

Читать  
онлайн  
Read  
online

Сбитнев А.В., Водянова М.А., Стрелецкий А.В., Юдин С.М.

## Экспресс-способ определения состава хлоридных противогололёдных материалов методом масс-спектрометрии

ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью»  
Федерального медико-биологического агентства, 119121, Москва, Россия

### РЕЗЮМЕ

**Введение.** Использование противогололёдных материалов (ПГМ) — один из значимых факторов химического загрязнения окружающей среды, поэтому важна оценка их воздействия на здоровье населения. В работе предложен оригинальный подход к определению химического состава ПГМ методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС), который позволяет идентифицировать солевой состав и функциональные добавки ПГМ по характеристическим ионам.

**Материалы и методы.** В качестве стандартных образцов использовали водные солевые растворы — хлориды натрия, кальция и магния. В число исследуемых хлоридных коммерческих образцов ПГМ входили твёрдый и жидкий образцы на основе хлоридов натрия и кальция, а также жидкий образец на основе хлорида магния. В процессе пробоподготовки проводили жидкостную экстракцию путём смешения образца ПГМ (насыщенный водный солевой раствор) с ацетонитрилом. При анализе состава использовали масс-селективный детектор Agilent 6430 с квадрупольным масс-анализатором и источником электрораспылительной ионизации. Для идентификации неорганических солей применяли алгоритм сравнения масс-спектров образца и стандартов с количественной оценкой степени их сходства.

**Результаты.** Показано, что на качественном уровне можно определять основные компоненты ПГМ — соли хлоридов натрия, кальция и магния. В рамках исследования представлен новый подход к определению этих компонентов в составе образцов хлоридных ПГМ. Одновременно на основе полученных данных проводится качественная оценка содержания в составе ПГМ органических соединений.

**Ограничения исследования.** Оценка количественных характеристик компонентного состава ПГМ для разных неорганических соединений при определении степени сходства их масс-спектров может быть затруднена из-за наличия эффекта подавления ионами NaCl в случае их присутствия в составе ПГМ.

**Заключение.** Результаты проведённого исследования показали, что метод ИЭР-МС может рассматриваться в качестве одного из современных способов экспресс-анализа химического состава хлоридных ПГМ, имеет перспективу внедрения в практику лабораторных и мониторинговых исследований, ориентированных на своевременное выявление потенциальных рисков, связанных с негативным воздействием ПГМ на объекты окружающей среды и здоровье населения.

**Ключевые слова:** противогололёдные материалы; хлориды металлов; химический анализ; масс-спектр; кластерные ионы; модельная смесь; функциональные добавки

**Соблюдение этических стандартов.** Исследование не требует предоставления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

**Для цитирования:** Сбитнев А.В., Водянова М.А., Стрелецкий А.В., Юдин С.М. Экспресс-способ определения состава хлоридных противогололёдных материалов методом масс-спектрометрии. *Гигиена и санитария*. 2025; 104(11): 1526–1532. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2025-104-11-1526-1532> <https://elibrary.ru/eempqpm>

**Для корреспонденции:** Стрелецкий Алексей Владимирович, e-mail: AStreletsky@cspfmmba.ru

**Участие авторов:** Сбитнев А.В. — проведение экспериментальной части исследований, сбор и обработка данных, обсуждение и редактирование текста; Водянова М.А. — идея, концепция и дизайн исследований, обсуждение и редактирование текста; Стрелецкий А.В. — идея, концепция и дизайн исследований, проведение экспериментальной части исследований, сбор и обработка данных, написание текста; Юдин С.М. — идея, концепция и дизайн исследований. Все соавторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех её частей.

**Конфликт интересов.** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

**Финансирование.** Исследование проведено в рамках темы госзадания: шифр «Индикатор риска 2527», рег. № 38800083-25-03.

Поступила: 06.03.2025 / Поступила после доработки: 16.06.2025 / Принята к печати: 03.11.2025 / Опубликовано: 19.12.2025

Anton V. Sbitnev, Mariya A. Vodianova, Alexey V. Streletskiy, Sergey M. Yudin

## Express method for determining the composition of chloride deicing materials by mass spectrometry

Center for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, Moscow, 119121, Russian Federation

### ABSTRACT

**Introduction.** The use of deicing materials (DMs) in cities is a significant factor in chemical pollution of the environment, which makes it a priority to assess their impact on public health. In this paper, we propose an original approach to studying the chemical composition of DMs using the electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) method, which makes it possible to identify the salt composition and functional additives of DMs by characteristic ions.

**Materials and methods.** As standard samples there were used aqueous saline solutions of the inorganic salts including sodium chloride, calcium chloride, and magnesium chloride. The set of investigated commercial chloride samples of PGM included solid and liquid samples based on sodium and calcium chlorides, as well as a liquid sample based on magnesium chloride. During sample preparation, liquid-liquid extraction was performed by mixing the DMs sample (a saturated aqueous saline solution) with acetonitrile. For composition analysis, an Agilent 6430 mass-selective detector with a quadrupole mass analyzer and an electrospray ionization source was used. To identify inorganic salts, an algorithm for comparing the mass spectra of the sample and standards with a quantitative assessment of their similarity was applied.

**Results.** At the qualitative analysis it has been shown to be possible to determine the main components of DMs presented in the form of salts of sodium, calcium and magnesium chloride. The study presents a new approach to the determination of these components in the composition of chloride DM samples. At the same time, a qualitative assessment of the content of organic compounds in the composition of DMs is carried out on the base on the data obtained.

**Limitations.** Evaluation of the quantitative characteristics of the DMs component composition for different inorganic compounds when determining the degree of similarity of their mass spectra may be difficult due to the effect of suppression by NaCl ions in the case of their presence in the DMs composition.

**Conclusion.** The study's results suggest that the ESI-MS method can be regarded as one of the modern techniques for the rapid analysis of the chemical composition of DMs chloride. This method holds promise for implementation in both laboratory and monitoring studies aimed at identifying potential risks associated with the adverse effects of DMs on environmental objects and public health in a timely manner.

**Keywords:** deicing materials; metal chlorides; chemical analysis; mass spectrum; cluster ions; model mixture; functional additives

**Compliance with ethical standards.** The conclusion of the biomedical ethics committee or other documents is not required.

**For citation:** Sbitnev A.V., Vodianova M.A., Streletskiy A.V., Yudin S.M. Express method for determining the composition of chloride deicing materials by mass spectrometry. *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian Journal*. 2025; 104(11): 1526–1532. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2025-104-11-1526-1532> <https://elibrary.ru/eempqm> (In Russ.)

**For correspondence:** Aleksey V. Streletskiy, e-mail: AStreletsky@cspfmba.ru

**Contribution:** Sbitnev A.V. — conducting the experimental part of the study, collecting and processing data; discussion and editing of the text; Vodianova M.A. — the idea, concept and design of the study; discussion and editing of the text; Streletskiy A.V. — the idea, concept and design of the study; conducting the experimental part of the study, collecting and processing data; writing the text; Yudin S.M. — the idea, concept and design of the study. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

**Conflict of interest.** The authors declare no conflict of interest.

**Funding.** The work was completed within the framework of the state task: reg. No 388-00099-23-02, No 123040500002-3.

Received: March 6, 2025 / Revised: June 16, 2025 / Accepted: , 2025 / Published: December 19, 2025

## Введение

Продолжительное и масштабное применение разнообразных химических противогололёдных материалов (ПГМ) в крупных городах остаётся одним из существенных антропогенных факторов химического загрязнения компонентов окружающей среды (зелёные насаждения, почва, снежный покров) и природных экосистем, расположенных в пределах городской агломерации (поверхностные водные объекты, почва различных функциональных зон и др.) [1–5]. Поэтому совершенствование методов своевременного выявления и оценки всех возможных последствий применения ПГМ, представляющих потенциальную опасность для здоровья населения, остаётся актуальной гигиенической задачей. В частности, один из необходимых этапов комплексного подхода к обоснованию класса опасности ПГМ в рамках эколого-гигиенических исследований — изучение химического состава ПГМ, состоящих из основных (действующих) веществ (хлориды щелочных и щёлочноземельных металлов) примеси тяжёлых металлов<sup>1</sup> и различных функциональных добавок<sup>2</sup>. В качестве последних могут использоваться химические вещества, обладающие антикоррозионными свойствами, — соли муравьиной и уксусной кислот [6], амины, оксипропилированные спирты, поверхностно-активные вещества и др. [7]. Аналитические методы, разработанные и адаптированные для проведения элементного анализа многокомпонентных ПГМ с учётом их солевого состава, могут эффективно применяться в лабораторной практике в целях выявления соответствия фактического состава ПГМ допустимому содержанию в них тяжёлых металлов [8].

В настоящей работе впервые предложен оригинальный подход к изучению состава ПГМ методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС). С момента разработки [9, 10] и начала активного применения в аналитической химии данным методом исследовали в основном нелетучие полярные водорастворимые органические соединения. Главное достоинство ИЭР-МС — возможность регистрировать ионы аналитов практически без фрагментации и отсутствие необходимости одновременного применения жидкостной хроматографии. Проводимый в нашей лаборатории рутинный анализ природных объектов окружающей среды для определения содержания в них остатков органических загрязнителей (пестицидов, антибиотиков, средств личной гигиены и бытовой химии) методом жидкостной хроматографии в сочетании с ИЭР-МС показал, что в пробах с высоким содержанием солей (почва, солёные озёра, сточные воды) даже

после тщательной экстракции и очистки в области «мёртвого» объёма регистрируется определённая последовательность ионов с характерным изотопным распределением для атомов хлора и разностью масс между ними, равной молекулярной массе хлоридов щелочных (Na, K) или щёлочноземельных (Ca, Mg) металлов.

Как правило, ионы кластеров солей могут оказывать сильное влияние на выход иона анализируемого вещества, подавляя его [11]. Удаление солей при экстракции или очистке вещества должно привести к улучшению формирования ионов аналитов. Тем не менее есть ряд работ, которые посвящены исследованиям формирования ионов неорганических солей в ИЭР-МС [12–16]. Было показано, что галогениды щелочных металлов в ионном источнике образуют устойчивые ионные кластеры в широком диапазоне масс [17]. Известно, что кластерные ионы щелочных металлов (NaF, NaI, NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaI, KF, KI, CsI, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) можно использовать в качестве стандартов для калибровки масс как в положительном, так и в отрицательном режимах ионизации [17]. На примере хлорида кальция было показано, что растворимые соли щёлочноземельных металлов тоже склонны к образованию кластерных ионов, но значительно в меньшей степени, чем щелочные [14]. В целом перечисленные выше работы показывают возможность использования метода ИЭР-МС для изучения солей неорганических соединений, которые могут быть идентифицированы по характерным образующимся наборам кластерных ионов.

**Цель работы** — разработать подходы к использованию ИЭР-МС для определения хлоридов металлов в пробах окружающей среды с высоким содержанием солей, в частности для хлоридных ПГМ.

## Материалы и методы

Для исследования процессов образования ионных кластерных соединений ПГМ использовали водные солевые растворы неорганических солей: NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> (ООО «АО Реахим», Россия). В число исследуемых хлоридных коммерческих образцов ПГМ входили твёрдый и жидкий образцы на основе хлоридов натрия и кальция, а также жидкий образец на основе хлорида магния (см. таблицу).

Для исследования твёрдого ПГМ (ПГМ-1) готовили водный насыщенный раствор в дистиллированной воде, для исследования жидких ПГМ (ПГМ-2, ПГМ-3) использовали исходный водный раствор без предварительного разбавления.

Исследование проводили с помощью масс-спектрометрического детектора Agilent 6430 с квадрупольным масс-анализатором и источником электрораспылительной ионизации (Agilent Technologies Inc., США) со следующими параметрами (температура осушающего газа — плюс 300 °C, поток газа — 10 л/мин, напряжение на капилляре — 4 кВ

<sup>1</sup> ОДМ 218.6.021—2019 Методические рекомендации по применению чистых низкотемпературных противогололёдных материалов для зимнего содержания автомобильных дорог.

<sup>2</sup> ГОСТ Р 58427—2020 Материалы противогололёдные для применения на территории населённых пунктов. Общие технические условия.

## Описание образцов хлоридных противогололёдных материалов (ПГМ)

## Samples of deicing materials (DMs)

| ПГМ<br>DM      | Описание<br>Characteristic                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Состав по данным производителя<br>(массовая доля)<br>Composition by manufacturer (mass content)                                                                                                                                         |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ПГМ-1<br>DMs-1 | Коммерческий образец, твёрдый противогололёдный материал на основе смеси хлористого натрия и кальция<br>Commercial sample, solid deicing material based on a mixture of sodium and calcium chlorides                                                                                                                                         | в пересчёте на твёрдую смесь:<br>in terms of solid composition mixture:<br>NaCl – 90%<br>CaCl <sub>2</sub> – 10%                                                                                                                        |
| ПГМ-2<br>DMs-2 | Коммерческий образец, жидкий противогололёдный материал на основе водного раствора хлористого кальция и натрия<br>Commercial sample, liquid deicing material based on a mixture of calcium and sodium chlorides                                                                                                                              | в водном растворе: / in aqueous solution:<br>CaCl <sub>2</sub> – 22–23%<br>NaCl – 5–6%<br>H <sub>2</sub> O – 71–73%<br>в пересчёте на твёрдую смесь:<br>in terms of solid composition mixture:<br>CaCl <sub>2</sub> – 80%<br>NaCl – 20% |
| ПГМ-3<br>DMs-3 | Коммерческий образец, жидкий противогололёдный материал на основе водного раствора хлорида магния (раствор природного бишофита) с антикоррозионными, регулируемыми pH присадками<br>Commercial sample, liquid deicing material based on magnesium chloride (a solution of natural bischofite) with anticorrosive and pH-regulating additives | в водном растворе: / in aqueous solution:<br>MgCl <sub>2</sub> – 24%<br>H <sub>2</sub> O – 76%                                                                                                                                          |

для отрицательных ионов). Регистрировались отрицательные ионы. Подачу раствора пробы в источник выполняли напрямую через систему CDS (Calibration Delivery Systems) со скоростью потока несколько мкл/мин. При сканировании в режиме полного ионного тока определяли отрицательные ионы компонентов аналита в диапазоне от  $m/z$  50 до 550, время сканирования 50 мс. Полное время анализа каждого образца с момента его загрузки составляло 2 мин.

Пробоподготовку проводили следующим образом. Насыщенный водный солевой раствор тестируемого образца смешивали в пластиковой конической пробирке с ацетонитрилом в соотношении 1 : 3 мл. Пробирку плотно закрывали и помещали в перемешивающее устройство (ТМ-Mivot) на 1 мин. Затем центрифугировали в течение 15 мин на центрифуге СМ-6М при 3500 об./мин. В пробирке наблюдалось фазовое разделение ацетонитрила и воды (высаливание органического растворителя): верхнюю фазу составлял ацетонитрил (с небольшим количеством воды), а нижнюю – вода. Такой способ жидкостной экстракции с последующей очисткой твердофазной экстракцией широко применяется для определения остатков пестицидов и других органических веществ в различных матрицах окружающей среды [18]. Для масс-спектрометрического анализа из верхнего ацетонитрильного слоя дозатором отбирали 1 мл и разбавляли 10 мл дистиллированной воды. При анализе данных с помощью ПО MassHunter Workstation Software масс-спектры переводили в центроидный вид, то есть в упрощённое представление данных масс-спектрометрического анализа, при котором каждый пик спектра заменяется на единственное значение, соответствующее его центру масс. Все остальные расчёты проведены в среде программирования в программе RStudio на языке R [19].

## Результаты

Предварительно были изучены индивидуальные соединения солей хлоридов натрия, кальция и магния. Выбор режима регистрации отрицательных ионов во многом был продиктован тем, что в положительном режиме ионы кластеров хлоридов металлов не так чётко различаются среди других ионов примесных соединений. На рис. 1 представлены масс-спектры отрицательных ионов каждого из соединений стандартов (NaCl, CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>). Для достоверности идентификации кластерных ионов к каждому экспериментальному масс-спектру, расположенному сверху, приводится нижний для расчётного теоретического масс-спектра.

Расчёт изотопного распределения проводили согласно [20]. Совпадение по массам и паттерну изотопного распределения экспериментального масс-спектра с теоретическим оценивали по показателю сходства (Score), высокие значения которого (0,974; 0,984 и 0,944) подтверждают наличие кластеров-анионов соответственно для (NaCl)<sub>n</sub>Cl<sup>–</sup> ( $n = 1..8$ ), (CaCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Cl<sup>–</sup> ( $n = 1..4$ ) и (MgCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Cl<sup>–</sup> ( $n = 1..4$ ).

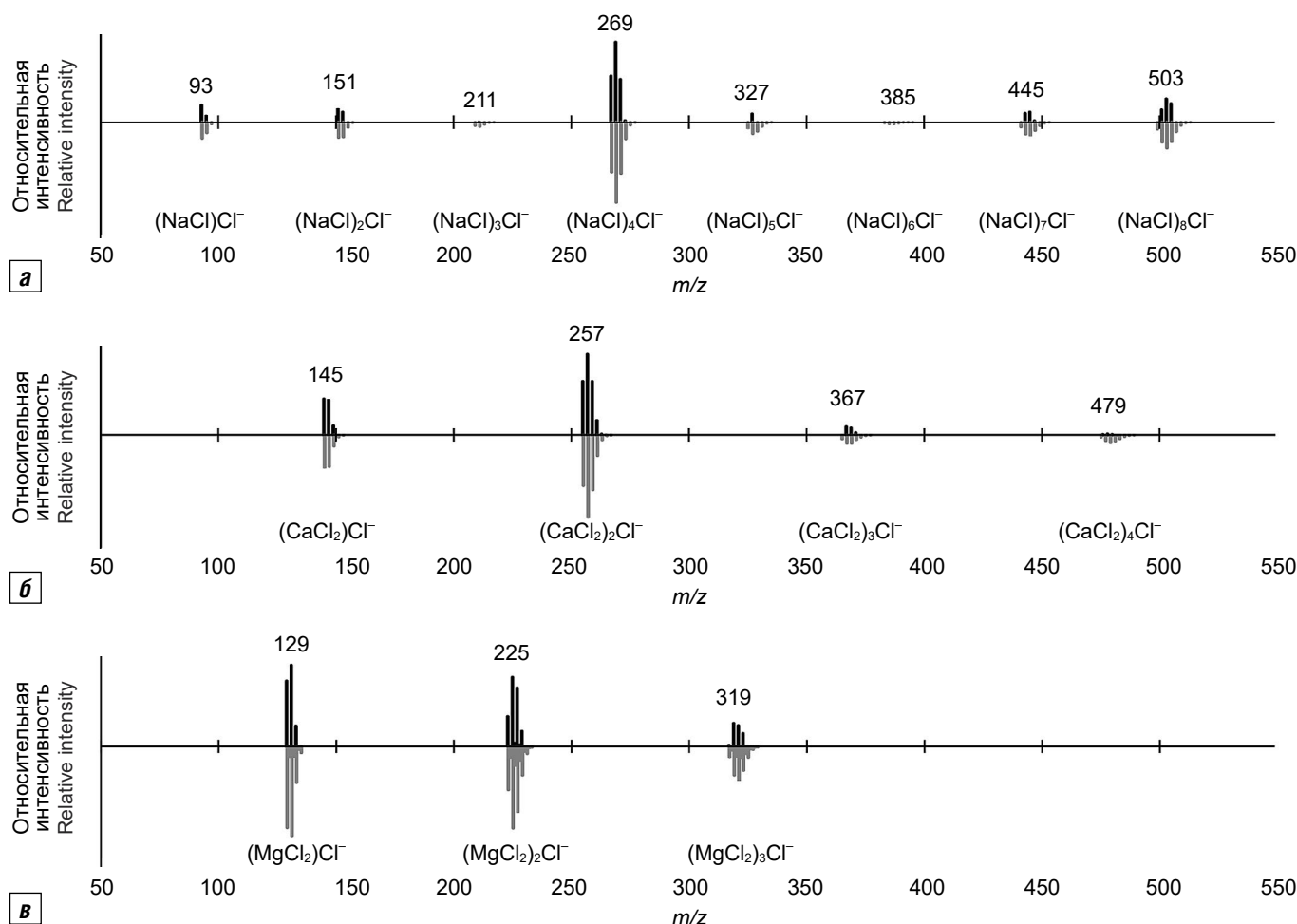
Число нейтральных молекул ( $n$ ), составляющих кластер, существенно различалось у разных соединений. Для щелочного металла Na  $n$  лежит в интервале  $m/z$  50..550 от 1 до 8. При этом наиболее интенсивный пик приходится на кластерный анион состава (<sup>23</sup>Na<sup>35</sup>Cl)<sub>4</sub><sup>37</sup>Cl<sup>–</sup> ( $m/z$  269). Для щелочноземельных металлов (Ca и Mg)  $n$  ограничивается диапазоном от 1 до 3. У кальция наиболее интенсивный пик иона приходится на (<sup>40</sup>Ca<sup>35</sup>Cl)<sub>2</sub><sup>37</sup>Cl<sup>–</sup> ( $m/z$  257), у магния – на <sup>24</sup>Mg<sup>35</sup>Cl<sub>3</sub><sup>–</sup> ( $m/z$  129). Таким образом, для каждой серии кластерных анионов были выделены основные характеристические ионы (как наиболее интенсивные), значения которых по  $m/z$  совпадают с теоретическими расчётами.

Для решения задачи идентификации неорганических солей был использован алгоритм сравнения масс-спектров и количественной оценки степени сходства спектров образца и стандарта. Применяемый подход к проблеме идентификации заключается в непосредственном сравнении спектра образца (неизвестного вещества) со спектрами стандартов. Идентификация проводилась с помощью средней взвешенной косинусной меры сходства или алгоритма скалярного произведения векторов [21] в OrgMassSpecR (расширение для языка статистических вычислений R [22]).

Масс-спектр представляет собой набор пар значений: отношение массы к заряду ( $m/z$ ) и интенсивность сигнала при соответствующем значении  $m/z$ . При заданном наборе  $m/z$  масс-спектр можно представить в виде одномерного вектора, где каждая его координата соответствует интенсивности сигнала при соответствующем  $m/z$ . Представление масс-спектров в виде вектора позволяет вычислить косинусную меру сходства между ними (Score), которая определяется формулой (1):

$$\text{Score} = \frac{\vec{A} \cdot \vec{B}}{\|\vec{A}\| \cdot \|\vec{B}\|} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i B_i}{\sum_{i=1}^n A_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n B_i^2}, \quad (1)$$

где  $\vec{A} \cdot \vec{B}$  – скалярное произведение векторов;  $\|\vec{A}\| \cdot \|\vec{B}\|$  – их евклидовы нормы (длины);  $A_i$  и  $B_i$  – интенсивности сигналов при  $i$ -м значении  $m/z$ .



**Рис. 1.** Сравнение экспериментально полученных масс-спектров растворов стандартов (верхний) хлорида натрия NaCl (а), хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$  (б) и хлорида магния  $\text{MgCl}_2$  (в) с теоретическими масс-спектрами анионов кластеров (нижний)  $(\text{NaCl})_n\text{Cl}^-$  ( $n = 1..8$ ),  $(\text{CaCl}_2)_n\text{Cl}^-$  ( $n = 1..4$ ),  $(\text{MgCl}_2)_n\text{Cl}^-$  ( $n = 1..3$ ).

**Fig. 1.** Comparison of experimentally obtained mass spectra of solutions of the standards (upper) sodium chloride solution NaCl (a), calcium chloride  $\text{CaCl}_2$  (b) and magnesium chloride  $\text{MgCl}_2$  (c) with the theoretical mass spectra of cluster anions (lower)  $(\text{NaCl})_n\text{Cl}^-$  ( $n = 1..8$ ),  $(\text{CaCl}_2)_n\text{Cl}^-$  ( $n = 1..4$ ),  $(\text{MgCl}_2)_n\text{Cl}^-$  ( $n = 1..3$ ).

Косинусная мера сходства основана на вычислении косинуса угла между векторами  $\vec{A}$  и  $\vec{B}$ . Если угол между векторами равен нулю (векторы сонаправлены), косинус равен 1, что указывает на максимальное сходство. Если векторы ортогональны (угол 90 градусов), косинус равен 0, что означает отсутствие сходства.

Таким образом, предусмотрены расчёты условных чисел, количественно характеризующих степень совпадения спектров, что отражается в виде показателя сходства сравниваемых характеристик. Данный алгоритм находит применение в библиотечном поиске масс-спектров NIST MS Search Program [23]. В нашем случае алгоритм использовался для сравнения спектров неизвестного вещества со спектрами, полученными на том же самом приборе для веществ известного состава (стандартов). Значения оценки показателя сходства более 0,9 указывают на высокую степень сходства сравниваемых масс-спектров. Тем не менее необходимо учитывать, что наличие посторонней примеси может вносить существенный вклад в уменьшение данного показателя.

Показатели сходства (Score) масс-спектров стандартов и образцов ПГМ представлены на рис. 2. Для ПГМ-1 однозначно показано наличие в нём солей NaCl, что подтверждается сходством спектров ПГМ-1 с чистым NaCl (Score = 0,972). Однако анионы хлоридов кальция в составе ПГМ-1 практически не обнаружены (Score = 0,01). Если содержание хлорида кальция в смеси значительно (ПГМ-2), совпадение спектров с  $\text{CaCl}_2$  характеризуется

слабой корреляционной связью (Score = 0,354), отмечается присутствие аниона  $(^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}_2)^{35}\text{Cl}^-$  при  $m/z$  147. Вместе с тем для NaCl (Score = 0,576) характерно присутствие всех основных анионов.

Анализ образца ПГМ-3 (см. рис. 2.3), имеющего в составе антикоррозионные добавки, выявил пики спектра, характерные для анионов  $\text{MgCl}_2$  ( $m/z = 129, 131, 133$ ) (Score = 0,725), наряду с ионами органических соединений, образующих характерную для класса карбоновых кислот серию пиков ( $m/z = 101, 115, 129, 143, 157, 171$ ), с разницей по массе  $m/z = 14$  и эмпирической формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  ( $n = 5..10$ ). Последнее соответствует функциональным добавкам в виде органических карбоновых кислот, ингибирующих коррозию, в различных технических жидких смесях от хладагента до противогололёдных реагентов [24–26].

Отдельно было проведено сравнение масс-спектров коммерческих образцов ПГМ-1, ПГМ-2 и их модельных аналогов, приготовленных в виде смеси солей для подтверждения заявленного состава ПГМ. Для модели ПГМ-1 использовали смесь NaCl и  $\text{CaCl}_2$  с массовыми долями 90 и 10% соответственно. Для модели ПГМ-2 использовали смесь солей в пересчёте на твёрдый образец с массовыми долями 20% NaCl и 80%  $\text{CaCl}_2$ . На рис. 3 видно, что показатель сходства между ПГМ-1 и его модельной смеси (0,865) при сопоставлении по значению с чистым раствором NaCl равен 0,972. Очевидно, что из-за доминирующей интенсивности ионов хлоридов натрия количественно определять меньшие доли

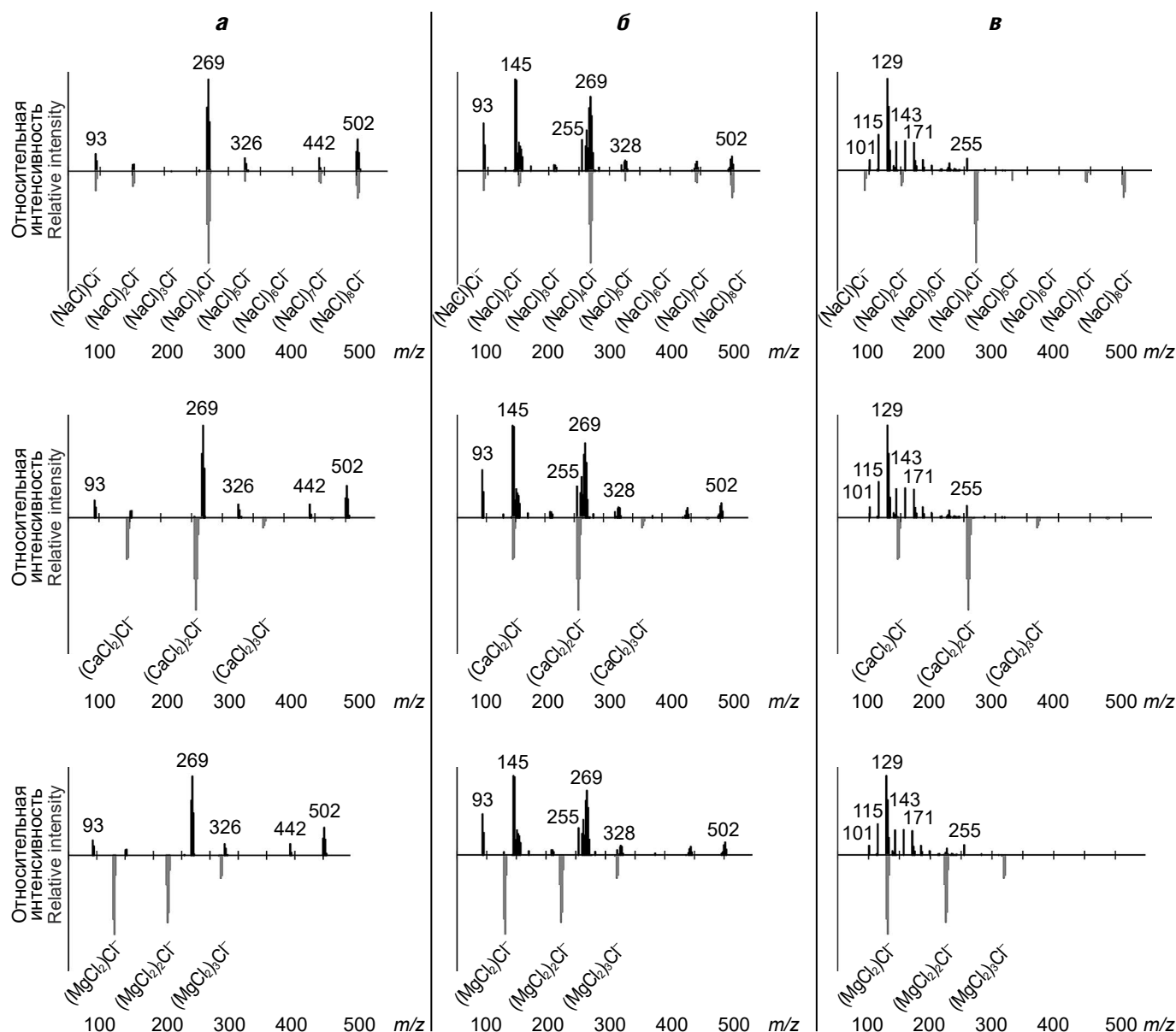


Рис. 2. Сравнение масс-спектров образцов ПГМ-1 (а), ПГМ-2 (б) и ПГМ-3 (в) (верхний спектр) со стандартами NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> (нижний спектр).

Fig. 2. Comparison of mass spectra of samples DM-1 (a), DM-2 (б) and DM-3 (в) (upper spectrum) with standards NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> (lower spectrum).

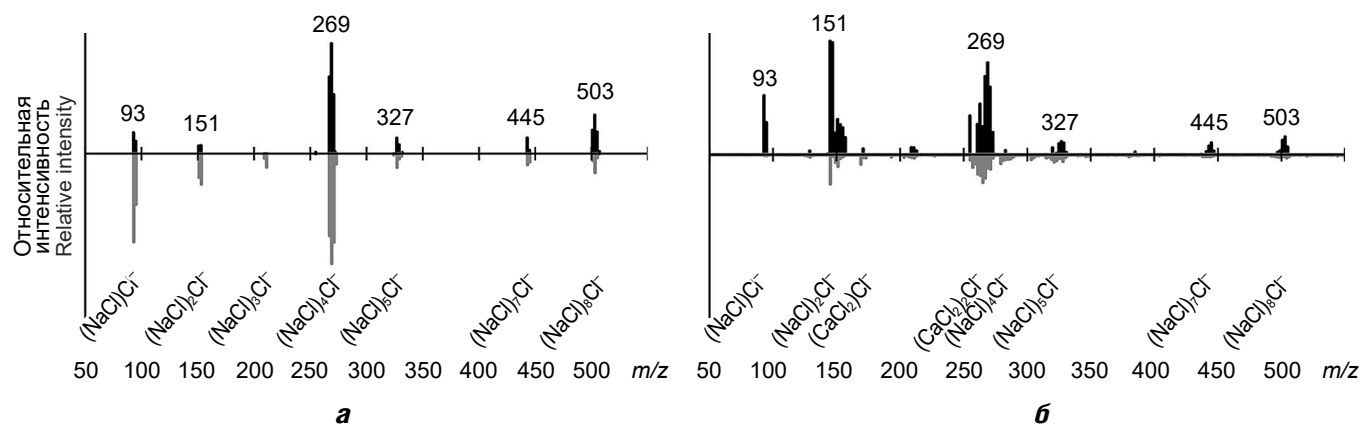


Рис. 3. Сравнение масс-спектров образцов ПГМ-1 (а) и ПГМ-2 (б) со спектрами модельных смесей: для ПГМ-1 (NaCl (90%) – CaCl<sub>2</sub> 10%), для ПГМ-2 (CaCl<sub>2</sub> 20%) – NaCl 80%.

Fig. 3. Comparison of the mass spectra of DM-1 (a) and DM-2 (б) samples with the spectra of model mixtures – for DM-1 (NaCl (90%) – CaCl<sub>2</sub>(10%)), for DM-2 (CaCl<sub>2</sub>(20%) – NaCl(80%)).

кальция в растворе данным методом на данном этапе будет затруднительно. Вместе с тем в другом случае между ПГМ-2 и его модельной смесью показатель сходства составляет 0,75. И данный показатель больше, чем сходство с чистыми растворами NaCl (0,576) и CaCl<sub>2</sub> (0,354), что подтверждает наличие в составе ПГМ-2 смеси этих двух хлоридов.

## Обсуждение

Для определения неорганических компонентов в составе ПГМ могут быть применены различные стандартизованные методики, основанные на таких аналитических методах, как ионная хроматография, капиллярный электрофорез, спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой и др. Однако стоит обратить внимание на специфику химического состава многокомпонентных ПГМ. Производитель допускает наличие в них не только заявленных хлоридов натрия, кальция и магния, но и различных функциональных добавок, состав которых, как правило, неизвестен. Теоретически наличие в составе ПГМ дополнительных химических соединений, не относящихся к основным компонентам, при их накоплении в почве наряду с хлоридами металлов может приводить к изменению её физико-химических свойств и биологической активности, что требует отдельных исследований. В связи с этим для полноценной оценки всего состава ПГМ необходимо использование различных методов химического анализа, что в свою очередь предполагает разные по трудоёмкости пробоподготовку и алгоритм анализа. В нашей работе предложен экспрессный способ применения ИЭР-МС, позволяющий с минимальными временными затратами на пробоподготовку и проведение анализа одновременно получать данные о наличии в составе хлоридных ПГМ как основных неорганических компонентов, так и возможных органических добавок. Реализация экспресс-спо-

соба определения состава хлоридных ПГМ с помощью ИЭР-МС заключается в количественной оценке сходства масс-спектров характерных ионов анализируемого ПГМ и стандартных растворов неорганических солей — аналогов основных компонентов ПГМ.

Однако важно отметить, что подход к определению массовых долей основных неорганических компонентов в составе ПГМ с использованием модельных смесей аналогичного состава на данном этапе разработки не позволяет с высокой точностью определять соотношение компонентов в составе анализируемых образцов ПГМ вследствие выявленной специфики ионизации ионов NaCl, которая проявляется в смеси с CaCl<sub>2</sub>. В связи с этим для повышения эффективности способа идентификации указанных компонентов ПГМ на основе использования модельных смесей-аналогов ПГМ потребуется корректировка подхода.

## Заключение

Введение в практику аккредитованных в Национальной системе аккредитации органов инспекции и лабораторий, деятельность которых связана с оценкой токсичности и определением класса опасности ПГМ, адаптированных подходов к их химическому анализу на примере метода ИЭР-МС может значительно расширить возможности выявления потенциальных рисков негативного воздействия ПГМ на здоровье населения и объекты среды обитания. Таким образом, экспресс-способ химического анализа ПГМ с помощью ИЭР-МС может рассматриваться как основа для разработки отдельного аналитического метода, ориентированного на количественную оценку компонентного состава хлоридных ПГМ. Одновременно предложенный подход может быть успешно применён в мониторинговых исследованиях при анализе проб снежного покрова и природных вод с различным уровнем минерализации.

## Литература

- Барсуков П.А., Русалимова О.А. Влияние противогололёдных реагентов на свойства почв придорожных газонов г. Новосибирска. *Почвы и окружающая среда*. 2024; 7(2): 265. <https://doi.org/10.31251/pos.v7i2.265> <https://elibrary.ru/kxsfvs>
- Воронина Л.П., Кеслер К.Э., Балагур Л.А., Донерьян Л.Г., Ушакова О.В., Карпенко Ю.Д. и др. Оценка влияния противогололёдных материалов на характеристику сточных вод централизованной системы водоотведения. *Гигиена и санитария*. 2019; 98(12): 1355–62. <https://elibrary.ru/tevrhv>
- Примин О., Тен А. Экологическая оценка использования противогололёдных реагентов в зимний период в г. Москве. *Экология и промышленность России*. 2018; 22(4): 11–5. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-4-11-15> <https://elibrary.ru/ywjrhw>
- Воронина Л.П., Трибис Л.И., Поногайбо К.Э., Амеляничик О.А., Антропова Н.С. Характеристика снежной массы для индикации нагрузки применения противогололёдных реагентов. *Гигиена и санитария*. 2020; 99(12): 1330–38. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-12-1330-1338> <https://elibrary.ru/cmufte>
- Малышева А.Г., Шелепова О.В., Водянова М.А., Донерьян Л.Г., Ушакова О.В., Юдин С.М. Эколого-гигиенические проблемы применения противогололёдных реагентов в условиях крупного мегаполиса (на примере территории города Москвы). *Гигиена и санитария*. 2018; 97(11): 1032–37. <https://elibrary.ru/ypxhud>
- Розов С.Ю., Паткина И.А., Розов Ю.Н., Шестаченко А.Ю. Использование солей муравьиной кислоты для улучшения свойств противогололёдных материалов. *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*. 2017; (1): 21–30. <https://elibrary.ru/ymqxtz>
- Лебедев Н.А., Угрюмов О.В., Шамсин Д.Р., Шавалиев И.Ф., Варнавская О.А., Бруско В.В. Антигололёдная композиция и способ ее получения. Патент РФ № 2570081; 2015. <https://elibrary.ru/zvjbsn>
- Глушко А.Н., Лосева Е.А., Кислякова Л.С., Бессарабов А.М., Жданович О.А., Санду Р.А. Участие прикладной химической науки в мероприятиях по зимнему содержанию автодорог как важнейшей части транспортной инфраструктуры страны и жизнеобеспечения г. Москвы. *Российский химический журнал*. 2014; 58(1): 31–9. <https://elibrary.ru/ugdgvx>
- Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. Из истории российской масс-спектрометрии. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении — метод масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ. *Масс-спектрометрия*. 2005; 2(1): 6–10. <https://elibrary.ru/hvhtob>
- Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.* 1984; 88(20).
- Furey A., Moriarty M., Bane V., Kinsella B., Lehan M. Ion suppression; a critical review on causes, evaluation, prevention and applications. *Talanta*. 2013; 115: 104–22. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.048>
- Boock J.J., Yost R.A. Behavior of transition metal salts during the electrospray ionization process. *Int. J. Mass Spectrom.* 2019; 446: 116217. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116217>
- Electrospray ionization tandem mass spectrometric study of salt cluster ions. Part 1 — Investigations of alkali metal chloride and sodium salt cluster ions — Hao — 2001. *J. Mass Spectrom.* 2001; 36(1): 79–96. <https://doi.org/10.1002/jms.107>
- Hao C., March R.E. Electrospray ionization tandem mass spectrometric study of salt cluster ions: part 2 — salts of polyatomic acid groups and of multivalent metals. *J. Mass Spectrom.* 2001; 36(5): 509–21. <https://doi.org/10.1002/jms.150>
- Identification of hydrolysis products of FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O by ESI-MS — Hellman — 2006. *J. Mass Spectrom.* 2006; 41(11): 1421–9. <https://doi.org/10.1002/jms.1107>
- Hotta H., Tsunoda K. Electrospray ionization mass spectrometry for the quantification of inorganic cations and anions. *Anal. Sci.* 2015; 31(1): 7–14. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.7>
- Romson J., Emmer A. Mass calibration options for accurate electrospray ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 2021; 467: 116619. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2021.116619>
- Bruzzoniti M.C., Checchini L., De Carlo R.M., Orlandini S., Rivoira L., Del Bubba M. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 2014; 406(17): 4089–116. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7798-4>
- Posit. The Open-Source Data Science Company. Available at: <https://posit.co/>
- Loos M., Gerber C., Corona F., Hollender J., Singer H. Accelerated Isotope Fine Structure Calculation Using Pruned Transition Trees. *Analytical Chemistry*. 2015; 11(87): 5738744. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00941>
- Stein S.E., Scott D.R. Optimization and testing of mass spectral library search algorithms for compound identification. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1994; 5(9): 859–66. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(94\)87009-8](https://doi.org/10.1016/1044-0305(94)87009-8)
- OrgMassSpecR. Available at: <https://orgmasspec.github.io/>
- Samokhin A., Sotnezova K., Lashin V., Revelsky I. Evaluation of mass spectral library search algorithms implemented in commercial software. *J. Mass Spectrom.* 2015; 50(6): 820–5. <https://doi.org/10.1002/jms.3591>
- Sapienza R., Ricks W., Sanders J. Corrosion inhibited runway deicing fluid. Patent US6540934; 2003.
- Christensen R., Gelazis A. Composition and method for controlling corrosion in aqueous systems. Patent US4406811; 1983.
- Маэ Ж.П., Лыевен С. Ингибиторы коррозии и сочетания ингибиторов с синергетическим эффектом для защиты легких металлов в жидких теплоносителях и охлаждающих жидкостях двигателей. Патент RU 2227175 C2; 2004.

## References

- Barsukov P.A., Rusalimova O.A. The effect of deicing reagents on soil properties of the roadside lawns in Novosibirsk. *Pochvy i okruzhayushchaya sreda*. 2024; 7(2): 265. <https://doi.org/10.31251/pos.v7i2.265> <https://elibrary.ru/kxsfvs> (in Russian)
- Voronina L.P., Kesler K.E., Balagur L.A., Donerian L.G., Ushakova O.V., Karpenko Yu.D., et al. Assessment of the impact of anti-icing materials on the characteristics of sewage water disposal centralized system. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2019; 98(12): 1355–62. <https://elibrary.ru/tevrhv> (in Russian)
- Primin O., Ten A. Evaluation of the use of deicing product in winter period in Moscow. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2018; 22(4): 11–5. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-4-11-15> <https://elibrary.ru/ywjrhw> (in Russian)
- Voronina L.P., Tribis L.I., Ponogaybo K.E., Amelyanchik O.A., Antropova N.S. Snow mass characteristics for the indication of the ice-melting products application load. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2020; 99(12): 1330–38. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-12-1330-1338> <https://elibrary.ru/cmufic> (in Russian)
- Malysheva A.G., Shelepova O.V., Vodyanova M.A., Donerian L.G., Ushakova O.V., Yudin S.M. Ecological and hygienic problems of the application of anti-icing agents in a large metropolis (for example, the territory of Moscow). *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2018; 97(11): 1032–37. <https://elibrary.ru/ypxhud> (in Russian)
- Rozov S.Y., Patkina I.A., Rozov Y.N., Shestachenko A.Y. Application of formic acid salts to improve the properties of de-icing materials. *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*. 2017; (1): 21–30. <https://elibrary.ru/yqmxtz> (in Russian)
- Lebedev N.A., Ugrjumov O.V., Shamsin D.R., Shavaliyev I.F., Varnavskaja O.A., Brusko V.V. Anti-icing composition and method for preparation thereof. Patent RF No. RU2570081; 2015. <https://elibrary.ru/zvjbsn> (in Russian)
- Glushko A.N., Loseva E.A., Kislyakova L.S., Bessarabov A.M., Zhdanovich O.A., Sandu R.A. Contribution of applied chemistry to maintaining Russian highway infrastructure in winter. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2014; 58(1): 31–9. <https://elibrary.ru/ugdqvz> (in Russian)
- Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. From history of Russian mass spectrometry. Extraction of ions from solutions under atmospheric pressure – a method for mass spectrometric analysis of bioorganic compounds. *Mass-spektrometriya*. 2005; 2(1): 6–10. <https://elibrary.ru/hvhtob> (in Russian)
- Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.* 1984; 88(20).
- Furey A., Moriarty M., Bane V., Kinsella B., Lehane M. Ion suppression; a critical review on causes, evaluation, prevention and applications. *Talanta*. 2013; 115: 104–22. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.048>
- Boock J.J., Yost R.A. Behavior of transition metal salts during the electrospray ionization process. *Int. J. Mass Spectrom.* 2019; 446: 116217. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2019.116217>
- Electrospray ionization tandem mass spectrometric study of salt cluster ions. Part 1 – Investigations of alkali metal chloride and sodium salt cluster ions – Hao – 2001. *J. Mass Spectrom.* 2001; 36(1): 79–96. <https://doi.org/10.1002/jms.107>
- Hao C., March R.E. Electrospray ionization tandem mass spectrometric study of salt cluster ions: part 2 – salts of polyatomic acid groups and of multivalent metals. *J. Mass. Spectrom.* 2001; 36(5): 509–21. <https://doi.org/10.1002/jms.150>
- Identification of hydrolysis products of FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O by ESI-MS – Hellman – 2006. *J. Mass Spectrom.* 2006; 41(11): 1421–9. <https://doi.org/10.1002/jms.1107>
- Hotta H., Tsunoda K. Electrospray ionization mass spectrometry for the quantification of inorganic cations and anions. *Anal. Sci.* 2015; 31(1): 7–14. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.7>
- Romson J., Emmer Å. Mass calibration options for accurate electrospray ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 2021; 467: 116619. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2021.116619>
- Bruzzoniti M.C., Checchini L., De Carlo R.M., Orlandini S., Rivoira L., Del Bubba M. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 2014; 406(17): 4089–116. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7798-4>
- Posit. The Open-Source Data Science Company. Available at: <https://posit.co/>
- Loos M., Gerber C., Corona F., Hollender J., Singer H. Accelerated Isotope Fine Structure Calculation Using Pruned Transition Trees. *Analytical Chemistry*. 2015; 11(87): 5738744. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00941>
- Stein S.E., Scott D.R. Optimization and testing of mass spectral library search algorithms for compound identification. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 1994; 5(9): 859–66. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(94\)87009-8](https://doi.org/10.1016/1044-0305(94)87009-8)
- OrgMassSpecR. Available at: <https://orgmasspec.github.io/>
- Samokhin A., Sotnezova K., Lashin V., Revelsky I. Evaluation of mass spectral library search algorithms implemented in commercial software. *J. Mass. Spectrom.* 2015; 50(6): 820–5. <https://doi.org/10.1002/jms.3591>
- Sapienza R., Ricks W., Sanders J. Corrosion inhibited runway deicing fluid. Patent US6540934; 2003.
- Christensen R., Gelazis A. Composition and method for controlling corrosion in aqueous systems. Patent US4406811; 1983.
- Mae Zh.P., Leven S. Corrosion inhibitors and combinations of inhibitors with a synergistic effect for the protection of light metals in liquid heat transfer fluids and engine coolants. Patent RU 2227175 C2; 2004. (in Russian)

## Сведения об авторах

**Сбитнев Антон Владимирович**, науч. сотр. отд. физико-химических исследований и экотоксикологии ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, Москва, Россия. E-mail: ASbitnev@cspfmba.ru

**Водянова Мария Александровна**, канд. биол. наук, учёный секретарь, руководитель Учёной части ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, Москва, Россия. E-mail: MVodyanova@cspfmba.ru

**Стрелецкий Алексей Владимирович**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. отд. физико-химических исследований и экотоксикологии ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, 119121, Москва, Россия. E-mail: AStreletsky@cspfmba.ru

**Юдин Сергей Михайлович**, доктор мед. наук, профессор, генеральный директор ФГБУ «ЦСП» ФМБА России. E-mail: Yudin@cspfmba.ru

## Information about authors

**Anton V. Sbitnev**, researcher at the Department of Physic-Chemical Research and Ecotoxicology, Center for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, Moscow, 119121, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-4406-4287> E-mail: ASbitnev@cspfmba.ru

**Mariya A. Vodianova**, PhD (Biology), head, Academic department, Center for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, Moscow, 119121, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-3350-5753> E-mail: MVodyanova@cspfmba.ru

**Alexey V. Streletsky**, PhD (Chemistry), senior researcher, Department of physico-chemical research and ecotoxicology, Center for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, Moscow, 119121, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-8194-1536> E-mail: AStreletsky@cspfmba.ru

**Sergey M. Yudin**, DSc (Medicine), professor, director, Center for Strategic Planning of the Federal medical and biological agency, Moscow, 119121, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-7942-8004> E-mail: Yudin@cspfmba.ru