117938.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938>
12. *Bryzhin A.A., Buryak A.K., Gantman M.G. et al.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. P. 775.
<https://doi.org/10.1134/S0023158420050018>
13. *Frenzel R.A., Palermo V., Sathicq A.G. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2021. V. 310. № 110584.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110584>
14. *Bagtache R., Meziani D., Abdmeziem K., Trari M.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1227. № 129718.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129718>
15. *Kong H., He P., Yang Z. et al.* // Dalt. Trans. 2020. V. 49. P. 7420.
<https://doi.org/10.1039/D0DT00444H>
16. *Wang Y., Li F., Jiang N. et al.* // Dalt. Trans. 2019. V. 48. P. 14347.
<https://doi.org/10.1039/C9DT02789K>
17. *Keshavarz M., Irvani N., Parhami A.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1189. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.027>
18. *Azuma S., Kadoguchi T., Eguchi Y. et al.* // Dalt. Trans. 2020. V. 49. P. 2766.
<https://doi.org/10.1039/c9dt04737a>
19. *Zhao P., Wang J., Chen G. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 1394.
<https://doi.org/10.1039/C3CY20796J>
20. *Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 20. P. 6524.
<https://doi.org/10.1021/ja512758j>
21. *Kuleshov D.O., Kuleshova T.E., Bobkov D.E. et al.* // Nauchnoe Priborostr. 2018. V. 28. № 3. P. 72.
<https://doi.org/10.18358/np-28-3-i7283>
22. *Salionov D., Ludwig C., Bjelic S.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2022. V. 33. № 6. P. 932.
<https://doi.org/10.1021/jasms.1c00377>
23. *Karas M., Krüger R.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 2. P. 427.
<https://doi.org/10.1021/cr010376a>
24. *Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 6. С. 715–724. [*Polunina I.A., Polunin K.E., Buryak A.K.* // Colloid J. 2020. V. 82. P. 696.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X20060095>]
25. *Il'in E.G., Parshakov A.S., Buryak A.K.* // Int. J. Mass Spectrom. 2020. V. 458. № 116448.
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2020.116448>
26. *Matsuo Y., Kanaoka S., Aoshima S.* // Kobunshi Ronbunshu. V. 2011. V. 68. P. 176.
<https://doi.org/10.1295/koron.68.176>
27. *Yokoyama A., Kojima T., Ohkubo K., Fukuzumi S.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 23. P. 11190.
<https://doi.org/10.1021/ic1019586>
28. *Yokoyama A., Kojima T., Fukuzumi S.* // Dalt. Trans. 2011. V. 40. P. 6445.
<https://doi.org/10.1039/C0DT01708F>
29. *Boullicault J.E., Alves S., Cole R.B.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2016. V. 27. P. 1301.
<https://doi.org/10.1007/s13361-016-1400-6>
30. *Ali-Zade A.G., Buryak A.K., Zelikman V.M. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 6402.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05403K>
31. *Baker L.C.W., Glick D.C.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 3.
<https://doi.org/10.1021/cr960392i>
32. *Gumerova N.I., Rompel A.* // Nat. Rev. Chem. 2018. V. 2. № 0112. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0112>
33. *Gavrilova N., Myachina M., Dyakonov V. et al.* // Nanomater. 2020. V. 10. P. 2428.
<https://doi.org/10.3390/nano10102053>
34. *Das L., Ray S., Raha S. et al.* // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 611. № 125808.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125808>
35. *Wei W., Xin Z., Shi H.-T. et al.* // Zeitschrift fur Naturforsch. Sect. B J. Chem. Sci. 2015. V. 70. № 8. P. 537.
<https://doi.org/10.1515/znb-2014-0256>
36. *Lü H., Ren W., Liao W. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2013. V. 138–139. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.034>