

УДК 543.51

ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ДИТИЗОНОМ

© 2024 г. А. С. Бородков^а, Я. И. Симакина^а, А. А. Гречников^{а, *}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991, Россия

*E-mail: grechnikov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 05.07.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

Методом лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью нанокристаллического кремния, исследованы комплексные соединения Cu, Ag, Pd, Pt и Au с дитизоном (дифенилтиокарбазоном). Показано, что все исследованные комплексы эффективно ионизируются в режиме генерации отрицательных ионов с образованием молекулярных ионов и одного или нескольких видов фрагментных ионов. Определены пределы обнаружения дитизонатов металлов. Исследована возможность сочетания лазерной десорбции/ионизации с методом капельной микроэкстракции для определения металлов. Изучены факторы, определяющие коэффициент концентрирования, и найдены оптимальные условия проведения капельной микроэкстракции при определении золота. Предел обнаружения золота составил 5 пг/мл.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией, комплексные соединения металлов с дитизоном, определение золота.

DOI: 10.31857/S0044450224110081, EDN: swqctd

Дитизон (дифенилтиокарбазон, H_2Dz) — органический реагент, образующий окрашенные комплексы с катионами большинства переходных металлов [1, 2]. В аналитической химии дитизон широко используется для разделения, концентрирования и определения металлов [1, 3–6]. Фотохромизм, а также нелинейно-оптические свойства дитизонатов металлов привлекают значительное внимание к этим соединениям в таких областях, как сенсорика, хранение информации и оптические устройства [7–9]. Традиционный подход к определению комплексов металлов с дитизоном, основанный на использовании спектрофотометрии в УФ- и видимой областях, имеет ограничения по чувствительности. Кроме того, одновременное определение нескольких дитизонатов в смеси часто затруднено из-за перекрывания спектров различных комплексов. По этой причине актуальной остается задача разработки высокочувствительного и селективного метода определения дитизонатов металлов. Масс-спектрометрия органических соединений с ее высокой чувствительностью, селективностью и точностью определения массы

ионов представляет собой очевидную альтернативу традиционным подходам.

Перспективным методом для определения комплексных соединений металлов является лазерная десорбция/ионизация, активируемая поверхностью (SALDI). Метод основан на использовании наночастиц или нанокристаллических подложек, хорошо поглощающих лазерное излучение, в качестве средства для ионизации нанесенных на их поверхность химических соединений. Метод SALDI полностью совместим с серийными МАЛДИ-масс-спектрометрами и характеризуется высокой чувствительностью и низким фоновым сигналом в области малых масс, что делает его эффективным методом для определения аналитов с низкой молекулярной массой [10–13]. Общим свойством всех наноматериалов для SALDI является способность быстро преобразовывать лазерную энергию в тепловую энергию адсорбированных частиц [14, 15], однако механизм образования ионов соединений может быть различен. Наиболее часто ионизация основана на реакциях с переносом протона, приводящих к образованию протонированных или депротонированных молекул

аналитов. Ранее мы продемонстрировали [16, 17], что при использовании нанокристаллического кремния в качестве материала подложки для SALDI может быть реализован и другой механизм ионизации, приводящий к образованию молекулярных ионов (катион-радикалов или анион-радикалов). Такой вариант метода SALDI позволяет эффективно ионизовать некоторые комплексные соединения металлов в режимах регистрации положительных или отрицательных ионов.

Цель данной работы заключалась в исследовании возможности применения метода лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью нанокристаллического кремния, для высокочувствительного определения дитизонатов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Схема экспериментальной установки детально описана ранее [18]. Установка включает в себя времяпролетный масс-спектрометр и импульсный Nd:YAG лазер с генерацией гармоник (РЛ-02.355, ЭЛС-94, Москва). Времяпролетный масс-спектрометр собран по линейной схеме с длиной свободного пролета 70 см и ускоряющим промежутком 1.4 см. Ускоряющее напряжение составляло 16 кВ. В качестве детектора ионов использована сборка двух микроканальных пластин F9892-12 (Hamamatsu, Япония). Для лазерной десорбции/ионизации использовали излучение третьей гармоники (длина волны 355 нм) основного излучения лазера с частотой повторения 300 Гц при длительности импульса 0.37 нс и максимальной средней энергией в импульсе 35 мкДж. Излучение фокусировали на поверхность эмиттера ионов в пятно площадью примерно 10^{-4} см². Плотность энергии лазерного излучения на поверхности регулировали с помощью аттенюатора. Для увеличения площади облучаемой поверхности использовали двузеркальное электромеханическое устройство сканирования лазерного луча УСЛ-03 (ИМКЭС СО РАН, Россия), разворачивающее луч в кадр размером 2×0.5 мм².

Содержание металлов в растворах контролировали с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (Thermo Electron, США) и атомно-абсорбционного спектрометра с пламенной и электротермической атомизацией AA-6300 (Shimadzu Corp., Япония).

Устройство для капельной микроэкстракции аналогично описанному ранее в работе [19]. Анализируемую водную пробу помещали в стеклянную пробирку объемом 10 мл, установленную на магнитной мешалке. Скорость перемешивания составляла 300 об/мин. В пробу вводили

микрошприц, содержащий раствор дитизона в органическом растворителе, и аккуратно выдвигали раствор из шприца, создавая каплю на его кончике. Через определенное время каплю втягивали обратно в микрошприц и сразу же наносили на кремниевую подложку для проведения масс-спектрометрического анализа методом SALDI.

Материалы и реагенты. В качестве материала подложек в методе SALDI использовали кремний с нанокристаллическим поверхностным слоем, полученным по методике, описанной в работе [20]. Формирование поверхностного слоя осуществляли путем двухэтапного воздействия лазерным излучением на пластины монокристаллического кремния (ELMA, Россия), расположенные в ионном источнике масс-спектрометра. На первой стадии на подложку воздействовали излучением с интенсивностью, большей порога плавления кремния. Затем обработанный материал подвергали повторному воздействию излучения с интенсивностью ниже порога плавления кремния. В результате такой обработки формируется поверхностный нанокристаллический слой. Процедуру можно повторять многократно с высокой воспроизводимостью.

Использовали стандартные образцы растворов ионов Cu, Ag, Pd, Pt и Au производства Inorganic Ventures (США). Рабочие растворы Cu, Ag, Pd, Pt и Au готовили разбавлением соответствующих стандартных растворов дистиллированной водой. Необходимую кислотность создавали добавлением 0.1 М HCl или 0.1 М H₂SO₄.

Дитизон, тетрахлорметан, толуол, хлороформ, соляную и серную кислоты приобретали у компании "Баум-Люкс" (Россия). Комплексные соединения металлов с дитизоном готовили путем взаимодействия водных растворов металлов с растворами дитизона в хлороформе или тетрахлорметане согласно методикам [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования показали, что эффективность образования отрицательных ионов дитизонатов металлов в процессе SALDI много выше (более чем на порядок величины), чем положительных ионов, поэтому все дальнейшие эксперименты проводили в режиме регистрации отрицательных ионов.

На рис. 1 приведен масс-спектр комплекса платины с дитизоном. Масс-спектр содержит два Pt-содержащих изотопных кластера, которые соответствуют молекулярным ионам комплекса $[Pt(HDz)_2]^-$ и фрагментным ионам состава $[Pt(HDz)SCN]^-$. Пики с m/z 255.1 и 58.0 на рис. 1 регистрировались также в масс-спектрах всех других исследованных дитизонатов металлов.

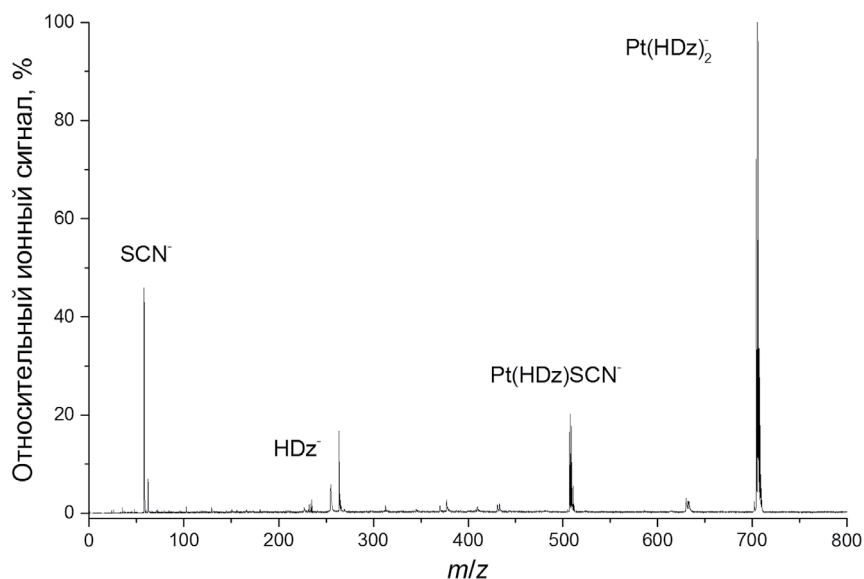


Рис. 1. Масс-спектр комплекса платины с дитизоном.

Эти же пики получены и при анализе чистого раствора дитизона, что позволяет их идентифицировать как пики депротонированных молекул дитизона $[\text{HDz}]^-$ и фрагментных ионов $[\text{SCN}]^-$.

На рис. 2 показаны масс-спектры комплексов дитизона с медью (рис. 2а) и серебром (рис. 2б). Каждый масс-спектр содержит три металлсодержащих изотопных кластера. Первый из них соответствует молекулярным ионам $[\text{Cu}(\text{HDz})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$, второй — фрагментным ионам $[\text{Cu}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$, третий — фрагментным ионам $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

Комплекс палладия с дитизоном ионизируется с образованием четырех палладийсодержащих изотопных кластеров: молекулярного иона $[\text{Pd}(\text{HDz})_2]^-$ и фрагментных ионов $[\text{Pd}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$, $[\text{Pd}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Pd}(\text{HDz})\text{S}]^-$ (рис. 3).

На рис. 4 приведен масс-спектр комплексов дитизонатов золота. В соответствии с полученными данными, золото образует два комплексных соединения с дитизоном $\text{Au}(\text{HDz})_2$ и $\text{Au}_2(\text{HDz})_3$, которые регистрируются в виде молекулярных ионов. Масс-спектр также содержит три пика фрагментных ионов $[\text{Au}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{HDz})\text{SC}_7\text{N}_2\text{H}_5]^-$.

Степень фрагментации ионов дитизонатов металлов возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения. Рис. 5 на примере комплекса серебра с дитизоном иллюстрирует зависимость доли молекулярных ионов $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$ и фрагментных ионов ($[\text{Ag}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$ и $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$) в общем ионном сигнале этого соединения от плотности лазерной энергии. Видно, что при относительно низких значениях плотности энергии в масс-спектре доминирует пик молекулярных ионов. Например,

при 8 мДж/см^2 отношение ионных сигналов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$ составляет 0.25. С увеличением интенсивности излучения доля фрагментного иона растет. При плотности лазерной энергии 36 мДж/см^2 , что близко к порогу разрушения нанокристаллического поверхностного слоя кремния, отношение ионных сигналов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$ составляет уже примерно 5.4.

Характерное изотопное распределение, наличие молекулярного пика и одного или нескольких пиков фрагментных ионов увеличивает достоверность идентификации дитизонатов металлов даже при использовании масс-спектрометров низкого разрешения.

Для оценки аналитических параметров метода SALDI исследовали комплексы металлов с дитизоном, полученные из растворов Cu, Ag, Pd, Pt и Au с концентрациями в диапазоне 5–500 нг/мл. Эксперименты включали формирование поверхностного нанокристаллического слоя кремния, комплексообразование ионов металлов с дитизоном, экстракцию образующихся комплексов тетрахлорметаном CCl_4 , нанесение 3 мкл раствора комплекса на поверхность кремния и ионизацию методом SALDI. Концентрацию полученного комплекса в CCl_4 и, соответственно, массу металла, нанесенного на поверхность кремния, контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. В качестве аналитического сигнала использовали площадь наиболее интенсивного пика ионов, содержащих в своем составе металл. Полученные зависимости ионного сигнала от массы нанесенного комплекса имеют линейный характер с коэффициентом детерминации $R^2 > 0.98$. Оценки,

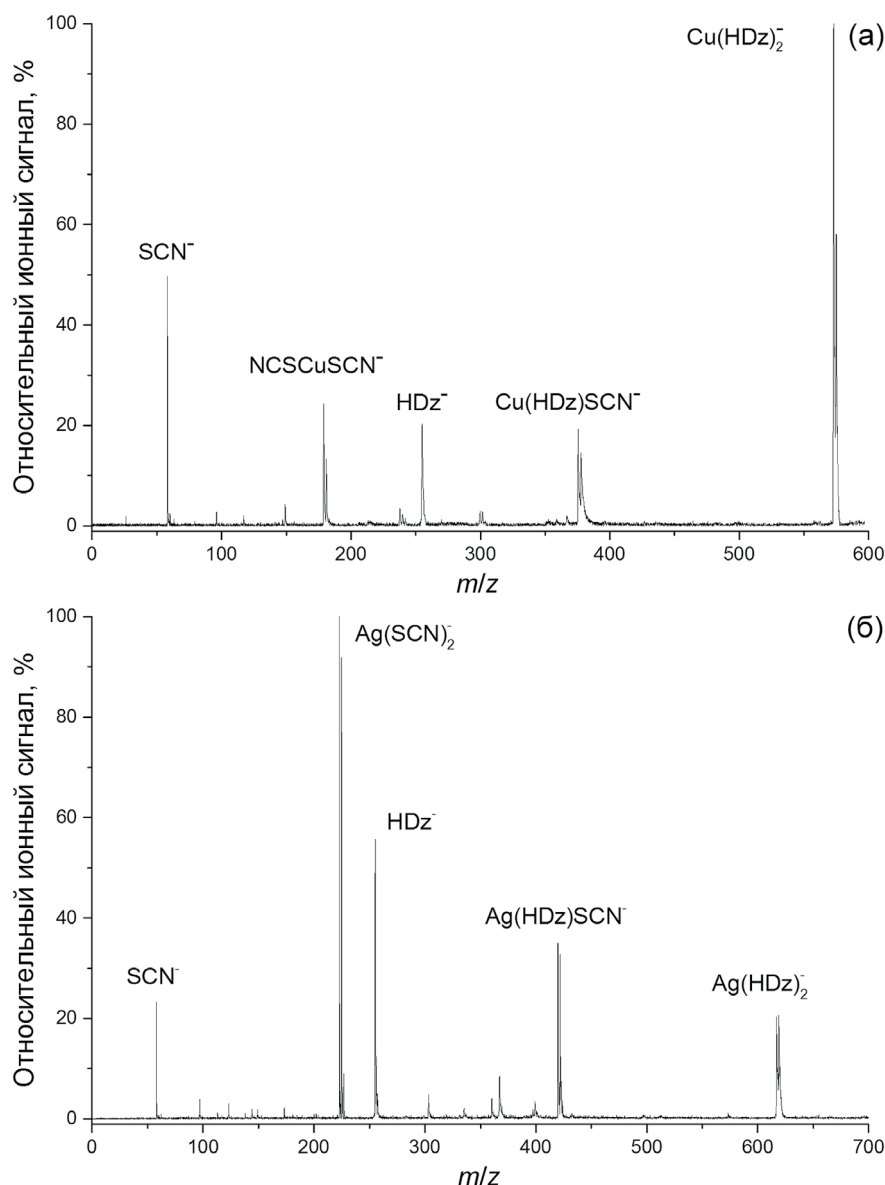


Рис. 2. Масс-спектры комплексов меди (а) и серебра (б) с дитизоном.

сделанные на основе 3σ -критерия, показали, что пределы обнаружения различны для комплексов различных металлов (табл. 1). В пересчете на массу металла, нанесенного на подложку, минимальным пределом обнаружения, равным 0.3 пг, характеризуется комплекс серебра. Пределы обнаружения дитизонатов других исследованных металлов лежат в диапазоне 10–25 пг.

В методе SALDI для анализа можно использовать малый объем пробы, нанесенной на поверхность нанокристаллической подложки, что создает условия для сочетания SALDI с методом жидкофазного микроэкстракционного концентрирования аналитов. Один из наиболее простых, быстрых и недорогих вариантов такого концентрирования — это капельная микроэкстракция [19, 21, 22]. Способ основан на концентрировании аналита в капле экстрагента

объемом обычно несколько микролитров, находящейся на кончике иглы микрошприца, погруженного в анализируемый раствор. Обычно способ применяется для определения органических соединений в пробах воды. В данной работе изучена возможность сочетания капельной микроэкстракции с методом SALDI для определения металлов на примере золота. Исследованы растворы золота объемом 10 мл с концентрациями в диапазоне 0.05–5 нг/мл.

С целью выбора оптимальных условий капельной микроэкстракции изучали факторы, определяющие коэффициент концентрирования: природу растворителя, объем капли, концентрацию дитизона в экстрагенте и длительность процесса микроэкстракции. В качестве экстрагента исследовали три растворителя, которые наиболее часто применяют в стандартных

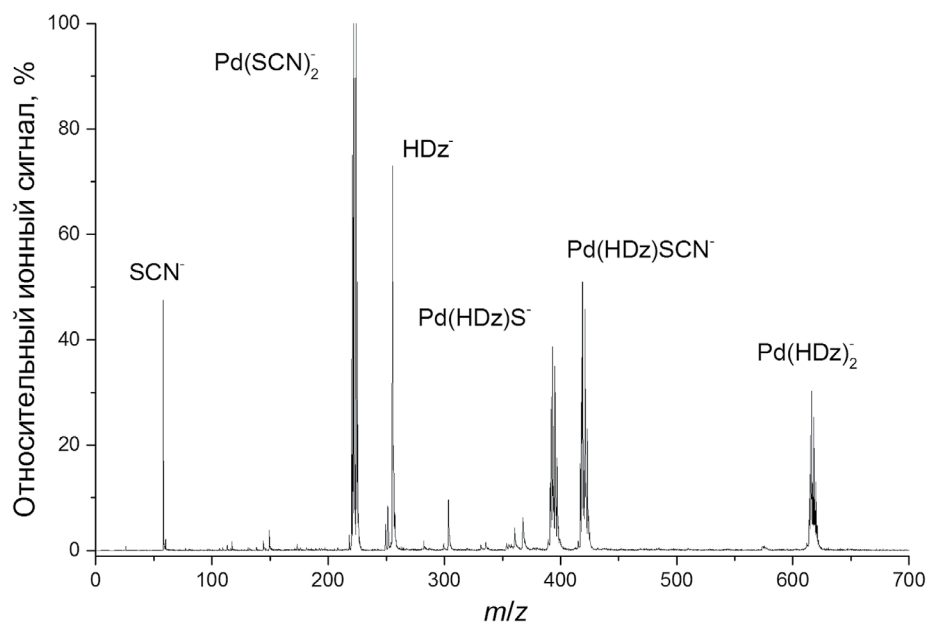


Рис. 3. Масс-спектр комплекса палладия с дитизоном.

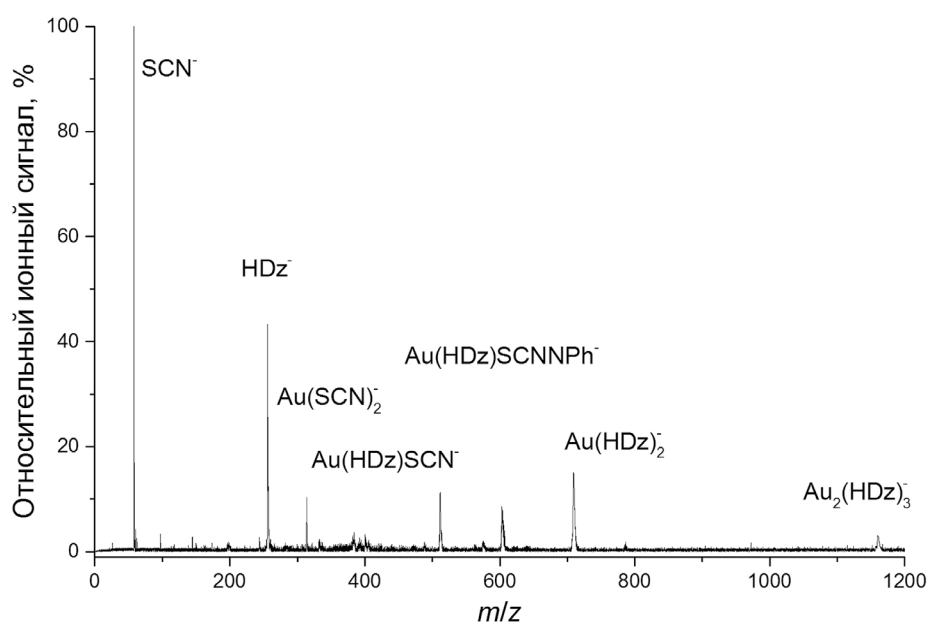


Рис. 4. Масс-спектр комплексов золота с дитизоном.

методиках жидкостно-жидкостной экстракции дитизонатов металлов: хлороформ, тетрахлорметан и толуол. На основе проведенных экспериментов выбрали тетрахлорметан, обеспечивающий наибольшую стабильность процесса микроэкстракции и высокий коэффициент концентрирования.

Для увеличения степени извлечения металла необходимо увеличивать объем капли. Однако, как показали эксперименты, при объеме 4 мкл и выше капли на конце иглы становятся неустойчивыми, поэтому для проведения

микроэкстракции использовали капли объемом 3 мкл.

Влияние концентрации дитизона в капле на аналитические характеристики SALDI исследовали в диапазоне концентраций 5–200 мкг/мл. Найдено, что максимальное значение отношения сигнал/шум достигается при концентрации дитизона ~60 мкг/мл. При меньших концентрациях снижается чувствительность анализа, при больших концентрациях чувствительность практически не меняется, однако увеличивается величина шума.

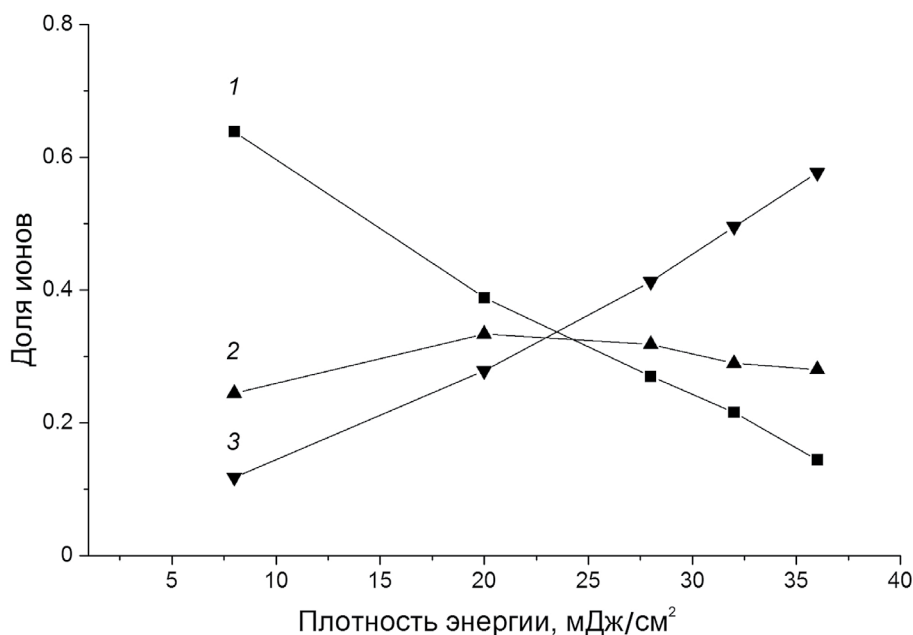


Рис. 5. Зависимость степени фрагментации комплекса серебра с дитизоном от плотности энергии лазерного излучения: излучения: 1 — доля молекулярных ионов $[\text{Ag}(\text{HDz})_2]^-$; 2 — доля фрагментных ионов $[\text{Ag}(\text{HDz})\text{SCN}]^-$; 3 — доля фрагментных ионов $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

Таблица 1. Пределы обнаружения дитизонатов металлов методом SALDI (в пересчете на массу металла, нанесенного на подложку)

Металл-комплекс-образователь	Характеристический ион, m/z	Предел обнаружения, пг
Ag	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ m/z 222.8	0.3
Cu	$[\text{Cu}(\text{HDz})_2]^-$ m/z 573.0	25
Pt	$[\text{Pt}(\text{HDz})_2]^-$ m/z 705.1	12
Pd	$[\text{Pd}(\text{SCN})_2]^-$ m/z 221.8	10
Au	$[\text{Au}(\text{HDz})_2]^-$ m/z 707.1	22

Степень извлечения металла зависит также от длительности процесса микроэкстракции. Как показали эксперименты, при выбранных условиях концентрирования степень извлечения быстро растет с увеличением времени экстракции в течение первых нескольких минут, однако затем рост замедляется. При длительности более 10 мин негативное влияние на процесс микроэкстракции начинают оказывать эффекты, связанные с нестабильностью капель. Для проведения анализа выбрали время экстракции, равное 10 мин. При такой длительности процесса

степень извлечения золота составляет примерно 0.8, а коэффициент концентрирования, равный отношению концентраций металла в экстракте и анализируемом растворе, составляет 2.6×10^3 .

Градуировочные зависимости для анализа растворов золота методом SALDI в сочетании с капельной микроэкстракцией линейны в исследованном диапазоне концентраций 0.05–5 нг/мл. Значения относительного стандартного отклонения ионного сигнала лежали в диапазоне 25–35% ($n = 3$). Рассчитанный предел обнаружения золота составил 0.005 нг/мл.

Приведенные данные получены при анализе модельных растворов. Следует однако отметить, что дитизон нашел широкое применение для селективной экстракции катионов различных металлов при анализе проб сложного состава. Большинство известных методик предполагает использование на конечной стадии анализа спектрофотометрического детектирования дитизонатов. Лазерная десорбция/ионизация, активируемая поверхностью нанокристаллического кремния, может служить альтернативным методом, который позволит значительно увеличить чувствительность и селективность анализа таких проб.

Изучены аналитические характеристики метода лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью нанокристаллического кремния, при определении комплексных

соединений Cu, Ag, Pd, Pt и Au с дитизоном. Показано, что все исследованные комплексы эффективно ионизируются в режиме генерации отрицательных ионов. Пределы обнаружения дитизонатов различны для комплексов различных металлов и лежат в диапазоне 0.3–25 пг. Предложен способ определения золота и других металлов, основанный на сочетании лазерной десорбции/ионизации с методом капельной микроэкстракции. Разработанный способ отличается простотой, экспрессностью анализа, требует минимального количества растворителей и может найти применение для определения следовых количеств металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 450 с.
2. *Irving H.M.N.H.* Dithizone (Analytical Science Monographs). London: The Chemical Society, 1977. 112 p.
3. *Irving H.M.N.H., Iwantscheff G.* The analytical applications of dithizone // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1980. V. 8. № 4. P. 321.
4. *Саввин С.Б., Джераян Т.Г., Петрова Т.В., Михайлова А.В.* Чувствительные оптические элементы на уран (VI), ртуть (II) и свинец // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 2. С. 154. (*Savvin S.B., Dzherayan T.G., Petrova T.V. Mikhailova A.V.* Sensitive optical sensors for uranium (VI), mercury (II), and lead // *J. Anal. Chem.* 1997. V. 52. № 2. P. 136.)
5. *Birsen D.Ö., Hayati F., Esma T., Reşat A.* Simultaneous derivative spectrophotometric determination of cobalt(II) and nickel(II) by dithizone without extraction // *Talanta.* 2000. V. 53. № 1. P. 263.
6. *Gumus G., Filik H., Demirata B.* Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV–Visible spectrophotometry // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 547. P. 138.
7. *Armela L., Bandoli G., Barreca D., Bottaro G., Tonello E., Venzo A., Vittadini A.* Molecular photochromic systems: a theoretical and experimental investigation on zinc (II) dithizonate // *Appl. Organomet. Chem.* 2007. V. 21. № 4. P. 246.

8. *Ntoi L.L.A., Buitendach B.E., von Eschwege K.G.* Seven chromisms associated with dithizone // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. № 48. P. 9243.
9. *Shengwen Q., Xiuqin Y., Rui L., Kuan C., Chunping Z., Jianguo T., et al.* Nonlinear optical properties of mercury dithizonate in a polymer film // *J. Mod. Opt.* 2004 V. 51. № 11. P. 1671.
10. *Гречников А.А.* Аналитические возможности метода лазерной десорбции-ионизации, активируемой поверхностью, при определении низкомолекулярных летучих соединений // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 9. С. 916. (*Grechnikov A.A.* Analytical capabilities of surface-assisted laser desorption/ionization in the determination of low-molecular-weight volatile compounds // *J. Anal. Chem.* 2015. V. 70. № 9. P. 1047.)
11. *Law K.P., Larkin J.R.* Recent advances in SALDI-MS techniques and their chemical and bioanalytical applications // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 399. № 8. P. 2597.
12. *Abdelhamid H.N.* Nanoparticle-based surface assisted laser desorption ionization mass spectrometry: A review // *Microchim. Acta.* 2019. V. 186. P. 682.
13. *Bergman N., Shevchenko D., Bergquist J.* Approaches for the analysis of low molecular weight compounds with laser desorption/ionization techniques and mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. P. 49.
14. *Гречников А.А., Бородков А.С., Жабин С.Н., Алимпиев С.С.* О механизме десорбции ионов в условиях лазерной десорбции/ионизации с кремниевых поверхностей // *Масс-спектрометрия.* 2014. Т. 11. № 2. С. 71. (*Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Zhabin S.N., Alimpiev S.S.* On the mechanism of ion desorption in the process of laser desorption/ionization from silicon surfaces // *J. Anal. Chem.* 2014. V. 69. № 14. P. 1361.)
15. *Arakawa R., Kawasaki H.* Functionalized nanoparticles and nanostructured surfaces for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // *Anal. Sci.* 2010. V. 26. P. 1229.
16. *Борисова Л.В., Бородков А.С., Гречников А.А., Уголькова Е.А., Минин В.В.* Состав и строение комплексов Re(VI) по данным ЭПР и лазерной масс-спектрометрии // *Журн. неорг. химии.* 2013. Т. 58. № 8. С. 1056. (*Borisova L.V., Borodkov A.S., Grechnikov A.A., Ugolkova E.A., Minin V.V.* Composition and structure of Rhenium(VI) complexes as found by EPR and laser mass spectrometry // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 8. P. 940.)
17. *Grechnikov A., Nikiforov S., Strupat K., Makarov A.* Determination of rhenium and osmium complexes by SALDI coupled to Orbitrap mass analyzer // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. № 13. P. 3019.
18. *Гречников А.А., Бородков А.С., Алимпиев С.С., Никифоров С.М., Симановский Я.О., Караванский В.А.* Определение соединений группы фенилалкиламинов методом поверхностно

- активированной лазерной десорбции-ионизации с аморфного кремния // Масс-спектрометрия. 2010. Т. 7. № 1. С. 53. (Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Alimpiev S.S., Nikiforov S.M., Simanovskii Ya. O., Karavanskii V.A. Determination of phenylalkylamine compounds using surface-assisted desorption/ionization from amorphous silicon // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 14. P. 1504.)
19. Jeannot M.A., Cantwell F.F. Solvent microextraction into a single drop // Anal. Chem. 1996. V. 68. № 13. P. 2236.
 20. Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Simanovsky Ya.O., Nikiforov S.M. Silicon surface assisted laser desorption ionization mass spectrometry for quantitative analysis // Eur. J. Mass Spectrom. 2021. V. 27. № 2–4. P. 84.
 21. Psillakis E., Kalogerakis N. Developments in liquid-phase microextraction // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. P. 565.
 22. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Жидкостная экстракция органических соединений в каплю экстрагента. Обзор обзоров // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 8. С. 675. (Dmitrienko S.G., Anyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. Liquid–liquid extraction of organic compounds into a single drop of the extractant: overview of reviews // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 8. P. 907.)

LASER DESORPTION/IONIZATION OF COMPLEX METAL COMPOUNDS WITH DITIZONE

A. S. Borodkov^a, Ya. I. Simakina^a, A. A. Grechnikov^{a, *}

^a Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

*E-mail: grechnikov@geokhi.ru

Abstract. Complex compounds of Cu, Ag, Pd, Pt and Au with ditizone (diphenylthiocarbazone) have been studied by laser desorption/ionization activated by the surface of nanocrystalline silicon. All the studied complexes have been shown to be effectively ionized in the negative ion generation mode with the formation of molecular ions and one or more types of fragment ions. The limits of detection of metal ditizonates have been determined. The possibility of combining laser desorption/ionization with the droplet microextraction method for the determination of metals is investigated. The factors determining the concentration coefficient have been studied and optimal conditions for drip microextraction in the determination of gold have been found. The limit of gold detection was 5 pg/ml.

Keywords: mass spectrometry with laser desorption/ionization, complex compounds of metals with ditizone, determination of gold.