

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-7-7-11>**ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА
БЕРИЛЛИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЭРИАД
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ПРОБОПОДГОТОВКИ**

© **Артем Александрович Дьяченко¹, Николай Михайлович Блашенков²,
Наталья Сергеевна Самсонова², Лидия Николаевна Галль^{1*},
Александр Александрович Семенов³, Алексей
Владимирович Лизунов³, Николай Ростиславович Галль²,
Ольга Андреевна Беляева⁴**

¹ Институт аналитического приборостроения РАН, Россия, 190103, г. Санкт-Петербург, Рижский пр-д, 26.

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26;
*e-mail: gall@ms.ioffe.ru

³ АО ВНИИИМ им. А. А. Бочвара, Россия, 123098, Москва, ул. Рогова, 5А.

⁴ ООО «МС-Био», Россия, 199155, г. Санкт-Петербург, Железноводская ул., 17/5 Д.

*Статья поступила 8 апреля 2020 г. Поступила после доработки 8 апреля 2020 г.
Принята к публикации 22 апреля 2020 г.*

Проведено сравнение метода масс-спектрометрии ЭРИАД (электрораспылительная ионизация при атмосферном давлении с атомизацией в источнике ионов) с рядом других распространенных методов масс-спектрометрического анализа для определения бериллия в растворах, показаны преимущества масс-спектрометрии ЭРИАД. Экспериментально изучена возможность регистрации аналитического сигнала бериллия в различных химических формах методом масс-спектрометрии ЭРИАД: для анализа использовали растворы сульфата, нитрата и хлорида бериллия. Приведена схема и описан принцип работы малогабаритного масс-спектрометра МИ-20 «LowMass» («МС-Био», Россия), предназначенного для определения бериллия в растворах. Предложена методика пробоподготовки раствора соли бериллия с использованием внутреннего стандарта — соли лития. В результате измерений получены масс-спектры, содержащие пики бериллия и лития, причем разрешение прибора позволило разделить изотопы лития (⁶Li и ⁷Li). Показано, что при анализе хлорида и нитрата бериллия его зарегистрированные пики имеют близкие значения интенсивности. Полученный предел обнаружения для раствора хлорида бериллия в данных измерениях составил $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. В то же время аналитический сигнал бериллия не удается зарегистрировать при электрораспылении раствора его сульфата ни при каких экспериментальных условиях. Обосновано предположение, что данный эффект может быть связан с особенностями растворения сульфата бериллия, в частности, с гидролизом и образованием комплексных соединений с сульфатом, в том числе, сложных полимерных и коллоидных форм.

Ключевые слова: масс-спектрометрия; электрораспыление; ЭРИАД; элементный анализ; бериллий.

**FEATURES OF RECORDING THE ANALYTICAL SIGNAL
OF BERYLLIUM USING APESI MASS-SPECTROMETRY
AND DIFFERENT PROCEDURES OF SAMPLE PREPARATION**

© **Artem A. Dyachenko¹, Nikolay M. Blashenkov², Natalya S. Samsonova²,
Lidia N. Gall^{1*}, Aleksandr A. Semyonov³, Alexey V. Lizunov³,
Nikolay R. Gall², Olga A. Belyaeva⁴**

¹ Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, 26 Rizhsky pr., St. Petersburg, 190103, Russia.

² Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences (Ioffe Institute), 26 Politekhnikeskaya ul., St. Petersburg, 194021, Russia; *e-mail: gall@ms.ioffe.ru

³ A. A. Bochvar All-Russian Scientific Research Institute for Inorganic Materials, 5a Rogova ul., Moscow, 123098, Russia.

⁴ LLC "MS-Bio", Zheleznovodskaya ul., 17/5 D, St. Petersburg, 199155, Russia.

Received April 8, 2020. Revised April 8, 2020. Accepted April 22, 2020.

The significance of the problem of determining the concentration of beryllium in solutions is substantiated. A method of APESI mass-spectrometry (atmospheric pressure electrospray ionization with in-source atomization) is compared with a number of other common procedures used for solving the aforementioned problem and a number of advantages of APESI mass spectrometry are highlighted. The possibility of measuring the beryllium concentration in various chemical forms using APESI mass-spectrometry is studied. We used sulfate, nitric acid and chloride salts of beryllium. The measurements were carried out on a specialized small-sized mass spectrometer MI-20 "LowMass" developed at MS-Bio Company, Russia. A schematic diagram of the device designed to determine the concentration of beryllium in solutions is presented and described. A technique of solution preparation and measurement procedure are proposed. Presented spectra obtained on the samples containing beryllium and lithium isotopes were used as an internal standard. It is shown that beryllium can be detected from the salts of chloride and nitric acids with close relative sensitivity coefficients. The obtained detection limit for beryllium chloride in those measurements was $\sim 1 - 2 \times 10^{-8}$ M. At the same time, the analytical signal of beryllium cannot be detected during electrospray of the solution of beryllium sulfate under any experimental conditions. It has been suggested that this effect may be attributed to the features of dissolution of beryllium sulfate, in particular, to hydrolysis and formation of complex compounds with sulfate, including complex polymer and colloidal forms.

Keywords: mass-spectrometry; electrospray APESI; elemental analysis; beryllium.

Введение

Бериллий находит широкое применение в самых разных областях промышленности: металлургии, авиационно-космической технике и приборостроении, атомной промышленности [1, 2]. В настоящее время в России происходит возрождение бериллиевых технологий, в связи с чем особое значение приобретает аналитическое обеспечение процесса получения и очистки бериллия [3]. Кроме того, из-за его высокой токсичности мировой и российской службами экологического надзора установлены достаточно жесткие нормы его нахождения в окружающей среде и, в

частности, в воздухе рабочих помещений бериллиевых комбинатов [4 – 6].

Атомно-эмиссионный анализ оказался мало-пригодным для определения бериллия из-за недостаточного числа значимых линий и их сильного перекрывания с молекулярными полосами воды. В то же время масс-спектрометрическое определение бериллия лишено этих недостатков из-за отсутствия каких-либо других линий в диапазоне массовых чисел, где находится ион Be^+ (9 а.е.м.). В работах [3, 7, 8] было показано, что использование низкоэнергетичной масс-спектрометрии ЭРИАД обеспечивает высокую чувствительность определения Be, в том числе, при анализе сложных смесей, а применяемый масс-спектрометр имеет небольшие габариты и прост в обслуживании.

Однако использовавшийся в работе [7] нитрат бериллия с технологической точки зрения не является удобным, так как металлический бериллий и его оксид плохо растворяются в азотной кислоте. Традиционная пробоподготовка при определении Be, применяемая как для технологических, так и экологических проб, основана на их вскрытии с помощью серной, реже — фтороводородной кислоты. Цель настоящей работы — экспериментальное изучение использования масс-спектрометрии ЭРИАД в комплексе с традиционными методами пробоподготовки для определения бериллия.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали новый отечественный масс-спектрометр МИ-20 LowMass производства ООО «МС-Био», который был разработан совместно ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и Институтом аналитического приборостроения РАН [8], с источником ионов, основанным на электрораспылении пробы с ее последу-

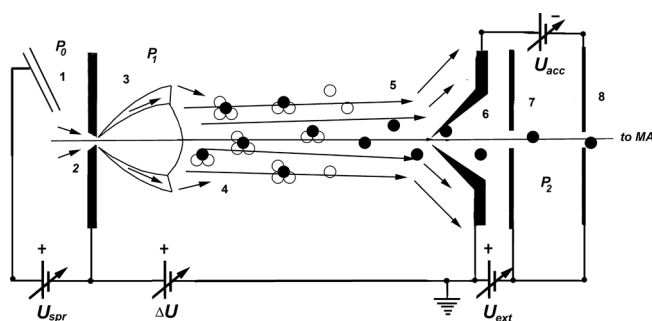


Рис. 1. Интерфейс ЭРИАД: 1 — капилляр подачи раствора; 2 — сопло газодинамической системы; 3 — «бочка Маха»; 4 — молекулярные и кластерные ионы; 5 — атомизированные ионы; 6 — скиммер; 7–8 — ионно-оптическая система [P_0 — атмосферное давление; P_1 — промежуточный вакуум (~ 200 Па); P_2 — область высокого вакуума; U_{spr} — напряжение распыления; ΔU — фрагментирующее напряжение; U_{ext} — напряжение вытягивания ионов; U_{acc} — ускоряющее напряжение масс-спектрометра]

Fig. 1. APESI interface: 1 — solution feed capillary; 2 — nozzle of the gas-dynamic system; 3 — “Mach barrel”; 4 — molecular and cluster ions; 5 — atomized ions; 6 — skimmer; 7–8 — ion-optical system [P_0 — atmospheric pressure; P_1 — intermediate vacuum (~ 200 Pa); P_2 — high vacuum region; U_{spr} — the spray voltage, ΔU — the fragmentation voltage; U_{ext} — the ion pulling voltage, U_{acc} — accelerating voltage of the mass spectrometer]

ющей атомизацией в газодинамическом интерфейсе за счет подачи фрагментирующего напряжения между соплом и скиммером (ЭРИАД) [7, 9]. Интерфейс масс-спектрометра МИ-20 представлен на рис. 1.

Возможность элементного анализа в такой системе реализуется за счет двух последовательных процессов. Во-первых, при электрораспылении на торце распылительного капилляра происходит разделение катионов и анионов, как присутствующих в растворе пробы, так и образовавшихся в результате захвата протонов; при этом торец распылительного капилляра работает как электрохимическая ячейка [9]. Положительные ионы в составе зараженных капель уносятся в масс-спектрометр, а отрицательные нейтрализуются на стенках капилляра. Во-вторых, после испарения капель положительные ионы, которые могут иметь молекулярную или кластерную форму, попадают в газодинамический интерфейс, где они движутся под совместным действием газовых потоков и приложенного электрического поля, возникающего за счет подачи значительного (до 1200 В) напряжения между соплом и скиммером. При таком движении происходит столкновительная атомизация ионов, и в масс-анализатор попадают атомарные ионы элементов, присутствовавших в пробе.

Ионы разделяются статическим масс-анализатором с постоянным магнитом, построенным по схеме типа Маттауха – Герцога и ориентированным на очень низкие массовые числа, 6 – 30 а.е.м. Пространственно-протяженный вторичный электронный умножитель ВЭУ-7 регистрирует одновременно два пика — бериллия (9 а.е.м.) и лития (7 а.е.м.), причем литий выступает как внутренний стандарт. Использование единого ВЭУ обеспечивает высокую точность относительных измерений. Для записи демонстрационного масс-спектра использовали развертку изменением ускоряющего напряжения.

Пробы готовили к анализу путем растворения изомолярных количеств солей бериллия и лития в бидистиллированной воде, последующего разбавления водой до концентрации 10^{-3} моль/л, а затем — водно-метанольной смесью в объемном соотношении 1:4 до концентрации 10^{-4} моль/л. После этого пробу набирали в одноразовые шприцы объемом 1 мл, которые устанавливали в шприцевой насос для подачи в распылительный капилляр. Скорость подачи составляла 2 мкл/мин, ток электрораспыления — 80 – 100 нА, напряжение — 2400 – 2600 В. Использовали нитрат лития и соли бериллия с различными анионами.

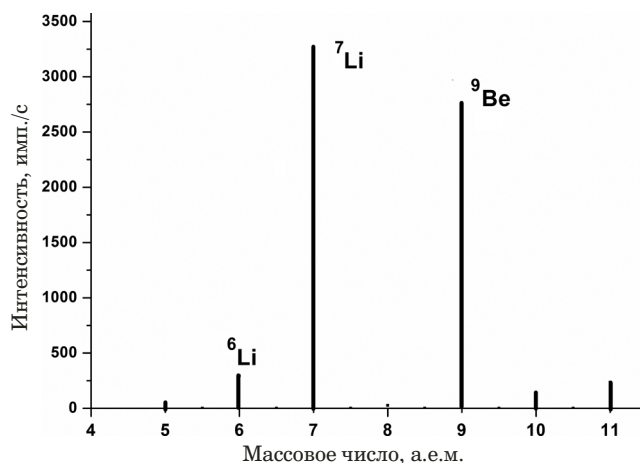


Рис. 2. Масс-спектр раствора хлоридов бериллия и лития: пик с массовым числом 7 а.е.м. соответствует изотопу лития ${}^7\text{Li}$, пик с массовым числом 9 — бериллий ${}^9\text{Be}$ (скорость распыления — 5 мкл/мин, фрагментирующее напряжение — 1100 В)

Fig. 2. Mass spectrum of the solution of beryllium and lithium chlorides: peak at a mass of 7 a.m. u corresponds to the lithium isotope ${}^7\text{Li}$, the peak at mass 9 is beryllium ${}^9\text{Be}$ (atomization rate — 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, fragmentation voltage — 1100 V)

Обсуждение результатов

Масс-спектр смеси хлоридов Li и Be представлен на рис. 2. Видно, что пики близки по амплитуде: в соответствии с более ранними данными [7, 9] это свидетельствует о том, что абсолютные вероятности ионизации и сбора для разных элементов в методе ЭРИАД близки.

Эксперименты показали, что зависимости интенсивности от фрагментирующего напряжения ΔU для Li и Be близки: при $\Delta U = 0$ не наблюдается ионный ток ни для одного из элементов, затем он возникает и при приближении к $\Delta U = 150$ В достигает постоянного значения, причем его интенсивность для Be на 15 – 20 % превышает интенсивность тока Li для изомолярных концентраций. При дальнейшем увеличении ΔU интенсивности обоих пиков практически не меняются во всем диапазоне изменения фрагментирующего напряжения вплоть до 1000 В.

На наш взгляд, объяснение наблюдаемой картины следует искать в электрогазодинамических процессах, имеющих место в пространстве между соплом и скиммером. Отсутствие элементных пиков при $\Delta U = 0$ означает, что ионы обоих элементов попадают в интерфейс в молекулярной или кластерной форме. Фрагментация молекулярных ионов обоих элементов начинается при сравнительно небольших напряжениях: это соответствует относительно слабым связям в начальных формах этих ионов, которые, весьма вероятно, ограничены только их гидратацией.

Ситуация качественно меняется при переходе к сульфату бериллия. При измерениях использовали стандартный раствор сульфата бериллия производства компании «Экоаналитика», применяемый в качестве стандартного для методов атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Его последовательно разбавляли бидистиллированной водой и водно-метанольной смесью, как описано выше, до концентрации 10^{-4} моль/л. Однако при измерениях увеличение ΔU до 800 В не привело к появлению в спектре даже следов бериллия: наблюдали только пик лития и следы натрия, видимо, присутствующего в литии как технологическая примесь. Естественно было предположить, что подаваемого в интерфейс фрагментирующего напряжения недостаточно для атомизации бериллия из раствора его сульфата (в экспериментах с нитратом бериллия для атомизации было достаточно 200 В). После принятия мер, предотвращающих пробой и зажигание слаботочного тлеющего разряда в интерфейсе, фрагментирующее напряжение в нем было увеличено до ~ 2500 В. При этом вблизи максимального напряжения возникали короткие хаотичные всплески самозатухающего несамостоятельного разряда длительностью 100 – 800 мс. Однако ни в условиях разряда, ни при максимальном фрагментирующем напряжении пиков бериллия в спектре не наблюдали.

Была проведена дополнительная проверка используемого стандартного раствора на присутствие в нем бериллия. Для этого был приготовлен специальный тестовый раствор: 1,56 г металлического бериллия растворили в 5 мл серной кислоты. После этого раствор разделили пополам: половину раствора нейтрализовали карбонатом натрия, а половину оставили подкисленной; обе пробы разбавили, как описано выше, и провели измерения. Ни для одной из проб не наблюдали пиков бериллия, наблюдали только пики лития и натрия. Это позволяет сделать вывод: сульфат бериллия не может быть использован как реактив для источника ионов ЭРИАД, хотя сульфаты многих других элементов (Na, K, Fe, Cu и др.) дают хороший сигнал.

Полученный эффект мы связываем с особенностями растворения сульфата бериллия. Как известно, бериллий в сульфатных растворах склонен к образованию устойчивого основного сульфата [10 – 12], при этом он сильно гидролизует. Гидролиз бериллия по катиону происходит в соответствии с уравнением [11]:



Связь бериллия и сульфат-иона настолько устойчива, что сохраняется даже в сильнощелочной среде. Так, для перевода основного сульфата

бериллия в гидроксид требуется почти трехкратный избыток щелочи [13]. Кроме этого, известно, что в присутствии сульфат-иона бериллий склонен к образованию многоядерных полимерных форм и коллоидных частиц даже в сильно разбавленных растворах [13]. По-видимому, это и является объяснением того, почему при электро-распылении таких растворов в положительно заряженных каплях не удается обнаружить бериллий ни в каких химических формах ни при каких значениях фрагментирующего напряжения.

Была сделана попытка перевести сульфат бериллия в форму, способную давать сигнал в масс-спектрометрии ЭРИАД. Для этого в раствор, содержащий BeSO_4 , мы добавили изомольное количество хлорида бария, рассчитывая на то, что нерастворимый сульфат бария выпадет в осадок, который можно отфильтровать, а хлорид бериллия останется в растворе.

В эксперименте добавление хлорида бария действительно привело к появлению осадка, однако после фильтрования в растворе никаких следов бериллия обнаружено не было. Мы предполагаем, что полимерные и коллоидные продукты гидролиза бериллиевых солей захватываются образующимся сульфатом бария и выводятся из раствора.

Заключение

Таким образом, стандартный раствор сульфата бериллия, широко используемый в спектральных методах анализа с индуктивно-связанной плазмой, оказывается неприменим в масс-спектрометрии ЭРИАД. Можно ожидать, что подобная ситуация будет иметь место и в отношении алюминия, близкого к бериллию по своим химическим свойствам. Видимо, в качестве стандартных растворов для масс-спектрометрии ЭРИАД следует использовать только нитраты или хлориды, которые, как было установлено нами ранее, обеспечивают получение пиков всех элементов, исследованных до настоящего времени методом ЭРИАД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов А. А., Николаев Г. Н., Матясова В. Е. и др. Бериллий раскрывает свой потенциал / Металлы Евразии. 2014. № 6. С. 28 – 32.
2. Семенов А. А. Бериллиевые технологии АО «ВНИИНМ им. А. А. Бочвара»: прошлое, настоящее, будущее / Атомная энергия. 2015. Т. 119. № 5. С. 255 – 259.
3. Баженов А. Н., Галль Л. Н., Семенов А. А. и др. Аналитические возможности детектирования следовых количеств бериллия с помощью масс-спектрометрии ЭРИАД / Атомная энергия. 2015. Т. 118. № 1. С. 34 – 37.
4. Haynes W. M. (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92nd edition. — Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. P. 14 – 48.
5. International Programme On Chemical Safety. “Beryllium: environmental health criteria 106”. — NY: World Health Organization, 1990. Retrieved April 10, 2011.

6. **Силина Г. Ф., Зарембо Ю. И., Бертина Л. Э.** Бериллий: химическая технология и металлургия. — М.: Металлургия, 1960. — 120 с.
7. **Gall L. N., Fomina N. S., Giles R., et al.** Electrospray mass-spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features / *Eur. J. Mass Spectrom.* 2015. Vol. 21. N 3. P 353 – 359. DOI: 10.1255/ejms.1363.
8. **Блашенко Н. М., Самсонова Н. С., Семенов А. А. и др.** Применение масс-спектрометрии ЭРИАД для детектирования следовых количеств бериллия / Материалы III съезда аналитиков России, Москва, 2017. С. 128.
9. **Галль Л. Н., Баженов А. Н., Шкуров В. А.** Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного и элементного анализа / *Масс-спектрометрия*. 2007. Т. 4. № 1. С. 11 – 18.
10. **Munowitz M.** Principles of Chemistry. — New York: Norton & Company, 2000. — 1616 p.
11. **Enghag P.** Encyclopedia of the Elements. Wiley, 2004.
12. **Harber P., Bansal S., Balmes J.** Progression from Beryllium Exposure to Chronic Beryllium Disease: An Analytic Model / *Environmental Health Perspectives*. Vol. 117. N 6. P. 970 – 974. DOI: 10.1289/ehp.0800440.
13. **Новоселова А. В., Бацанова Л. Р.** Аналитическая химия бериллия. — М.: Наука, 1966. — 225 с.
3. **Bazhenov A. N., Fomina N. S., Gall' N. R., et al.** Analytical Possibilities of Detecting Trace Quantities of Beryllium by ERIAD Mass-Spectrometry / *At. Energy*. 2015. Vol. 118. N 1. P. 47 – 51. DOI: 10.1007/s10512-015-9954-0.
4. **Haynes W. M.** (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92nd edition. — Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. P. 14 – 48.
5. International Programme On Chemical Safety. “Beryllium: environmental health criteria 106”. — NY: World Health Organization, 1990. Retrieved April 10, 2011.
6. **Silina G. F., Zarembo Yu. I., Bertina L. E.** Beryllium: chemical technology and metallurgy — Moscow: Metallurgiya, 1960. — 120 p. [in Russian].
7. **Gall L. N., Fomina N. S., Giles R., et al.** Electrospray mass-spectrometry with controlled in-source atomization (ERIAD) as a promising elemental method: evaluation of analytical features / *Eur. J. Mass Spectrom.* 2015. Vol. 21. N 3. P. 353 – 359. DOI: 10.1255/ejms.1363.
8. **Blashenkov N. M., Samsonova N. S., Semenov A. A., et al.** Application of ERIAD mass spectrometry for detecting trace amounts of beryllium / *Proc. of 3rd Congress of Russian Analysts*, Moscow, October 2017. P. 128 [in Russian].
9. **Gall L. N., Bazenov A. N., Shkurov V. A., et al.** ERIAD (ESI) mass spectrometry as a new method for isotopic and elemental analysis / *Mass-spektrometriya*. 2007. Vol. 4. N 1. P. 11 – 18 [in Russian].
10. **Munowitz M.** Principles of Chemistry. — New York: Norton & Company, 2000. — 1616 p.
11. **Enghag P.** Encyclopedia of the Elements. Wiley, 2004.
12. **Harber P., Bansal S., Balmes J.** Progression from Beryllium Exposure to Chronic Beryllium Disease: An Analytic Model / *Environmental Health Perspectives*. Vol. 117. N 6. P. 970 – 974. DOI: 10.1289/ehp.0800440.
13. **Novoselova A. V., Batsanova L. R.** Analytical chemistry of beryllium. — Moscow: Nauka, 1966. — 225 p. [in Russian].

REFERENCES