



МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Журнал Всероссийского масс-спектрометрического общества

Редакция журнала «Масс-спектрометрия»:

119992 Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр.3, МГУ, Химический факультет, Лебедеву А. Т.

тел./факс +7(095)9391407;

e-mail: mail@vmso.ru

Редакторы:

Главный редактор

д. х. н., профессор Заикин Владимир Георгиевич

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, д.29,

119991 Москва; тел./факс +7(095)9542269; e-mail: zaikin@ips.ac.ru

Приборостроение

д. ф.-м. н., профессор Галль Лидия Николаевна

Институт аналитического приборостроения РАН, Рижский проспект, д. 26,

190103 Санкт-Петербург; тел. +7(812)2518159; e-mail:gall@ianin.spb.su

Изотопная и неорганическая масс-спектрометрия

д. г.-м. н., член-корреспондент РАН Чернышев Игорь Владимирович

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,

Старомонетный пер. д. 35,

119017 Москва; тел. +7(095)9513643, +7(095)2308225; e-mail: cher@igem.ru

Органическая масс-спектрометрия

д. х. н., профессор Некрасов Юрий Степанович

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д.28,

119991 Москва; тел. +7(095)1359393; e-mail: yusnekr@ineos.ac.ru

Биомедицинская масс-спектрометрия

д. б. н. Шевченко Валерий Евгеньевич

Институт ГУ Российский Онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина РАМН, Каширское шоссе, д. 24,

115478 Москва; тел. + 7(095)3235611; e-mail: vshev@nm.ru

проблемы охраны окружающей среды, аналитическая масс-спектрометрия

д. х. н., профессор Лебедев Альберт Тарасович

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1, стр.3,

119992 Москва; тел./факс +7(095)9391407; e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru

статьи на английском языке по всем вопросам масс-спектрометрии

д. х. н. Микая Анзор Иванович

Национальный институт стандартов и технологии, США;

Dr. Anzor Mikaia

National Institute of Standards & Technology, 100 Bureau Drive, 221/A111, Stop 8380, Gaithersburg, MD 20899-8380, USA;

Phone: (301)975-2521; Fax: (301)975-3670; e-mail: anzor.mikaia@nist.gov

Редакционная коллегия

д. х. н. Борщевский А. Я. (г. Москва)

к. х. н. Бродский Е. С. (г. Москва)

к. ф. м. н., к. т. н. Горшков М. В. (г. Москва)

к. х. н. Ефремов Ю. Я. (г. Казань)

д. х. н. проф. Зенкевич И. Г. (г. Санкт-Петербург)

д. б. н. Зякун А. М. (г. Пущино)

д. х. н., проф., Кудин Л. С. (г. Иваново)

Кутин А. А. (г. Москва)

д. ф.-м. н., проф. Мазунов В. А. (г. Уфа)

Мнджоян К. К. (г. Москва)

к. х. н. Самгина Т. Ю. (г. Москва)

к. х. н. Самсонов Д. П. (г. Обнинск)

д. ф.-м. н., проф., Сысоев А. А. (г. Москва)

д. ф.-м. н., проф. Цыбин О. Ю. (г. Санкт-Петербург)

Шморгунов В. А. (г. Москва)

РЕДАКТОРЫ

Галль Лидия Николаевна,

доктор физико-математических наук, профессор, академик РАЕН (с 2003 г.). Окончила Радиофизический факультет Ленинградского Политехнического Института им. М. И. Калинина в 1957 г. С этого же года работает в Институте аналитического приборостроения РАН, где занимается разработкой теории электронно-оптического расчета масс-спектрометрических приборов, разработкой новых методов ионизации для масс-спектрометрического анализа и созданием новых масс-спектрометрических приборов. В 1971 году защитила кандидатскую диссертацию на тему «Ионизация и формирование ионных пучков в источниках ионов с электронным ударом» по специальности физическая электроника, а в 1983 году – докторскую диссертацию на тему «Фокусировка и разделение ионных пучков статическими электрическими и магнитными полями» по той же специальности. В настоящее время занимает должность заведующего лабораторией методов и приборов экологического мониторинга Института аналитического приборостроения РАН.

Основные научные интересы лежат в области физики и оптики масс-спектрометрических приборов.

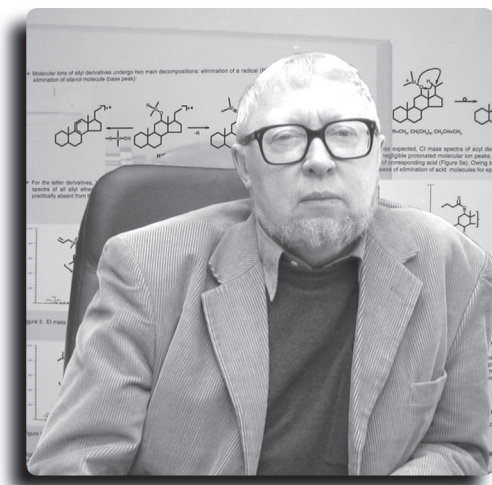
К основным научным достижениям относятся: разработка концепции фазового пространства применительно к расчетам масс-спектрометрических приборов; предложение и разработка новых методов ионизации, таких как метод ЭРИ АД («электроспрей») для анализа нелетучих лабильных соединений масс-спектрометрическими методами и метод «скользящего разряда» для прямого масс-спектрометрического элементного анализа диэлектриков; комплекс исследований физических особенностей ионизации электронным ударом, поверхностной термоионизации и ионизации в сильных электрических полях; разработка ряда масс-спектрометрических приборов и источников ионов.

Опубликовано более ста научных статей и 52 авторских свидетельства и патента.

Член Союза ученых и Секции физики Дома ученых им. М. Горького, член Всероссийского масс-спектрометрического общества.

Член редакционной коллегии журнала «Научное приборостроение».





Заикин Владимир Георгиевич,

доктор химических наук, профессор. Окончил Химический Факультет Московского государственного Университета им. М. В. Ломоносова в 1965 г. Свою научную деятельность начал еще в 1963 г. в Институте химии природных соединений АН СССР (ныне Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН), влившись во вновь созданную лабораторию органической масс-спектрометрии. В 1968 году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Масс-спектрометрическое исследование в области стереохимии стероидных спиртов и их аналогов», а в 1979 г. – докторскую диссертацию на тему «Масс-спектрометрическое исследование структуры и стереохимии производных пергидрохинолина и хинолизидина».

С 1969 по 1973 г. работал в Институте геологии и разработки горючих ископаемых, где занимался масс-спектрометрическим изотопным анализом каустобиолитов. С 1973 г. по настоящее время работает в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, где занимает должность заведующего лабораторией спектральных исследований. Основные научные интересы лежат в области масс-спектрометрии органических, биоорганических, элементоорганических соединений, стереохимии, химии ионов в газовой фазе, химии высокомолекулярных соединений, спектральных методов исследования.

К основным научным достижениям относятся: цикл исследований по изучению стереоизомерных эффектов в масс-спектрах электронной и химической ионизации органических соединений; разработка общей методологии метода реакционной (и пиролитической) газохроматографии/масс-спектрометрии; исследования в области прецизионного измерения энергий ионизации и появления в ряду органических соединений и нестабильных частиц; исследования в области химии газофазных ионов, генерируемых из углерод- и кремний-содержащих малых циклов; разработка ряда микрометодов синтеза соединений, меченных дейтерием, а также разнообразных производных; исследования микроструктуры и свойств полимеров методами колебательной спектроскопии.

С 1993 г. активно занимается исследованиями по оценке, улучшению и расширению высокоэффективной масс-спектральной базы данных, создаваемой Национальным институтом стандартов и технологии (США)

Опубликовано около 300 научных статей в отечественных и международных журналах, в том числе 4 монографий, 15 обзоров, 9 авторских свидетельств.

Член Всероссийского масс-спектрометрического общества и Американского масс-спектрометрического общества.

Является редактором международного журнала «European Journal of Mass Spectrometry»

Лебедев Альберт Тарасович,

доктор химических наук, профессор, лауреат премии Ленинского комсомола в области химии. Окончил Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова в 1979 году, где и начал свою научную деятельность. В 1982 году кандидатскую диссертацию на тему «Масс-спектрометрическое изучение реакции циклизации diaзокетон», а в 1992 году – докторскую диссертацию на тему «Возможности масс-спектрометрического моделирования химических реакций, инициируемых в растворах кислотами и основаниями» по специальности органическая химия. В настоящее время – заведующий лабораторией органического анализа химического факультета МГУ. Читает курс «Физико-химические методы исследования в органической химии» для аспирантов кафедры органической химии. Научные интересы лежат в области масс-спектрометрии органических соединений, аналитической химии, охраны окружающей среды.

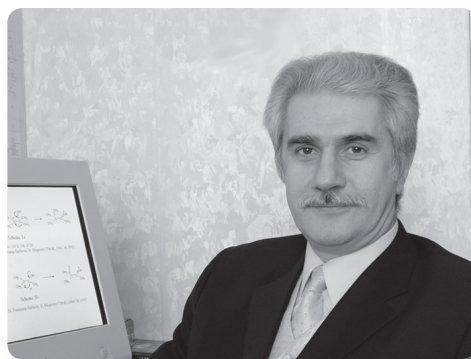
К основным научным достижениям относятся: комплекс работ по изучению механизмов св фрагментации некоторых типов органических соединений в газовой фазе и масс-спектрометрическому моделированию химических реакций; изучение трансформации органических соединений в условиях хлорирования и озонирования питьевой воды; разработка предельно допустимых концентраций для химических соединений и создание методов анализа и контроля химических загрязнений в окружающей среде.

Автор 170 научных публикаций, включая 3 монографии и 85 статей, а также соавтор 60 аттестованных в Госстандарте методик аналитического определения экотоксикантов в объектах окружающей среды.

Президент Всероссийского масс-спектрометрического общества, член Американского масс-спектрометрического общества и Европейской ассоциации химии и окружающей среды.

Микая Анзор Иванович,

доктор химических наук. Окончил факультет физико-математических и естественных наук Университета Дружбы Народов им. П. Лумумбы в 1972 г. В том же году начал свою научную деятельность в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, занимаясь исследованиями каталитических превращений малых карбоциклов с использованием спектральных методов, главным образом ГХ/МС. В 1977 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Катионные превращения метилениклубутана и бициклических углеводородов, полученных на его основе» по специальности нефтехимия. После защиты диссертации целиком посвятил себя исследованиям в области масс-спектро-

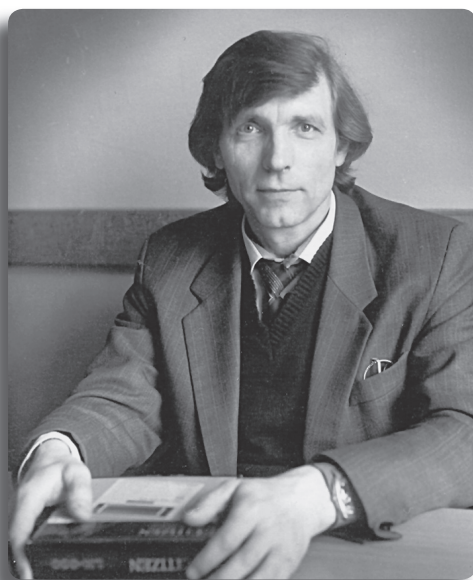


метрии органических соединений, по результатам которых в 1987 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Реакционная хромато-масс-спектрометрия органических соединений» по специальности органическая химия. До 1992 г. работал в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева в должности ведущего научного сотрудника, а затем переехал в США, где по настоящее время работает химиком-исследователем в Центре масс-спектрометрии Национального института стандартов и технологии (г. Гейтерсбург).

Основные научные интересы лежат в области масс-спектрометрии органических соединений, органической химии, аналитической химии, баз спектральных данных.

К основным научным достижениям относятся: разработка методологических основ и разностороннее исследование возможностей метода реакционной газохроматографии/масс-спектрометрии, включающего on-line химическую, каталитическую или пиролитическую трансформацию/модификацию органических веществ, для увеличения информативности метода, изучения механизмов термораспада, структуры органических соединений, микромониторинга гетерогенно-каталитических реакций; комплекс исследований механизмических и энергетических аспектов диссоциативной ионизации малых циклов с элементами IVB группы, насыщенных серосодержащих гетероциклов, стереоизомеров; разработка микрометодов газо-твердофазного синтеза дейтерированных соединений; разработка принципов оценки масс-спектральных баз данных.

Опубликовано около 200 научных работ, в том числе 4 монографии, 5 обзоров и 9 изобретений СССР. Член Всероссийского масс-спектрометрического общества и Американского масс-спектрометрического общества.



Некрасов Юрий Степанович,

доктор химических наук, профессор, действительный член РАЕН (с 1991 г.). Окончил Химический Факультет Московского государственного Университета им. М. В. Ломоносова в 1965 г. Свою научную деятельность начал в Институте химии природных соединений АН СССР (ныне Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН), занимаясь масс-спектрометрическими исследованиями органических и биоорганических соединений. В 1968 году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Изучение влияния заместителей на распад молекулярных ионов некоторых ароматических и гетероароматических соединений» по специальности органическая химия, а в 1983 году — докторскую диссертацию на тему «Химия комплексов переходных металлов в газовой фазе» по специальностям химия элементоорганических соединений и

физическая химия. С 1971 работает в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, где с 1983 занимает должность заведующего лабораторией механизмов химических реакций.

Основные научные интересы, лежат в области масс-спектрометрии элементоорганических соединений, химии металлоорганических ионов в газовой фазе, компьютерной химии, химии физиологически активных металлоорганических соединений.

К основным научным достижениям относятся: цикл сравнительных исследований реакционной способности металлоорганических соединений в газовой и конденсированной фазах; развитие учения о механизмах ионных реакций; обнаружение явления внутримолекулярного катализа в процессах внутримолекулярной диссоциации и ионно-молекулярных реакциях металлоорганических ионов; разработка препаративных методов синтеза ферроценовых производных азолов, обладающих выраженной, сравнимой с используемыми в клинике препаратами, противоопухолевой активностью при низкой токсичности; разработка нового подхода к установлению взаимосвязей между строением и реакционной способностью молекул и ионов в газовой фазе, основанного на теориях информации, молекулярных графов и абсолютных скоростей реакций с использованием обобщенных (информационных) масс-спектральных характеристик (индексов).

Опубликовано 240 научных статей в отечественных и международных журналах, в том числе 19 обзоров.

Член экспертного Совета по химии ВАК России. Председатель диссертационного совета по защите кандидатских диссертаций при ИНЭОС РАН.

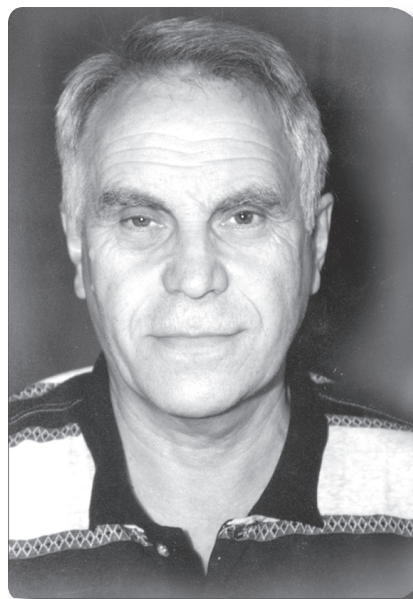
Научный редактор журнала Известия РАН, серия химическая.

Чернышев Игорь Владимирович,

доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент Российской Академии наук с 1997 г. Окончил геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова по кафедре геохимии в 1958 г. С этого же года по 1962 год работал во Всесоюзном научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС), где начал заниматься изотопной масс-спектрометрией и ее приложениями в геологии. Эти работы были продолжены в последующие годы в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН. Заведующий лабораторией изотопной геохимии и геохронологии этого же института. Проводил научную работу в исследовательских центрах Германии (Майнц, Мюнстер) и Австралии (Канберра).

Защитил диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук в 1971 г. и доктора геолого-минералогических наук в 1986 г.

Направления исследований: применение методов прецизионного, высокочувствительного масс-спектромет-



рического изотопного анализа к изучению природных вариаций изотопного состава химических элементов, определению возраста и длительности геологических процессов, включая процессы молодого и новейшего вулканизма; совершенствование методов изотопного анализа.

Опубликовано 120 статей, соавтор 5 коллективных монографий. Член Всероссийского масс-спектрометрического общества. Член редколлегии журнала «Геохимия» (МАИК-Наука).



Шевченко Валерий Евгеньевич

доктор биологических наук. Окончил химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в 1971 г., где по 1974 г. обучался в аспирантуре на кафедре физической химии. В 1975 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: «Масс-спектрометрическое исследование смешанных ассоциатов M_2BO_2F ($M = Na, K, Rb$)», а в 1998 г. — диссертацию на соискание ученой степени доктора биологических наук на тему: «Липоксигеназный метаболизм арахидоновой кислоты в нейтрофилах у онкологических больных». С 1975 г. по 1978 г. работал младшим научным сотрудником на кафедре физической химии химфака МГУ в лаборатории электронографического исследования строения молекул, где занимался проблемами высокотемпературной масс-спектрометрии под руководством проф. Сидорова Л. Н.

С 1978 г. по настоящее время работает ведущим научным сотрудником в лаборатории молекулярно-биологических методов исследования НИИ Канцерогенеза ГУ Российского онкологического научного центра им. Н. Н. Блохина РАМН.

Области научных интересов: масс-спектрометрия, ВЭЖХ, опухолевые биомаркеры, метаболические нарушения у онкологических больных.

Научная деятельность связана с использованием масс-спектральных и ВЭЖХ методов исследования в клинической и экспериментальной онкологии. Основные работы посвящены изучению структуры вновь синтезируемых противоопухолевых препаратов и их фармакокинетики; изучению нарушения обмена тирозина в организме опухоленосителя; исследованию метаболизма жирных кислот в эритроцитах и эйкозаноидов в нейтрофильных лейкоцитах онкологических пациентов; изучению молекулярных механизмов нарушения реактивности фагоцитов.

Автор 73 научных публикаций.

Член Всероссийского масс-спектрометрического общества.

Дорогие коллеги!

У масс-спектрометристов России большая победа. Вы держите в руках первый номер нашего профессионального журнала «Масс-спектрометрия». С этого момента Всероссийское масс-спектрометрическое общество имеет свой научный печатный орган. Полгода инициативная группа активно работала над этим вопросом. Начинать пришлось с абсолютного нуля. И теперь хочется надеяться, что это издание будет не только очень полезным научным, но и хорошим коммерческим проектом ВМСО.

Нужно отметить, что журнала такого профиля никогда не существовало не только в России, но и в Советском Союзе, и многие помнят трудности с публикацией масс-спектрометрических результатов в стране в 80-х годах, что часто заставляло переориентироваться на международные журналы. Вместе с тем, выдающиеся технические и научные разработки последних 15—20 лет, отмеченные Нобелевскими премиями за 2002 г., выдвинули масс-спектрометрию на передовые позиции среди других инструментальных методов исследования. И в этой ситуации такая великая страна как Россия просто не может оставаться без собственного масс-спектрометрического журнала.

Как и предлагалось на Учредительном съезде ВМСО, создание печатного издания стало первым большим проектом Общества. Журнал — лицо Общества, а добиться его признания российской и международной научной общественностью — дело не только Президиума или Совета ВМСО. Это дело каждого. Мы ждем интересных статей по любым аспектам теоретической, экспериментальной и прикладной масс-спектрометрии от членов региональных организаций, от российских ученых, публикующихся в зарубежных журналах, от русскоговорящей масс-спектрометрической диаспоры, добившейся мирового признания и работающей в самых разных уголках мира. Мы очень надеемся также на активное участие иностранных авторов. Именно поэтому в журнале будут публиковаться статьи как на русском, так и на английском языке.

Помимо научных публикаций в журнале будет размещаться информация о профильных конференциях, книгах, мероприятиях фирм, производящих масс-спектрометрическое оборудование, и т. д. В какой-то мере это будет дублировать информацию интернет сайта www.vtso.ru, но все же иногда удобнее иметь под руками печатное издание. На страницах журнала будут публиковаться словари стандартизованных масс-спектрометрических терминов, аббревиатур и обозначений на русском и английском языках, которые будут рекомендоваться для использования не только в данном журнале, но и прочей русскоязычной литературе. Важным аспектом работы журнала будет информирование читателей о мероприятиях ВМСО (проведение конкурсов, профильных семинаров и конференций, учреждение премий, наград и грантов на исследования и поездки и многое другое).

Журнал позволит масс-спектрометрическому сообществу России своевременно заявлять о новых патентоспособных разработках российских ученых. Мы не должны допускать впредь, чтобы наши ученые по каким-либо причинам теряли свой приоритет в создании новых методов или устройств, как это случилось, например, с изобретением вторично-ионной масс-спектрометрии и ионизации электрораспылением российскими учеными. Это скорее задача ВМСО, но публикация о новых разработках в журнале «Масс-спектрометрия» безусловно поможет отстаиванию авторских прав.

Форма и содержание журнала не является чем-то раз и навсегда установленным. Редколлегия постаралась реализовать лучший, на наш взгляд, вариант с учетом собственных творческих и финансовых возможностей. Однако мы с удовольствием будем принимать любые предложения по улучшению формы и содержания журнала.

В завершение хочется еще раз поздравить всех масс-спектрометристов России с появлением собственного печатного органа. Мы ждем от вас много интересных и разных статей.

ПРЕЗИДЕНТ ВМСО, ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОР А. М. ЛЕБЕДЕВ
ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР ЖУРНАЛА, ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОР В. Т. ЗАХИНА

СОДЕРЖАНИЕ

Рюрик Аркадьевич Хмельницкий (к 75-летию со дня рождения)	11
Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация при высоком давлении	
<i>Владимир Е. Франкевич, Максим Даштиев, Ренато Зеноби</i>	13
Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел	
<i>Г. Г. Сихарулидзе</i>	21
Идентификация географического места происхождения наркотических веществ на основе изотопного анализа углерода и азота	
<i>Э. М. Галимов, В. С. Севастьянов, Е. В. Кульбачевская, А. А. Голявин</i>	31
Измерение изотопного состава изотопно обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии	
<i>И. Д. Ковалев, А. М. Потапов и А. Д. Буланов</i>	37
Новые возможности совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных при идентификации органических соединений	
<i>И. Г. Зенкевич</i>	45
Масс-спектрометрическое исследование низкотемпературного окисления фуллерита C₆₀	
<i>Е. В. Скокан, Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, А. И. Кириллов, В. Л. Карнацевич, Баскаков С. А., И. В. Архангельский</i>	53
Обобщенные масс-спектральные характеристики реакционной способности ионов в газовой фазе	
<i>Ю. С. Некрасов, Ю. Н. Сухарев, Э. Э. Тенфер</i>	57
Необычная стереоспецифичность фрагментации силиловых эфиров 12-гидрокси-5α-прегнанов при электронной ионизации	
<i>Р. С. Борисов, И. А. Храпковский, В. Г. Заикин</i>	63
Исследование трансформации нефтяных углеводородов в условиях водного хлорирования методом двойной газовой хроматографии – времяпролетной масс-спектрометрии	
<i>Г. М. Шайдуллина, А. Т. Лебедев</i>	67
Список принятых сокращений, русских и английских терминов	77
Инструкция для авторов журнала «масс-спектрометрия»	79

CONTENTS

Rjurik Arkadievich Khmel'nitsky (to Celebrate his 75th Birthday)	11
High pressure matrix assisted laser desorption/ionization	
Vladimir E. Frankevich, Maxim Dashtiev, Renato Zenobi (Department of Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, 8093 Zurich, Switzerland; Institute of Energetic Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 117829 Moscow; E-mail: frankevich@org.chem.ethz.ch)	13
A hollow cathode ion source for the elemental analysis of solids	
G. G. Sikharulidze (Institute of Microelectronic Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow district, Russia; E-mail: sikharul@ipmt-hpm.ac.ru)	21
The identification of the geographical origin of drugs based on the carbon and nitrogen isotope ratios	
E. M. Galimov, V. S. Sevastyanov, E. V. Kulbachevskaya, A. A. Golyavin (Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Kosygin St. 19, Moscow 119991, Russia; E-mail: vsev@geokhi.ru)	31
Measurement of the isotopic composition of the isotopic enriched silicon and its volatile compounds by laser ionization mass spectrometry	
I. D. Kovalev, A. M. Potapov, A. D. Bulanov (Institute of Chemistry of High Purity Substances, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia; E-mail: kov@ihps.nnov.ru)	37
Joint interpretation of mass spectrometric and chromatographic data in the identification of organic compounds	
Igor G. Zenkevich (St. Petersburg State University, Chemical Research Institute, Universitetsky pr., 26, St. Petesrburg 198504, Russia; E-mail: igor@IZ6246.spb.edu)	45
Mass spectrometric investigation of a low temperature oxidation of fullerite C₆₀	
E. V. Skokan, Yu. M. Shul'ga, V. M. Martynenko, A. I. Kirillov, V. L. Karnatsevich, S. A. Baskakov, I. V. Arkhangelskii (Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia, E-mail: skokan@phys.chem.msu.ru; Institute of problem of chemical physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia; Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry Russian Academy of Sciences, 603600 Nizhny Novgorod, Russia)	53
Generalized mass spectral characteristics of gas-phase reactivity of ions	
Yu. S. Nekrasov, Yu. N. Sukharev, E. E. Tepfer (A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova St., 119991 Moscow, Russia; E-mail: yusnekr@ineos.ac.ru)	57
Unusual stereospecificity of fragmentation of 12-hydroxy-5α-pregnane silyl ethers under electron ionization	
R. S. Borisov, I. A. Khrapkovsky, V. G. Zaikin (Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 28, 119991 Moscow, Russian Federation E-mail: zaikin@ips.ac.ru)	63
A GC-GC-TOF study of transformation products of petroleum hydrocarbons under the conditions of aquatic chlorination	
G. M. Shaidullina, A. T. Lebedev (Chemical Department, Moscow State University, Leninskie Gori, 119992 Moscow, Russian Federation, E-mail: lebedev@org.chem.msu.ru)	67
List of Abbreviations, Russian and English Terms	77
Instruction for authors of the «mass spectrometry» journal	79



Рюрик Аркадьевич Хмельницкий

(К СЕМИДЕСЯТИПЯТИЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

27 марта 2004 г. исполнилось 75 лет доктору химических наук, профессору Рюрику Аркадьевичу Хмельницкому, стоявшему у истоков развития органической масс-спектрометрии в России

Р. А. Хмельницкий родился 27 марта 1929 года в г. Тбилиси. После окончания средней школы он в 1947 году поступает на химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, по окончании которого в 1952 приходит работать в Центральный Институт Авиационных Топлив и Масел (ЦИАТИМ; в последствии ВНИИНП) в лабораторию спектральных и масс-спектрометрических методов анализа (рук. К. Зими́на). В этой лаборатории Р. А. Хмельницкий работает до 1968 г. и проходит путь от инженера до старшего научного сотрудника. Здесь он впервые знакомится с методом масс-спектрометрии и приступает к развитию вместе с А. А. Поляковой (впоследствии профессором, доктором химических наук) нового научного направления – масс-спектрометрический структурно-групповой анализ нефти. Проведенный глубокий анализ масс-спектров большого числа синтезированных в лаборатории профессора А. А. Петрова в ЛТИ (Ленинград) индивидуальных углеводов ряда моноолефинов, сопряженных и несопряженных диенов, алленов, сопряженных и несопряженных енинов и диацетиленов, а также алкилнафтенов и конденсированных аренов позволил получить точные количественные характеристики этих типов соединений и разработать

методики количественного определения подобных веществ в бензинах.

В 1961 г он защищает кандидатскую диссертацию на тему «Масс-спектрометрический анализ бензинов». В 1966 г. выпускает вместе с А. А. Поляковой свою монографию «Введение в органическую масс-спектрометрию». Это была первая отечественная книга по применению масс-спектрометрии в структурных исследованиях органических соединений (преимущественно углеводов).

В 1968 г. Р. А. Хмельницкий из промышленного института переходит на работу в учебный институт – Московскую сельскохозяйственную академию им. К. А. Тимирязева (ТСХА) – на преподавательскую работу на кафедру органической химии, возглавляемую проф. И. И. Грандбергом. На этой кафедре Р. А. Хмельницкий вместе со своими аспирантами разворачивает широкие систематические исследования масс-спектрального поведения большого числа разнообразных индивидуальных серу- и азотсодержащих соединений, циклоалкил- и алкиларилсульфидов и дисульфидов, тиацикланов, диарилсульфоксидов и сульфонов, разнообразных замещенных пирролов, алкил- и арилиндолов, триптаминов и гомотриптаминов, карбазолов, замещенных

пиридинов, хинолинов, изохинолинов, пирозолов, пиразолопиридинов, изоксазолов и пиримидинов, создает фактически школу масс-спектрометристов — органиков. В период с 1968 по 1973 гг. он выпускает своих первых аспирантов: Краснощека А. П., Высоцкого В. И., Бродского Е. С., Клюева Н. А. и других. Совместно с А. А. Поляковой в 1972 г. издает свою вторую монографию «Масс-спектрометрия в органической химии», которая на долгие годы стала настольной книгой не одного поколения масс-спектрометристов. Впоследствии в его работах масс-спектрометрия используется не только для определения структуры соединения, но и для изучения механизма органических реакций (реакция Фишера – синтез индолов) или исследования побочных реакций в промышленном синтезе красителей на основе β -нафтола

В 1971 г. Р. А. Хмельницкий защищает докторскую диссертацию на тему «Масс-спектрометрия азот- и серосодержащих органических соединений» и в 1972 г. получает звание профессора.

С 1973 г. Р. А. Хмельницкий занимает должность заведующего кафедрой физической и коллоидной химии ТСХА. Продолжая работать со своими учениками в области органи-

ческой масс-спектрометрии, он начинает изучение гумуса почв и ведет исследования по деструкции полимерных материалов. Работая на кафедре, он выпускает еще одну плеяду масс-спектрометристов, нацеленных на решение агрохимических задач. Пишет вместе со своим учеником Е. С. Бродским три монографии: «Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений» (1980 г.), «Хромато-масс-спектрометрия» (1984 г.) и «Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды» (1990 г.).

Являясь блестящим лектором и методистом, Р. А. Хмельницкий пишет на основе своих лекций учебники для студентов сельскохозяйственных ВУЗов – «Физическая и коллоидная химия» (1988 г.) и «Современные методы исследования сельскохозяйственных объектов» (1981 г.).

В 1994 г. Р. А. Хмельницкий заканчивает свою научную деятельность. К этому времени под его руководством было защищено 27 кандидатских диссертаций, написано с соавторами более 350 научных статей.

Рюрик Аркадиевич – замечательный человек, добрый и отзывчивый товарищ. Он прекрасный рассказчик, остроумный собеседник.

Редакция журнала «Масс-спектрометрия» вместе с его друзьями, учениками и коллегами сердечно поздравляет Рюрика Аркадьевича Хмельницкого с семидесятипятилетием и желает юбиляру крепкого здоровья, долгих лет жизни и личного счастья.

Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация при высоком давлении

Владимир Е. Франкевич^{1,2*}, Максим Даштиев^{1,2}, Ренато Зеноби¹

1. Department of Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, 8093 Zurich, Switzerland

2. Институт энергетических проблем химической физики РАН, 117829, Москва

E-mail: frankevich@org.chem.ethz.ch

Поступила в редакцию 15.01.2004; после переработки – 04.02.2004

При повышении давления в источнике ионов матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) до 10^{-5} — 10^{-4} Торр наблюдается значительное возрастание интенсивности сигнала положительных ионов. Увеличение чувствительности связано с уменьшением числа отрицательных ионов матрицы и уменьшением фрагментации молекулярных ионов анализируемого вещества. Показано, что основная доля фрагментов возникает в результате диссоциации, индуцированной столкновениями (ДИС) в облаке МАЛДИ; при этом эффективность ДИС уменьшается при повышении давления. Уменьшение энергии свободных электронов за счет столкновений с газом приводит к увеличению сигнала положительных ионов и уменьшению числа фрагментов, вызванных диссоциацией при электронном захвате (ДЭЗ).

Ключевые слова: МАЛДИ, ДИС, образование ионов, фрагментация, диссоциация, ИЦР

Considerable enhancement of the intensity of positive ion signals in matrix assisted laser desorption/ionization (MALDI) is observed when the pressure in the internal MALDI FT-ICR ion source increases up to 10^{-5} — 10^{-4} Torr. The phenomenon is due to the decrease in the amount of negative ions produced from matrix and to decrease of the fragmentation of analyte ions. It was shown that the main fraction of fragment ions originates from collision induced dissociation (CID) in MALDI plume and the efficiency of CID decreases as the pressure rises. Reducing the energy of free electrons colliding with gas molecules gives rise to an increasing signal of positive ions and a decreasing number of fragments originating from electron capture dissociation.

KEYWORDS: MALDI, CID, ion formation, fragmentation, dissociation, ICR

ВВЕДЕНИЕ

Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ) представляет собой уникальный метод анализа биологических молекул^{1,2}. Благодаря простоте, высокому выходу ионов без предварительной очистки образца метод МАЛДИ получил широкое применение в протеомике. МАЛДИ не вызывает значительной фрагментации ионов, что позволяет легко идентифицировать образующиеся молекулярные ионы. Однако дальнейшее уменьшение фрагментации повышает чувствительность метода. С другой стороны контролируемая фрагментация позволяет получить информацию о структуре биомолекул^{3,4}. Несмотря на еще не вполне изученные механизмы фрагментации и образования ионов⁵⁻⁸, МАЛДИ применяется во многих современных приборах. Наиболее распространенным масс-анализатором для МАЛДИ является времяпролетный масс-спектрометр (ВМС).

Спектрометр ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР ПФ) в сравнении с другими масс-анализаторами обладает сверхвысоким разрешением и чувствительностью, высокой точнос-

тью измерения масс, возможностями проведения комплексного анализа веществ⁹. Широко распространена конфигурация спектрометра ИЦР ПФ с внешним источником МАЛДИ. При этом ионы образуются вне высоковакуумной части спектрометра и вводятся в измерительную ячейку посредством ионной оптики¹⁰⁻¹².

Уникальным прибором, позволяющим непосредственно исследовать механизмы фрагментации и образования ионов в МАЛДИ, является спектрометр ИЦР ПФ с внутренним источником МАЛДИ¹³⁻¹⁵. В таком приборе образец располагается в непосредственной близости от измерительной ячейки, таким образом время между импульсом ионизации и детектированием ионов может быть сведено к минимуму. Ионы при этом движутся в высоком вакууме и в свободном от электрических полей пространстве, не испытывая соударений с молекулами газа.

На спектрометре ИЦР ПФ с внутренним источником МАЛДИ были исследованы механизмы образования ионов и показана роль электронов в МАЛДИ¹⁶. Электроны, захватываясь молекулами матрицы в обла-

* Автор для корреспонденции.

ке МАЛДИ, образуют отрицательные ионы¹⁷. Как было показано ранее¹⁸, энергии электронов лежат в диапазоне 1-2 эВ, что соответствует максимумам выходов отрицательных ионов в реакциях молекул матрицы с электронами¹⁹. Предполагалось, что часть регистрируемых в спектре МАЛДИ фрагментов, также является результатом реакций с электронами, а точнее результатом диссоциации ионов и молекул анализируемого вещества при электронном захвате^{20,21}.

Увеличение выхода молекулярных ионов представляет важную задачу для МАЛДИ. Выход ионов зависит от ряда параметров, таких как способ приготовления образца, количественного соотношения матрицы и анализируемого вещества, правильного выбора материала подложки. Кроме того, мощность лазерного излучения, выбор «горячей точки» на образце, давление в области ионизации также являются важными условиями получения устойчивого сигнала. Например, использование диэлектрических подложек для образца позволяет значительно повысить выход положительных ионов^{17,22,23}. Было показано, что использование повышенного или атмосферного давления в области источника МАЛДИ значительно уменьшает фрагментацию и увеличивает выход молекулярных ионов²⁴⁻²⁶. Источник МАЛДИ, работающий при давлении в несколько Торр, позволил достичь на спектрометре ИЦР ПФ чувствительности в 10^{-14} моль²⁵. Результаты, полученные на времяпролетных масс-спектрометрах, также показали, что увеличение давления в источнике МАЛДИ приводит к уменьшению фрагментации^{27,28} за счет охлаждения ионов при столкновениях.

В данной работе мы детально рассматриваем процессы образования фрагментов ионов и причины значительного увеличения сигнала положительных ионов в присутствии импульса буферного газа в области источника МАЛДИ. Результаты экспериментов позволяют провести аналогию с источником МАЛДИ при атмосферном давлении²⁶, в котором также наблюдается значительное уменьшение фрагментации ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке, основу которой составляет спектрометр ионного циклотронного резонанса со сверхпроводящим магнитом (Федеральный технический институт (ETH), г. Цюрих, Швейцария). Установка состояла из высоковакуумной камеры, откачиваемой турбомолекулярным насосом TPU-330 (Balzers), сверхпроводящего магнита 4,7 Тесла (Bruker, Fällanden, Switzerland) и коммерческого блока управления спектрометром Ion Spec (Ion Spec Corp. SA, USA). В качестве измерительной ячейки использовалась открытая ячейка ИЦР¹⁵. Ионы генерировали методом МАЛДИ во внутреннем источнике — образец располагался в высоковакуумной части установки на расстоянии 2 см от торцевого электрода. Для лазерной десорбции применяли неодимовый лазер Nd: YAG, 355 nm, (Continuum, Minilite ML-10). Матрицей служила дигидроксibenзойная кислота (DHB), а анализируемым

веществом — пептид брадикинин (Fluka, Switzerland). Образец готовили методом «высушенной капли»: смесь матрицы и анализируемого вещества в соотношении 1:500 наносилась на подложку и высушивалась. Азот (N_2) напускали в систему через импульсный клапан за несколько миллисекунд до импульса ионизации. Для полного удаления буферного газа между импульсами ионизации и детектирования устанавливалась задержка в 5 секунд. Детектирование ионов проводили при давлении 2×10^{-8} Торр. Давление в ячейке и источнике МАЛДИ регулировали длительностью открытия клапана. Измерение давления проводили ионизационным манометром, расположенным на расстоянии одного метра от измерительной ячейки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе МАЛДИ образуется большое количество свободных электронов¹⁷. Их выход зависит от типа поверхности, толщины образца, свойств матрицы, мощности лазерного излучения. Максимальный выход фотоэлектронов наблюдался при использовании металлической подложки и тонкого (несколько микрометров) слоя матрицы. Наличие электронов приводит к образованию избытка отрицательных ионов матрицы за счет реакции:



На рисунке 1 изображен спектр отрицательных ионов матрицы DHB. Наиболее интенсивным является пик иона $[M-H]^-$ с массой 153 Д, образованного в результате реакции диссоциативного захвата электрона молекулой матрицы DHB (реакция 1).

Преобладание отрицательных ионов в облаке МАЛДИ часто нежелательно, так как это уменьшает сигнал положительных ионов анализируемого вещества из-за нейтрализации их отрицательными ионами. Нейтрализация положительных ионов непосредственно электронами менее вероятна¹⁷. Можно уменьшить количество отрицательных ионов, если снизить тем или иным способом выход электронов. Одним из способов уменьшения выхода электронов является использование неметаллической подложки. Этим перекрывается канал выхода фотоэлектронов из системы металл/органическая матрица. Было показано значительное увеличение сигнала положительных ионов при использовании неметаллических подложек^{16,17}. Однако даже при наличии диэлектрической подложки часть фотоэлектронов образуется за счет многофотонной ионизации матрицы²⁰. Использование в качестве матрицы веществ с высокой энергией ионизации позволяет лишь незначительно уменьшить выход фотоэлектронов.

В работе¹⁹ было измерено сечение диссоциативного захвата электронов (реакция 1) для различных матриц. В случае DHB оно максимально при энергии 0.83 эВ, что соответствует энергии свободных электронов в облаке МАЛДИ¹⁸. При понижении энергии электронов интенсивность сигнала $[M-H]^-$ значительно падает. Таким образом, другим методом уменьше-

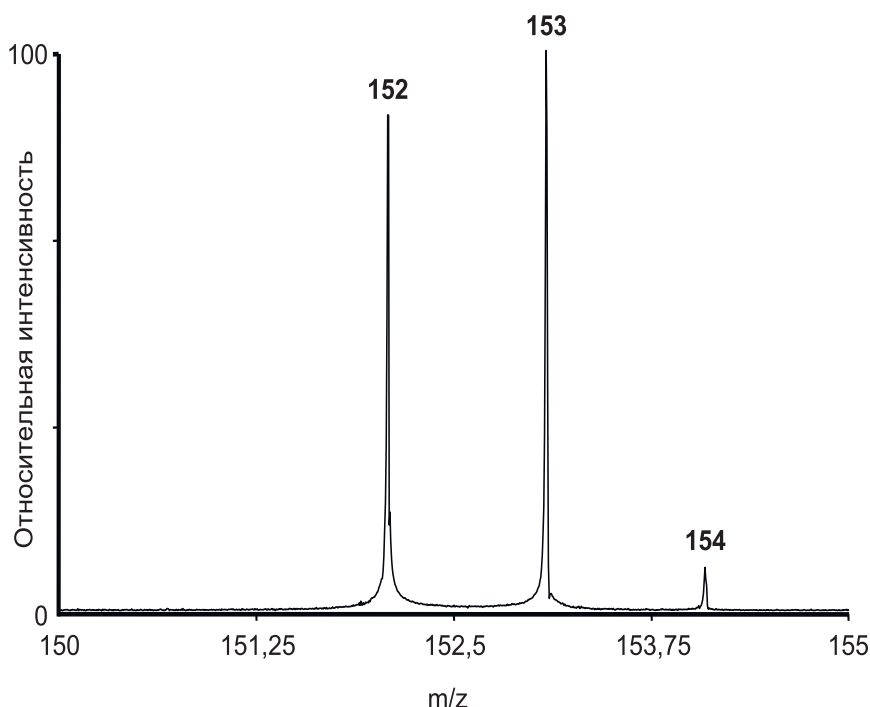


Рисунок 1.
Масс-спектр отрицательных ионов матрицы ДНВ.

ния количества отрицательных ионов в облаке может быть снижение энергии электронов, которую можно уменьшить, например, за счет столкновений с молекулами буферного газа. Буферный газ должен быть выбран таким, чтобы молекулы самого газа не захватывали электроны, например, азот. Электроны, проходя через буферный газ, охлаждаются за счет столкновений и становятся не реакционными для молекул матрицы.

На рисунке 2 приведена зависимость отношения сигналов ионов матрицы ДНВ с массой 153 Д и 152 Д

от давления. Ионы $[M-2H]^-$ с массой 152 Д, предположительно, образуются без участия свободных электронов, так как они наблюдались в экспериментах и в их отсутствии (при использовании неметаллической подложки, матриц с высокой энергией ионизации и низкой энергии лазерного импульса)²⁰. Изменение давления в области ионизации практически не влияет на сигнал ионов $[M-2H]^-$. Как видно из графика, с ростом давления интенсивность пика ионов $[M-H]^-$ уменьшается по отношению к $[M-2H]^-$. Объяснением данной зависимости

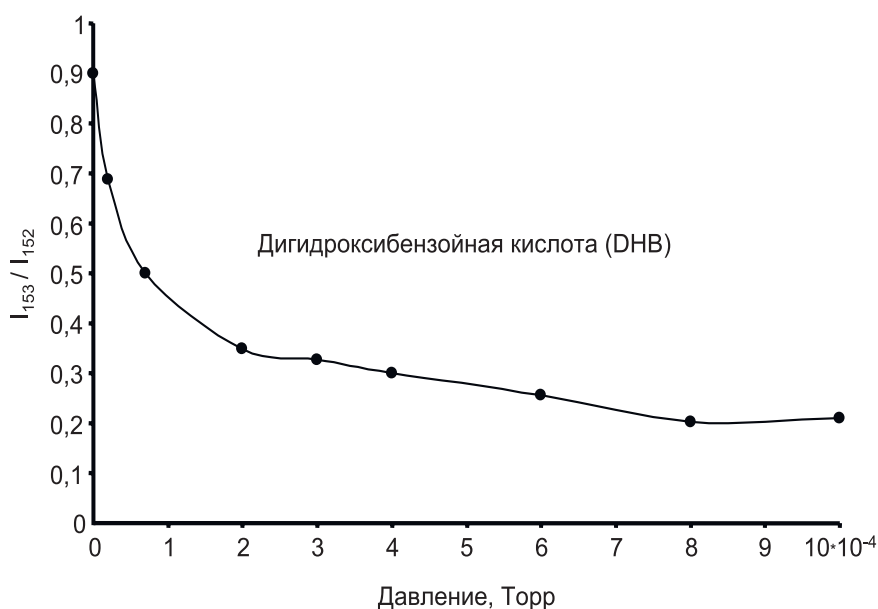


Рисунок 2.

Зависимость отношения сигналов отрицательных ионов с массой 153 Д и 152 Д от давления азота в области источника МАЛДИ (Матрица — ДНВ).

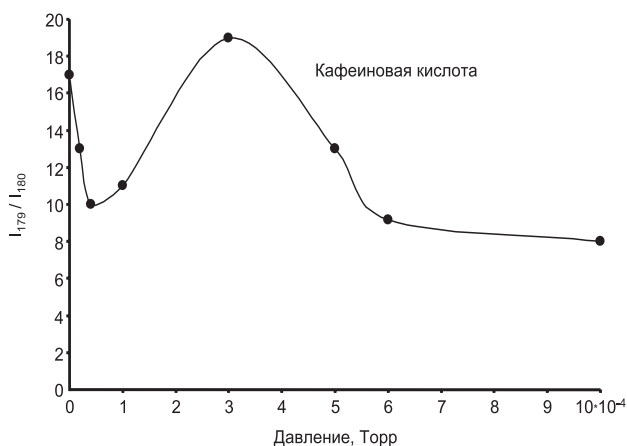


Рисунок 3.

Зависимость отношения сигналов отрицательных ионов с массами 179 Д и 180 Д от давления азота в области источника МАЛДИ (Матрица — кофеиновая кислота).

ти может быть уменьшение энергии электронов с ростом давления в области облака МАЛДИ, что приводит к снижению числа отрицательных ионов [M-H]⁻, образовавшихся по пути реакции (1).

Большинство матриц имеет максимальное сечение диссоциативного захвата электронов с энергиями около 1 эВ¹⁹. Но, например, для такой известной матрицы как кофеиновая кислота (3,4-дигидроксикоричная), сечение максимально при энергии электронов 0.53 эВ. График на рисунке 3 показывает зависимость отношения интенсивностей сигналов [M-H]⁻/[M]⁻ от давления. При давлении 3·10⁻⁴ Торр видно увеличение сигнала [M-H]⁻. Это связано с уменьшением энергии электронов. При данном давлении их энергия соответствует максимальному сечению диссоциативного захвата электронов молекулами матрицы (0.53 эВ). При повышении давления сигнал ионов [M-H]⁻ падает, так как энергия электронов уменьшается за счет большего количества столкновений. Интенсивность пика ионов M⁻ в ходе эксперимен-

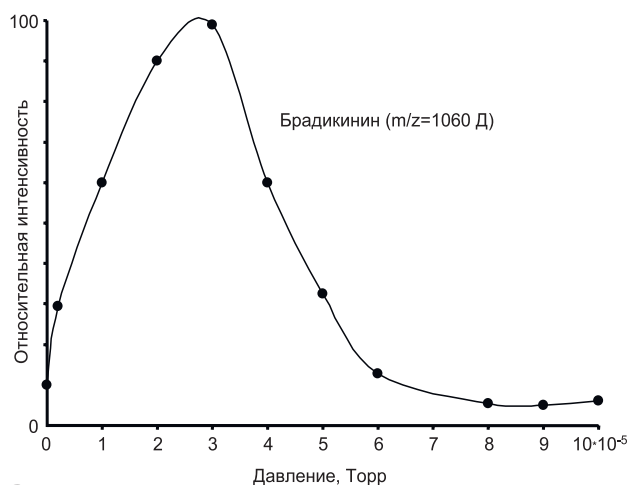


Рисунок 4.

Зависимость интенсивности сигнала иона [M+H]⁺ для брадикинина от давления азота в области источника МАЛДИ.

та остается неизменной. Мы предполагаем, что образование этих ионов также, как и ионов [M-2H]⁻ в случае DHB, происходит без участия свободных электронов. В отличие от матрицы DHB, пик [M-2H]⁻ в спектре кофеиновой кислоты отсутствовал.

Количество отрицательных ионов влияет на интенсивность сигнала положительных ионов. Для спектрометра ИЦР ПФ можно ожидать увеличения сигнала положительных ионов при снижении числа отрицательных. На рисунке 4 представлена зависимость интенсивности сигнала положительных ионов брадикинина (масса 1060 Д) от давления. Увеличение сигнала наблюдается при давлении, которое соответствует резкому падению числа отрицательных ионов матрицы DHB. Уменьшение сигнала положительных ионов при больших давлениях буферного газа связано с неэффективностью в этом случае захвата и детектирования ионов. Большое количество буферного газа не может быть полностью удалено за промежуток времени меж-

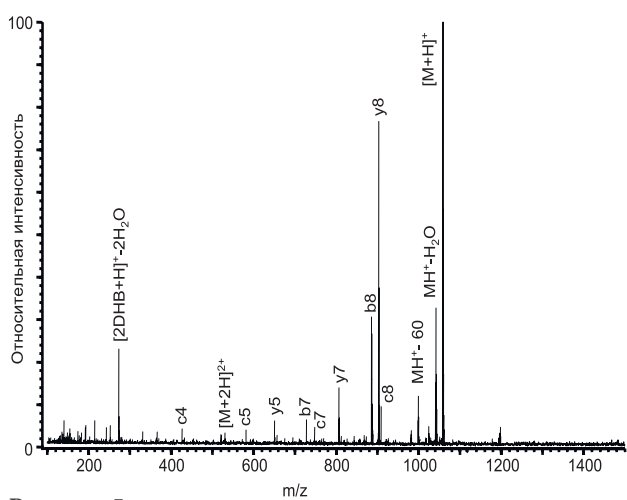
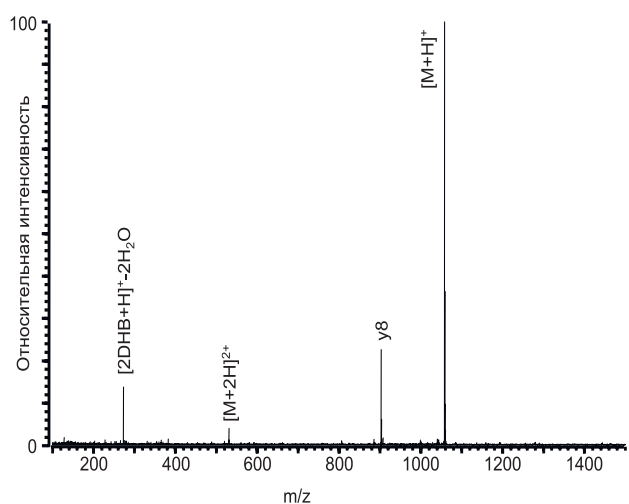


Рисунок 5.

Масс-спектр брадикинина при давлении в источнике МАЛДИ 2·10⁻⁸ Торр (А)



Масс-спектр брадикинина при давлении в источнике МАЛДИ 3·10⁻⁵ Торр (Б)

ду напуском газа и импульсом возбуждения/детектирования (5 секунд). За счет уменьшения энергии ионов изменяется время пролета ионов от источника до измерительной ячейки и снижается эффективность захвата ионов.

На рисунке 5А приведен спектр пептида брадикинина, полученный при низком (2×10^{-8} Торр) давлении. В спектре присутствует значительное количество пиков ионов, наиболее интенсивные из которых соответствуют фрагментам *y* и *b* серий. В области низких масс видны также интенсивные пики ионов матрицы DHB (m/z 137, 154, 273). При повышении давления в области источника можно ожидать увеличения интенсивности сигнала молекулярного иона. На рисунке 5Б показан спектр брадикинина, полученный при давлении в

диссоциации, индуцированной столкновениями брадикинина в ячейке спектрометра ИЦР ПФ. Ионы брадикинина изолировали в измерительной ячейке путем удаления всех других ионов методом возбуждения с использованием обратного преобразования Фурье³¹. В ячейку напускали буферный газ, ионы брадикинина возбуждали на радиус, не превосходящий радиус ячейки, после чего регистрировали продукты диссоциации. На рисунке 6 представлен результат ДИС брадикинина с молекулами азота. Основные пики фрагментов в спектре (рис. 6) присутствуют и в спектре МАЛДИ (рис. 5А). Исходя из вышесказанного, можно заключить, что основным процессом, приводящим к появлению фрагментов во внутреннем источнике МАЛДИ, является ДИС в облаке МАЛДИ. Ранее было показано, что эф-

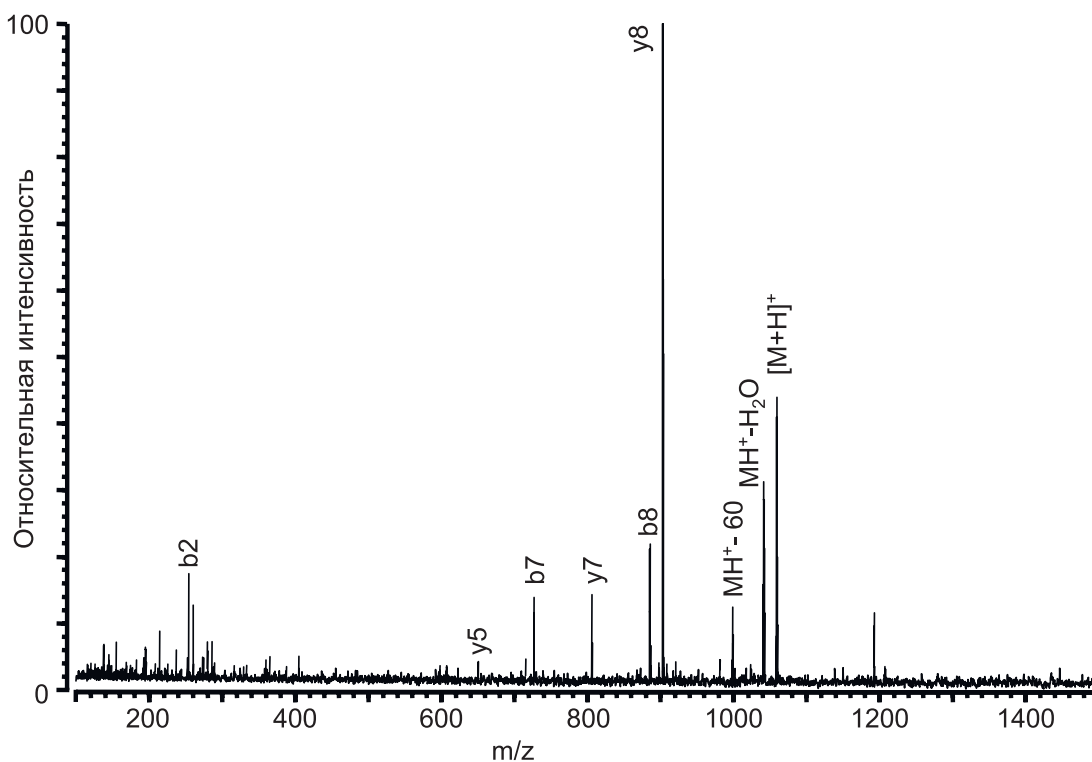


Рисунок 6. Спектр активации брадикинина, инициированной столкновениями с молекулами азота в ячейке ИЦР ПФ.

источнике 3×10^{-5} Торр. Как и предполагалось, наряду с уменьшением интенсивностей пиков фрагментов наблюдается увеличение сигнала ионов $[M+H]^+$. Таким образом, при повышении давления в источнике происходит значительное увеличение интенсивности сигнала положительных ионов с одновременным уменьшением фрагментации ионов^{29,30}.

Какова природа образующихся фрагментов и чем вызвано отсутствие фрагментации при повышении давления? Как известно, ионы серий *y* и *b* могут возникать при активации, индуцированной столкновениями, в присутствии буферного газа. Однако в нашем случае наблюдается снижение фрагментации при увеличении концентрации газа. Для выяснения причин уменьшения фрагментации нами был смоделирован процесс

эффективность ДИС в приборах ИЦР ПФ в значительной мере зависит от давления, и, кроме того, существует область давления, в которой эффективность диссоциации максимальна³². Действительно, для эффективной диссоциации ион должен обладать некоторой энергией. При значительном повышении давления в ячейке спектрометра ионы не могут ускориться из-за многочисленных столкновений с молекулами буферного газа и приобрести энергию, достаточную для их фрагментации. На рисунке 7 продемонстрирована эффективность ДИС брадикинина в ячейке ИЦР в зависимости от давления на примере фрагмента *y8*. Как видно из приведенной зависимости, при увеличении давления фрагментация молекулярных ионов брадикинина растет, достигает максимума при значении давления 3×10^{-5} Торр, а затем

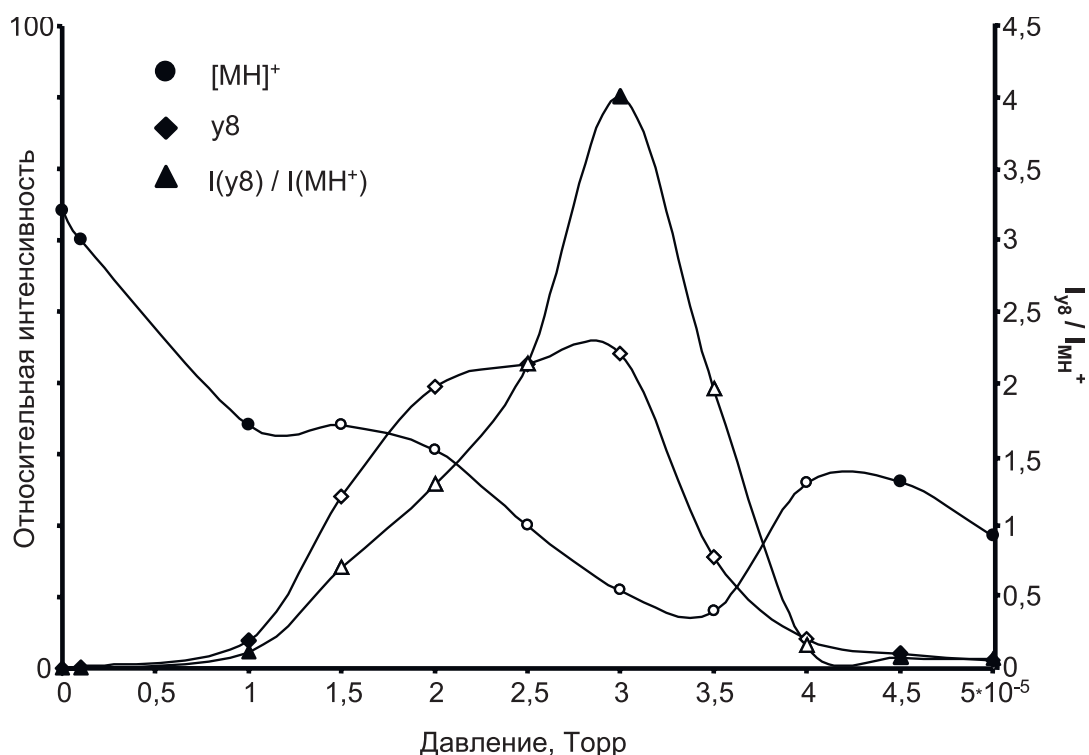


Рисунок 7.

Зависимость выхода молекулярных ионов брадикинина и фрагмента «y₈» от давления.

начинает снижаться. Интенсивность сигнала молекулярного иона брадикинина падает с ростом давления, и начинает увеличиваться при давлении $3,5 \times 10^{-5}$ Торр, достигая максимума при $4,2 \times 10^{-5}$ Торр. Отношение интенсивности сигнала фрагмента y₈ к сигналу молекулярного иона имеет явно выраженный максимум в диапазоне давления 3×10^{-5} Торр.

Необходимо заметить, что в начальный момент времени давление в ячейке было минимальным и затем повышалось за счет напуска газа, что является одним из отличий этой модели от ДИС в реальном облаке МАЛДИ. В облаке протекает множество реакций, в том числе и реакции ДИС. Давление в газовом облаке МАЛДИ таково, что эффективность ДИС высока даже без напуска дополнительного газа. Незначительное увеличение давления в области облака МАЛДИ приводит к уменьшению эффективности ДИС по аналогии с ДИС в ячейке ИЦР при высоком давлении. На рисунке 7 можно выделить три основные области. Область низкого давления (до 5×10^{-6} Торр), когда фрагментация ионов незначительна. В МАЛДИ эта область недостижима, так как непосредственно после лазерного импульса образуется плотное газовое облако. Область промежуточного давления (до $3 - 4 \times 10^{-5}$ Торр), характеризующаяся сильной фрагментацией, аналогичной фрагментации в реальном эксперименте с МАЛДИ. И, наконец, область высокого давления ($4 - 6 \times 10^{-5}$ Торр), когда фрагментация ионов понижена. Эта область легко достижима в экспериментах с МАЛДИ путем повышения давления в источнике. При сравнении зависимости сигналов ионов брадикинина от давления при ДИС в ячейке ИЦР

и в эксперименте с напуском газа в область источника (рис. 4 и рис. 7) видно, что в обоих случаях наблюдается увеличение сигнала при повышении давления. Однако в случае МАЛДИ требуется меньшее давление буферного газа для получения максимального сигнала (3×10^{-5} Торр) из-за наличия газового облака.

Наряду с фрагментами, которые являются типичными для ДИС, в спектре МАЛДИ присутствуют и другие, например фрагмент серии c (рисунок 5А). В спектре ДИС брадикинина они не видны. (Рис. 6). Фрагменты серий c и z являются характерными в реакциях диссоциации ионов при электронном захвате²¹. Снижение эффективности ДЭЗ при повышении давления может быть также связано с уменьшением энергии электронов за счет столкновений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значительное увеличение сигнала положительных ионов в МАЛДИ во внутреннем источнике ИЦР ПФ наблюдается при повышении давления в области мишени. Увеличение сигнала связано с уменьшением числа отрицательных ионов в облаке МАЛДИ и уменьшением фрагментации ионов. Основным процессом, приводящим к фрагментации, является активация ионов, индуцированная столкновениями, эффективность которой падает при повышении давления. Столкновения электронов с молекулами буферного газа приводят к уменьшению энергии электронов и невозможности протекания реакций диссоциативного захвата электронов с образованием отрицательных ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, «Matrix-assisted Ultraviolet-Laser Desorption of Nonvolatile Compounds», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **78**, 53-68 (1987).
2. R. Zenobi, R. Knochenmuss, «Ion Formation in MALDI Mass Spectrometry», *Mass Spectrom. Rev.* **17**, 337-366 (1998).
3. B. J. Spengler, «Post-source decay analysis in matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of biomolecules», *J. Mass Spectrom.* **32**, 1019-1036 (1997).
4. R. Kaufmann, P. Chaurand, D. Kirsch, B. Spengler, «Post-source decay and delayed extraction in matrix-assisted laser desorption/ionization/reflectron time-of-flight mass spectrometry. Are there trade-offs?», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **10**, 1199-1208 (1996).
5. M. Karas, M. Glückmann, J. Schäfe, «Ionization in matrix-assisted laser desorption/ionization: singly charged molecular ions are the lucky survivors», *J. Mass Spectrom.* **35**, 1-12 (2000).
6. M. Karas, R. Krüger, «Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism», *Chem. Rev.* **103**, 427-439 (2003).
7. V. L. Talrose, M. D. Person, R. M. Whittal, F. C. Walls, A. L. Burlingame, M. A. Baldwin, «Insight into absorption of radiation/energy transfer in infrared matrix-assisted laser desorption/ionization: the roles of matrices, water and metal substrates», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13**, 2191-2198 (1999).
8. I. Fournier, A. Brunot, J. C. Tabet, G. Bolbacho, «Delayed extraction experiments using a repulsive potential before ion extraction: Evidence of clusters as ion precursors in UV-MALDI. Part I: Dynamical effects with the matrix 2,5-dihydroxybenzoic acid», *Int. J. Mass Spectrom.* **213**, 203-215 (2002).
9. A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, «Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass spectrometry: A primer», *Mass Spectrom. Rev.* **17**, 1-35 (1998).
10. Y. Z. Li, R. T. McIver, «Detection limits for Matrix-Assisted Laser-desorption of Polypeptides with an External Ion-Source Fourier-Transformed Mass spectrometry», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **8**, 743-749 (1994).
11. R. M. A. Heeren, J. J. Boon, «Rapid microscale analyses with an external ion source Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **158**, 391-403 (1996).
12. P. B. O'Connor, M. C. Duursma, G. J. VanRooij, R. M. A. Heeren, J. J. Boon, «Correction of time-of-flight shifted polymeric molecular weight distributions in matrix assisted laser desorption/ionization Fourier transform mass spectrometry», *Anal. Chem.* **69**, 2751-2755 (1997).
13. D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, «Matrix-Assisted laser Desorption at Visible Wavelengths Using a 2-component Matrix», *Org. Mass Spectrom.* **27**, 831-832 (1992).
14. E. T. Smith, D. S. Cornet, I. J. Amster, M. W. Adams, «Protein Molecular weight Determination by MALDI Mass Spectrometry», *Anal. Biochem.* **209**, 379-380 (1993).
15. V. Frankevich, R. Zenobi, «Flexible-open cell design for internal-source matrix-assisted laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 979-985 (2001).
16. V. Frankevich, R. Knochenmuss, R. Zenobi, «The origin of electrons in MALDI and their use for sympathetic cooling of negative ions in FTICR», *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 11-19 (2002).
17. V. Frankevich, J. Zhang, S. D. Friess, M. Dashtiev and R. Zenobi, «The role of electrons in Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry», *Anal. Chem.* **75** (22), 6063-6067 (2003).
18. M. Gorshkov, V. Frankevich, and R. Zenobi, «Characteristics of photoelectrons in MALDI FTICR», *Europ. J. Mass Spectrom.* **8**, 67-69 (2002).
19. N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, A. I. Fokin, V. G. Lukin, V. S. Fal'ko, «Electron capture negative ion mass spectra of some typical matrix-assisted laser desorption/ionization matrices», *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **16**, 1760-1765 (2002).
20. V. Frankevich, J. Zhang, M. Dashtiev, R. Zenobi, «Formation and fragmentation of multiply charged ions in «electron free» MALDI», *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **17**, 2343-2348 (2003).
21. R. A. Zubarev, K. F. Haselmann, B. Budnik, F. Kjeldsen, F. Jensen, «Towards an understanding of the mechanism of electron-capture dissociation: a historical perspective and modern ideas», *Eur. J. Mass Spectrom.* **8**, 337-349 (2002).
22. S. J. Owen, F. S. Meier, S. Brombacher, D. A. Volmer, «Increasing sensitivity and decreasing spot size using an inexpensive, removable hydrophobic coating for matrix-assisted laser desorption/ionization plates» *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**, 2439-2449 (2003).
23. K. C. Hung, H. Ding, B. Guo, «Use of Poly (tetrafluoroethylene) s as a Sample Support for the MALDI-TOF Analysis of DNA and Proteins», *Anal. Chem.* **71**, 518-521 (1999).
24. A. N. Krutchinsky, A. V. Loboda, V. L. Spicer, R. Dworschak, W. Ens, K. G. Standing, «Orthogonal injection of matrix-assisted laser desorption/ionization ions into a time-of-flight spectrometer through a collisional damping interface», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12**, 508-518 (1998).
25. P. B. O'Connor, C. E. Costello, «A high pressure matrix-assisted laser desorption/ionization Fourier transform mass spectrometry ion source for thermal stabilization of labile biomolecules», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 1862-1868 (2001).
26. V. V. Laiko, S. C. Moyer, R. J. Cotter, «Atmospheric pressure MALDI/ion trap mass spectrometry», *Anal. Chem.* **72**, 5239-5243 (2000).

27. A. V. Loboda, A. N. Krutchinsky, M. Bromirski, W. Ens, K. G. Standing, «A tandem quadrupole/time-of-flight mass spectrometer with a matrix-assisted laser desorption/ionization source: design and performance», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 1047-1057 (2000).
28. M. A. Baldwin, K. F. Medzihradzky, C. M. Lock, B. Fisher, T. A. Settineri, A. L. Burlingame, «Matrix assisted laser desorption/ionization coupled with quadrupole/orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry for protein discovery, identification, and structural analysis», *Anal. Chem.* **73**, 1707-1720 (2001).
29. S. C. Moyer, B. A. Budnik, J. L. Pittman, C. E. Costello, P. B. O'Connor, «Attomole Peptide Analysis by High-Pressure Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Fourier Transform Mass Spectrometry», *Anal. Chem.* **75**, 6449-6454 (2003).
30. P. B. O'Connor, E. Mirgorodskaya, C. E. Costello, «High Pressure Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Fourier Transform Mass spectrometry for Minimization of Ganglioside Fragmentation», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **13**, 402-407 (2002).
31. S. H. Guan, A. G. Marshall, «Stored waveform inverse Fourier transform (SWIFT) ion excitation in trapped-ion mass spectrometry: Theory and applications», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **158**, 5-37 (1996).
32. M. V. Gorshkov, L. Pasa-Tolic, R. D. Smith, «Pressure Limited Sustained Off-Resonance Irradiation For Collision-Activated Dissociation in Fourier Transform Mass Spectrometry», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **10**, 15-18 (1999).

Ионный источник с полым катодом для элементного анализа твердых тел*

Г. Г. Сихарулидзе.

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия;
E-mail: sikharul@ipmt-hpm. ac. ru

Поступила в редакцию 25.02.2004

Еще недавно масс-спектрометрия тлеющего разряда широко использовалась для элементного анализа твердых тел. Однако в настоящее время интерес к этому методу анализа заметно уменьшился. В статье анализируются причины такого положения. Главная из них заключается в несовершенстве используемого источника с планарной (или квазипланарной) конфигурацией электродов. За последние 25 лет он не претерпел существенных изменений. В работе предлагается новый ионный источник тлеющего разряда на базе полого катода. Предлагаемый источник может функционировать при значительно больших разрядных токах, создавая более плотную плазму, чем в ранее использовавшемся источнике. В сочетании с пирсовской ионной оптикой источник позволяет увеличить светосилу масс-спектрометра, и, соответственно, чувствительность метода приблизительно на два порядка. В работе рассматриваются причины высокого фона источника тлеющего разряда. Установлено, что уровень фона источника определяется пленками воды, газов и углеводородов, адсорбированных на внутренних поверхностях разрядной камеры. Предлагается для уменьшения фона углеводородов и адсорбированных газов на 3—4 порядка использовать одновременно комплекс методов: увеличить разрядный ток до 100 мА, использовать эффект плазменной «пробки» в полом катоде, применить в ионном источнике эффект геттерирования. Разработанный источник позволяет значительно расширить круг анализируемых веществ. В частности он может быть использован для элементного анализа жидкостей и непроводящих твердых веществ с высокой чувствительностью.

Ключевые слова: тлеющий разряд, полый катод, плазма, ионная оптика, фон источника, углеводороды, плазменная «пробка», геттерирование.

A new glow discharge ion source on the basis of a hollow cathode is offered. This source can function at much bigger discharge currents creating more dense plasma, than the source used earlier. The combination of the source with Pierce ion optics increases a mass spectrometer illumination. The latter leads to increase sensitivity of the method approximately by two orders of magnitude. It is suggested that this work may refresh the interest in using a glow discharge mass spectrometry for the elemental analysis of solids that was lost lately due to use of imperfect ion source with planar electrode configuration. Reasons of a high background of a glow discharge source are discussed. It is established, that a background level of a source is determined by films of waters, gases and the hydrocarbons adsorbed on internal surfaces of a discharge chamber. The reduction of a background of hydrocarbons and adsorbed gases by 3-4 orders of magnitude is being achieved by the use of a complex of approaches: increase of a discharge current up to 100 mA, the use of effect of the plasma «stopper» in a hollow cathode, and the application of the «gettering effect» in the ion source. The developed source allows expanding the range of substances to be analyzed considerably. In particular it can be used for the high sensitivity elemental analysis of liquids and non-conducting solid substances.

Keywords: glow discharge, hollow cathode, plasma, ion optic, source background, hydrocarbons, plasma «stopper», «gettering» effect.

ВВЕДЕНИЕ.

Для элементного анализа проводящих твердых тел в масс-спектрометрии обычно применялся ионный источник тлеющего разряда с планарной (для анализа плоских образцов) или квазипланарной (для анали-

за электродов в виде стержня) конфигурацией электродов¹⁻⁴. В начале 80-х годов фирма VG начала выпуск коммерческих масс-спектрометров VG-9000⁵ с источником тлеющего разряда. В качестве анализатора

* Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 01-03-32035

в приборе использовался масс-анализатор с двойной фокусировкой с обратной геометрией электрического и магнитного полей. Масс-спектрометр достаточно интенсивно использовался в аналитической практике в течении почти двух десятков лет. Однако требования к аналитическим характеристикам метода непрерывно возрастали. Необходимо было совершенствовать метод, расширять его возможности и устранить недостатки. Но такие работы практически не проводились. И выпускаемый прибор перестал удовлетворять потребителей. Отпугивала потребителей и слишком высокая стоимость такого масс-спектрометра (около 1 млн. долл.). Несколько лет назад серийный выпуск прибора прекратился несмотря на то, что необходимость в этом методе анализа достаточно велика.

Основная причина создавшегося положения заключалась в недостатках используемого источника тлеющего разряда. Разработанный более 30 лет назад, он со временем не претерпел существенных изменений. Такой источник не позволяет проводить анализ непроводящих веществ (геологические образцы, анализ окружающей среды). Большие затруднения связаны с высоким уровнем фона источника, низка также производительность анализа. Создание высокочастотного источника тлеющего разряда^{6,7} не решило проблемы анализа непроводящих веществ.

В последние годы для анализа твердых тел (в том числе и непроводящих) стали использовать масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой^{8,9}, которая прекрасно зарекомендовала себя при элементном анализе жидкостей благодаря своим уникальным аналитическим характеристикам. Однако со временем стало очевидно, что растворение твердого образца в различных кислотах, перевод его в раствор связано с новыми дополнительными затруднениями, а именно опасностью загрязнения образца особенно при анализе веществ с высокой чувствительностью.

Также очевидно, что именно прямое преобразование анализируемого твердого вещества в плазму наиболее перспективно с точки зрения элементного анализа.

Но расширение возможностей масс-спектрометрии тлеющего разряда, улучшение ее аналитических характеристик оказались возможными лишь на базе нового ионного источника, в котором были бы устранены недостатки стандартного источника. Попытка разработать такой источник была предпринята в настоящей работе.

1. Стандартный источник тлеющего разряда. Преимущества и недостатки

Источник тлеющего разряда пришел на смену источнику с высокочастотной вакуумной искрой, которая долгие годы использовалась для элементного анализа проводников и полупроводников. Однако элементный анализ с искровым источником имел низкую точность и воспроизводимость анализа, а импульсный характер разряда не позволял использовать электрическую регистрацию масс-спектра. Распыление и ионизация анализируемого материала в тлеющем разряде, напро-

тив, происходит в непрерывном режиме, в результате улучшается точность и воспроизводимость элементного анализа.

Общая схема стандартного ионного источника тлеющего разряда, используемого в коммерческих масс-спектрометрах, показана на рис. 1. В металлической разрядной камере 1, которая является анодом, через изолятор 2 размещается анализируемый образец 3. Он является катодом. Между катодом и анодом прикладывается разность потенциалов около 1 кВ через балластное сопротивление 30-100 кОм. В разрядную камеру напускается аргон (или другой инертный газ) до давления 1-100 Па. В результате между электродами зажигается тлеющий разряд. Непосредственно у катода располагается темное катодное пространство, а почти все остальное пространство разрядной камеры заполняет отрицательное свечение, которое наиболее интенсивно вблизи образца. Это свечение является низкотемпературной плазмой.

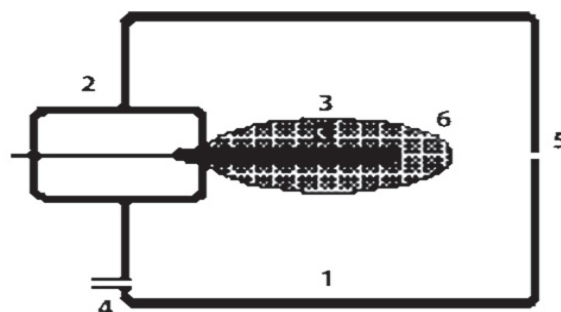


Рис. 1.

Схема стандартного источника тлеющего разряда с квазипланарной конфигурацией электродов.

- 1 – разрядная камера,
- 2 – изолятор,
- 3 – образец,
- 4 – ввод аргона,
- 5 – отверстие для вытягивания ионов и откачки разрядной камеры,
- 6 – отрицательное свечение вокруг образца.

Ионы, образованные в плазме, бомбардируют поверхность образца и распыляют его. При уменьшении давления плазмообразующего газа напряжение на промежутке может значительно возрасти. Электрическое поле вытягивает из плазмы ионы, которые бомбардируют образец. Энергия иона, бомбардирующего анализируемый образец, определяется главным образом разностью потенциалов, которую прошел ион на последней длине свободного пробега перед образцом. Энергия, которую ион приобрел раньше, практически полностью теряется в предыдущих столкновениях с атомами газа. Ионы имеют разброс по энергиям из-за статистического характера процессов соударения и разброса длин свободного пробега. Разрядный ток в стандартном ионном источнике в процессе анализа не превышает 2-3 мА. Согласно¹⁰ концентрация заряжен-

ных частиц в плазме в этих условиях не превышает 10^8 – 10^9 см⁻³. Заметное распыление образца наблюдается, если энергия бомбардирующего иона превышает пороговую энергию. Для увеличения энергии иона уменьшают давление газа в камере (увеличивается длина свободного пробега) и поднимают напряжение на промежутке. Положительный столб вытесняется из разрядной камеры. При этом большая часть напряжения падает на прикатодной области, в результате напряженность поля у катода возрастает, что также способствует росту энергии, приобретаемой ионом на длине свободного пробега вблизи катода. При анализе твердых веществ давление газа выбирается таким образом, чтобы напряжение на промежутке составляло 700–1000 В. Распыленные атомы диффундируют в плазму, часть из них ионизируется. Образованные ионы направляются к стенкам разрядной камеры за счет амбиполярной диффузии, вытягиваются через отверстие 5, из них формируется ионный пучок, который поступает в масс-анализатор. Через то же отверстие 5 происходит откачка разрядной камеры. Диаметр отверстия менее 1 мм позволяет получить перепад давлений газа в разрядной камере и ионном источнике 3–4 порядка, что исключает пробой ускоряющего напряжения. Однако такой маленький диаметр отверстия не позволяет эффективно откачивать газы, адсорбированные на внутренних стенках разрядной камеры, которые десорбируются при ионной бомбардировке этих поверхностей.

В работе¹¹ проведено сравнительное исследование некоторых характеристик для двух вариантов источников тлеющего разряда. Оба варианта источника имеют почти одинаковую конструкцию. Один источник предназначен для его использования в масс-спектрометрии, другой в приборах эмиссионного спектрального анализа. Исследования показали, что максимальная интенсивность полезного сигнала для источника, используемого в масс-спектрометрии, достигается при разрядном токе около 3 мА и разрядном напряжении 0,7–0,8 кВ. Увеличение разрядного тока свыше 3 мА уменьшает амплитуду полезного сигнала. Одновременно резко падает стабильность сигнала. С другой стороны увеличение разрядного тока для эмиссионного источника тлеющего разряда ведет к увеличению интенсивности полезного сигнала. Авторы работы приходят к заключению, что причиной снижения эффективности ионного источника тлеющего разряда при больших разрядных токах являются процессы, протекающие при диффузии ионов к вытягивающему отверстию. Этот недостаток в стандартном источнике ни прояснить ни устранить не удалось.

В то же время существует другой вид тлеющего разряда – разряд в полой катоде, в котором процессы ионообразования протекают с большей эффективностью. Теории полого катода в настоящее время не существует. Небольшой обзор работ о полой катоде, опубликованный в конце 60-х годов¹², в значительной степени устарел. В то же время использование полого катода в различных областях техники быстро расширяется.

Отсутствие теории свидетельствует о сложности протекающих в нем процессов.

2. Ионный источник с полым катодом для анализа проводящих твердых тел

Полый катод широко использовался в эмиссионном спектральном анализе при элементном анализе твердых материалов¹³. Анализируемый образец в виде порошка, стружки или небольших кусочков размещался на дне и боковых поверхностях катодной полости и распылялся ионами. Однако такой способ размещения образца малопригоден для масс-спектрометрии. Разрушение образца, превращение его в стружку или порошок часто связано с техническими трудностями и обязательно приводит к неконтролируемым загрязнениям, которые создают помехи при увеличении чувствительности анализа. Это основное препятствие при использовании полого катода для элементного анализа твердых тел в масс-спектрометрии.

С другой стороны размещение образца на дне и стенках катодной полости малоэффективно с точки зрения катодного распыления. Напряженность электрического поля и плотность тока бомбардирующих ионов в этих участках мала, соответственно низка и скорость распыления.

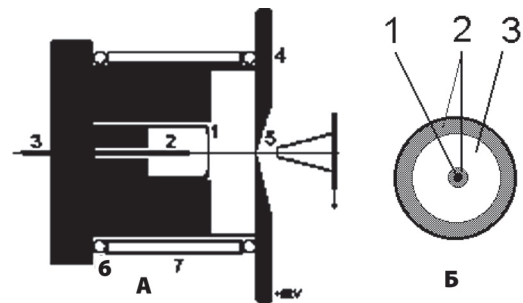


Рис. 2.

а – схема ионного источника с полым катодом:

- 1 – разрядная камера-анод,
- 2 – полый катод с образцом,
- 3 – капилляр для ввода аргона в полый катод,
- 4 – линза Пирса,
- 5 – отверстие для вытягивания ионов и откачки разрядной камеры,
- 6 – изолятор,
- 7 – кварцевый цилиндр.

б – поперечное сечение полого катода с образцом:

- 1 – образец,
- 2 – темные катодные слои,
- 3 – отрицательное свечение.

На рис. 2а приведена схема предлагаемого ионного источника с полым катодом для анализа твердых тел¹⁴. Принципиально он мало отличается от обычного источника тлеющего разряда с квазипланарной конфигурацией электродов. В разрядную камеру 1 через изолятор вводится полый катод 2. В результате проведенных экспериментов было установлено, что компактный проводящий образец в виде стержня наиболее эффективно распыляется в полой катоде, если он установлен

вдоль оси катодной полости. Откачка разрядной камеры и вытягивание ионов происходит через отверстие 5 диаметром менее 1 мм. Оптимальные геометрические размеры полого катода и анализируемого образца были определены экспериментально.

Полый катод 2 представляет собой полый цилиндр глубиной 15–20 мм и внутренним диаметром 14–16 мм. Образец в виде стержня диаметром 1–3 мм и длиной около 15 мм вставляется в отверстие в дне полого катода. Через это отверстие в полый катод по капилляру 3 непосредственно из атмосферы с помощью перистальтического насоса вводится аргон. Для уменьшения газовой выделенности катодный узел охлаждается жидким азотом.

На рис. 26 показано поперечное сечение полого катода с образцом 1 на его оси. Пространство в катодной полости состоит из двух полых цилиндрических катодных слоев 2 и слоя отрицательного свечения 3. Темные катодные слои примыкают к образцу и внутренней стенке полого катода. Толщина катодного слоя у образца в несколько раз меньше, чем у стенки катода. Между катодными слоями располагается слой отрицательного свечения. При уменьшении давления газа в полом катоде увеличивается толщина катодных слоев, соответственно уменьшается толщина слоя отрицательного свечения вплоть до его полного вытеснения из катодной полости. Тогда в катодной полости остается только темный катодный слой, и тлеющий разряд скачком переходит в высоковольтную стадию (напряжение на промежутке возрастает до 3–4 кВ). Скорость распыления образца резко уменьшается, в то же время увеличивается степень ионизации плазмообразующего газа, в масс-спектре в достаточно большом количестве содержатся четырехзарядные ионы аргона. Высоковольтный режим мало эффективен для анализа проводящих веществ в источнике с полым катодом.

На темных катодных слоях сосредоточено почти полное разрядное напряжение (до 90 %) ¹⁵. Это напряжение одинаково для обоих катодных слоев. Однако напряженность поля, которая определяется толщиной темных катодных слоев, различна. Напряженность поля в катодном слое у образца в несколько раз выше, чем в слое у стенки катода.

Плазма отрицательного свечения образуется за счет преобразования энергии электронов эмитируемых катодом и ускоренных в области катодного падения в энергию возбуждения и ионизации атомов и хаотического движения электронов. Эти вопросы достаточно подробно рассмотрены в ¹⁶. Электрическое поле проникает в неизотермическую плазму отрицательного свечения на глубину, приблизительно равную дебаевскому радиусу ¹⁷:

$$r_D = \left[\frac{kT_e kT_p}{4\pi e_0^2 (n_{e0} kT_p + n_{p0} Z^2 kT_e)} \right]^{1/2} \quad (1)$$

где k – постоянная, T_e и T_p – электронная и ионная температуры, n_{e0} и n_{p0} концентрации электронов и ионов в плазме, Z – заряд ионов.

Из этого слоя электрическое поле вытягивает ионы, ускоряет их до нескольких десятков вольт, и ионы бомбардируют поверхность катода. Плотность ионного тока на стенку катода определить из выражения ¹⁸:

$$j_i = 0.4en_i(2kT_e/M)^{1/2} = 8 \cdot 10^{-16} n_i(T_e/\mu)^{1/2} = (4/9)\epsilon_0(2e/M)^{1/2}U_0^{3/2}/d^2 \quad (2)$$

M – масса, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, d – ширина темного катодного пространства.

Таким образом плотность ионного тока на внутреннюю стенку полого катода обратно пропорциональна квадрату ширины темного катодного пространства или прямо пропорциональна квадрату напряженности электрического поля в темном катодном пространстве. Ширина темного катодного пространства обратно пропорциональна давлению газа в полости катода. В результате в полом катоде одновременно происходит бомбардировка и распыление анализируемого образца и внутренних стенок полого катода. Однако скорость распыления образца приблизительно на два порядка больше, чем стенок полого катода. Скорость распыления стенок катода можно, по-видимому, дополнительно уменьшить, используя в качестве материала катода труднораспыляемые металлы (тантал, вольфрам и т. д.).

Анод 1 окружает наружные поверхности полого катода для предотвращения распространения разряда на эти поверхности. Зазор между анодом и катодом 1–1.5 мм. Тлеющий разряд почти полностью сосредоточен в катодной полости.

На рис. 3 показано изображение медного образца в сканирующем электронном микроскопе после его распыления ионами аргона в течении 15 мин при разрядном токе 100 мА. Увеличение $\times 20$. Скорость распыления медного образца при таком разрядном токе составляет около 20 мг/час. Образец в процессе распыления сохраняет свою первоначальную форму – уменьшается лишь его длина.

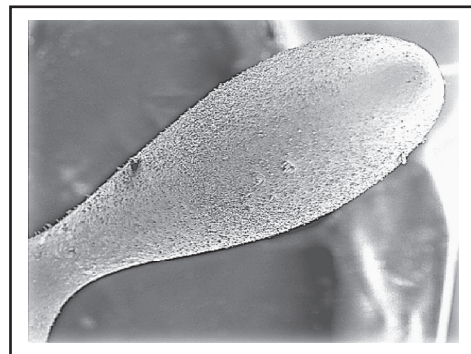


Рис. 3.

Образец меди после травления в полом катоде в течении 15 мин при разрядном токе 100 мА. Увеличение $\times 20$.

На рис. 4 показана поверхность того же медного образца при увеличении $\times 700$. В результате катодного распыления обнажается структура образца, на поверхности появляются острия и выступы размерами до 10 мкм.

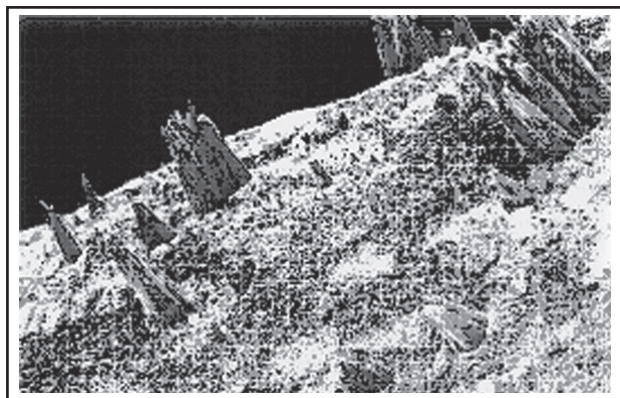


Рис. 4. Участок поверхности образца меди после травления в полном катоде в течении 15 мин при разрядном токе 100 мА. Увеличение $\times 700$.

Распыленные атомы диффундируют в низкотемпературную аргоновую плазму, окружающую образец. Часть из них ионизируются. С увеличением разрядного тока степень ионизации плазмы в полном катоде возрастает. Соответственно возрастает интенсивность сигнала. На рис. 5 (кривая 1) показан рост ионного тока аргона (плазмообразующий газ) при увеличении разрядного тока от 3 мА до 100 мА. То есть ионный ток аргона возрастает приблизительно на два порядка.

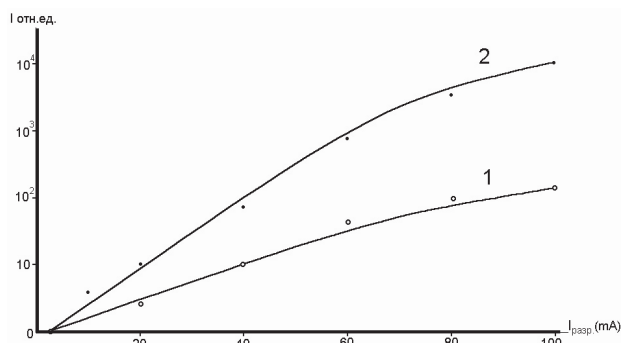


Рис. 5. Зависимость амплитуды ионного тока от тока разряда. 1 – ионный ток аргона, 2 – ионный ток меди (матрицы)

Кривая 2 на том же рисунке показывает рост интенсивности ионов меди (анализируемый образец) с увеличением разрядного тока. Ионный ток меди возрастает почти на 4 порядка. Такой значительный рост интенсивности ионов образца определяется как увеличением степени ионизации плазмы, так и увеличением скорости катодного распыления материала образца.

Соответственно, как показано на рис. 6, приблизительно на два порядка изменяется и отношение ионов аргона к ионам меди (матричного элемента). Естественно, разрядный ток 100 мА приводит к нагреву разрядной камеры, который можно предотвратить, охлаждая разрядную камеру или перейдя к импульсному тлеющему разряду.

Известно¹⁶, что концентрация заряженных частиц в тлеющем разряде при токе разряда 2-3 мА не превышает 10^8 – 10^9 см⁻³, а степень ионизации атомов аргона составляет тысячные доли процента. Очевидно, с ростом разрядного тока увеличивается степень ионизации плазмообразующего газа: при разрядных токах 100 мА она может достигать десятых долей процента, а концентрация заряженных частиц возрастает до 10^{11} см⁻³. Такая концентрация заряженных частиц позволяет значительно увеличить извлекаемый из источника ионный ток.

Ионы, вытягиваемые из отверстия 5 в разрядной камере (рис. 2), формируются в ионный пучок. В стандартном ионном источнике тлеющего разряда отсутствуют фокусирующие линзы, поэтому ионный пучок, вытягиваемый из разрядной камеры, является расходящимся. В анализаторах с двойной фокусировкой расстояние между ионным источником и анализатором может превышать 200 мм, и расходимость ионного пучка ведет к уменьшению амплитуды и плотности ионного тока на входе в масс-анализатор. Потери ионного пучка на α -щели могут превышать два порядка. Для уменьшения этих потерь необходимо формировать слабосходящиеся ионные пучки. Расходимость ионного пучка можно уменьшить, используя различные фокусирующие линзы и объективы. В плазменных источниках широкое распростра-

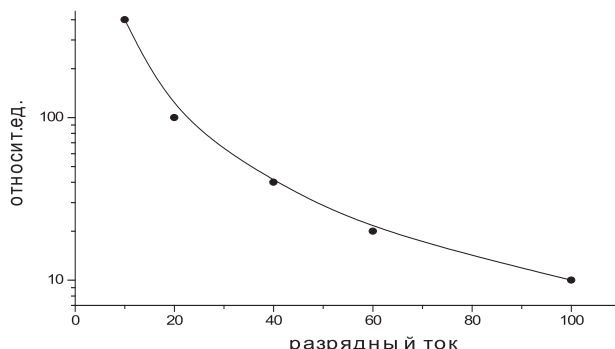


Рис. 6. Изменение отношения ионов аргона и меди Ag^+/Cu^+ с ростом разрядного тока.

нение получили системы Пирса и Мюллера¹⁹. Они не требуют дополнительных источников питания и позволяют увеличить светосилу масс-спектрометра приблизительно на два порядка, формируя квазипараллельные ионные пучки.

Линзы Пирса и Мюллера рассчитываются при заданных первеансе и начальном радиусе ионного пучка. Однако они сложны в изготовлении, поэтому в данном источнике использовалась линза Пирса с более простой геометрией. Конфигурация электрического поля, создаваемого такой линзой, близка к пирсовской. Суммарное увеличение чувствительности анализа при использовании полого катода и пирсовской линзы составляло два порядка.

3. Фон источника тлеющего разряда и пути его уменьшения

В масс-спектре высокого разрешения при использовании стандартного ионного источника тлеющего разряда можно видеть, что почти каждому массовому числу даже в области тяжелых масс соответствует мультиплет, состоящий из линий различной интенсивности. Иногда эти линии хорошо разделены, иногда они перекрываются в той или другой степени, и это вносит осложнения в анализ. Высокая разрешающая способность масс-анализатора не всегда позволяет уверенно отделить аналитическую линию от фоновой. При наличии мультиплетов приблизительно одинаковой интенсивности и достаточно высоком разрешении «хвосты» соседних линий в той или иной степени накладываются друг на друга, а при большой разнице в интенсивностях «хвост» наиболее интенсивной линии накладывается на соседнюю и может полностью ее закрыть. Чтобы освободиться от таких наложений, необходимо увеличивать разрешающую способность анализатора, однако это увеличение не может быть беспредельным. Оно, как правило, всегда связано с уменьшением светосилы и потерей чувствительности. Рабочая разрешающая способность на уровне 3000-5000 вполне достаточна для разрешения подавляющего числа мультиплетов, даже когда интенсивности линий различаются в десятки и сотни раз. При такой разрешающей способности светосила масс-анализатора еще достаточна для проведения анализов с чувствительностью на уровне десятков и единиц *ppb*. Однако если интенсивности аналитической и фоновой линии различаются на три-пять порядков, то, очевидно, что для получения надежных аналитических результатов в масс-спектрометрии тлеющего разряда только высокого разрешения недостаточно, необходимо также уменьшать уровень фона ионного источника. При измерении изотопных отношений масс-спектральные линии должны быть максимально свободны от наложений. К сожалению, проблеме фона до сих пор уделялось мало внимания. Трудно найти ра-

боту, в которой бы сколько-нибудь подробно рассматривался бы этот вопрос. Нам это сделать не удалось.

Уровень фона ионного источника тлеющего разряда намного выше уровня фона других плазменных ионных источников. Он на 4-5 порядков выше, чем уровень фона ИСР-источника. Поэтому при использовании источника тлеющего разряда с квадрупольными масс-анализаторами чувствительность анализа 1 *ppm* достижима лишь в редких случаях после тщательной очистки разрядной камеры, продолжительного предварительного травления, использования безмаслянной системы откачки, охлаждения разрядной камеры жидким азотом и т. д. Эти операции резко снижают производительность анализов, но даже и при принятии этих мер не удается освободиться от влияния фона на результаты анализа, особенно при чувствительности на уровне единиц и десятков *ppb*. Рассмотрение вопроса уменьшения уровня фона необходимо начать с рассмотрения структуры фона и причин его появления. На рис. 7 приведен обычный масс-спектр источника тлеющего разряда при низкой чувствительности системы регистрации. Никаких мер по предварительной очистке деталей источника, длительной откачке, прогреву и охлаждению разрядной камеры жидким азотом не предпринималось. Ионный источник был установлен на масс-анализаторе от масс-спектрометра МСД-650, разработанного около 20 лет назад в г. Ленинграде (Санкт-Петербург) в СКБ АП и изготовленного на ЭЗНП РАН (г. Черноголовка). Масс анализатор имеет двойную фокусировку и прямую геометрию электрического и магнитного полей. Рабочая разрешающая способность выбрана равной 2500.

На линиях с m/z 14, 16 наблюдаются дублеты. То есть кроме азота и кислорода, которые могут содержаться в аргоне, появляются более интенсивные линии углеводородов C_2H_2 и C_2H_4 . Линии с m/z 17, 18, 19 относятся к молекуле воды и ее составляющих OH , H_2O , H_3O . Часто интенсивность линий воды и составляющих превышает интенсивность линии аргона. Очевидно, такое количество воды не может содержаться в чистом аргоне.

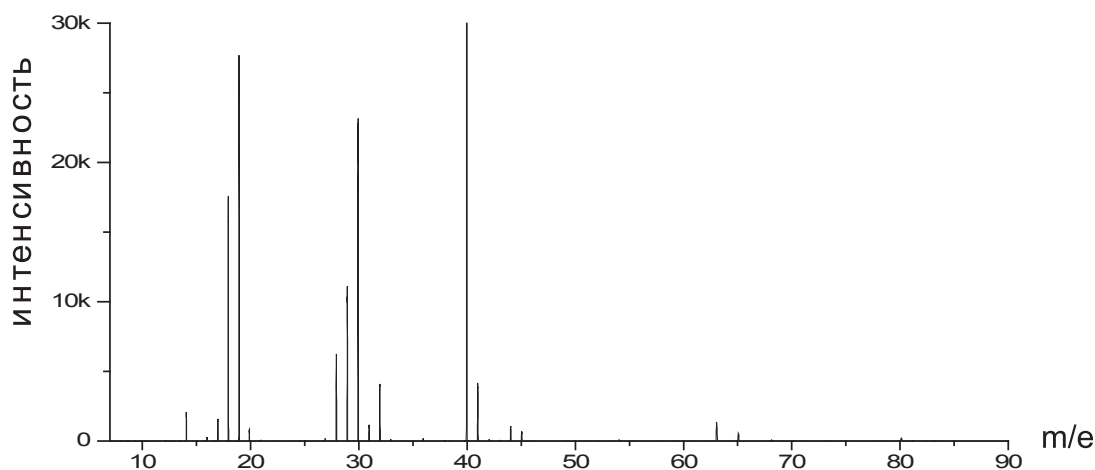


Рис. 7.

Масс-спектр образца меди при малой чувствительности системы регистрации.

Вторая группа линий с m/z 28, 29, 30, 31, 32, 33. В этой группе линия с m/z 30 часто более интенсивна, чем линия аргона. Все эти линии молекулярных азота, кислорода, окиси азота и углеводов.

Если увеличить чувствительность системы регистрации, то интенсивность линий углеводов возрастает, причем при высокой чувствительности системы регистрации они появляются на каждой масс-спектральной линии даже в области тяжелых масс. Линии углеводов являются главным компонентом фоновых загрязнений. Для проведения анализа необходимо, чтобы разрешающая способность масс-анализатора позволяла отделять эти линии от аналитических.

На поверхности разрядной камеры всегда есть различные адсорбированные вещества. Это газы – кислород, азот, водород, аргон, водяная пленка и углеводороды. При бомбардировке поверхности электронами происходит их неупругое рассеяние, при этом появляются электронно-возбужденные состояния атомов в молекулах, в результате которых молекулы или разрушаются (деструкция молекул) или сшиваются (полимеризация). Особенно легко под воздействием электронов полимеризуются углеводородные молекулы, проникающие в разрядную камеру из атмосферы, форвакуумных, диффузионных и турбомолекулярных насосов, причем при непрерывном проникновении паров масла в разрядную камеру углеводородные пленки постоянно накапливаются. Кроме того, электроны вызывают нагрев поверхности анода, в результате которого происходит десорбция легколетучих молекул.

Плазма контактирует с внутренними поверхностями деталей разрядной камеры, «лижет» их, десорбируя слабо связанные с поверхностью загрязнения. В разрядной камере плазма ведет себя как сплошная среда, состоящая из заряженных частиц обоих знаков. Это электроны, положительные и отрицательные ионы и нейтральные частицы, которые часто, благодаря процессам перезарядки, имеют значительную энергию. Этой энергии вполне достаточно, чтобы десорбировать любые физически адсорбированные на поверхности анода загрязнения. Для увеличения чувствительности анализа повышают давление плазмообразующего газа, при этом увеличивается и десорбция загрязнений, так как возрастает концентрация плазмы в разрядной камере. Загрязнения могут десорбироваться также за счет электронно-стимулированной десорбции при бомбардировке анода интенсивными электронными пучками с энергией в несколько сотен электронвольт. Углеводороды под воздействием электронной бомбардировки полимеризуются²⁰ и затем долгое время остаются источником загрязнений. Углеводороды и пары воды, которые десорбируются из областей, расположенных вблизи вытягивающего отверстия, после их ионизации сразу же попадают в область вытягивающего электрического поля. Поэтому интенсивность их линий часто превышает интенсивность линии аргона.

Таким образом, в полость разрядной камеры непрерывно поступают вещества, адсорбированные на ее стенках. Интенсивность линий этих молекул может

быть значительной. Именно эти вещества и газы, содержащиеся в аргоне, определяют уровень фона ионного источника.

Для уменьшения уровня фона в масс-спектрометрии тлеющего разряда принимаются различные меры. При подготовке образца к анализу его поверхность очищается в различных травящих растворах и растворителях. При этом образец неизбежно покрывается водяной пленкой, которая может содержать до нескольких десятков слоев воды. Первый мономолекулярный слой полярных молекул H_2O хемосорбируется на поверхности. Последующие слои воды связаны с поверхностью более слабыми вандерваальсовскими силами (физическая адсорбция). Величина этих сил около 0.5 эВ (~10 ккал/моль)²¹. Такая связь легко разрывается при бомбардировке ионами малых энергий. Химические связи на порядок больше.

Для удаления влаги и газов необходимо прогревать образец и разрядную камеру. Кроме того, образец перед анализом распыляют в тлеющем разряде. Однако эти меры могут быть эффективными лишь в том случае, если десорбируемые загрязнения удаляются, откачиваются вакуумной системой источника. Но трудно ожидать эффективность этих мер при откачке через отверстие диаметром менее 1 мм. И все загрязнения перемещаются с поверхности образца на внутреннюю поверхность разрядной камеры и конденсируются на этой поверхности. И суммируются с теми загрязнениями, которые были на поверхности разрядной камеры. Также неэффективно удаление воды, газовых примесей при прогреве разрядной камеры. Прогрев деталей источника позволяет удалить с поверхности наиболее слабо связанные слои воды. Но даже прогрев деталей до 500°C не позволяет удалить всю адсорбированную воду. Ионные источники тлеющего разряда прогреваются до температуры не более 100-150°C. Очевидно, после такого прогрева на поверхности деталей остается еще довольно много воды. Чтобы сохранить поверхность в чистоте достаточно продолжительное время, вакуум в системе должен быть сверхвысоким (лучше, чем 10^{-6} Па). Очевидно, такой вакуум в разрядной камере нереален. А при скорости откачки, которая обеспечивается отверстием диаметром 1 мм, прогрев и откачка разрядной камеры должны протекать сутками – это недопустимо для аналитического прибора. Ионный источник тлеющего разряда практически является замкнутой системой, и удаление из нее загрязнений связано с большими трудностями.

Для уменьшения газовыделения в процессе анализа используется охлаждение разрядной камеры жидким азотом. Этот метод достаточно эффективен, так как при температуре жидкого азота энергия связи адсорбированных атомов и молекул увеличивается в 2-3 раза. При этом охлаждение позволяет уменьшить уровень фона на 1-2 порядка, но оно не может решить полностью всех проблем, связанных с фоном ионного источника. Кроме того, охлаждение жидким азотом исключает проведение анализа жидкостей и газов, резко падает также производительность анализа.

Радикально уменьшить фон источника тлеющего разряда возможно лишь в случае удаления плазмы от внутренних стенок разрядной камеры или значительного уменьшения ее плотности. Это возможно лишь при уменьшении давления газа в разрядной камере путем увеличения ее скорости откачки при увеличении диаметра экстрагирующего отверстия. Однако при этом увеличивается нагрузка на вакуумную систему источника, возможны также пробои ускоряющего напряжения. Кроме того, при уменьшении давления газа в разрядной камере падает скорость распыления образца. При дальнейшем уменьшении давления газа разряд гаснет, т. е. в системе с квазипланарной конфигурацией электродов радикальное уменьшение давления газа невозможно. Но это возможно в ионном источнике с полым катодом.

Уменьшение фона источника тлеющего разряда было осуществлено комплексом методов поэтапно.

1. В стандартном источнике тлеющего разряда газоразрядная плазма заполняет весь объем разрядной камеры. В источнике с полым катодом плазма сосредоточена в небольшом объеме катодной полости (около 1 см^3). В этом объеме выделяется почти вся вводимая в разряд мощность. Экспериментальные исследования показали, что интенсивность линий углеводородов и газовых молекул падает с увеличением разрядного тока. Это вызвано джоулевым нагревом низкотемпературной плазмы отрицательного свечения проходящим разрядным током. Как известно¹⁶, плазма в области отрицательного свечения является неравновесной. Температура электронов при разрядном токе 1 мА составляет несколько эВ, в то время, как температура ионов мало отличается от комнатной. С ростом разрядного тока увеличивается число кулоновских взаимодействий и неупругих столкновений, электроны передают свою энергию ионам и атомам. Атомы возбужда-

ются, химические связи в молекулах разрушаются (энергия разрыва химических связей в молекулах углеводородов около $100 \text{ ккал/моль} \sim 4 \text{ эВ}$, гораздо меньше их энергии ионизации²²). При разрядном токе 100 мА интенсивность линий углеводородов падает в 10–30 раз. Одновременно увеличивается интенсивность двух- и трехзарядных линий аргона, но эти линии не усложняют масс-спектр.

2. Плазменная «пробка» в полом катоде²³ позволяет создать перепад давлений между полым катодом и разрядной камерой. При внутреннем диаметре полого катода 15 мм и диаметре отверстия в колпачке 12 мм давление аргона в разрядной камере в 4–5 раз меньше, чем в катодной полости. Дальнейшее уменьшение диаметра в колпачке позволяет увеличить перепад давлений, но при этом уменьшается сигнал от анализируемого образца. Поэтому выбранный диаметр отверстия в колпачке можно считать оптимальным. Скорость ввода аргона выбирается такой, чтобы напряжение разряда составляло 1 кВ. При этом условии интенсивность отрицательного свечения в разрядной камере уменьшается, соответственно уменьшается количество десорбируемых загрязнений; в результате интенсивность линий газовых примесей и углеводородов уменьшается еще на порядок.
3. Как уже отмечалось, откачка десорбируемых загрязнений из разрядной камеры оставляет желать лучшего. В таких случаях в ламповой электронике давно и успешно используется геттерная откачка. Во всех электровакуумных приборах для сохранения в них рабочего вакуума даже при их нагреве в рабочем режиме используются геттеры, которые распыляются в баллонах электронных ламп после их отпайки от вакуумной системы. Геттеры химически связывают адсорбированные газы и углеводороды, образуются карбиды, нит-

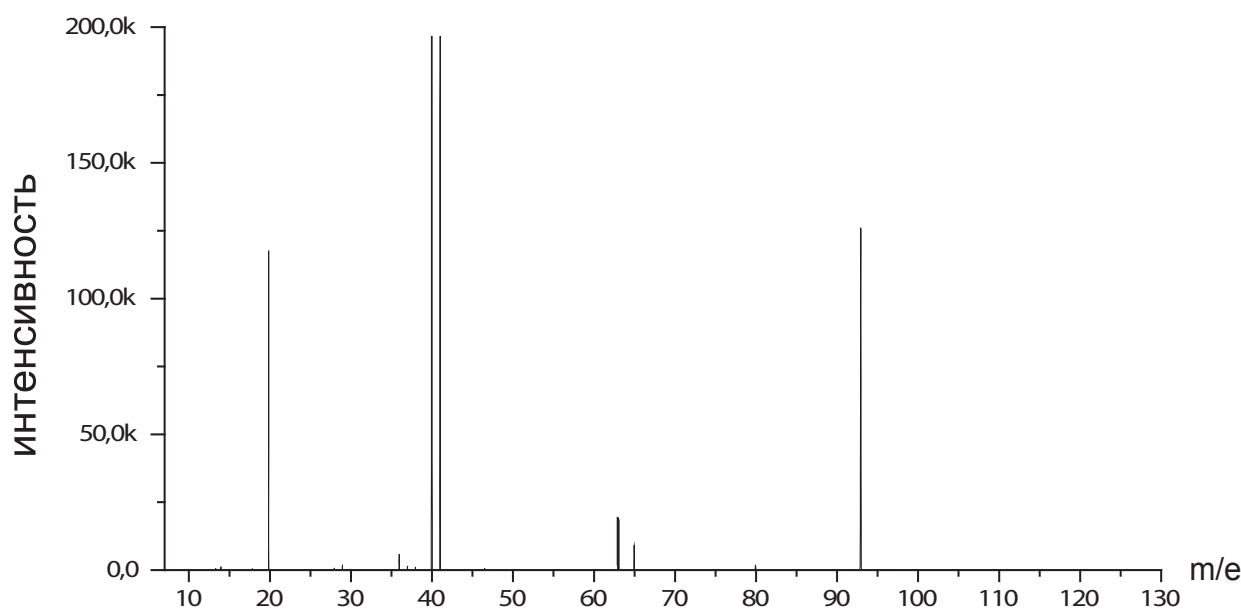


Рис. 8.

Масс-спектр меди в полом катоде из ниобия.

риды, гидриды, оксиды, причем энергия этой связи может превышать энергию связи при физической адсорбции более, чем на порядок²⁴.

Этот подход может быть использован и в ионном источнике тлеющего разряда с полым катодом. Полый катод неизбежно распыляется в таком источнике. Если полый катод сделать из геттерного материала, то геттер будет распыляться и связывать адсорбированные газы, причем распыление протекает непрерывно, т. е. слой геттера постоянно возобновляется.

В качестве геттера обычно используют тугоплавкие металлы: Ti, V, Zr, Nb, Mo, W, Ta, а также Ba, Th. С точки зрения масс-спектрометрии, чтобы уменьшить интерференцию с аналитическими линиями, наиболее целесообразно использовать металлы с минимумом изотопов-V, Nb, Ta.

На рис. 8 представлен масс-спектр, аналогичный приведенному на рис. 7. При получении этого масс-спектра использовался весь комплекс средств по уменьшению уровня фона источника с полым катодом. Полученный результат был достигнут после 15 минутного распыления полого катода вместе с образцом при разрядном токе 100 мА. Катодный узел охлаждался только проточной водопроводной водой. В масс-спектре присутствуют только линии однозарядного аргона и его гидрида, двухзарядного аргона, анализируемого образца (меди) и материала полого катода (ниобия). Интенсивность линии ниобия больше, чем меди, т. к. площадь поверхности полого катода гораздо больше, чем образца. При уменьшении разрядного тока интенсивность фоновых линий быстро увеличивается. Как показывают расчеты, интенсивность линий молекулярных ионов и углеводородов уменьшается в 1000-10000 раз при токе разряда 100 мА. Следует отметить, что при получении масс-спектра никаких мер по охлаждению разрядной камеры жидким азотом не принималось. Также не принимались меры по тщательной очистке поверхностей разрядной камеры и образца от загрязнений. Ионный источник предварительно откачивается обычным форвакуумным насосом, а затем турбомолекулярным насосом.

На рис. 9 представлен участок масс-спектра стандартного образца меди в диапазоне масс 114-125. Проводилось предварительное распыление полого катода и образца при разрядном токе 100 мА в течение 10 мин. Затем разрядный ток был уменьшен до 30 мА и была снята серия экспозиций. Приведенный спектр является результатом суммирования 100 одинаковых экспозиций. В образце содержится олово и сурьма на уровне $4 \cdot 10^{-4} \%$. Природное содержание изотопов олова

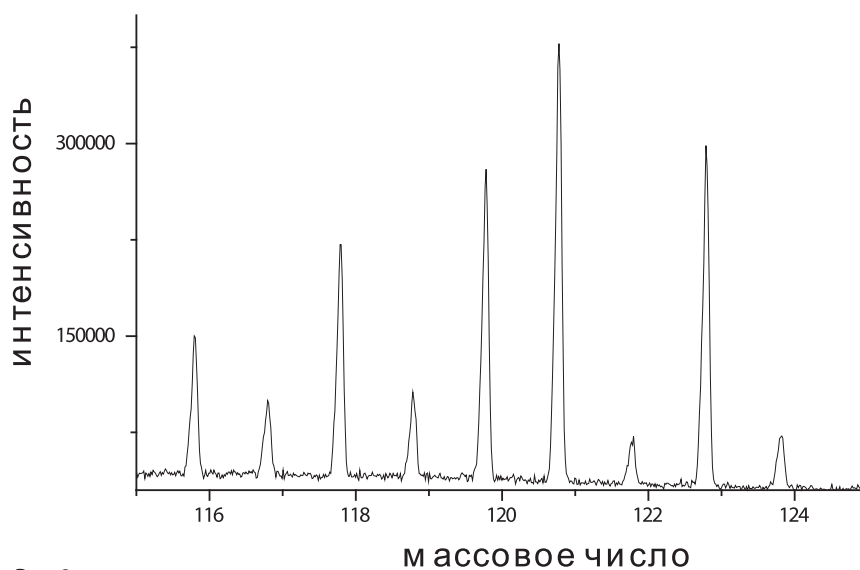


Рис.9.

Участок масс-спектра стандартного образца меди

с m/z 122 и 124 составляет 4.6 и 5.8 % соответственно. Это означает, что содержание этих изотопов образце меди около $2 \cdot 10^{-5} \%$.

Углеводороды на линиях с m/z 122 и 124 обнаруживаются на уровне $(4-5) \cdot 10^{-6} \%$.

Для отделения углеводородов от аналитических линий в этой области масс-спектра достаточно разрешающей способности масс-анализатора 600-700. Т. е. разделение аналитических и углеводородных линий легко может быть обеспечено анализаторами с двойной фокусировкой без потери чувствительности. Приведенный масс-спектр также получен без вымораживания разрядной камеры жидким азотом, без травления и промывки образца и разрядной камеры в кислотах и растворителях. Спектр демонстрирует высокую эффективность подавления фона в разработанном источнике тлеющего разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, разработан новый ионный источник тлеющего разряда на базе полого катода для элементного анализа твердых тел. Источник имеет более высокую светосилу и более низкий уровень фона, чем стандартный источник с квазипланарной конфигурацией электродов. Это позволяет значительно улучшить аналитические характеристики масс-спектрометрии тлеющего разряда. Низкий уровень фона нового источника позволяет стыковать его с масс-анализаторами низкого разрешения – квадрупольными и времяпролетными. Проведение этих работ намечается в перспективе.

Разработанный источник позволяет проводить также элементный анализ жидкостей и непроводящих твердых тел (в частности геологических образцов). Эти методики будут описаны в последующих работах.

Автор выражает свою благодарность В. К. Карандашеву и А. Е. Лежневу за поддержку и постоянный интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. S. Becker, H-J. Dietze, «Inorganic trace analysis by mass spectrometry», *Spectrochim Acta B* **53**, 1475-1506 (1998).
2. F. L. King, J. Teng, R. E. Steiner, «Glow discharge mass spectrometry: Trace element determination in solid samples», *J. Mass Spectrom.* **30**, 1061-1075 (1995).
3. L. O. Actis-Dato, L. Aldave de Las Heras, M. Betti, E. H. Toscano, F. Miserque, T. Gouder, «Investigation of mechanisms of corrosion due to diffusion of impurities by direct current glow discharge mass spectrometry depth profiling». *J. Anal. Atom. Spectrom.* **15**, 1479-1484 (2000).
4. A. Bogaerts, R. Gijbels, «Fundamental aspects and application of glow discharge spectrometric techniques», *Spectrochim. Acta B* **53**, 1-42 (1998).
5. VG 9000 Glow Discharge Mass Spectrometer, VG Isotopes, Cheshire, England, descriptive brochure.
6. A. Bogaerts, R. Gijbels, «Behavior of the sputtered copper atoms, ions and excited species in radio-frequency and direct current glow discharge», *Spectrochim. Acta B* **55**, 279-297 (2000).
7. I. S. Becker, A. I. Saprikin, H-J. Dietze, «Analysis of GaAs using a combined rf glow discharge and inductively coupled plasma source mass spectrometer», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **164**, 81-91 (1997).
8. R. R. Barefoot, «Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry», *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13** 1077-1084 (1998).
9. S. Shuttleworth, D. T. Kremser, «Assessment of laser ablation and sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental analysis of solid samples», *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 697-699 (1998).
10. Ю. П. Райзер, *Физика газового разряда*, Наука, М., 1992.
11. K. Wagatsuma, T. Saka, M. Yamaguchi, K. Ito, «Comparative investigation on the characteristics of glow discharge plasma using glow discharge mass spectrometry and glow discharge optical emission spectrometry», *J. Anal. Atom. Spectrom.* DOI: 10.1039/b204747k.
12. Б. И. Москалев, *Разряд с полым катодом*, Энергия, М., 1969.
13. Г. И. Беков, А. А. Бойцов, М. А. Большов, *Спектральный анализ чистых веществ*, Химия, СПб, 1994.
14. Г. Г. Сихарулидзе, *Ионный источник тлеющего разряда с полым катодом*, Патент RU 2174676 С1, 2001.
15. К. Шимони, *Физическая электроника* (пер. с нем.), Энергия, М. 1977.
16. В. Л. Грановский, *Электрический ток в газе. Установившийся ток*, Наука, М., 1971.
17. Е. А. Абрамян, Б. А. Альтеркоп, Г. Д. Кулешов, *Интенсивные электронные пучки. Физика. Техника. Применение*, Энергоатомиздат, М., 1984.
18. М. Д. Габович, *Физика и техника плазменных источников ионов*, Атомиздат, М., 1972.
19. С. И. Молоковский, А. Д. Сушков, *Интенсивные электронные и ионные пучки*, Энергоатомиздат, М., 1991.
20. *Технология тонких пленок*. Справочник (Ред. Л. Майсел, Р. Гленг. Пер. с англ), Советское радио, М., 1977.
21. И. К. Адам, *Физика и химия поверхностей* (Пер. с англ.), Издательство технико-теоретической литературы, М., 1947.
22. Л. В. Гурвич, Г. В. Караченцев, В. И. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону*, Наука, М., 1974.
23. Г. Г. Сихарулидзе, А. Е. Лежнев, «Образование и роль плазменной «пробки» в полном катод при масс-спектрометрическом анализе». *Журн. аналит. химии* **58**, 754-757 (2003).
24. С. Дэшман, *Научные основы вакуумной техники*, Мир, М., 1964.

Идентификация географического места происхождения наркотических веществ на основе изотопного анализа углерода и азота

Э. М. Галимов, В. С. Севастьянов*, Е. В. Кульбачевская, А. А. Голявин

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина 19, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, Россия
e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 20.02.2004, после переработки – 15.03.2004

Проблема идентификации географического происхождения наркотических веществ, получаемых, в частности, из природных источников, до сих пор остается актуальной во всем мире. Один из путей ее решения основан на измерении изотопных отношений углерода и азота. В настоящей работе такие отношения для ряда наркотических веществ и сопровождающих примесей были определены при использовании изотопного масс-спектрометра DELTA Plus (Finnigan MAT), соединенного с газовым хроматографом и элементным анализатором. Полученные результаты являются существенным дополнением к базе данных по изотопному составу $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ наркотических веществ. Обсуждается значение полученных результатов для научных и судебных целей.

Ключевые слова: масс-спектрометрия изотопных отношений, наркотики, героин, кокаин, морфин, конопля, изотопы углерода и азота.

There is a considerable international interest in the identification of the geographical origin of illicit drugs, particularly those obtained from natural sources. One of the ways to solve the problem is based on measuring the carbon and nitrogen isotope ratios. The gas chromatograph and elemental analyzer on-line coupled to isotope ratio mass spectrometer DELTA Plus (Finnigan MAT) were used to estimate such isotope ratios for drugs and accompanying impurities. The data considered to be an essential supplement to a wide-scale database designed for the drug $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values specifically. A possible forensic and academic significance of the presented results are discussed.

Keywords: Isotope ratio mass spectrometry, drug, cocaine, heroin, morphine, carbon isotopes, nitrogen isotopes

ВВЕДЕНИЕ

Изотопная масс-спектрометрия широко используется для обнаружения источников загрязнения окружающей среды, выявления путей миграции животных, контроля качества продуктов питания и алкоголя.¹⁻⁴

Известно, что изотопный состав растений формируется в биохимических процессах, поэтому наблюдаемые изотопные вариации отражают не только видовые различия, но и особенности метаболизма растений, связанные с условиями окружающей среды. Изотопный состав газов последней, а также такие параметры как влажность, температура, длительность светового дня определяют изотопные отношения элементов в растениях. Растения, произрастающие при высокой влажности или на почве с большим содержанием воды, могут иметь значения изотопных отношений $\delta^{13}\text{C}$ на 4-5 ‰ более отрицательные, чем растения, растущие в сухом климате. Изотопный состав азота в них может изменяться в зависимости от состава почвы

и микробной активности азотофиксаторов на 10 ‰ и более.⁵ Процессы биологического фракционирования изотопов подробно рассмотрены в книге.⁶

Под изотопным составом понимают относительную распространенность изотопов данного элемента, выражаемую обычно в виде отношения малораспространенного изотопа к более распространенному: $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ и т. п. В современной научной литературе для обозначения изотопного состава принято использовать величину δ , представляющую собой отклонение (обычно в тысячных долях – ‰) от условного стандарта. Например, для углерода величина δ равна:

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \times \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}} \right]$$

Общепринятым стандартом при изотопном анализе углерода является PDB, представляющий собой кальцит окаменелости *Belemnite* americana мелового возраста, для которого $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}} = 0,0112372$. Для азо-

* Автор для корреспонденции.

та стандартом является атмосферный азот, имеющий $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}=0,0036765$.

Уже много лет не падает интерес к решению проблемы установления географического происхождения наркотических веществ, полученных из природных источников сырья⁶⁻¹². В основном речь идет об изотопном анализе углерода и азота героина, морфина и кокаина. Героин является полусинтетическим продуктом, получаемым ацелированием морфина. Так как изотопный состав углерода в уксусном ангидриде может изменяться в зависимости от условий его получения, обогащение героина углеродом ^{13}C может быть связано как с географическим происхождением образца, так и с источником уксусного ангидрида, используемого при производстве наркотиков. Измерение изотопного состава углерода уксусного ангидрида имеет большое значение при определении принадлежности образцов к одной партии. В то же время, степень обогащения морфина углеродом ^{13}C может указывать на географическое происхождение образцов. Разность между изотопным составом углерода героина и соответствующего деацелированного героина может составлять от $-4,99\%$ до $0,17\%$.⁷

Другим наиболее распространенным наркотическим веществом является кокаин. Определение изотопного состава углерода и азота в образцах кокаина и листьев коки из Боливии, Перу и Колумбии было выполнено авторами статьи⁹. В листьях коки величина $\delta^{13}\text{C}$ изменялась в интервале значений от $-32,4\%$ до $-25,3\%$, а величина $\delta^{15}\text{N}$ варьировалась в более широком интервале — от $0,1\%$ до 13% . Следует также отметить, что для наркотических веществ величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ имели на $3-8\%$ более отрицательные значения, чем для растений, из которых они были получены⁶.

Наиболее полный и серьезный анализ изотопного состава углерода и азота героина и морфина из Южной Америки, Юго-восточной Азии, Юго-западной Азии и Мексики, а также кокаина из Южной Америки был проведен в работе⁷. Оказалось, что героин из четырех регионов имел максимальную разницу в изотопном составе углерода $2,4\%$ и азота $3,1\%$, а морфин — $1,4\%$ и $3,5\%$, соответственно. Для кокаина максимальная разность в изотопном составе углерода и азота составляла $0,6\%$ и $7,1\%$, соответственно.

Анализируемые наркотические вещества часто имеют недостоверный источник происхождения, так как образцы обычно отбирают из конфискованных партий наркотиков. Очевидно, что создание и расширение банка данных имеет ключевое значение для достоверной идентификации географического происхождения источника наркотических веществ. В данной работе мы приводим новые данные по изотопному составу углерода и азота наркотических веществ из различных географических регионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение изотопных соотношений $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ и $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ твердых и жидких проб проводили на изотопном масс-спектрометре Finnigan MAT Delta Plus, соединенном с

газовым хроматографом HP 6890 посредством интерфейсного блока Combustion 3 (конфигурация GC-C-MS) и с элементным анализатором EA 1110 (CE Instruments) посредством интерфейсного блока ConFlo 2 (конфигурация EA-MS).

При использовании конфигурации GC-C-MS растворенные пробы наркотиков вводили в капиллярную колонку DB-5 (фирма «J&W Scientific», $30\text{ м} \times 0,32\text{ мм}$) и проводили хроматографирование при следующих условиях: газ-носитель гелий, температура инжектора 250°C , начальная температура термостата 150°C , конечная температура термостата 320°C , скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. После разделения пробы на отдельные компоненты они поочередно попадали в окислительный реактор, где превращались в CO_2 , N_2 , оксиды азота и H_2O на катализаторах CuO , NiO , Pt при температуре 940°C . Оксиды азота восстанавливались в восстановительном реакторе при температуре 600°C на медной проволоке. Вода выводилась из системы через полупроницаемую мембрану «Nafion». При определении изотопных отношений азота CO_2 вымораживали в ловушке с жидким азотом. Через интерфейс (открытая щель) газы попадали в масс-спектрометр, с помощью которого измеряли изотопный состав.

При изотопном анализе в конфигурации EA-MS твердые образцы наркотиков сначала превращали в чистые газы N_2 , оксиды азота, CO_2 и H_2O путем сжигания в окислительном реакторе при температуре 1020°C , а затем восстанавливали оксиды азота в восстановительном реакторе при температуре 650°C . Вода удалялась из потока газа-носителя гелия путем осаждения на ловушке, содержащей перхлорат магния. Далее азот и диоксид углерода разделялись на капиллярной колонке Poraplot Q при температуре 50°C . Разделенные газы через интерфейс ConFlo 2 вводились в ионный источник изотопного масс-спектрометра для проведения изотопного анализа.

Градуировку масс-спектрометра в конфигурации EA-MS и GC-C-MS проводили по международным стандартным газам N_2 , CO_2 с известным изотопным составом, а также по международному стандарту масла NBS 22 и соединению KNO_3 (IAEA-NO-3) при работе в конфигурации EA-MS.

Перед проведением анализа серии образцов установку готовили к работе путем многократного напуска стандартных газов N_2 , CO_2 в масс-спектрометр до получения воспроизводимости изотопных отношений не хуже $0,10\%$. При определении изотопного состава азота и углерода в образце непосредственно перед выходом пика анализируемого газа и после него в масс-спектрометр импульсно напускали стандартный газ. По первому напуску стандарта и аналитическому сигналу рассчитывали изотопный состав пробы, а по второму контролировали неизменность условий анализа в процессе измерения.

Анализировали листья конопли, героин, морфин, кокаин. Образцы героина и кокаина имели степень очистки $60-100\%$. Одну часть образцов в виде порошка анализировали с использованием элементного анализатора, а другую часть растворяли в метаноле (фирма

«Merck») и анализировали с использованием капиллярного хроматографа.

Образцы листьев конопли были отобраны из различных регионов России (Брянская, Курская области, Мордовская, Кабардино-Балкарская республики, Татарстан, Приморский край, Ставрополье) и Украины (Сумская область). Перед анализом листья конопли высушивали при температуре 50°C и измельчали в агатовой ступке до получения однородной массы. Необходимые для анализа навески проб взвешивали на аналитических весах. Анализ изотопного состава таких образцов проводили с использованием системы EA-MS.

Во всех образцах концентрация углерода существенно превышала концентрацию азота. Например, на один атом азота в молекуле кокаина и морфина приходится 17 атомов углерода, а в героине 21 атом углерода. Поэтому при определении изотопного состава азота необходимая навеска для листьев конопли и порошков наркотических средств была большей и составляла 0,5-1,5 мг, тогда как при определении изотопного состава углерода навеска образца не превышала 0,5 мг. Концентрация наркотических веществ, растворенных в метаноле, была 2 и 18-20 мг/мл при определении изотопного состава углерода азота, соответственно. Пробу объемом 1 мкл вводили в хроматограф с использованием автодозатора A200S. Каждый образец анализировали не менее 3 раз.

Отнесение пиков на хроматограммах героина, кокаина и морфина, зарегистрированных на изотопном масс-спектретре Delta Plus в конфигурации GC-C-MS (детектирование по ионам с массой 44 и 28), проводили с использованием времен удерживания, полученных с помощью газохроматографа/масс-спектретра HP 5973 в тех же условиях хроматографирования.

Были проанализированы 15 образцов кокаина, 5 образцов героина и 1 образец морфина из Колумбии, три образца героина из Кореи, один образец героина из Афганистана и 8 образцов листьев конопли из России и Украины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотопный состав листьев конопли был определен на изотопном масс-спектретре в конфигурации EA-MS. Хроматограмма, зарегистрированная для листьев конопли по иону с m/z 44, представлена на рисунке. Отметим, что наличие на ней двух пиков прямоугольной формы обусловлено напуском стандартного газа в масс-спектретр. Относительно этих стандартов рассчитывали изотопное соотношение углерода в пробе.

Результаты изотопного анализа углерода и азота листьев конопли представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, изотопные отношения углерода изменяются в узком интервале от $-28,38\text{‰}$ до $-26,43\text{‰}$, а изотопные отношения азота изменяются в более широком

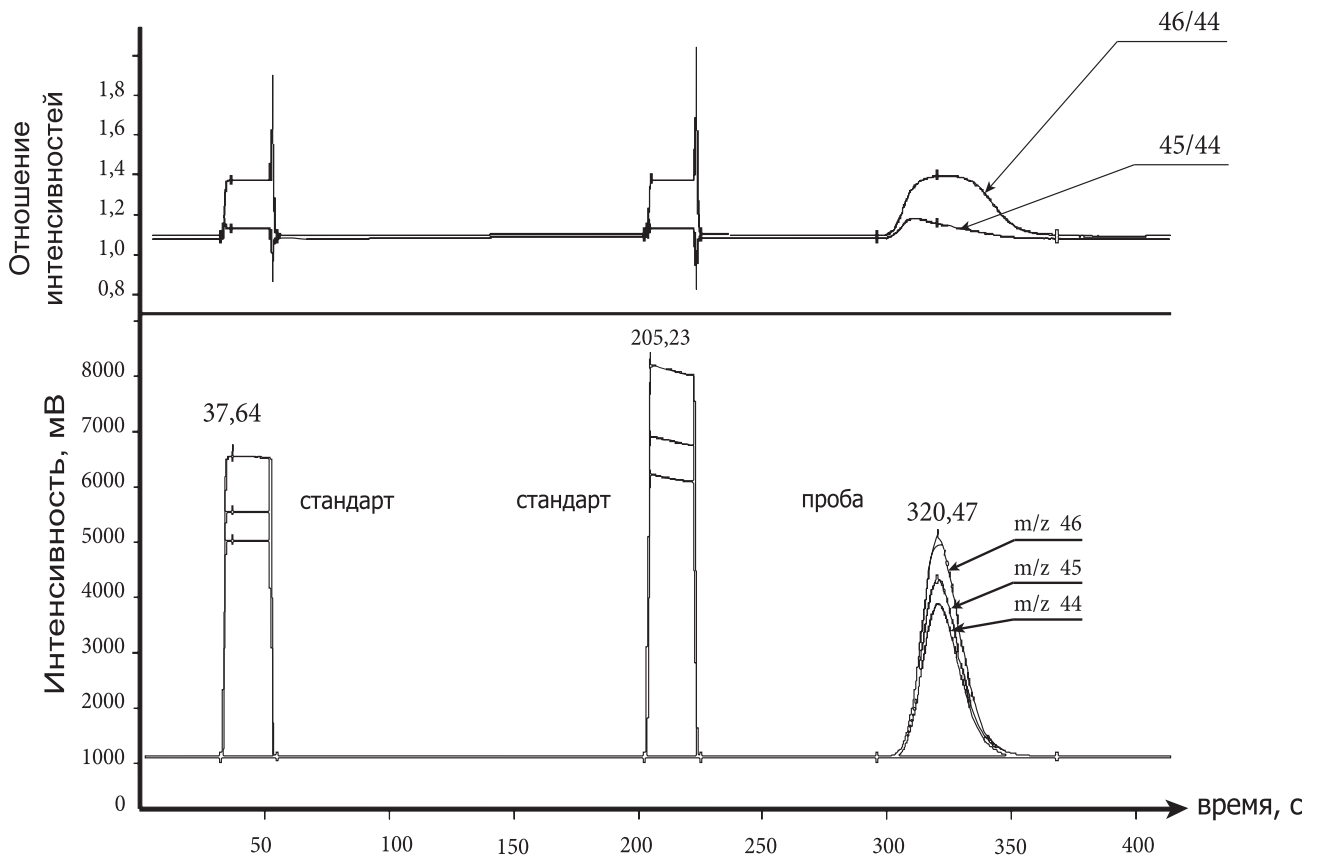


Рисунок.

ХРОМАТОГРАММА ЛИСТЬЕВ КОНОПЛИ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННАЯ ПО ИОНУ С m/z 44 НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ DELTA PLUS В КОНФИГУРАЦИИ EA-MS

Таблица 1.

Изотопный анализ азота и углерода образцов листьев конопли (S – стандартное отклонение, n – число измерений)

№	Регион	Сорт	$\delta^{13}C_{PDB}$, ‰	S, ‰	n	$\delta^{15}N_{air}$, ‰	S, ‰	n
1	Брянская область	Гауховский зеленец	-27,72	0,21	4	1,83	0,27	4
2	Мордовская республика	ЮСО-27 зеленец	-26,54	0,16	5	-3,17	1,60	5
3	Курская область	Кавказский зеленец	-27,19	0,25	4	1,93	0,30	5
4	Татарстан	Кавказский зеленец	-26,50	0,21	5	2,04	0,23	5
5	Сумская область	ЮСО-19 зеленец	-27,65	0,23	5	5,70	0,14	5
6	Приморский край		-26,43	0,16	5	5,17	0,14	4
7	Ставрополье		-28,38	0,12	4	9,65	0,25	4
8	Кабардино-Балкария		-28,12	0,14	4	4,13	0,34	3

диапазоне от -3,17 ‰ до 9,65 ‰. Стандартные отклонения результатов измерения составляют 0,12-0,25 ‰ для углерода и 0,14-0,34 ‰ для азота. Листья конопли из Мордовской республики оказались более неоднородными по структуре, чем другие образцы, что привело к большому разбросу результатов измерений. Данные по изотопному составу углерода и азота листьев конопли, выращенной в различных регионах России и на Украине, получены впервые. Изменения изотопного состава вероятно связаны с региональным изменением свойств почв и природно-климатическими условиями произрастания растений. Так, изотопное отношение азота листьев конопли из Ставрополья имеет наибольшее значение $\delta^{15}N_{air} = 9,65$ ‰, а из Мордовской республи-

ки наименьшее $\delta^{15}N_{air} = -3,17$ ‰; для изотопных отношений углерода зависимость противоположная $\delta^{13}C_{PDB} = -28,38$ ‰ и $\delta^{13}C_{PDB} = -26,54$ ‰, соответственно.

В таблице 2 приведены изотопные отношения углерода и азота героина, морфина и соединений, присутствующих в этих образцах. С помощью газохроматографа/масс-спектрометра HP 5973 в составе героина были обнаружены ацетилкодеин и моноацетилморфин, в кокаине – кодеин и лидокаин. Ряд примесей не удалось идентифицировать. Видно, что изотопные отношения углерода героина изменяются в интервале значений от -38,25 ‰ до -32,74 ‰, а изотопные отношения азота в более широком диапазоне от -6,69 ‰ до 7,15 ‰. Как правило, изотопный состав углерода моноаце-

Таблица 2.

Изотопные отношения азота и углерода героина, морфина и соединений, присутствующих в образцах

№	Название наркотического вещества	Метод анализа	Героин		Моноацетилморфин	Ацетилкодеин
			$\delta^{13}C_{PDB}$, ‰	$\delta^{15}N_{air}$, ‰	$\delta^{13}C_{PDB}$, ‰	$\delta^{13}C_{PDB}$, ‰
1	Героин (Колумбия)	GC-C-MS	-34,95	0,78	-32,73	-34,53
2	Героин (Колумбия)	GC-C-MS	-32,74	0,92	-32,96	-34,64
3	Героин (Колумбия)	GC-C-MS	-35,94	1,08	-34,17	-36,25
4	Героин (Колумбия)	EA-MS	-34,61	1,29		
5	Героин (Колумбия)	EA-MS	-33,26	-6,69		
6	Морфин (Колумбия)	GC-C-MS	-33,38	0,42		
7	Героин (Корея)	GC-C-MS	-35,74	-2,93	-33,99	-36,15
8	Героин (Корея)	GC-C-MS	-38,25	7,15		
9	Героин (Корея)	EA-MS	-35,11	-1,95		
10	Героин (Афганистан)	GC-C-MS	-35,35		-32,21	-34,33

тилморфина обогащен тяжелым изотопом ¹³C по сравнению с изотопным составом углерода героина, тогда как в случае ацетилкодеина наблюдается обратная закономерность. Абсолютное стандартное отклонение результатов определения изотопных отношений углерода составляло 0,09-0,25 ‰, азота несколько больше 0,17—0,21 ‰, а при измерении микропримесей стандартное отклонение достигало 0,45‰.

Как видно из таблицы 2, героин из Кореи имеет значения $\delta^{13}C_{PDB}$ более отрицательные (-38,25 ÷ -35,11 ‰), чем героин из Колумбии (-35,94 ÷ -32,74 ‰), а значения $\delta^{15}N_{air}$ более положительные (-1,95 ÷ 7,15 ‰) и (-6,69 ÷ 1,29 ‰), соответственно. При сравнении полученных изотопных отношений углерода героина с литературными данными¹⁰ можно сделать вывод, что по изотопному составу углерода героин из Колумбии, Кореи и Афганистана (таблица 2) отличается от героина,

произведенного в Нигерии, Таиланде, Пакистане и Индии, но неразличим с героином из Турции.

Наличие характерных примесей в наркотических веществах позволяет повысить достоверность идентификации их происхождения. Например, для героина из Афганистана (номер 10) и из Колумбии (номер 3) разность значений $\delta^{13}C_{PDB}$ для самого героина составляет 0,59 ‰ и увеличивается до 1,96 ‰, и 1,92 ‰ для моноацетилморфина и ацетилкодеина, соответственно. Однако для более серьезных обобщений необходимо, чтобы база данных по изотопному составу углерода и азота была расширена. Кроме того, как уже отмечалось, изотопный состав углерода героина зависит от такового для уксусного ангидрида, используемого при производстве героина. В дальнейшем нами планируется проводить диацетилирование героина, что позволит более точно определять географическое место происхожде-

Таблица 3.

Результаты определения изотопных отношений углерода и азота образцов кокаина методами EA-MS и GC-C-MS (t_α — коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности α , S — стандартное отклонение, n — общее число измерений)

№	Происхождение кокаина	$\delta^{13}C_{PDB}$, ‰		$\Delta^{13}C_{PDB}$, ‰	$\delta^{15}N_{air}$, ‰		$\Delta^{15}N_{air}$, ‰
		EA-MS	GC-C-MS		EA-MS	GC-C-MS	
1	Колумбия, округ Коара	-35,47	-35,76	0,29	-2,19	-1,73	-0,46
2	Колумбия, деп. Сев. Сантандер	-36,14	-36,00	-0,14	-3,39	-2,62	-0,77
3	Колумбия, деп. Сев. Сантандер	-34,81	-34,54	-0,27	-5,60	-5,32	-0,28
4	Колумбия, деп. Сев. Сантандер	-35,82	-36,93	1,11	-6,10	-6,23	0,13
5	Колумбия, деп. Сев. Сантандер	-36,04	-35,86	-0,18	-3,70	-3,22	-0,48
6	Колумбия, деп. Сев. Сантандер	-35,72			-3,70		
7*	Колумбия, деп. Какета	-30,85'	-37,31	6,46'	-9,93'	-5,90	-4,03'
8*	Колумбия, деп. Какета	-35,46'	-36,49	1,03'	-3,69'	-1,64	-2,05'
9	Колумбия, деп. Уила	-35,51	-36,31	0,80	-4,88	-4,33	-0,55
10	Колумбия, деп. Кундина-Марка	-34,96	-34,84	-0,12	-9,71	-10,50	0,79
11	Колумбия, деп. Валье	-36,05	-36,08	0,03	-5,15	-7,14	1,99
12*	Колумбия, деп. Бойаха	-34,47'	-36,30	1,83'	-10,36'	-8,93	-1,43'
13	Колумбия, деп. Гауйяр	-34,88			-4,53		
14*	Колумбия	-35,84	-36,38	0,54	-3,09'	-1,96	-1,03'
15*	Колумбия	-39,92'	-35,53	-4,39'	-5,24	-4,63	-0,61
Среднее $\pm t_\alpha S/\sqrt{n}$ ($\alpha=0,95$)		-35,48 $\pm 0,32$	-36,03 $\pm 0,46$	0,55	-4,77 $\pm 1,2$	-4,93 $\pm 1,7$	0,16

¹- величины не учитывались при расчете средних значений из-за присутствия посторонних примесей в пробе;

*- образцы, в которых присутствовали примеси

$$\Delta^{13}C_{PDB} = \delta^{13}C_{PDB} (EA-MS) - \delta^{13}C_{PDB} (GC-C-MS)$$

$$\Delta^{15}N_{air} = \delta^{15}N_{air} (EA-MS) - \delta^{15}N_{air} (GC-C-MS)$$

ние героина и сравнивать результаты, полученные разными исследователями.

Так как при измерении изотопных отношений азота наркотических веществ методом GC-C-MS требуется большой объем пробы, то это приводит к перегрузке капиллярной колонки и искажению аналитического пика. Не исключено также неполное сгорание разделенных компонентов в окислительном реакторе. Влияние этих факторов на правильность измерения изотопного состава в литературе не изучено. Поэтому были проведены параллельные измерения образцов кокаина методами EA-MS и GC-C-MS, так как известно, что элементный анализатор позволяет сжигать навески до 10 мг и более. Для проведения изотопного анализа азота методом EA-MS требуются пробы наркотических веществ массой порядка 1 мг. Чистоту образцов проверяли на хромато-масс-спектрометре HP 5973. Результаты определения изотопных отношений углерода и азота кокаина методами EA-MS и GC-C-MS приведены в таблице 3. Номера в таблице 3, помеченные звездочкой, соответствуют образцам кокаина, загрязненным посторонними примесями. Значения изотопных отношений, помеченные в таблице 3 знаком (*), не учитывались при расчете средних величин. Как видно из таблицы 3, для чистого кокаина из Колумбии средние значения $\delta^{13}C_{PDB}$ определенные разными методами, отличаются незначительно (в пределах 0,55 ‰). В большинстве случаев, однако, изотопный состав углерода, определенный методом EA-MS, сдвинут в сторону более тяжелых масс по сравнению с результатами, полученными методом GC-C-MS. Различие между средними величинами азота $\delta^{15}N_{air}$, определенными двумя методами, было еще меньше 0,16 ‰. Результаты, приведенные в статье⁸ для диацетилморфина, были хуже: различие в значениях $\delta^{15}N_{air}$ для двух методов составляло 0,49 ‰. Однако этот факт в статье никак не объясняется. Кроме того, из таблицы 3 видно, что применение больших концентраций наркотических веществ (20 мг/мл), приводящих к перегрузке капиллярной колонки, не вызывает фракционирования изотопов азота и углерода. Количество углерода в пробе при этом составляет $3 \cdot 10^{-6}$ г.

Как следует из таблицы 3, образцы кокаина из различных регионов Колумбии имеют среднее значение изотопных отношений $\delta^{13}C_{PDB} = -35,48 \pm 0,32$ ‰ и $\delta^{15}N_{air} = -4,77 \pm 1,2$ ‰ при доверительной вероятности 0,95. Сравнение полученных результатов с данными статьи⁵ показало, что по изотопному составу углерода получено различие примерно в 1 ‰, а по изотопному составу азота различия практически нет. Полученные расхождения в результатах измерения изотопных отношений углерода могут быть объяснены либо пробоподготовкой образцов, приводящей к фракционированию изотопов углерода, либо недостаточной чистотой анализируемых проб. В статье⁵ также показано, что, несмотря на близкие климатические условия произрастания коки в различных регионах Южной Америки, по изотопному составу углерода и азота можно различить образцы кокаина из Колумбии, Боливии, Перу и Эквадора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты определения изотопных отношений углерода и азота листьев конопли, кокаина, героина, морфина позволяют считать, что при создании достаточного банка данных перспективна сопоставительная изотопия $\delta^{13}C$ и $\delta^{15}N$ для выявления географического источника наркотических веществ.

Для определения изотопных отношений углерода и азота чистых наркотических веществ можно применять любой из двух методов EA-MS и GC-C-MS, а при изотопном анализе загрязненных образцов необходимо использовать только метод GC-C-MS, позволяющий выделять и анализировать конкретные соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. C. Y. Chang, C. Kendall, S. R. Silva, W. A. Battaglin, D. H. Campbell, «Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in Mississippi river basin», *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **59**, 1874-1885 (2002).
2. A. Rossmann, «Determination of stable isotope ratios in food analysis», *Food Rev. Int.* **17**, 347-381 (2001).
3. M. Ben-David, R. W. Flynn, D. M. Schell, «Annual and seasonal changes in diets of martens: evidence from stable isotope analysis», *Oecologia* **111**, 280-291, (1977).
4. J. C. Vogel, B. Eglington, J. M. Auret, «Isotope fingerprints in elephant bone and ivory», *Nature* **346**, 747-749 (1990).
5. J. R. Ehleringer, D. A. Cooper, M. J. Lott, C. S. Cook, «Geo-location of heroin and cocaine by stable isotope ratios», *Forensic Science Int.* **106**, 27-35 (1999).
6. Э. М. Галимов, *Природа биологического фракционирования изотопов*, Наука, Москва, 1981.
7. F. Besacier, R. Guilluy, J. L. Brazier, H. Chaudron-Thozet, J. Girard, A. Lamotte, «Isotopic analysis of ^{13}C as a tool for comparison and origin assignment of seized heroin samples», *J. Forensic Sci.* **42**, 429-433 (1997).
8. F. Besacier, H. Chaudron-Thozet, F. Lascaux, M. Rousseau-Tsangaris, «Application of gas chromatography-nitrogen isotopic mass-spectrometry to the analysis of drug samples», *Analisis* **27**, 213-217 (1999).
9. J. R. Ehleringer, J. F. Casale, M. J. Lott, V. L. Ford, «Tracing the geographical origin of cocaine», *Nature* **408**, 311-312 (2000).
10. M. Desage, R. Guilluy, L. J. Brazier, «Gas chromatography with mass spectrometry or isotope-ratio mass spectrometry in studying the geographical origin of heroin», *Anal. Chim. Acta* **247**, 249-254, (1991).
11. P. A. Hays, G. S. Remaud, E. Jamin, Y.-L. Martin, «Geographic origin determination of heroin and cocaine using site-specific isotopic ratio deuterium NMR» *J. Forensic Sci.* **45**, 552-562, (2000).
12. Finnigan MAT, Application Flash Report №15, « $^{15}N/^{14}N$ and $^{13}C/^{12}C$ by EA-IRMS, Forensic studies using the ConFlo interface».

Измерение изотопного состава изотопно обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии*

И. Д. Ковалев** , А. М. Потапов и А. Д. Буланов

Институт химии высокочистых веществ Российской Академии наук
ул. Тропинина 49, 603950 Нижний Новгород, Россия
E-mail kov@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 19.02.2004, после переработки 22.03.2004

Разработана методика измерения изотопного состава высокочистого кремния, обогащенного по ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , и их летучих тетрафторидов и гидридов. Методика основана на переводе всех упомянутых веществ в метасиликат калия и осаждении из его водного раствора тонкого слоя концентрата на подложке из высокочистого германия. Анализ концентрата выполняется методом статической лазерной масс-спектрометрии. Калий, входящий в соединение с кремнием, используется в качестве внутреннего изотопного стандарта. Достигнута точность определения изотопного состава на уровне тысячных долей абсолютного процента при степени обогащения более 99.9 %. Предел обнаружения составляет $5 \times 10^{-4}\%$.

Ключевые слова: Лазерная масс-спектрометрия, изотопы, изотопно обогащенный кремний.

A technique for measuring the isotopic composition of high purity isotope enriched ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , and its volatile tetrafluorides and hydrides has been developed. It was based on the conversion of all mentioned substances into potassium metasilicate and concretion of thin layer of concentrate from water solution on germanium substrate of high purity. Analysis of a dry concentrate was carried out by static laser mass spectrometry. Potassium being a component of silicon compound was used as internal isotopic standard. Accuracy about thousandth of % abs. was reached at the level of enrichment more than 99.9 %. The limit of detection is $5 \times 10^{-4}\%$.

Keywords: Laser mass spectrometry, isotopes, isotopically enriched silicon.

ВВЕДЕНИЕ

Стремление улучшить точность определения числа Авогадро путем измерения молярного объема кристаллического кремния выдвигает высокие требования к чистоте исходного материала, а также необходимость использования в измерениях высокообогащенного (> 99.95 %) изотопа ^{28}Si . Один из путей создания такого материала состоит в конверсии высокообогащенного тетрафторида кремния в силан, последующем термическом его разложении и выращивании монокристалла необходимого размера. Таким образом, важной проблемой является сохранение изотопного состава в течение всего технологического процесса¹. Разбавление обогащенного продукта природным кремнием может происходить из химических реагентов и материала аппаратуры, выполненного из кварцевого стекла, на стадии конверсии SiF_4 в SiH_4 , а также на стадиях очистки силана и последующего его термического разложения.

Контроль изотопного состава $^{28}\text{SiF}_4$ обычно проводят на газовых изотопных масс-спектрометрах с элек-

тронной ионизацией по характеристическим пикам SiF_3^+ (m/z 85, 86, 87) или SiF_4^+ (m/z 104, 105, 106). Такие приборы при специальной настройке обеспечивают воспроизводимость измерений изотопных отношений на уровне $10^{-3}\%$ (здесь и далее везде указаны % абс.)^{2,3}. Однако, при высокой степени обогащения (более 99,9 %) на результаты анализа могут оказывать влияние наложения водород-содержащих ионов, которые могут присутствовать в тетрафториде кремния⁴, образовываться при его взаимодействии со следами воды, сорбированной на стенках системы напуска и ионного источника, или генерироваться при электронной ионизации. Для разрешения пиков ионов $^{28}\text{SiF}_3\text{H}^+$ и $^{29}\text{SiF}_3^+$ с массовым числом 86 требуется прибор с разрешающей способностью более 10000, в то время как типичная разрешающая способность серийных приборов для изотопного анализа газов не более 1000⁵. Кроме этого для газовых масс-спектрометров серьезной проблемой является эффект «памяти» системы напуска и источника ионов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНН 4.2

** Автор для корреспонденции.

Еще более сложная задача — контроль изотопного состава кремния в силане. Вследствие взаимного наложения ионов $^{29}\text{Si}^+$ и $^{28}\text{SiH}^+$ с m/z 29; $^{30}\text{Si}^+$, $^{29}\text{SiH}^+$ и $^{28}\text{SiH}_2^+$ с m/z 30, относительная интенсивность которых несколько меняется в зависимости от условий ионизации⁶, правильность определения изотопного состава при высокой степени обогащения может быть легко нарушена.

Кристаллический кремний также является очень сложным объектом для измерения его изотопного состава. Высокие энергии ионизации кремния (8.15 эВ) и большинства его соединений не позволяют получать интенсивных ионных токов традиционным для изотопного анализа твердых веществ методом термоионизации, а «нетрадиционные» методы изотопного анализа, такие как вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) и тем более искровая и лазерная масс-спектрометрия, при прямом анализе не обладают достаточной точностью. Наиболее перспективным методом для изотопного анализа кремния рассматривается ИСП МС высокого разрешения в многоколлекторном варианте, но на данный момент в литературе нет количественных данных, подтверждающих применимость данного метода к анализу высокообогащенного кремния. Поэтому на практике кремний, также как и силан, для изотопного анализа переводят в тетрафторид⁷ с последующей регистрацией ионов SiF_3^+ . Но данная процедура очень трудоемка и требует особой тщательности при подготовке пробы для предотвращения загрязнения природным кремнием. Погрешность, вносимая на этой стадии, может оказаться выше погрешности инструментального окончания.

Большинство опубликованных результатов, иллюстрирующих рекордные показатели точности при измерении изотопного состава, получены для кремния с природной изотопной распространенностью или близкой к ней. Но такие измерения не могут служить доказательством правильности измерений изотопного состава высокообогащенного кремния, поскольку не позволяют выявить систематические погрешности при измерении малых содержаний изотопов. В немногочисленных публикациях по измерению изотопного состава обогащенного кремния доказательств правильности не приводится вследствие того, что материал был доступен только в малых количествах. Исключением является лишь работа⁸, где показано, что уровень фона для ^{30}Si в их эксперименте составлял 0.0003 %.

Поэтому актуальной задачей является разработка универсальной методики высокочувствительного изотопного анализа, позволяющей контролировать степень обогащения кремния на всех стадиях технологической цепочки: исходного — $^{28}\text{SiF}_4$, промежуточного — $^{28}\text{SiH}_4$ и поликристаллического моноизотопного кремния-28.

Ранее нами была разработана методика изотопного анализа кремния, обогащенного по ^{28}Si , методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС)⁹. Методика предусматривает растворение навески кремния при нагревании в

растворе КОН, введение в него внутреннего изотопного стандарта и последующий анализ концентрата, получаемого при упаривании раствора на подложке из высококочистого германия, методом ЛМС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Измерения проводили на лазерном масс-спектрометре с фотографической регистрацией спектров ЭМАЛ-2 (ПО «Электрон», г. Сумы, Украина). Источником излучения служил одномодовый лазер ИЛТИ-215 (длина волны излучения 1.06 мкм, энергия в импульсе ~20 мДж, длительность импульса 15 нсек, диаметр пятна фокусировки 50 мкм), работавший в режиме модулированной добротности с частотой повторения 50 Гц. Спектры регистрировали на фотопластины Ilford Q2. Разрешающая способность масс-анализатора в области средних масс ~3000. Количественную обработку спектров выполняли на автоматизированной установке, состоящей из микрофотометра G-2 фирмы Carl-Zeiss-Jena (ГДР), сопряженного с помощью аппаратуры в стандарте КАМАК с персональным компьютером. Аналитическими сигналами служили интегралы под аналитическими линиями масс-спектра¹⁰. Калибровку фотоэмульсии выполняли по спектрам внешнего стандарта — олова.

Испарение и ионизация пробы в ЛМС происходит под воздействием сфокусированного лазерного луча. Ионы генерируются только плазмой, образуемой при воздействии лазерного луча на поверхность пробы, и имеют энергетический разброс от десятков до тысячи эВ. Указанные выше условия облучения обеспечивают практически полную начальную ионизацию и регистрируемый спектр представлен в основном только одной и двухзарядными ионами. Молекулярные фрагменты (SiH_n^+ , SiO_n^+ , SiF_n^+) наблюдаются в спектре на уровне не более 10 ppm. Масс-анализатор формирует полный спектр (от Li до Bi одновременно), регистрируемый как серии экспозиций на фотопластине.

Воспроизводимость определения элементного состава характеризуется относительным стандартным отклонением (10–30) % отн. при измерении распространенности изотопов в обычных условиях анализа. Поэтому такая методика неприемлема для прямого измерения изотопного состава высокообогащенного кремния.

Основными источниками погрешностей при прямом анализе являются:

- 1) негомогенность образца;
- 2) фракционирование при испарении и ионизации;
- 3) флуктуации плотности мощности лазерного излучения, приводящие к нестабильности ионного тока и перераспределению зарядового состава плазмы;
- 4) большой энергетический разброс ионов, приводящий к дискриминациям по массам на щелях масс-спектрометра;
- 5) массовые дискриминации, связанные с наличием рассеянного магнитного поля;
- 6) погрешности измерения экспозиции;

- 7) зависимость ширины линии и чувствительности фотопластинки от массы иона;
- 8) погрешность градуировки фотоэмульсии;
- 9) неоднородность фотоэмульсии.

При изотопном анализе в силу близости физико-химических свойств изотопов и их малой относительной разности масс влияние факторов 1, 2, 4, 5, 7 на результат анализа становится несущественным.

Влияние факторов 3, 6 и 8 может быть снижено при замене прямых измерений на измерения относительно внутреннего изотопного стандарта, регистрируемого одновременно с изотопами кремния и вводимого в концентрат через жидкую фазу. Для этого пробу массой 5 – 10 мг переводили в раствор, а в качестве внутреннего изотопного стандарта использовали калий с природной изотопной распространенностью ($^{39}\text{K} - 93.2581(44)$; $^{40}\text{K} - 0.0117(1)$ и $^{41}\text{K} - 6.7302(44)$).

Химическая пробоподготовка. Кремний — второй элемент по распространенности в земной коре и, более того, является основным компонентом строительных материалов, стекла и лабораторной посуды. Диспергирование этих материалов делает кремний основным компонентом пыли воздуха и взвешенных частиц в воде. Поэтому подготовка проб требует особо тщательного проведения всех операций, чтобы не допустить загрязнения извне. Методика должна быть оптимизирована с целью снижения числа и количества реагентов, а также защищена от загрязнения пылью из атмосферы лаборатории.

На Рис. 1 показаны пути перевода кремния и его летучих соединений в раствор. Вся посуда из фторопласта, тантала и стеклогуглерода, используемая на этих стадиях, была предварительно промыта сначала

разбавленной фтористоводородной кислотой, затем многократно бидистиллированной водой и тщательно высушена.

Пробы кремния предварительно травят в смеси кислот ($\text{HNO}_3:\text{HF}=2:1$) для удаления нарушенного поверхностного слоя и поверхностных загрязнений. Травление проводили до получения полированной поверхности. После чего тщательно промывали, сушили, взвешивали и немедленно подвергали растворению.

Растворение кремния. Навеску 5 – 10 мг обогащенного кремния и ~ 100 мг твердого высокочистого гидроксида калия помещали в стеклогуглеродный стаканчик (Рис.1а). Затем туда добавляли 2-3 капли бидистиллированной воды, покрывали крышкой и нагревали на плитке, покрытой пластиной из стеклогуглерода, до температуры ~ 250 °С. Когда реакция прекращалась вследствие замедления диффузии щелочи к поверхности кремния из-за образования пузырьков более тугоплавкого метасиликата натрия, стакан снимали с плитки, охлаждали до температуры ниже 100 °С, добавляли 2-3 капли воды и снова нагревали. Такую операцию проводили 2 – 4 раза в зависимости от массы и формы образца. Полученный в результате расплав растворяли в 2 мл бидистиллированной воды.

Подготовка SiF_4 . Конец фторопластового капилляра, присоединенного к баллону с $^{28}\text{SiF}_4$, погружали в раствор, содержащий ~ 50 мг гидроксида калия в 2 мл воды. Газ барботировали до образования геля $^{28}\text{Si}(\text{OH})_4$, который затем растворялся в щелочи. Полное растворение геля происходило в течение получаса.

Подготовка SiH_4 . Силан $^{28}\text{SiH}_4$ сжигали на воздухе, подавая малый поток газа через капилляр из нержавеющей стали. Налет смеси оксидов ($^{28}\text{SiO}_2$ и ^{28}SiO) светло

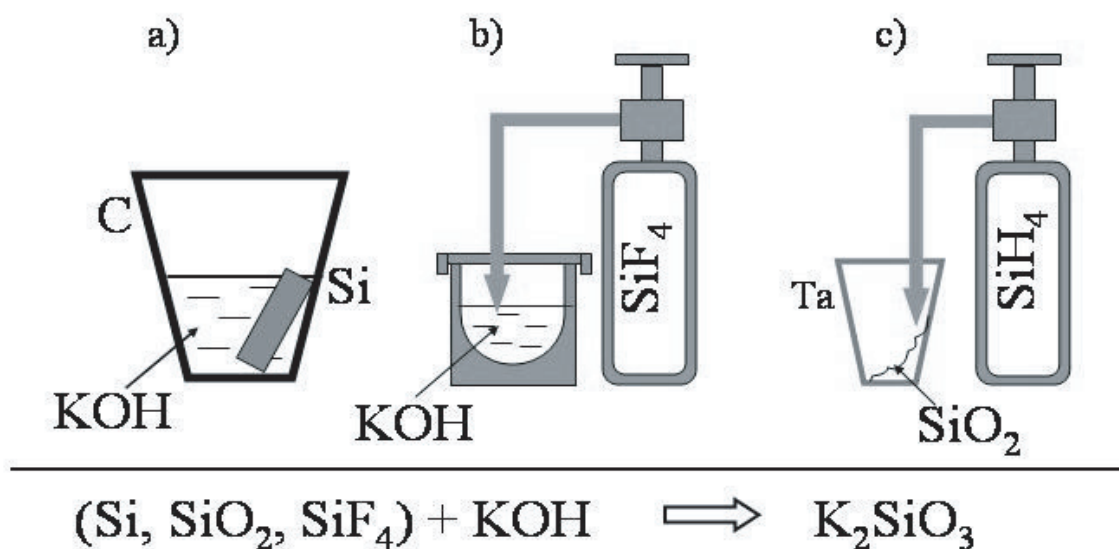


Рис.1

Рис. 1.

Схема химической пробоподготовки образцов.

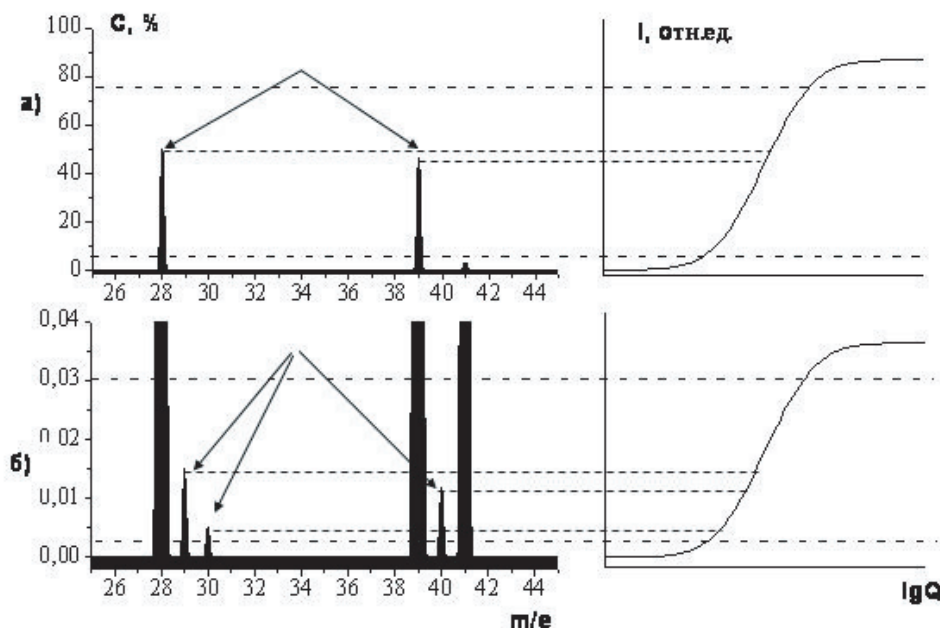


Рис. 2.
Схема измерения изотопного состава кремния относительно внутреннего стандарта (калия) на двух экспозициях. Стрелками показаны массовые линии, измеряемые на данной экспозиции. Справа показана проекция интенсивности линий на характеристическую кривую фотоэмульсии.

бурого цвета, образующийся на конце капилляра, счищали танталовой палочкой. Затем смесь оксидов растворяли в растворе щелочи (KOH) при нагревании в стеклуглеродном стаканчике.

Важно то, что во всех трех случаях конечный раствор содержит метасиликат калия и продукты его гидролиза.

Затем раствор переносили на горячую подложку из высокочистого германия и упаривали досуха. Все операции по химической пробоподготовке проводили в обеспыленном боксе по возможности в закрытой посуде и с минимальным временем контакта с атмосферой лаборатории при введении образца в масс-спектрометр.

Слой концентрата, полученного на германиевой подложке, анализировался стандартным образом с регистрацией серии возрастающих экспозиций на фотопластине. Площадь сканирования составляла около 2 см², что позволяло регистрировать изотопы с концентрацией до нескольких ppm.

Первичная обработка данных. Схема процесса измерения изотопного состава кремния относительно внутреннего стандарта (калия) представлена на Рис. 2. На каждой зарегистрированной экспозиции фотометрировали массовые линии только тех изотопов кремния и внутреннего стандарта, интенсивности которых близки и чьи проекции приходятся на линейный участок характеристической кривой фотоэмульсии. На рисунке они показаны стрелками. Далее для каждой экспозиции, где возможно было совместное фотометрирование, рассчитывали содержание изотопов кремния относительно калия по формуле:

$$A_{i,j}^{Si} = K \cdot \frac{KOC(Si/Sn)}{KOC(K/Sn)} \cdot \frac{I_{i,j}^{Si} D_g}{I_{g,j}^K} \quad (1)$$

где: $I_{i,j}^{Si}$ – интенсивность массовой линии i -го изотопа кремния, $I_{g,j}^K$ – g -го изотопа внутреннего стандарта на j -той экспозиции; K – коэффициент пропорциональности; $KOC(Si/Sn)$, $KOC(K/Sn)$ – коэффициенты относительной чувствительности по олову, $A_{i,j}^{Si}$ – содержание i -го изотопа кремния относительно внутреннего стандарта на j -той экспозиции; D_g – табличная изотопная распространенность g -го изотопа внутреннего стандарта.

Концентрацию изотопов рассчитывали по формуле:

$$\bar{C}_i = \frac{\bar{A}_i}{\sum_1^3 \bar{A}_i} 100 \% \quad (2)$$

(где 3 – число стабильных изотопов кремния).

Поскольку сумма концентраций изотопов по определению равна единице, одно из измерений, а именно, концентрации основного изотопа не является независимым, а равно разнице между единицей и суммой концентраций остальных изотопов. В этом случае выборочную дисперсию и число степеней свободы вычисляли как для косвенно определяемой величины в соответствии с рекомендациями¹² по формулам:

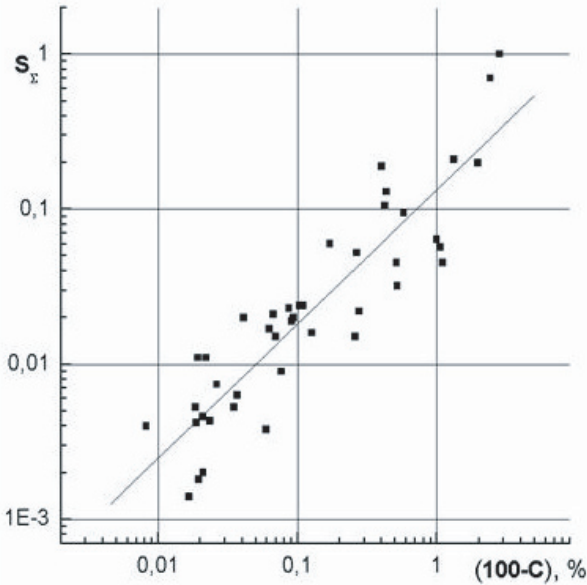


Рис. 3.
Зависимость суммарной погрешности определения концентрации основного изотопа от степени обогащения (С). Линейная регрессия: $Lg(\Delta_{\Sigma}) = -0.873 + 0.866Lg(100-C)$.

$$S_{\Sigma}^2 = \frac{1}{\left(\sum_1^m \bar{A}_i\right)^4} \left[\left(\sum_1^m \bar{A}_i - \bar{A}_1\right)^2 S_{\bar{A}_1}^2 + \bar{A}_1^2 \left(\sum_1^m S_{\bar{A}_i}^2 - S_{\bar{A}_1}^2\right) \right] \quad (3)$$

$$k = \frac{S_1^4}{\left(\sum_1^m \bar{A}_i\right)^8 \left[\frac{1}{f_1} \left(\sum_1^m \bar{A}_i - \bar{A}_1\right)^4 S_{\bar{A}_1}^4 + \bar{A}_1^4 \left(\sum_1^m \frac{1}{f_i} S_{\bar{A}_i}^4 - \frac{1}{f_1} S_{\bar{A}_1}^4\right) \right]} \quad (4)$$

(где индекс 1 относится к основному изотопу, а m – число стабильных изотопов данного элемента (для кремния m=3)).

Как видно из формул (3) и (4) суммарная случайная погрешность

$$\Delta C_1 = S_{\Sigma} t(k, 0.95),$$

где $t(k, 0.95)$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от содержания изотопа и стандартного отклонения его среднего значения. Значение ΔC_1 снижается при возрастании степени обогащения и уменьшении стандартного отклонения. Экспериментальные точки из нашего аналитического архива изотопных измерений обогащенных Si, SiF₄, SiH₄ и их аппроксимация кривой представлены на Рис.3. Важно то, что суммарная погрешность становится менее 10 ppm при высоких степенях обогащения. Более детально методика расчета изотопных концентраций и их погрешностей описана в 9.

Выбор изотопов калия в качестве внутреннего стандарта избавлял от необходимости вводить дополнительные реактивы, которые могут быть источником загрязнения кремнием с природным изотопным составом. При степени обогащения анализированного материала, близкой к 99.9 % измеряли отношения ²⁸Si⁺/⁴¹K⁺, ²⁹Si⁺/⁴⁰K⁺, ³⁰Si⁺/⁴⁰K⁺, а при обогащении, близком к 99.99 %, — ²⁸Si⁺/³⁹K⁺, ²⁹Si⁺/⁴⁰K⁺, ³⁰Si⁺/⁴⁰K⁺.

Поскольку большая часть кремния и калия находится в концентрате в виде химического соединения – метасиликата калия, это снимает проблему гомогенизации концентрата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

В отсутствие стандартных образцов высокообогащенного кремния проверка правильности методики может быть проведена измерением изотопного состава кремния с природной изотопной распространенностью, межлабораторным экспериментом и исследованием воспроизводимости результатов.

Воспроизводимость результатов исследовалась в течение большого периода, около одного года, на различных образцах кремния и его соединений. В Табл.1 представлены результаты для существенно различных объектов анализа и степени обогащения. Значения погрешности определены в разное время и хорошо согласуются с графиком приведенном на Рис.3 для веществ с различным обогащением.

Методика проверялась при анализе природного кремния. Статистически значимых расхождений с табличными данными не наблюдалось. Однако, это не может служить доказательством правильности измерения при высокой степени обогащения. Изотопные отноше-

Таблица 1.

Результаты измерения изотопного состава различных образцов, содержащих обогащенный кремний.

Образец	Концентрация изотопа, % *)		
	28	29	30
²⁸ Si	99.9848(20)	0.0129(20)	0.0024(6)
²⁹ Si	0.303(13)	99.487(45)	0.211(12)
³⁰ Si	0.0865(9)	0.179(16)	99.735(52)
²⁸ SiF ₄	99.9918(40)	0.0065(35)	0.0017(9)
²⁸ SiH ₄	99.9812(42)	0.0156(35)	0.0032(9)

*) Погрешности здесь и ниже приведены в скобках для **P=0.95** и n от 4 до 12.

ния для природного кремния могут быть измерены с очень высокой точностью, близкой к инструментальной сходимости современных изотопных масс-спектрометров, которая может достигать нескольких ppm. Но чрезвычайно трудно достичь такой низкой суммарной погрешности для высокообогащенного кремния в

Таблица 2.

Контроль изотопного состава технологической цепочки получения двух партий ^{28}Si .

Партия	Изотоп	Концентрация изотопа, %		
		$^{28}\text{SiF}_4$	$^{28}\text{SiH}_4$	^{28}Si
1	28	99.933(21)	99.924(9)	99.930(15)
	29	0.062(20)	0.073(9)	0.067(14)
	30	0.0042(27)	0.0028(3)	0.0025(3)
2	28	99.9814(53)	99.9812(42)	99.9792(46)
	29	0.0160(47)	0.0156(35)	0.0170(44)
	30	0.0026(11)	0.0032(9)	0.0037(9)

силу того, что, как упоминалось выше, кремний является одним из самых распространенных элементов и основной элемент лабораторного оборудования и окружения. Риск нарушения правильности результатов чрезвычайно высок при определении концентрации ^{30}Si в кремнии, обогащенном 28-м изотопом, и при анализе обогащенных ^{29}Si и ^{30}Si , когда градиент концентраций между пробой и окружающей средой очень высок. В этом случае косвенным подтверждением правильности методики может служить равенство погрешностей для изотопов кремния 28, 29 и 30, как видно из Табл.1, при равной степени обогащения.

Контроль изотопного состава одной партии в процессе его превращения по технологической цепочке $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}$ может рассматриваться как не прямое доказательство правильности методики.

Несмотря на схожесть финальной аналитической стадии и анализируемых форм, все эти три объекта проходили различную пробоподготовку с использованием различного количества реагентов (Рис.1). В Табл.2 приведены результаты такого аналитического контроля двух процессов получения ^{28}Si с различной степенью обогащения. Отсутствие систематически значимых расхождений результатов на всех стадиях служит косвенным подтверждением правильности методики и прямым доказательством отсутствия изотопного разбавления природным кремнием в технологическом процессе.

Такие же результаты были получены при контроле технологических цепочек получения ^{29}Si и ^{30}Si .

Межлабораторное сопоставление результатов, полученных по данной методике и на газовом масс-спектрометре с электронной ионизацией в Институте Стандартных Материалов и Измерений (IRMM, Geel, Belgium), показано в Табл.3. Как видно, статистически значимых расхождений в результатах определений для ^{28}Si и ^{29}Si не наблюдается, ($D < k$). А небольшое расхождение для ^{30}Si — 0.0027 % может объясняться различием в разрешающей способности масс-спектрометров и в настоящий момент обсуждается.

Во всех случаях, когда это было возможно, параллельно с анализом образца проводился контрольный опыт. При этом полностью воспроизводилась вся методика с теми же количествами реагентов только без образца. Уровень фона в наших экспериментах составлял < 0.001 % для 28-го изотопа. Это позволяет использовать данную методику для измерения степени обогащения кремния до 99.995 % без учета поправки контрольного опыта.

И последнее. Характеристики сходимости и воспроизводимости, реализованные при изотопном анализе монокристаллического ^{28}Si по данной методике, проиллюстрированы в Табл.4. Сходимость получена при анализе двух проб отрезанных от близкорасположенных точек одного сечения монокристалла при одновременной установке их в ионный источник и анализе их немедленно один за другим. Воспроизводимость

Таблица 3.

Межлабораторное сопоставление результатов измерений изотопных концентраций в $^{28}\text{SiF}_4$

Изотоп	Данная работа C_1 , %	IRMM C_2 , %	$D = C_2 - C_1$	$k = (\Delta_1^2 + \Delta_2^2)^{1/2}$
28	99.9814(53)	99.981827(28)	0.000427	0.00530
29	0.0160(47)	0.012840(16)	-0.003160	0.00470
30	0.0026(11)	0.005333(25)	0.002733	0.00110

Таблица 4.

Сходимость и воспроизводимость измерений изотопного состава монокристаллического ^{28}Si .

Изотоп	$C_1, \%$	$C_2, \%$	$D=C_2-C_1$	$k=(\Delta_1^2 + \Delta_2^2)^{1/2}$
Сходимость для сечения 10.				
	Проба 10.1	Проба 10.4		
28	99.9847(20)	99.9844(09)	-0.0003	0.0022
29	0.0129(20)	0.0130(08)	0.0001	0.0022
30	0.0024(06)	0.0026(05)	0.0002	0.0008
Воспроизводимость для образца 10.1				
	Проба 10.1	Проба 10.1 (через два месяца)		
28	99.9847(20)	99.9829(10)	-0.0019	0.0022
29	0.0129(20)	0.0144(09)	0.0015	0.0022
30	0.0024(06)	0.0027(05)	0.0003	0.0008

определялась при повторении анализа одного и того же образца через два месяца. Данные, приведенные в этой таблице, показывают как кратковременную, так и долговременную стабильность результатов измерений, поскольку расхождения результатов (D) меньше допустимого значения статистического критерия k .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Описанная выше методика относительных измерений с использованием внутреннего изотопного стандарта позволяет определять изотопный состав изотопно обогащенного кремния и его летучих соединений в рамках одного метода – лазерной масс-спектрометрии – с суммарной погрешностью на уровне тысячных долей процента. Предел обнаружения по определяемому содержанию изотопа составляет 0.0005 %.

По нашему мнению такая методика полностью удовлетворяет требованиям аналитического контроля изотопного состава в технологии получения изотопов кремния из тетрафторида кремния, поскольку она достаточно экспресна, сравнительно не дорога, хорошо защищена от неконтролируемых загрязнений и имеет достаточную воспроизводимость и правильность измерений вплоть до степени обогащения 99.995 %. Дальнейшее увеличение точности измерений, необходимое, например, при определении числа Авогадро, требует уже разработки специализированных методик для термо- и электронно-ионизационных газовых изотопных масс-спектрометров или многоколлекторных ИСП МС, позволяющих исключить изобарные интерференции по крайней мере на уровне нескольких десятитысячных долей процента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Д. Буланов, В. В. Балабанов, Д. А. Пряхин, О. Ю. Трошин, «Получение и глубокая очистка SiF_4 и $^{28}\text{SiH}_4$ », *Неорганические материалы* 356—361 (2002).
2. P. De Bièvre, S. Valkier, P. D. P. Taylor, «The importance of the Avogadro constant for amount-of-substance measurements», *Fresenius J. Anal. Chem.* **361**, 227-234 (1998).
3. P. De Bièvre, S. Valkier, S. Peiser, P. Becker, F. Lüdicke, F. Spieweck, J. Stümpel, «A more accurate value for the Avogadro constant», *IEEE Trans. Instr. Meas.* **44**, 530-532 (1995).
4. W. D. Reents, D. L. Wool, A. M. Mujsce, «Impurities in silicon tetrafluoride determined by infrared spectrometry and Fourier transform mass spectrometry», *Anal. Chem.* **57**, 104-109 (1985).
5. А. А. Сысоев, В. Б. Артаев, В. В. Кашеев, *Изотопная масс-спектрометрия*, Энергоатомиздат, Москва, 1993.
6. И. Л. Агафонов, Г. Г. Девярых, *Масс-спектрометрический анализ газов и паров высокой чистоты*, Наука, Москва, 1980.
7. Г. Г. Девярых, Г. К. Борисов, А. М. Павлов, «О разделении изотопов кремния ректификацией моносилана», *ДАН*, **138**, 402-404 (1961).
8. I. L. Barnes, L. J. Moore, L. A. Machlan, T. Y. Murphy, W. R. Shield, «Absolute isotopic abundance ratios and the atomic weight of a reference sample of silicon», *J. Res. Nat. Bur. Stand. (Phys. and Chem.)*, **79A**, 727-735 (1975).
9. И. Д. Ковалев, К. Н. Малышев, А. М. Потапов, А. И. Сучков, «Изотопный анализ кремния, обога-

- щенного ^{28}Si , методом лазерной масс-спектрометрии», *Журн. аналит. химии*, **56**, 496-502 (2001).
10. С. В. Березин, В. И. Борисенков, Т. А. Бурмистрова, В. М. Ильин, И. Д. Ковалев, К. Н. Малышев, «Автоматизированный микрофотометр для обработки масс-спектров», *Высокочистые вещества*, 182 – 187 (1987).
11. P. De Bièvre, P. D. P. Taylor. «IUPAC recommended isotopic abundances». *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **123**, 149 (1993).
12. А. А. Бугаевский, А. Б. Бланк, «Об оценке погрешности косвенно измеряемой величины», *Журн. аналит. химии*, **26**, 11–16 (1971).

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

И. Г. Зенкевич

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт химии
Университетский пр., 26, Санкт-Петербург 198504, Россия
e-mail: igor@iz6246.spb.edu

Поступила в редакцию 29.02.2004

Рассмотрены возможности совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений. Новый подход основан на выявлении отдельных структурных фрагментов молекул неизвестных анализируемых веществ по масс-спектрометрическим признакам и их последующей гипотетической замене на более простые группы, что позволяет оценить аналитические параметры структурных аналогов, характеризующихся меньшими значениями молекулярных масс и индексов удерживания. Эффективность этого способа интерпретации обусловлена тем, что вероятность идентификации более простых объектов с использованием современных баз данных выше, чем исходных соединений.

Ключевые слова: органические соединения, идентификация, гипотетическая трансформация структуры, масс-спектры, индексы удерживания

The possibilities of joint interpretation of mass spectrometric and chromatographic data in the identification of organic compounds are considered. New concept of data processing is based on the revealing of separate structural fragments in the molecules of unknown analytes from mass spectral signs, followed by their hypothetical replacement by more simple groups. These artificial transformations allow one to evaluate analytical parameters of structural analogues having the less molecular weights and chromatographic retention indices. The usefulness of this approach is based on the higher probability of the identification of simpler objects using contemporary mass spectrometric and gas chromatographic databases comparing with that of the initial unknown compounds.

KEYWORDS: organic compounds, identification, hypothetical structural transformations, mass spectra, retention indices

ВВЕДЕНИЕ

Хромато-масс-спектрометрия, как один из современных хромато-спектральных методов (hyphenated techniques), является наиболее эффективным способом идентификации следов органических соединений в сложных смесях^{1,2}. Этот метод допускает возможность одновременной регистрации таких характеристик анализируемых соединений, как масс-спектры и хроматографические параметры удерживания, которые целесообразно представлять в форме индексов удерживания (ИУ, обозначение в формулах RI), обладающих максимальной межлабораторной воспроизводимостью. Однако исторически сложилось так, что при интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных безусловное предпочтение отдают спектральной состав-

ляющей. Индексами удерживания, как одномерными аналитическими параметрами, существенно уступающими по информативности многомерным спектрам, нередко либо совсем пренебрегают, либо рассматривают их как некоторое дополнение к масс-спектрометрическим данным, что, безусловно, неправомерно.

Тем не менее, в качестве примера можно привести несколько периодических изданий, публикация в которых результатов хромато-масс-спектрометрической идентификации требует обязательного указания если не ИУ, то, хотя бы, времен удерживания анализируемых веществ (Journal of Essential Oil Research, Flavor and Fragrance Journal, Agricultural and Food Chemistry и др.). Необходимость привлечения хроматографических

* Работа выполнена в соответствии с проектом РФФИ на 2004-2006 г.г

параметров обусловлена как природой объектов анализа, так и, что следует особо отметить, некоторыми субъективными особенностями восприятия и оценки получаемых данных.

Пожалуй, главной из объективных предпосылок дополнения масс-спектров значениями ИУ является наличие в образцах многочисленных изомерных соединений, спектры многих из которых близки между собой. Среди природных соединений такие группы образуют, например, моно- ($C_{10}H_{16}$), сескви- ($C_{15}H_{24}$) и дитерпены ($C_{20}H_{32}$), их кислородсодержащие производные и др. Существенное увеличение числа теоретически возможных изомеров при переходе от первых представителей различных рядов к последующим гомологам оказывается важнейшей особенностью органических соединений как объектов анализа. Это положение можно проиллюстрировать данными таблицы 1, включающей сведения о количестве структурных изомеров соединений с разными молекулярными формулами в зависимости от числа атомов углерода в молекуле (без учета диастереомеров и энантиомеров). Как правило, при числе изомеров, превышающем некоторое предельное значение (ориентировочно не более 10), одни лишь масс-спектры без учета хроматографических данных можно считать недостаточно информативными для однозначной идентификации.

Вторая (субъективная) причина привлечения ИУ связана именно с тем, что масс-спектры представляют собой достаточно сложные аналитические сигналы (обычно содержат несколько десятков пиков), так что их сравнение не может быть адекватно произведено визуально и требует привлечения достаточно сложных алгоритмов [наибольшее распространение получил способ, основанный на оценке квадрата косинуса угла между векторами в N-мерном пространстве, представляющими сопоставляемые масс-спектры $D = \cos^2 UL$ ($0 \leq D \leq 1$), где U – масс-спектр неизвестного соединения, L – масс-спектр из базы данных³]. В то же время одномерные хроматографические параметры крайне удобны как раз для визуального восприятия, причем с их помощью легко контролировать последовательности

выхода различных соединений из хроматографических колонок. Применение этого простейшего критерия для проверки результатов хромато-масс-спектрометрической идентификации, выполненной без учета хроматографических данных, приводит к выявлению заметного числа ошибок. Например, комментируя работу⁴, следует отметить, что таких хроматографических фаз, на которых 1-метил-4-пропилбензол имел бы меньшее время удерживания, чем 1-метил-4-изопропилбензол (п-цимол), а α -терпинеол – меньшее, чем у β -пинена – вообще не существует. К сожалению, число подобных примеров чрезмерно велико.

Таким образом, существует актуальная необходимость создания алгоритмов именно совместного использования масс-спектрометрических и хроматографических аналитических параметров при идентификации неизвестных соединений. Однако примеры реализации подобной концепции до настоящего времени остаются единичными. Так, еще в 1977 г. было предложено рассматривать факторы несовпадения масс-спектров ($0 \leq D \leq 1$) и газохроматографических индексов удерживания ($0 \leq U \leq 1$) в виде произведения ($0 \leq F \leq 1$) для «интегральной» характеристики идентификации с использованием разных аналитических параметров⁵:

$$F = D \times U$$

$$U = \begin{cases} 1 & |\Delta RI| < 5 \\ 1 - 0.04 |\Delta RI| & 5 \leq |\Delta RI| \leq 20 \\ 0 & |\Delta RI| > 20 \end{cases}$$

Такой способ ограничен доступностью масс-спектрометрических и хроматографических баз справочных данных и количеством представленных в них объектов. Если объем современных баз масс-спектров уже превышает $[4 \times 10^5]^6$, то аналогичные коллекции ИУ находятся еще только в стадии формирования⁷. Кроме того, самостоятельную проблему представляет собой лишь частичное «перекрывание» таких баз по наборам соединений.

Таблица 1.

Количество теоретически возможных структурных изомеров органических соединений с различными формулами в зависимости от числа атомов углерода в молекуле

nC	$C_n H_{2n+2}$ (алканы)	$C_n H_{2n}^*$	$C_n H_{2n+1} X$	$C_n H_{2n+2} O$	$C_n H_{2n} XY$	$C_n H_{2n-6}$ (арены)
1	1		1	1	1	
2	1	1	1	2	2	
3	1	1	2	3	5	
4	2	5	4	7	12	
5	3	10	8	14	31	
6	5	25	17	32	80	1
7	9	56	39	72	210	1
8	18	139	89	171	555	4
9	35	338	211	405	1479	8
10	75	852	507	989	3959	22

*) С учетом п-диастереомеров.

Другой оригинальный подход был высказан в работе⁸. Если представить хроматографические ИУ в шкале так называемых молекулярных индексов удерживания (RI_M , для реперных *n*-алканов значения RI_M численно равны их молекулярным массам)

$$RI_M = 0.14 RI + 2$$

то дифференциальный параметр W , представляющий собой разность величин RI_M и непосредственно определяемых из масс-спектров молекулярных масс анализируемых веществ (M) позволяет относить их к соответствующим гомологическим рядам, т. е. проводить групповую идентификацию:

$$W = RI_M - M$$

Для достижения наибольшей селективности предложенного критерия к разным рядам, газохроматографическое разделение было рекомендовано проводить с использованием полярных неподвижных фаз (типа Carbowax 20M).

Иной способ решения рассматриваемой проблемы возможен на основе подхода, предлагаемого в настоящей работе. Из практики интерпретации масс-спектров известно, что довольно часто этих данных недостаточно для установления полных структурных формул конкретных соединений, но некоторые специфические фрагменты структуры могут быть выявлены однозначно. Фактически, на этом принципе основано применение таблиц характеристических массовых чисел и их разностей⁹. К таким фрагментам относятся, например, бензильные группы ($C_6H_5CH_2$, масса 91), бензоильные (C_6H_5CO , масса 105), диалкиламинометильные [R_2NCH_2 , масса 58 ($R = CH_3$), масса 86 ($R = C_2H_5$) и т. д.], триметилсилильные [$(CH_3)_3Si-O$, массы 73 и 75], трифторацетильные [CF_3CO , масса 69 для CF_3], полиизотопные элементы (Cl, Br, Se, Ge и т. д.) и др. Все подобные фрагменты структуры легко могут быть выявлены в составе неизвестных соединений и их можно гипотетически заменить более простыми группами, например, метильными. Такое искусственное преобразование структуры, во-первых, приводит к уменьшению молекулярных масс анализируемых веществ на величину ΔM ($M - \Delta M \rightarrow M'$). Во-вторых, если подобные трансформации структуры предварительно охарактеризованы соответствующими инкрементами хроматографических индексов удерживания (ΔRI), то, учитывая значения ИУ для исходных веществ, можно оценить такие параметры для преобразованных структурных аналогов ($RI - \Delta RI \rightarrow RI'$). В результате получаем набор значений M' и RI' для более простых органических соединений, который можно интерпретировать в результате повторного обращения к соответствующим базам справочных данных. Ни один из известных способов интерпретации аналитических параметров органических соединений не предусматривает возможности увеличения вероятности получения правильных ответов за счет оперирования с данными не только для исходных соединений, но и их структурных аналогов. Конечно же, такой подход не гарантирует безусловного получения однозначных результатов во всех случаях, но вероятность этого существенно повышается.

Структурные аспекты целесообразности подобных гипотетических преобразований молекул органических соединений рассмотрены в работе¹⁰; суть подхода была представлена в сообщении на конференции¹¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценка инкрементов газохроматографических индексов удерживания ΔRI для различных структурных преобразований молекул органических соединений выполнена на основании массива статистически обработанных ИУ на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах, рассчитанных усреднением данных из всех доступных литературных источников информации (приблизительно с 1980 г. до настоящего времени), охватывающего около 40 тыс. органических соединений, и экспериментальных значений для ранее не охарактеризованных соединений (например, большинства бензоильных производных).

Определение ИУ проводили на газовом хроматографе Биохром-1 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной капиллярной колонкой $54 \text{ м} \times 0.26 \text{ мм}$ с OV-101 в режимах линейного программирования температуры от $40\text{--}60^\circ\text{C}$ до $220\text{--}250^\circ\text{C}$ со скоростями $2\text{--}6 \text{ град} \times \text{мин}^{-1}$. В качестве реперных соединений использовали *n*-алканы $C_6\text{--}C_{24}$. Линейно-логарифмические ИУ вычисляли по простейшей программе (QBasic), приведенной в руководстве¹². Масс-спектры ранее неизвестных веществ были зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре LKB-2091 при энергии ионизации 70 эВ, токе эмиссии 25 мкА и ускоряющем напряжении 3.5 кВ. Для разделения компонентов реакционных смесей были использованы стеклянные насадочные колонки $1.8\text{--}3.0 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$ с 3% SE-30 на Хроматоне W AW DMCS (диаметр зерен $0.16\text{--}0.20 \text{ мм}$) в режиме программирования температуры от 50 до 250°C со скоростью 5 град. мин^{-1} .

При обработке масс-спектрометрической информации был применен аналогичный подход, основанный на объединении собственных экспериментальных данных со сведениями из различных литературных источников, включая атласы сокращенных масс-спектров^{13,14}.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предлагаемый подход к совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических параметров базируется на следующих исходных посылах:

1. Как отмечено выше, ряд структурных фрагментов молекул органических соединений может быть выявлен в их составе на основании достаточно специфических масс-спектрометрических признаков. Кроме того, при необходимости, неизвестные соединения могут быть отнесены к соответствующим гомологическим рядам по спектрам ионных серий¹⁵.
2. Одним из важнейших свойств газохроматографических ИУ, пропорциональных свободным энергиям взаимодействия сорбат – неподвижная фаза, является их аддитивность, что широко использу-

ется в хроматографии как обоснование различных схем расчета этих параметров¹⁶. Одна из форм записи этого условия имеет следующий вид:

$$RI = RI_0 + \sum \Delta RI_i \quad (1)$$

где RI_0 – индекс удерживания некоторого «базового» соединения из серии структурных аналогов, а ΔRI – инкременты различных заместителей. Естественно, соотношение (1) не следует рассматривать как точное равенство, так что все значения RI и ΔRI должны быть дополнены соответствующими стандартными отклонениями. Известны более сложные уравнения, учитывающие возможные отклонения ИУ структурных аналогов от аддитивности¹⁷. Можно заметить, что достаточно часто определение инкрементов ΔRI рассматривают как конечную цель хроматографической характеристики органических соединений разных рядов.

Комментируя простейшую форму условия (1), нельзя не отметить весьма распространенный стереотип его применения: чаще всего предсказывают ИУ более сложных (замещенных) структурных аналогов по данным о простейших представителях соответствующих групп. Между тем, оно может быть преобразовано в математически эквивалентную разностную форму:

$$RI_0 \approx RI - \Delta RI \quad (i = 1) \quad (2)$$

$$S_{RI(0)} = (s_{RI}^2 + s_{\Delta RI}^2)^{0.5}$$

Это означает, что в тех случаях, когда в молекуле опознан некоторый структурный фрагмент, величина ΔRI для которого известна, можно оценить значение ИУ более простого аналога с $M_0 = M - \Delta M$.

Некоторых комментариев требует сама процедура трансформации структур молекул для оценки инкрементов ΔRI . При этом желательно избегать полного элиминирования различных структурных фрагментов молекул (X), т. е. преобразований вида $X \rightarrow H$, так как соответствующие им значения ΔRI могут отличаться низкой воспроизводимостью. Замены такого вида могут изменять число разветвлений углеродного скелета молекул, что проявляется в значениях хроматографических параметров удерживания. Более предпочти-

тельным представляется вариант замены фрагментов X на простейшие группы, имеющие атомы углерода, прежде всего, метильную.

Важнейшие масс-спектрометрические признаки некоторых наиболее легко выявляемых фрагментов структуры молекул органических соединений (бензильные, бензоильные, диметил- и диэтиламинометильные, диметил-трет-бутилсилильные и атомы хлора) приведены в таблице 2. Кроме массовых чисел легко опознаваемых главных сигналов масс-спектров, к дополнительным признакам перечисленных фрагментов относятся отношения интенсивностей характеристических сигналов (могут варьировать в достаточно широких диапазонах), сигналы метастабильных ионов и относительные интенсивности некоторых изотопных пиков. Конечно же, подобный перечень фрагментов структуры должен быть существенно расширен, а наборы признаков и, особенно, мешающие структурные особенности для каждого из них установлены гораздо более подробно, что является важнейшей задачей дальнейшего развития рассматриваемого подхода. Однако, даже в представленном виде, как показывают примеры его практического применения, он оказывается весьма эффективным.

Предварительная оценка параметров ΔRI для гипотетической замены выявленных фрагментов структуры на группы CH_3 требует обработки всех доступных данных для соответствующих структурных аналогов, что проиллюстрировано в таблице 3 на примере преобразования $PhCH_2 \rightarrow CH_3$ ($\Delta M = -76$). Непосредственно вычисляемые для каждой пары соединений CH_3X и C_6H_5X разности ИУ далее должны быть статистически обработаны с расчетом среднего значения $\langle \Delta RI \rangle$ и его стандартного отклонения $S_{\Delta RI}$. Примечательно отметить, что средние стандартные отклонения ИУ исходных соединений составляют ± 12 и ± 11 соответственно при практически такой же величине $S_{\Delta RI} \approx 13$, что означает правомерность подобного преобразования структуры по статистическим критериям и возможность применения полученной оценки ΔRI к ранее еще не охарактеризованным соединениям. Аналогичным образом вычис-

Таблица 2.

Простейшие масс-спектрометрические признаки некоторых легко выявляемых структурных фрагментов молекул органических соединений

Фрагмент структуры	Главные признаки	Дополнительные признаки	Примеры «мешающих» фрагментов структуры
$C_6H_5CH_2-$	m/z 91 (100 %)	$I(65) / I(91) = 0.47 \pm 0.07$ $m^* 46.4 (91 \rightarrow 65)$	Группы $CH_3-C_6H_4-$, третичные атомы азота в молекуле
C_6H_5CO-	m/z 105 (100 %)	$I(77) / I(105) = 0.47 \pm 0.18$ $m^* 56.5 (105 \rightarrow 77)$ $I(106) = 7.8 \pm 0.2 \%$	О-Гетероциклические соединения с фенильными группами в α -положениях к атомам кислорода
$(CH_3)_2NCH_2-$	m/z 58 (100 %)	-	$C_2H_5NHCH_2-$
$(C_2H_5)_2NCH_2-$	m/z 86 (100 %)	$I(58) / I(86) = 0.21 \pm 0.17$ $m^* 39.1 (86 \rightarrow 58)$	$C_2H_5NHC(CH_3)_2-$ и др.
(трет. $-C_4H_9$)- $Si(CH_3)_2O-$	m/z 115 (100 %)	$[M - C_4H]$	Низкие интенсивности пиков молекулярных ионов для алифатических соединений
Cl-	Изотопные пики	-	Низкие интенсивности пиков молекулярных ионов для алифатических соединений

ленные значения ΔRI для преобразования всех перечисленных в таблице 2 структурных фрагментов приведены в таблице 4.

Первые четыре из них можно применять к любым органическим соединениям без учета их химической природы, что, безусловно, удобно для практических целей. Однако уже в случае структурного преобразования $Cl \rightarrow CH_3$ необходимо принимать во внимание, что имеющие р-электроны атомы хлора способны к сопряжению с кратными связями $C=C$. В результате оказывается, что для хлора, локализованного при атомах углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, необходимо использовать меньшее значение ΔRI (-61 ± 15), чем для хлора при sp^3 -гибридизованных атомах углерода (-128 ± 13). Из этого факта следует либо необходимость предварительного уточнения природы хлорпроизводных по масс-спектрометрическим данным [для соединений с сопряженными фрагментами $C(sp^2)-Cl$ интенсивности сигналов молекулярных ионов как правило выше], либо же, если это невозможно, параллельное рассмотрение двух альтернативных гипотез с последующим выбором одной из них. В любом случае при наличии подобной неопределенности следует ожидать увеличения неоднозначности ответов. Аналогичная неоднозначность присуща преобразованию структуры $PhCO \rightarrow CH_3CO$: при этом преобладающая часть С-, О- и N-бензоильных производных может быть охарактеризована единым значением ΔRI (-557 ± 22), но для некоторых из соединений этого класса выявлены заметные отличия, например для ациклических вторичных аминов ($\Delta RI = -447 \pm 27$) или первичных ариламинов (-628). Особенности применения предлагаемого подхода в подобных случаях также требуют отдельного специального рассмотрения.

На основании изложенного можно отметить, что предлагаемый способ совместного рассмотрения масс-спектрометрических и газохроматографических параметров при идентификации неизвестных органических соединений крайне прост, но предполагает применение достаточно подробных баз данных по индексам удерживания, которые, можно полагать, станут доступными в ближайшее время. Детали его практического использования целесообразно рассмотреть на конкретных примерах, из большого числа которых в настоящую статью включены только четыре.

Пример 1. Иллюстрация общей логической схемы интерпретации результатов хромато-масс-спектрометрического анализа предлагаемым способом.

Неизвестный компонент реакционной смеси имеет молекулярную массу 298, максимальный сигнал спек-

Таблица 3

Соотнесение газохроматографических индексов удерживания соединений с метильными и бензильными группами для расчета инкремента ΔRI ($PhCH_2 \rightarrow CH_3$)

X	Индексы удерживания на стандартных неполярных фазах		
	CH_3X	$C_6H_5CH_2X$	$\Delta RI (PhCH_2 \rightarrow CH_3X)$
H	100	760 ± 9	-660
CH_3	200	854 ± 9	-654
NH_2	328 ± 40	994 ± 10	-666
OH	381 ± 15	1025 ± 13	-644
CN	452 ± 23	1108 ± 17	-656
$CH=CH_2$	290 ± 3	930 ± 5	-640
C_2H_5	300	945 ± 9	-645
CH_2NH_2	410 ± 9	1079 ± 11	-669
OCH_3	327 ± 10	973 ± 6	-646
CH_2OH	443 ± 18	1098 ± 9	-655
SH	414 ± 8	1050 ± 7	-636
Cl	332 ± 15	986 ± 7	-654
CH_2CN	542 ± 24	1188 ± 36	-646
C_3H_7	400	1047 ± 7	-647
$CH(CH_3)_2$	366 ± 6	997 ± 6	-631
CH_2CHO	479 ± 9	1128 ± 16	-649
$COCH_3$	473 ± 17	1101 ± 10	-628
$CH(CH_3)NH_2$	465 ± 14	1118 ± 7	-653
NO_2	531 ± 6	1152 ± 20	-621
SCH_3	503 ± 15	1131 ± 21	-628
CH_2Cl	430 ± 7	1076 ± 14	-646
$C(CH_3)=NOH$	700 ± 3	1310 ± 3	-610
CO_2CH_3	510 ± 5	1150 ± 9	-640
$OCOCH_3$	510 ± 5	1136 ± 7	-626
CH_2NO_2	623 ± 8	1262 ± 7	-639
Br	415 ± 6	1059 ± 5	-644
CH_2Ph	854 ± 9	1489 ± 9	-632
CH_2Br	511 ± 13	1157 ± 7	-646
CH_2CH_2Ph	945 ± 9	1579 ± 11	-634
OCH_2Ph	973 ± 6	1616 ± 22	-643
Средние стандартные отклонения ИУ, ед. инд.	11	12	$\langle \Delta RI \rangle \pm S_{\Delta RI} = -643 \pm 13$

тра с m/z 105 и ИУ 2246 ± 2 (капиллярная колонка со стандартной неполярной фазой). Совокупность масс-спектрометрических признаков (см. табл. 2) позволяет утверждать присутствие в молекуле одной или двух бензоильных групп C_6H_5CO (но не трех, так как $3 \times 105 = 315 > 298$).

Гипотетическая трансформация структуры $PhCO \rightarrow CH_3CO$ характеризуется параметрами $\Delta M = -62$ и $\Delta RI = -557 \pm 22$ (табл. 4). Тогда, первоначально предполагая

присутствие в молекуле только одной группы C_6H_5CO , получаем аналитические характеристики структурного аналога, содержащего ацетильную группу вместо бензоильной. Наиболее вероятным максимальным сигналом в масс-спектре такого аналога представляется пик ионов $[CH_3CO]^+$ с m/z 43:

$$M' = 298 - 62 = 236$$

$$RI' = (2246 \pm 2) - (557 \pm 22) = 1689 \pm 22$$

Обращение к существующим в настоящее время коллекциям газохроматографических ИУ (использована база данных автора) показывает, что соединений с подобными наборами аналитических параметров в них нет. Однако прежде чем принять такой отрицательный ответ за окончательный результат идентификации, следует проверить возможность присутствия в исходном соединении двух бензоильных групп. Тогда для ожидаемого структурного аналога при том же условии $(m/z)_{\max} = 43$ получаем:

$$M'' = 298 - 2 \times 62 = 174$$

$$RI'' = (2246 \pm 2) - 2 \times (557 \pm 22) = 1132 \pm 31$$

Среди всех охарактеризованных соединений с $M'' = 174$ соответствие справочных значений ИУ с полученной оценкой наблюдается только для четырех:

Соединение	RI	(m/z) макс
Дибутилкарбонат	1152	57
2-(3-Метилбутилокси) этиловый эфир уксусной кислоты	1142 ± 2	43
Диэтиловый эфир бутандиовой кислоты	1148 ± 6	29
Диацетат 1,3-бутандиола	1123 ± 13	43

Кроме того, в соответствии с логической схемой рассуждений, данный структурный аналог должен содержать ДВЕ ацетильные группы, а не одну, как в одном из полученных ответов [ацетат 2-(3-метилбутилокси) этанола], который именно по этому критерию должен быть исключен из дальнейшего рассмотрения. Таким образом, остается единственное соединение с $(m/z)_{\max} = 43$ — диацетат 1,3-бутандиола, что автоматически означает установление структуры исходного аналита — дибензоат 1,3-бутандиола.

Этим выводом можно было бы завершить анализ рассматриваемого примера, однако, если предлагаемый подход претендует на идентификацию неизвестных соединений, в заключение следует проверить наличие в используемой базе справочной информации обо всех возможных изомерах диацетата 1,3-бутандиола той же химической природы, т. е. о шести теоретически возможных диацетатах различных бутандиолов. Поскольку, как уже было отмечено выше, в настоящее время не существует исчерпывающе подробных баз ИУ (причем вряд ли их создание следует считать возможным), то неудивительно, что такие сведения известны только для четырех из шести изомеров. Для компенсации недостающей информации можно привлечь иные

физико-химические константы, например температуры кипения (известно, что порядок газохроматографического элюирования изомеров соответствует увеличению их температур кипения¹⁸), в результате чего получаем:

Изомер	Ткип, 0С	RI
1,1-Диацетоксибутан	195	-
Диацетат 1,2-бутандиола	210 ± 13*	-
Диацетат 1,3-бутандиола	208; 228.8**	1123 ± 13
Диацетат 1,4-бутандиола	229-230	1181
Диацетат 2,3-бутандиола, мезо-	190-193	1042
Диацетат 2,3-бутандиола, рац-	-	1054

*) Оценка с использованием программного обеспечения ACD;
**) Несовпадающие данные из разных источников.

В результате подобного сравнения с учетом выявленных неопределенностей в температурах кипения сравниваемых изомеров оказывается, что возможно еще одно соединение — диацетат 1,2-бутандиола, индекс удерживания которого неизвестен, — может совпадать с полученными выше оценками аналитических параметров структурного аналога рассматриваемого бензоата, тогда как остальные четыре родственных соединения можно полностью исключить из рассмотрения. Тем самым, следует сохранить некоторую неопределенность в формулировке окончательного ответа данного примера. **Пример 2.** Применение рассматриваемого подхода для идентификации минорных компонентов реакционных смесей¹⁹.

В смеси продуктов, образующихся в ходе синтеза амфетамина по реакции Лейкарта-Валлаха



одна из примесей характеризуется $M = 163$, $(m/z)_{\max} = 72$ и $RI = 1552 \pm 6$. Попытка идентификации этого компонента только по масс-спектру с помощью существующих баз данных не дает определенных результатов. Если же заметить, что разность $163 - 72 = 91$ позволяет подтвердить наличие в молекуле бензильного фрагмента структуры, ожидаемого а priori исходя из структуры исходного реагента (метилбензилкетона), то с помощью гипотетической замены $PhCH_2 \rightarrow CH_3$ ($\Delta M = -76$, $\Delta RI = -643 \pm 13$) получаем параметры более простого структурного аналога этого компонента:

$$M' = 163 - 76 = 87$$

$$RI' = (1552 \pm 6) - (643 \pm 13) = 909 \pm 14$$

Наилучшим совпадением аналитических параметров с полученными оценками характеризуется N-пропилформамид $(CH_3)_2CH-NH-CHO$, следовательно исходный неизвестный компонент реакционной смеси представляет собой N-(1-метил-2-фенилэтил) формамид, образующийся в результате вторичной реакции переформирования.



Таблица 4.

Инкременты газохроматографических индексов удерживания некоторых гипотетических преобразований структуры органических соединений для их идентификации

Преобразование структуры	Дополнительные условия	ΔM	$\Delta RI \pm S_{\Delta RI}$
$PhCH_2 \rightarrow CH_3$		- 76	- 643 \pm 13
$(CH_3)_2NCH_2 \rightarrow CH_3$		- 43	- 291 \pm 20
$(C_2H_5)_2NCH_2 \rightarrow CH_3$		- 71	- 449 \pm 18
$(CH_3)_2Si$ (трет. - C_4H_9) O \rightarrow CH_3O		- 100	- 371 \pm 16
$Cl \rightarrow CH_3$	Cl при C (sp^3)	- 20	- 128 \pm 13
	Cl при C (sp^2)	То же	- 61 \pm 15
$PhCO \rightarrow CH_3CO$	C-, O-, RNH ₂ и циклические NH-соединения	- 62	- 557 \pm 22
	ArNH ₂	То же	- 628*

*) Оценка ΔRI по данным только для двух пар структурных аналогов; статистическая обработка невозможна.

Пример 3. Одной из наиболее «эффективных» областей применения рассматриваемого подхода оказалась идентификация продуктов химической деструкции боевых отравляющих веществ класса VX, представляющих собой S-(2-диалкиламино) этиловые эфиры тиофосфоновых кислот²⁰⁻²². Именно из-за наличия структурного фрагмента $R_2NCH_2CH_2$ масс-спектры всех таких продуктов оказываются крайне неинформативными, так как в них преобладают сигналы ионов $[R_2NCH_2]^+$. В частности, вещество этого класса, известное под названием RVX (Russian VX), и следовательно, продукты его деструкции, содержат 2-диэтиламиноэтильную группу, параметры гипотетического преобразования которой в метильный фрагмент были вычислены задолго до их применения¹⁰ ($\Delta M = -71$, $\Delta RI = -449 \pm 18$).

Один из летучих продуктов химической деструкции RVX с ИУ 1144 ± 2 имеет следующий масс-спектр [m/z ($I_{отн}$, %)]: 159 (0.4) M, 129(1), 100(1), 88(1), 87(10), 86(100), 72(2), 59(5), 58(21).

Как и в ранее рассмотренных примерах, попытки идентификации такого продукта только на основании приведенного масс-спектра не дают приемлемых результатов. Однако в результате гипотетического преобразования структуры $(C_2H_5)_2NCH_2 \rightarrow CH_3$ получаем:

$$M' = 159 - 71 = 88$$

$$RI' = (1144 \pm 2) - (449 \pm 18) = 695 \pm 18$$

Единственным соединением с аналитическими параметрами, соответствующими полученным оценкам, оказывается винилэтилсульфид $C_2H_5-S-CH=CH_2$ ($M = 88$, $RI = 718 \pm 6$). Следовательно, исходное неизвестное соединение представляет собой винил(2-диэтиламиноэтил)сульфид



данные для которого до момента проведения анализа были неизвестными.

Пример 4. Рассматриваемый способ интерпретации хромато-масс-спектрометрических данных может быть применен для идентификации химических производных нелетучих органических соединений, когда присутствующие в молекуле структурные фрагменты известны (следовательно, не требуют предварительного определе-

ния по масс-спектрометрическим признакам), но неизвестно их число и природа определяемых компонентов.

Один из продуктов обработки смеси нелетучих многоосновных органических кислот MTBSTFA (димил-трет-бутилсилилтрифторацетамид) имеет ИУ 1709 ± 2 . Одна или несколько димил-трет-бутилсилильных групп содержатся в таком продукте по определению. Регистрируемый в масс-спектре сигнал с наибольшим массовым числом (m/z 289) позволяет рассчитать молекулярную массу этого соединения $289 + 57 = 346$. Среди подобных производных, охарактеризованных в настоящее время ИУ, значение 1709 ± 2 не встречается, что является объективной предпосылкой применения рассматриваемого подхода.

Одностадийная замена $(CH_3)_2Si$ (трет.- C_4H_9) O \rightarrow CH_3O ($\Delta M = -100$, $\Delta RI = -371 \pm 16$) приводит к следующим параметрам структурного аналога:

$$M' = 346 - 100 = 246$$

$$RI' = (1709 \pm 2) - (371 \pm 16) = 1338 \pm 16$$

Однако, как и в предыдущих случаях, среди соединений с $M = 246$ не удается обнаружить объектов, содержащих метоксикарбонильные группы (ближайшее значение ИУ 1333 ± 8 принадлежит гексилтрихлор-ацетату $CCl_3CO_2C_6H_{13}$, явно не имеющему отношения к рассматриваемым соединениям по химической природе). Если же предположить наличие двух димил-трет-бутилсилильных фрагментов, то параметры получаемого структурного аналога оказываются следующими:

$$M'' = 346 - 2 \times 100 = 146$$

$$RI'' = (1709 \pm 2) - 2 \times (371 \pm 16) = 967 \pm 23$$

Несколько соединений соответствуют полученному набору данных, а именно:

Соединение	RI
Димилацеталь гексаналя	964 \pm 5
3-Метоксибутилацетат	965
2-(Пропилокси) этилацетат	980
Диметилловый эфир 2-метилмалоновой кислоты	974 \pm 11
Диацетат этиленгликоля	974 \pm 8

Из всех перечисленных соединений только одно представляет собой диметилловый эфир нелетучей дикарбоновой кислоты – диметил-2-метилмалонат, следовательно исходные аналитические параметры принадлежат бис-диметил-трет-бутилсилильному эфиру соответствующей кислоты, которая, таким образом, идентифицирована однозначно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный способ совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных основан на не применявшейся ранее логической схеме. Если по масс-спектрам неизвестных соединений удастся выявить наличие в их молекулах некоторых фрагментов структуры, то в результате их последующей гипотетической замены более простыми группами (например, метильной) можно оценить аналитические параметры их структурных аналогов с меньшими молекулярными массами и газохроматографическими индексами удерживания. Повторное обращение к базам данных для идентификации таких аналогов существенно увеличивает вероятность получения правильных ответов. Примеры применения такого подхода свидетельствуют о необходимости его дальнейшей разработки, предусматривающей существенное расширение перечня опознаваемых структурных фрагментов, необходимых для их выявления масс-спектрометрических признаков и уточнения возможных «мешающих» групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский, *Хромато-масс-спектрометрия*, Химия, Москва, 1984.
2. Ф. Карасек, Р. Клемент, *Введение в хромато-масс-спектрометрию* (Пер. с англ.), Мир, Москва, 1988.
3. S. Sokolov, J. Karnofsky, P. Gustafson. «The Finnigan library search program», *Finn. Appl. Rep.* 45 (1978).
4. T. V. Razdan., S. Harkar, B. Qadri, P. Kachroo, R. K. Wanchoo. «Constituents of the essential oil of *Heracleum canescens*», *Parfum. und Kosmetik* 68, 224-225 (1987).
5. D. H. Smith, M. Achenbach, W. I. Yeager, P. J. Anderson, W. H. Fitch, T. G. Rindfleisch, «Quantitative comparison of combined gas chromatographic/mass spectrometric profiles of complex mixtures», *Anal. Chem.* 49, 1623-1632 (1977)
6. F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, *Important Peak Index of the Registry of Mass Spectral Data*, Cornell Univ. & Palisade Corp., N. Y., 1991.
7. J. K. Klassen, S. E. Stein, I. G. Zenkevich. «Building a comprehensive, evaluated collection of GC retention indices from literature data», *Proceedings of the 23-rd Int. Symp. on Capillary Chromatogr.*, Riva del Garda (Italy), 2000, Rep. A18 (CD-ROM).
8. O. Piringer, M. Jalobeanu, U. Stanescu, «The utilization of gas chromatographic retention data in combination with elemental analysis for substance identification», *J. Chromatogr.* 119, 423-444 (1976).
9. M. C. Hamming, N. G. Foster, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Academic Press, N. Y., 1979.
10. И. Г. Зенкевич, А. А. Чупалов, «Новые возможности хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений с использованием инкрементов хроматографических индексов структурных фрагментов молекул», *Ж. орган. химии* 32, 656-666 (1996)
11. I. G. Zenkevich. «Non-Traditional» GC Retention Indices Application in the Interpretation of Mass Spectra of Unknown Organic Compounds», *Abstr. of the 14th Int. Mass Spectrom. Conf.*, Tampere (Finland), 1997, Rep. ThPo113, P. 256-257.
12. Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг, Л. А. Карцова, И. Г. Зенкевич, В. И. Калмановский, Ю. А. Каламбет, *Практическая газовая и жидкостная хроматография*, Изд. СПбГУ, СПб., 2001.
13. *The Eight Peak Index of Mass Spectra. Mass Spectrometry Data Centre*, Aldermaston. 1st Edn. 1971.
14. A. Cornu, R. Massot, *Compilation of Mass Spectral Data*, Heyden, L.- N. Y., 1975.
15. И. Г. Зенкевич, Б. В. Иоффе, *Интерпретация масс-спектров органических соединений*, Химия, Л., 1986.
16. R. Kaliszan, *Quantitative Structure – Chromatographic Retention Relationships*, Wiley & Sons, N. Y., 1987.
17. J. Oszczapowich, «Limitation of additivity of Kovats retention indices», *J. Chromatogr. A*, 668, 435-439 (1994).
18. И. Г. Зенкевич, «Критерии оценки последовательностей газохроматографического элюирования изомерных органических соединений», *Журн. физ. химии* 77, 92-98 (2003).
19. И. Г. Зенкевич, К. С. Кузьминых, С. П. Казанков, «Интерпретация газохроматографических параметров удерживания некоторых фенетиламинов и их примесей», *Мат. научно-практич. конф. «Теория и практич. применение обеспечения, предупреждения, раскрытия и расследования преступлений в сфере незаконного оборота наркотиков»*, СПб., 2000, С. 184-187.
20. Е. И. Савельева, И. Г. Зенкевич, Т. А. Кузнецова, А. С. Радилов, Г. В. Пшеничная, «Исследование продуктов превращения фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии», *Рос. хим. журн.* 46, 82-91 (2002).
21. Е. И. Савельева, И. Г. Зенкевич, А. С. Радилов, «Идентификация продуктов химической нейтрализации О-изобутил-S-(2-диэтиламиноэтил) тиофосфоната в составе битумно-солевых масс», *Журн. анал. химии* 58, 135-145 (2003).
22. E. Savel'eva, I. Zenkevich, «GC-MS helps to chemical disarmament», *Shimadzu News* 6-7 (2003).

Масс-спектрометрическое исследование низкотемпературного окисления фуллерита C₆₀*

Е. В. Скокан^{(1)**}, Ю. М. Шульга⁽²⁾, В. М. Мартыненко⁽²⁾, А. И. Кириллов⁽³⁾,
В. Л. Карнацевич⁽³⁾, С. А. Баскаков⁽²⁾, И. В. Архангельский⁽¹⁾

⁽¹⁾ Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1, стр.3, 119992 Москва, ГСП-2, Россия, E-mail: skokan@phys.chem.msu.ru

⁽²⁾ Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

⁽³⁾ Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, 49, 603600 Н. Новгород, ГСП-445, Россия

Поступила в редакцию 01.04.2004

Масс-спектрометрическим методом был исследован процесс образования газообразных продуктов окисления фуллерита C₆₀ (СО и СО₂) кислородом, который был сорбирован фуллеритом при условиях близких к нормальным, и остался в нем после глубокого и длительного вакуумирования. С помощью кислорода, обогащенного тяжелыми изотопами, было установлено, что газификация фуллерита начинается при 373 К.

Ключевые слова: газификация фуллерита C₆₀, сорбция кислорода, кислород, обогащенный тяжелыми изотопами, магнитный масс-спектрометр

Oxidation of fullerite C₆₀ that led to the formation of CO and CO₂ was studied by mass spectrometry. The oxygen remaining absorbed on fullerite even after a prolonged reduced pressure evacuation was the oxidation agent. It was established with the use of heavy isotope enriched oxygen that gasification of fullerite starts at 373 K.

Keywords: fullerite C₆₀ gasification, oxygen sorption, heavy isotope enriched oxygen, magnetic mass spectrometer

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем работы с новыми материалами (в нашем случае это фуллериты, а в дальнейшем соединения на их основе: гидриды, галогениды, фазы высокого давления, интеркаляты и др.) является их устойчивость к воздействию кислорода при нормальных условиях. В работе¹ было показано, что при комнатной температуре на воздухе и при дневном свете в фуллерите C₆₀ образуется около 1 % продукта C₁₂₀O, который может в дальнейшем вступать в реакции с O₂ или C₆₀O с образованием практически нерастворимых (и скорее всего труднотлетучих) кислородсодержащих полимеров, которые авторы выделяли из образцов C₆₀.

Процессы взаимодействия молекул C₆₀ с кислородом изучались разными методами в широком интервале концентраций кислорода при варьировании температуры. В результате такого взаимодействия при отсутствии светового облучения образуется широкий набор продуктов: от интеркалята кислорода в фуллерите C₆₀ до диоксида углерода^{2,3}. Молекулярный кис-

лород в отличие от других газов атмосферы «поглощается» фуллеритом уже при комнатной температуре⁴⁻⁶. Кислород легко диффундирует в гранецентрированную кубическую решетку C₆₀, заполняя последовательно все октаэдрические пустоты в зависимости от давления O₂ и времени экспозиции образца в кислородную атмосферу. При нормальных условиях молекулярный кислород занимает около 1 % октапор⁴. В кристаллической решетке кислород присутствует в молекулярном виде^{5,7}, и взаимодействие O₂ с молекулами C₆₀ не приводит к образованию химической связи или переносу заряда, а имеет характер обменного взаимодействия между ядерным магнитным моментом атома ¹³C и спином молекулы O₂⁶. Принято считать^{2,3,8,9}, что окисление фуллерита C₆₀ с образованием СО и СО₂, т. е. газификация, начинается с 570 К. При более низкой температуре, начиная с 370 К, идет присоединение кислорода к молекулам фуллерена с образованием сначала одинарной связи, а затем эпоксигрупп.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-32783 и 03-03-32796)

** Автор для корреспонденции.

Отметим здесь, что кислород, оставшийся в фуллерите после его вакуумирования, участвует в фотоокислении C_{60} при облучении его видимым лазерным излучением¹⁰. В работе¹¹ температурная зависимость сопротивления пленок и кристаллов C_{60} объяснялась первоначальной десорбцией кислорода из образца и последующей реакцией остаточного хемисорбированного кислорода с молекулами C_{60} .

Целью настоящей работы явилось изучение начальной стадии термического окисления фуллерита C_{60} при низкой концентрации кислорода. Для анализа газовой фазы над фуллеритом C_{60} после его экспонирования в атмосферу кислорода, обогащенного тяжелыми изотопами, вакуумирования и термического нагрева был использован масс-спектральный метод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был использован фуллерит, полученный вакуумной низкотемпературной (573 К) сублимацией предварительно обезгаженного препарата C_{60} (производство фирмы «TERM-USA»). По данным ВЭЖХ содержание оксидов и высших фуллеренов составило менее 0,02 %. Фуллерен является метастабильной фазой по отношению к графиту. При температуре около 1000 К происходит его деструкция в конденсированном состоянии с образованием аморфной субстанции – фуллереновой сажи, которая является нерастворимой и нелетучей фракцией фуллерита, причем ее присутствие может повлиять на свойства исследуемого образца. Скорость деструкции зависит от многих факторов: наличия органического растворителя, кислорода, света, времени термического воздействия. На основании масс-спектральных экспериментов известно, что при нагревании в вакууме фуллерита C_{60} , содержащего органический растворитель, образуется до 15 % нефуллереновой аморфной массы¹²; в работе¹³ в условиях экстремально высокого содержания растворителя эта величина достигала 50 %.

Установлено, что от органического растворителя удается освободиться пересублимацией фуллерита. Традиционная термическая обработка в вакууме фуллерита C_{60} не приводит к полному удалению молекул растворителя^{14,15}.

Эксперимент по сорбции кислорода и газовой выделению из фуллерита C_{60} был проведен *in situ* в магнитном масс-спектрометре МИ-1201В (энергия ионизирующих электронов 60 эВ). Перед масс-спектральным экспериментом фуллерит C_{60} (сублимат массой 1 грамм) помещали в находящуюся при комнатной температуре кварцевую ампулу, предварительно прокаленную на воздухе при температуре 973 К в течение 5 часов. Ампулу размещали в приставке для пиролиза и герметично соединяли с системой напуска масс-спектрометра. Точность поддержания температуры в пиролизёре составляла 10 градусов. Предварительную дегазацию фуллерита до давления $\sim 7.5 \times 10^{-4}$ Па осуществляли при медленном нагревании до 500 К. Появление в остаточных масс-спектрах пиков, обусловленных углеводо-

родами, было исключено тем, что вакуум создавали с помощью диффузионных ртутных насосов и магнитно-разрядного насоса. После охлаждения фуллерита до комнатной температуры пиролизёр отключали от вакуумной системы масс-спектрометра. В него напускали воздух (1 атм) или кислород ($6,6 \times 10^4$ Па) и выдерживали в течение 5 часов. Затем ампулу с фуллеритом снова откачивали при комнатной температуре до давления $\sim 7.5 \times 10^{-4}$ Па и отсоединяли от вакуумной системы масс-спектрометра. После этой откачки температуру находящегося в ампуле образца поднимали до 338 К, выдерживали при этой температуре 40–60 минут, после чего начинали масс-спектрометрический анализ. Анализ газовой фазы проводили по стандартной методике напуска газов через вентиль тонкой регулировки в ионный источник масс-спектрометра. После измерения ионных токов ампулу опять вакуумировали (при 338 К) до давления $\sim 7.5 \times 10^{-4}$ Па. Новый сбор газа проводили в температурных диапазонах 338–373 К и 373–473 К. Было проведено три таких серии экспериментов, как с воздухом, так и с кислородом, обогащенным тяжелым изотопом ^{18}O .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектральное исследование газовой выделения из фуллерита, обработанного воздухом, показало, что отношение ионных токов $I(\text{O}_2^+)/I(\text{N}_2^+)$ растет с поэтапным повышением температуры, достигая коэффициента 10 по сравнению с таковым для воздуха. Эти наблюдения подтвердили известный факт^{4,8}, что десорбция кислорода из фуллерита значительно меньше таковой азота. Заметного отличия в десорбции CO_2 по отношению к N_2 не было зарегистрировано. Но в экспериментах с воздухом не удалось выяснить образуются ли оксид и диоксид углерода, во-первых, из-за сильного увеличения фоновых сигналов CO^+ и CO_2^+ от оксида и диоксида углерода, присутствующих в напускаемом воздухе, а, во-вторых, из-за перекрытия сигналов N_2^+ и CO^+ (m/z 32). Использование вместо воздуха кислорода, обогащенного тяжелыми изотопами, устраняет отмеченные проблемы.

Масс-спектр обогащенного изотопом ^{18}O кислорода, напускаемого непосредственно из баллона, приведен на Рис. 1. Используемый кислород представлял собой смесь изотопов состава $^{16}\text{O}:^{17}\text{O}:^{18}\text{O} = 0.10:0.12:0.78$. Различие между рассчитанным изотопным распределением O_2 и измеренным $^{32}\text{O}_2:^{33}\text{O}_2:^{34}\text{O}_2:^{35}\text{O}_2:^{36}\text{O}_2 = 0.014:0.021:0.192:0.144:0.628$ составило менее 2 %.

Благодаря использованию кислорода, обогащенного изотопом ^{18}O , из масс-спектров, приведенных на Рис. 2 следует, что в процессе поэтапного вакуумирования и нагревания образца до 373 К (масс-спектры 1-3) газовая фаза состоит практически из одного кислорода, сорбированного фуллеритом C_{60} при комнатной температуре в начале эксперимента. Но при нагреве образца от 373 К до 473 К газовая фаза обогащается CO и CO_2 (см. масс-спектр 4 на Рис.2). Для нашей цели основным явилось присутствие в масс-спектре пиков ионов с m/z 30 и 48,

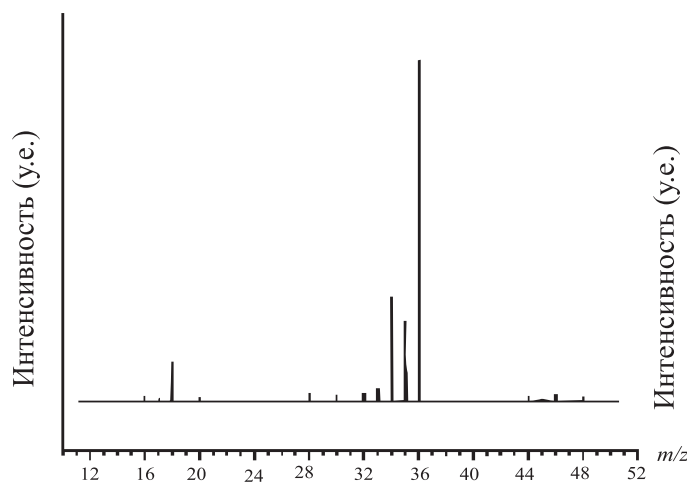


Рис. 1.

Масс-спектр обогащенного изотопом ^{18}O кислорода, напускаемого в фуллерит C_{60}

молекулярными предшественниками которых являются, соответственно, CO и CO_2 – продукты реакции фуллерена C_{60} с тяжелым изотопом кислорода ^{18}O , абсорбированным в эксперименте. Обращает на себя внимание тот факт (см. масс-спектр 4 на Рис.2), что изотопный состав кислорода остался прежним в отличие от CO и CO_2 , в которых произошло заметное изменение изотопного состава кислорода. Это изменение произошло в сторону обогащения легкими изотопами, что однозначно свидетельствует о том, что в процессе окисления участвует кислород воздуха, который не был полностью удален во время предварительной откачки.

Таким образом, результаты наших масс-спектральных экспериментов в дополнение к литературным данным позволяют следующим образом описать взаимодействие кислорода с фуллеритом C_{60} с повышением температуры. При комнатной температуре кислород наряду с атмосферными газами (N_2 , CO_2) легко сорбируется фуллеритом. Десорбция кислорода протекает заметно медленнее, чем азота и диоксида углерода. Длительное вакуумирование при повышенной температуре дает возможность полностью эвакуировать абсорбированный кислород. В то же время часть кислорода остается в хемосорбированном состоянии и удаляется только в виде молекул CO и CO_2 . В наших экспериментах предварительная дегазация образца приводит к отсутствию сигнала иона $^{32}\text{O}_2^+$ из кислорода, сорбированного фуллеритом во время его хранения после пересублимирования. В то же время увеличение температуры выше 373 К приводит к химическому взаимодействию кислорода, оставшегося в фуллерите после вакуумирования, и молекул C_{60} с образованием газообразных CO и CO_2 . Следует обратить внимание на то,

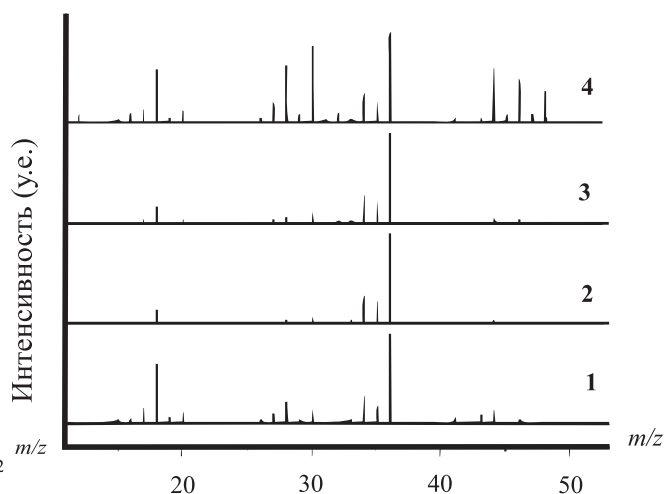


Рис.2

Масс-спектры газовой фазы над образцом фуллерита, обработанного кислородом, содержащим изотоп ^{18}O (снизу вверх):

- 1) после откачки до давления 2.10^{-5} Па и выдержке в течении суток;
- 2) после откачки и нагрева от 292 до 338 К;
- 3) после откачки и нагрева от 338 до 373 К;
- 4) после откачки и нагрева от 373 до 473 К.

что образование CO и CO_2 в результате окисления углерод-содержащих примесей (растворителя, сажи) в фуллерите исключено тем, что в экспериментах использовался пересублимированный фуллерит. Одновременно с образованием газообразных продуктов окисления в конденсированной фазе должны накапливаться разрушенные углеродные каркасы молекул C_{60} , количество которых незначительно и не сказывается на свойствах фуллерита, но они могут стать активаторами процесса деградации молекул фуллерена при дальнейшем повышении температуры. Минимизировать этот негативный процесс можно, во-первых, использованием сублимата и, во-вторых, более длительным вакуумированием при низких температурах. Дальнейшее увеличение температуры фуллерита в атмосфере кислорода сопровождается в термогравиметрических экспериментах привесом образца при 520 К, что объясняется образованием хемосорбированного комплекса ($\text{C}_x\text{-O}_y$ аддуктов) ^{8,9,16,17}, и, начиная с 570 К, интенсивной газификацией фуллерита с одновременным образованием продуктов деградации фуллеренов, состоящих из ряда фрагментов с эпокси-, карбонил- и карбоксильными группами ^{2,3}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате масс-спектрометрического эксперимента было установлено, что температура, при которой начинается окисление C_{60} кислородом, находится в интервале 373 — 473 К. Уменьшение температуры начала газификации удалось зафиксировать благодаря применению чувствительного масс-спектрального метода регистрации продуктов, несмотря на то, что окисление осуществляется остаточным кислородом, который был

сорбирован фуллеритом при комнатной температуре и давлении $6,6 \times 10^4$ Па, и остался в нем даже после неоднократного вакуумирования до $7,5 \times 10^{-4}$ Па с поэтапным нагревом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Taylor, M. P. Barrow, T. Drewello, «C₆₀ degrades to C₁₂₀O», *Chem. Commun.* 2497-2498 (1998).
2. M. Wohlers, H. Werner, D. Herein, T. Schedel-Niedrig, A. Bauer, R. Schlogl, «Reaction of C₆₀ and C₇₀ with molecular oxygen», *Synthetic Metals* 77, 299-302 (1996).
3. H. Werner, Th. Schedel-Niedrig, M. Wohlers, D. Herein, B. Herzog, R. Schlogl, M. Keil, A. M. Bradshaw, J. Kirschner, «Reaction of molecular oxygen with C₆₀: spectroscopic studies», *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 403-409 (1994).
4. R. A. Assink, J. E. Schirber, D. A. Loy, B. Morosin, G. A. Carlson, «Intercalation of molecular species into the interstitial sites of fullerene», *J. Mater. Res.* 7, 2136-2143 (1992).
5. M. Gu, T. B. Tang, C. Hu, D. Feng, «Order-disorder transition in solid C₆₀ charged with O₂ and with N₂: A study with dielectric and ¹³C NMR spectroscopies», *Phys. Rev. B* 58, 659-663 (1998).
6. P. Bernier, I. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribet, L. Firlej, «High-resolution ¹³C NMR study of oxygen intercalation in C₆₀», *Phys. Rev. B* 53, 7535-7538 (1996).
7. W. Bensch, H. Werner, H. Bartl, R. Schlogl, «Single-crystal structure of C₆₀ at 300 K. Evidence for the presence of oxygen in a statically disordered model», *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 2791-2797 (1994).
8. H. S. Chen, A. R. Kortan, R. C. Haddon, D. A. Fleming, «Thermodynamics of C₆₀ in pure O₂, N₂, and Ar», *J. Phys. Chem.* 96, 1016-1018 (1992).
9. I. M. K. Ismail, S. L. Rodgers, «Comparisons between fullerene and forms of well-known carbons», *Carbon* 30, 229-239 (1992).
10. K. Matsuishi, T. Ohno, N. Yasuda, T. Nakanishi, S. Onari, T. Arai, «Photo-induced transformation of C₆₀ films and single crystals by laser irradiation», *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1747-1752 (1997).
11. T. Rabenau, S. Roth, R. K. Kremer, «Influence of oxygen impurities on electrical properties of fullerene C₆₀», *Acta Physica Polonica A* 87, 881-884 (1995).
12. В. Ю. Марков, О. В. Болталиа, Л. Н. Сидоров, «Давление насыщенного пара и энтальпия сублимации фуллеренов», *Ж. физ. химии* 75, 5-18 (2001).
13. М. В. Коробов, Е. В. Скокан, Д. Ю. Борисова, Л. М. Хомич, «Сублимация фуллерена C₆₀», *Ж. физ. химии* 70, 999-1002 (1996).
14. T. Atake, T. Takana, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achira, «Heat capacity measurements and thermodynamic studies of the new compound C₆₀», *Phys.* 185-189, 427-428 (1991).
15. E. V. Skokan, V. I. Privalov, I. V. Arkhangelskii, V. Ya. Davydov, N. B. Tamm, «Solvent molecules in crystalline C₆₀», *J. Phys. Chem.* 103, 2050-2053 (1999).
16. P. K. Gallagher, Z. Zhong, «Some applications of thermal analysis to fullerenes», *J. Therm. Analysis* 38, 2247-2255 (1992).
17. D. Gozzi, G. Guzzardi, A. Salleo, «High temperature reactivity of different forms of carbon at low oxygen fugacity», *Solid State Ionics* 83, 177-189 (1996).

Обобщенные масс-спектральные характеристики реакционной способности ионов в газовой фазе

Ю. С. Некрасов*, Ю. Н. Сухарев, Э. Э. Тепфер

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Российская Федерация
E-mail: YuSNnekr@ineos.ac.ru.

Поступила в редакцию 06.04.2004

Предложены методы формирования обобщенных масс-спектральных индексов, характеризующих реакционную способность молекул в условиях их фрагментации при ионизации электронами. На примере нескольких классов органических и металлоорганических соединений установлены линейные корреляции между индексами масс-спектров и структурными и/или энергетическими параметрами молекул.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, реакционная способность, металлоорганические и ароматические соединения, корреляционные уравнения, энергии диссоциации связей.

The methods for establishing universal mass spectral indexes are presented. These indexes are to differentiate the reaction activity of molecules during their fragmentation under electron ionization. There have been established linear correlations between the mass spectral indexes and the structures and/or the energy parameters of the molecules for several classes of organic and organometallic compounds.

Keywords: mass spectrometry, reaction activity, aromatic compounds, organometallic compounds, correlation equation, bond dissociation energy.

Установление взаимосвязей между строением молекул и их реакционной способностью было и остается одной из ключевых проблем современной химии. При ее решении возникает два основных вопроса. Первый из них заключается в поиске общей для всех исследуемых соединений реакции, а второй — в выборе соответствующих друг другу характеристик химического процесса и структурных параметров вещества. В химии растворов практически невозможно найти одну общую реакцию и единые условия (среда, температура и др.) ее проведения для сопоставления реакционной способности различных классов химических веществ. Это связано с существенными качественными различиями в реакционной способности молекул, поскольку одни из них легко вступают, например, в ионные реакции и совершенно инертны в радикальных процессах, тогда как для других характерна противоположная закономерность. То же можно сказать об условиях проведения реакций — растворителе, катализаторе, температурном режиме и др. Кроме того, большинство процессов в «мокрой» химии часто осложнено сольватационными эффектами, и, как следствие этого, измеряемые характеристики реакционной способности — константы скорости или равновесия, энергии активации или теплоты реакций — относятся к сложным ионно-молекулярным системам, а не к собственным (внутриприсущим)

свойствам молекул и особенно ионов. Поэтому более универсальными в смысле условий проведения реакций являются газофазные процессы, которые полностью исключают влияние растворителя. В частности, к настоящему времени на основании исследований кислотно-основных равновесий в газовой фазе методами масс-спектрометрии высокого давления и ионного циклотронного резонанса получены значения газофазной кислотности и основности более тысячи органических и элементоорганических соединений¹. Однако и в этом случае удастся количественно оценить реакционную способность лишь ограниченного круга молекул и в условиях только одной, хотя и широко распространенной, реакции кислотно-основного взаимодействия.

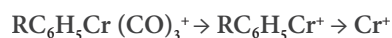
В качестве общего для всех летучих веществ можно предложить процесс масс-спектрометрической фрагментации молекул. При этом вся необходимая информация о реакционной способности изолированных, не взаимодействующих со средой, молекул и ионов содержится в двух экспериментально определяемых параметрах масс-спектра — массовых числах и интенсивностях пиков ионов, возникающих в результате последовательно-параллельных процессов внутримолекулярного распада исследуемого соединения при электронной ионизации. В этом случае качественной характеристикой реакционной способности являются типы

* Автор для корреспонденции.

реакций образования или распада ионов, например процессы простого разрыва связей или различные перегруппировки. Количественной мерой степени фрагментации по данному направлению может служить отношение интенсивностей дочернего и родительского ионов, которое отражает соотношение скоростей процессов образования и распада данного иона². Исходя из этого традиционный подход к проблеме установления корреляций между строением молекулы и ее реакционной способностью в газовой фазе, также как и в химии растворов, заключается в поиске зависимостей количественных характеристик процессов фрагментации от электронных и структурных параметров молекул. В рамках этого подхода были установлены многочисленные корреляции между относительными интенсивностями ионов и электронными параметрами молекул²⁻⁵. В частности, нами показано, что величина логарифма отношения интенсивностей дочернего и родительского ионов ($\lg [A^+]/[P^+]$) линейно коррелирует с σ -константами заместителей (производные дифенилртути³), с числом колебательных степеней свободы распадающегося иона (производные бензолхромтрикарбонила⁴) или с частотой колебания расщепляемой связи (незамещенные металлоцены⁵).



$$\lg [RC_6H_4Hg^+]/[M^+] = -0,26 + 0,56\sigma^+ \quad (r = 0,984; n = 10)$$



$$\lg [Cr^+]/[RC_6H_5Cr^+] = 1,59 - 0,022N \quad (r = 0,981; n = 23)$$



$$\lg [CpM^+]/[CpMCp^+] = 9,90 - 4,16 \lg \nu \quad (r = 0,973; n = 7)$$

Все найденные закономерности имеют аналогии с хорошо известными в химии растворов изоэнергетическими, изоэнтропийными и изоструктурными реакционными сериями и находятся в полном соответствии с квазиравновесной теорией масс-спектров, которая дает следующее упрощенное выражение для константы скорости процесса мономолекулярного распада изолированных, не находящихся в термодинамическом равновесии со средой, частиц⁶:

$$\lg k = \lg \nu - S \lg (1 - \epsilon/E) \quad (1)$$

здесь ν — частотный или энтропийный фактор, который для процессов простого разрыва связей принимается равным частоте колебания разрывающейся связи, ϵ — энергия активации, E — внутренняя энергия иона, S — число эффективных осцилляторов, которое для молекулы, состоящей из N атомов, равно $(3N-6)/x$ (x — эмпирический коэффициент).

Отсюда следует, что масс-спектры содержат богатую информацию о реакционной способности молекул и ионов в газовой фазе. При этом схема фрагментации дает представление о типах процессов внутримолекулярного распада ионов, а интенсивности пиков — о степени протекания этих процессов. Кроме того, исследование масс-спектров серий родственных соединений позво-

ляет выявить основные факторы, определяющие реакционную способность ионов в газовой фазе. Так, если фрагментация ртутьорганических соединений определяется исключительно электронными эффектами заместителей в лигандах, то в производных бензолхромтрикарбонила главным становится размер заместителя, а доминирующим в металлоценильных катионах является уже энтропийный фактор.

Таким образом исследование процессов фрагментации молекул при электронной ионизации в газовой фазе позволяет существенно раздвинуть рамки реакционной серии по сравнению с химией растворов, поскольку в этом случае отсутствует растворитель и все процессы протекают в стандартных условиях. Однако и при этом подходе, во многом копирующем методологию исследований жидкофазных реакций, в рамках единой реакционной серии удастся количественно сравнить реакционную способность ограниченного круга молекул, имеющих общее направление фрагментации. Так, во всех рассмотренных выше примерах основной процесс заключается в разрыве связей металл-лиганд, тогда как другие пути распада составляют незначительный вклад в схему фрагментации, что соответствует понятию единой реакционной серии. Однако такая ситуация является скорее исключением, чем правилом. В большинстве случаев даже небольшие изменения в структуре молекул приводят к качественному изменению их реакционной способности. Рассмотрим, например, фрагментацию трех структурно родственных соединений ряда ферроцена (схема 1). Сам ферроцен распадается по схеме последовательного отщепления Sr лигандов. Для метилферроцена характерна водородная перегруппировка с последующим отщеплением молекул циклопентадиена и фульвена, а доминирующими в случае ферроценилкарбинола являются реакция дегидратации и процесс миграции гидроксильной группы к атому металла⁷. В рамках рассмотренного выше традиционного подхода, требующего сохранения общности механизма для всех исследуемых соединений и использования дифференциальных, т. е. относящихся к одному общему процессу, характеристик, невозможно осуществить количественное сравнение реакционной способности этих молекул. Поэтому другой, предложенный нами, подход основан на поиске обобщенных характеристик (индексов) реакционной способности молекул в газовой фазе с использованием не одного, как в первом случае, а всей совокупности процессов фрагментации исследуемого соединения. Подробно способы формирования таких масс-спектральных индексов рассмотрены в работах^{7,8}. Здесь кратко остановимся только на двух из них.

1. Средневзвешенная масса всех ионов, составляющих масс-спектр.

$$m^+ = \sum m_i p_i \quad (2)$$

где m_i и p_i — соответственно масса и вероятность появления данного иона ($p_i = I_i/\sum I_i$, отношение интенсивности i -го иона к полному ионному току).

2. Информационный индекс масс-спектра (H_{MC}).

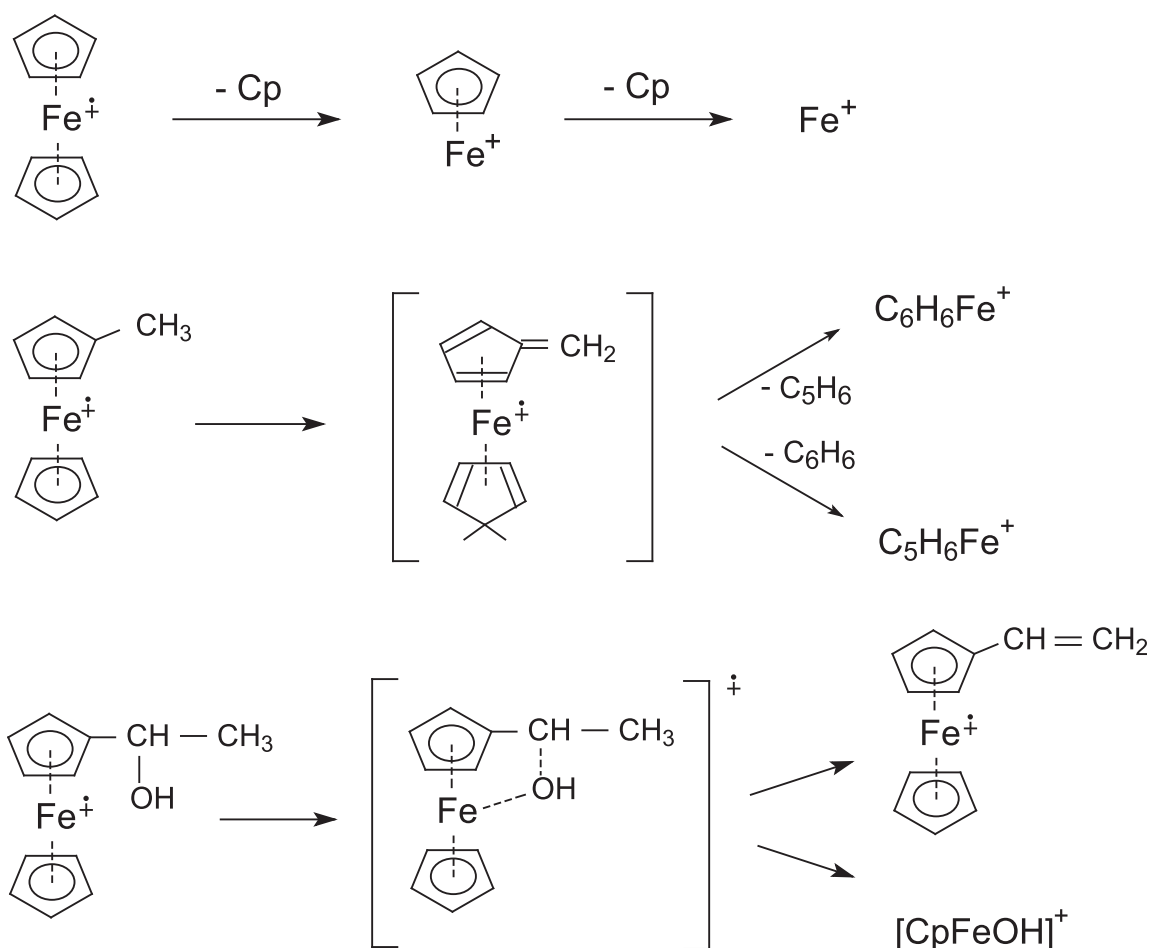


Схема 1

С позиций теории информации масс-спектр представляет собой распределение вероятностей образования ионов каждого сорта (p_i). Подставляя значение этих вероятностей в формулу Шеннона (3), получим информационный индекс H_{MC} , который выражается в информационных единицах – битах и является мерой сложности масс-спектра⁶.

$$H_{MC} = -\sum p_i \log_2 p_i \quad (3)$$

В качестве интегральной структурной характеристики молекул при установлении корреляций структура-свойство в настоящее время широко используются информационно-топологические индексы молекулярных графов (НМГ)⁹⁻¹², которые являются количественной мерой сложности структуры молекулы и также выражаются в информационных единицах – битах. Поскольку многолетний опыт масс-спектральных исследований показывает, что более сложной в структурном отношении молекуле, как правило, соответствует и более богатая схема фрагментации, можно было ожидать существования корреляции между информационными индексами структуры и масс-спектра. Действительно, такие корреляции обнаружены нами на

примере представительных выборок нескольких классов органических и элементоорганических соединений¹³⁻¹⁵. Например, зависимость между информационно-топологическими индексами молекулярных графов монозамещенных ферроценов и информационными индексами масс-спектров этих соединений выражается двумя линейными уравнениями (4) и (5)¹³.

$$H_{MC} = 1.70 + 0.57\text{НМГ}, \quad r = 0.940, \quad n = 10 \quad (4)$$

$$H_{MC} = 1.23 + 0.98\text{НМГ}, \quad r = 0.975, \quad n = 16 \quad (5)$$

Существование двух зависимостей в пределах одного класса соединений связано с тем, что в рамках использованной модели информационно-топологические индексы структуры молекулы не учитывают электронные эффекты заместителей, которые могут оказывать существенное влияние на степень фрагментации, о чем речь шла выше. Об этом же свидетельствуют установленные нами на примере 10 классов ароматических соединений (азосоединения, основания Шиффа, амиды и другие) линейные корреляции между информационными индексами масс-спектров и σ -константами Гаммета¹⁵.

На примере трех серий металлоорганических соединений: производные ферроцена (ФЦ) $C_5H_5FeC_5H_4R$, цимантрена (ЦТМ) $RC_3H_4Mn(CO)_3$ и бензолхромтрикарбонила (БХТ) $RC_6H_5Cr(CO)_3$, (R – различные заместители и функциональные группы) было показано, что средневзвешенная масса m^+ находится в линейной зависимости с молекулярной массой в соответствии с уравнением $m^+ = a + bM_m$. При этом каждый класс соединений характеризуется своими коэффициентами регрессии a и b (табл.1)

Таблица 1.

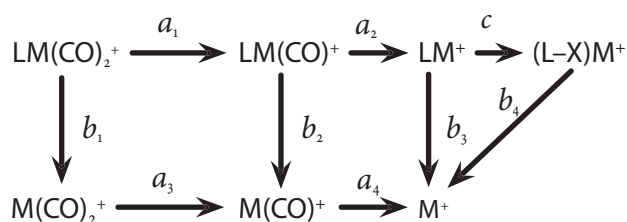
Параметры линейной регрессии $m^+ = a + bM_m$ (R – коэффициент корреляции; n – число точек).

	a	b	r	n
ЦТМ	-62,6	0,76	0,948	35
БХТ	-53,9	0,61	0,931	35
ФЦ	-37,9	0,90	0,920	80

Поскольку величину m^+ легко рассчитать по масс-спектру, то это соотношение может быть использовано для оценки (с точностью, примерно, 5 %) молекулярной массы нестабильных к электронной ионизации молекул, в масс-спектрах которых отсутствует пик молекулярного иона (среди 170 исследованных соединений встретилось 11 таких случаев).

Интенсивности фрагментных ионов, возникающих в процессах простого разрыва связей, определяются их энергией диссоциации⁶. Поэтому масс-спектры часто используют для оценки относительной прочности связей. Предложено несколько способов такой оценки. Например, отношение интенсивностей пиков ионов $[LM^+]/[LM^+]$ в масс-спектрах комплексов $L^+M(CO)_2L$ характеризует прочность связи L-M относительно связи L-M¹⁶. Величина $[M-R]/\{[M-R]+[M-CO]\}$ отражает изменение прочности связи M-CO в комплексах $R_3EM(CO)_3$ и $R_3EM(CO)_4ER_3$ в зависимости от природы переходного металла M=Cr, Mo, W и элемента E=P, As, Sb, Bi¹⁷. В случае комплексов $CrMn(X)(Y)(Z)$ установлена корреляция между суммарной интенсивностью пиков ионов содержащих фрагменты CrMn, XMn, YMn или ZMn и энергиями диссоциации соответствующих связей^{18,19}. Все эти соотношения не учитывают вторичные процессы фрагментации и поэтому пригодны для качественной или полуколичественной оценки тенденций изменения прочности связей только в узких сериях родственных соединений^{20,21}. Поэтому нами был предложен общий метод расчета степени фрагментации различных классов металлокомплексов по различным направлениям, связанным с расщеплением определенных связей²².

Рассмотрим схему фрагментации комплекса $LM(CO)_2$:



где $\alpha_1 - \alpha_4$ – доля ионов распавшихся с отщеплением CO группы, $b_1 - b_4$ – доля ионов распавшихся с отщеплением лиганда L, ζ – доля ионов LM распавшихся с отщеплением любого другого фрагмента X.

В соответствие с этой схемой можно записать следующую систему уравнений для интенсивностей пиков ионов, нормированных к полному ионному току:

$$[LM(CO)_2]^+ = 1 - \alpha_1 - b_1$$

$$[LMCO]^+ = \alpha_1 - \alpha_2 - b_2$$

$$[LM]^+ = \alpha_2 - b_3 - c$$

$$[(L-X)M]^+ = c - b_4$$

$$[M(CO)_2]^+ = b_1 - \alpha_3$$

$$[M(CO)]^+ = \alpha_3 + b_2 - \alpha_4$$

$$[M]^+ = \alpha_4 + b_3 + b_4$$

Отсюда, для суммарных долей отщепившихся карбонильных групп и лиганда L можно записать следующие выражения:

$$\Sigma \alpha_i = 2 - 2[LM(CO)_2] + [LMCO] + 2[M(CO)_2] + [M(CO)] \quad (6)$$

$$\Sigma b_i = 1 - [LM(CO)_2] + [LMCO] + [LM] + [(L-X)M] \quad (7)$$

Введем понятие степени фрагментации молекулы с расщеплением данной связи металл-лиганд, как отношение суммарной доли отщепившихся лигандов к числу этих лигандов в исходной молекуле. Для рассмотренного примера получим две величины – степень декарбонилирования $\alpha(CO) = \Sigma \alpha_i / 2$ и степень отщепления лиганда L $\alpha(L) = \Sigma b_i / 1$.

В общем случае для комплекса L_nMX_m степень фрагментации с разрывом связей M-L и M-X можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$\alpha(L) = \{n - \Sigma(n-i)[L_{n-i}MX_{m-j}]\} / n \quad (8)$$

$$\alpha(X) = \{m - \Sigma(m-j)[L_{n-i}MX_{m-j}]\} / m \quad (9)$$

Величины $\alpha(L)$ являются безразмерными и изменяются от 0 до 1, что позволяет использовать их для сравнения степени фрагментации различных комплексов с отщеплением любых лигандов. Следует отметить, что приведенная схема расчета величин $\alpha(L)$ не учитывает возможность образования однозарядных ионов LM^+ из двухзарядных молекулярных ионов, однако вклад таких процессов обычно невелик, и им можно пренеб-

речь. Кроме того, при расчетах величин $\alpha(L)$ необходимо учитывать ионы типа $(L-X)M^+$, возникающие при фрагментации лиганда (см. схему и уравнение 7).

Анализ масс-спектров 67 металлокомплексов различных классов (карбонилы металлов, металлоцены, производные цимантрена и бензолхромтрикарбонила), для которых имеются данные об энергиях диссоциации связей металл-лиганд (D_L), показал, что рассчитанные по уравнениям 8 и 9 значения степени фрагментации $\alpha(L)$ находятся в линейной зависимости с величинами D_L ²². При этом все множество изученных соединений разбивается на два подмножества, каждое из которых характеризуется своей линией регрессии. Полученные корреляционные уравнения (10) и (11) являются физически обоснованными, поскольку содержат свободные члены близкие к единице. Это означает, что в предельном случае, когда энергия диссоциации связи равна нулю, степень фрагментации по определению равна единице, т. е. происходит полное отщепление всех лигандов.

$$\alpha(L) = 1,059(\pm 0,010) - 0,140(\pm 0,003) \cdot D_L; \quad (10)$$

$$r = 0,992, \quad n = 44$$

$$\alpha(L) = 0,971(\pm 0,014) - 0,182(\pm 0,006) \cdot D_L; \quad (11)$$

$$r = 0,978, \quad n = 47$$

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования обобщенных масс-спектральных индексов для оценки реакционной способности молекул и ионов в газовой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- И. А. Коппель, У. Х. Мельдер, Р. И. Пиквер, *Электронное и протонное сродство молекул*, БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1991.
- M. M. Burse, «Substituents effects in the mass spectra of aromatic compounds», *Org. Mass Spectrom.* **1**, 31-46 (1968).
- Ю. С. Некрасов, Д. В. Загоревский, М. Ш. Микеладзе, «Масс-спектрометрия ртутьорганических соединений», *Металлоорг. хим.* **5**, 499-519 (1992).
- Yu. S. Nekrasov, N. I. Vasyukova, «Mass Spectrometry of π -complexes of transition metals. 15. The effect substituents on the fragmentation of benchtorenyls under electron impact», *Org. Mass Spectrom.* **14**, 422-424 (1979).
- Yu. S. Nekrasov, D. V. Zagorevskii, «Stereochemical effects in mass spectrometry of transition metal π -complexes», *Org. Mass Spectrom.* **26**, 733-738 (1991).
- K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- Yu. N. Sukharev, Yu. S. Nekrasov, N. S. Molgachova, E. E. Tepfer, «Computer processing and interpretation of mass spectral information. IX. Generalised characteristics of mass spectra», *Org. Mass Spectrom.* **28**, 1555-1561 (1993).
- Ю. С. Некрасов, Ю. Н. Сухарев, Э. Э. Тепфер, Н. С. Молгачева, «Установление связей между строением и реакционной способностью молекул в газовой фазе на основе теории информации», *Изв. РАН. Сер. хим.* 2683-2688(1996).
- D. Bonchev, *Information Theoretic Indices for characterization of Chemical Structures*, Research Studies Press, New York, 1983.
- Д. Руврэ, «Следует ли заниматься разработкой топологических индексов» в сб. *Химические приложения топологии и теории графов* (пер. с англ., под ред. Р. Кинга), Мир, Москва, 183-205(1987).
- М. И. Станкевич, И. В. Станкевич, Н. С. Зефириков. «Топологические индексы в органической химии», *Успехи химии* **57**, 337-366 (1988).
- Ю. С. Некрасов, Э. Э. Тепфер, Ю. С. Сухарев, В. А. Скоробогатов, Е. В. Константинова, «Информационные индексы спектров метрических характеристик молекулярных графов», в сб. *Теория графов и ее приложения*, Новосибирск, Вып.151: Вычислительные системы, 88-114, 1994.
- V. A. Skorobogatov, E. V. Konstantinova, Yu. S. Nekrasov, Yu. N. Sukharev, E. E. Tepfer, «On the correlation between the molecular information topological and mass spectra indexes of organometallic compounds», *MATCH* **26**, 215-228 (1991).
- Ю. С. Некрасов, Э. Э. Тепфер, Ю. Н. Сухарев, «О взаимосвязи масс-спектральных и структурных индексов арилсиланов», *Изв. РАН, Сер. хим.* 381-384 (1993).
- Ю. С. Некрасов, Э. Э. Н. С. Молгачева, Э. Э. Тепфер, Ю. Н. Сухарев, «Обобщенные характеристики масс-спектров ароматических соединений и их корреляция с константами заместителей», *Изв. РАН, Сер. хим.* 2073-2077 (1993).
- R. B. King, A. Efraty, «Mass spectra of organometallic compounds. XI. Pyrrolyl, indenyl and fluorenyl derivatives of manganese carbonyl», *Org. Mass Spectrom.* **3**, 1227-1232 (1970).
- R. B. King, «Mass spectra of organometallic compounds. I. Carbonyl complexes of tris (dimethylamino) phosphine», *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1412-1417 (1968).
- A. V. J. Efraty, D. Lieberman, M. H. A. Huang, C. A. Weston, «Mass spectra of organometallic compounds. 6. Energetics of fragmentation of manganese-containing ions with intact ligands of the series $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2L$ and $CH_3C_5H_4Mn(CO)(CS)L$ ($L=Ph_3As$ and Ph_3Sb)», *Inorg. Chimica Acta* **39**, 105-110 (1980).
- A. V. J. Efraty, M. H. A. Huang, «Mass spectra of organometallic compounds. 8. Electron impact study of the cyclopentadienylmanganese derivatives $RC_5H_4Mn(CS)(NO)I$ ($R=H, CH_3$)», *Inorg. Chem.* **19**, 2296-2298 (1980).
- F. E. Saalfeld, J. J. DeCorpo, M. V. McDowel, «The mass spectra of some carbonyl complexes of tris (dimethylamino) phosphine», *J. Organometal. Chem.* **4**, 333-338 (1972).

21. R. A. Brown, J. R. Paxson, G. R. Dobson, «Octahedral metal carbonyls. XXIX. Mass spectra of cis-disubstituted derivatives of the group Vi-B metal carbonyls», *Org. Mass Spectrom.* 7, 1059-1067, (1973).
22. Ю. С. Некрасов, Д. В. Зверев, А. И. Белоконь, «Степень фрагментации металлокомплексов с разрывом связей металл-лиганд», *Изв. РАН. Сер. хим.* 1374-1377 (1998).

Необычная стереоспецифичность фрагментации силиловых эфиров 12-гидрокси-5 α -прегнанов при электронной ионизации

Р. С. Борисов, И. А. Храпковский, В. Г. Заикин*

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН Москва
E-mail: zaikin@ips. ac. ru

Поступила в редакцию 04.03 2004

Обнаружено необычное влияние конфигурации при С-12 в триметил-, аллилдиметил- и изопропилдиметилсилиловых эфирах 12-гидрокси-5 α -прегнанов на фрагментацию при электронной ионизации: только экваториальные (12 β) эпимеры образуют довольно стабильные ионы с массой 343. С помощью масс-спектров высокого разрешения и метастабильных характеристик показано, что эти ионы возникают при последовательном выбросе заместителя от Si-атома и молекулы воды в результате встречной скелетно-водородной перегруппировки.

Ключевые слова: 12-гидрокси-прегнаны, масс-спектрометрия, стереоизомеры, электронная ионизация

Unusual behavior under electron ionization has been discovered for trimethyl-, allyldimethyl- and isopropylidimethylsilyl ethers of 12-hydroxy- 5 α -pregnanes, that is due to the configuration at C-12: only equatorial epimers (12 β) form rather abundant ions with the mass 343. High resolution and metastable ion spectra indicate that the latter ions are formed due to the successive loss of substituent at Si atom and water molecule as a result of reciprocal skeleton-hydrogen rearrangement.

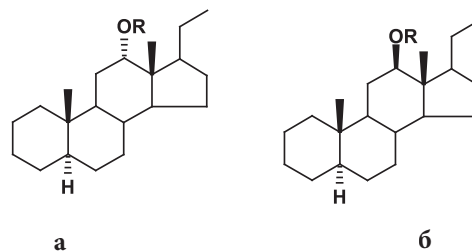
KEYWORDS: 12-hydroxypregnanes, mass spectrometry, stereoisomers, electron ionization

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия с электронной ионизацией (ЭИ) является эффективным методом решения стереохимических задач в случае стероидных спиртов¹. При этом весьма важным является изучение стереоспецифичности фрагментации их производных (силильных, ацильных и др.), поскольку именно они чаще всего используются при анализе методом газохроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС)^{2,3}. В литературе можно встретить лишь несколько сообщений о масс-спектрометрическом изучении ацетатов и силиловых эфиров стероидных спиртов с применением ЭИ. Не касаясь ацильных производных, отметим, что значительные количественные различия были обнаружены в масс-спектрах ЭИ триметилсилиловых (ТМС) эфиров⁴⁻⁶, а также галометилдиметилсилиловых⁶, третбутилдиметилсилиловых, метил- и третбутил(тетраметил)силиловых эфиров некоторых стероидных спиртов⁷. Различия в масс-спектрах ЭИ триметилсилильных производных эпимерных 17-метил-17-гидрокси-1,4-андростадиенонах-3 отмечено в работах⁸⁻¹⁰.

В настоящем сообщении рассматриваются стереоспецифичность фрагментации при ЭИ и возможность использования соответствующих масс-спектров для определения конфигурации при С-12 в молекулах диа-

стереомерных силиловых эфиров 12-гидрокси-5 α -прегнанов (1-3)



1. R=Si(CH₃)₃ 2. R=Si(CH₃)₂CH(CH₃)₂ 3. R=Si(CH₃)₂CH₂CH=CH₂

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структура и пространственное строение несилилированных спиртов были установлены ранее¹¹.

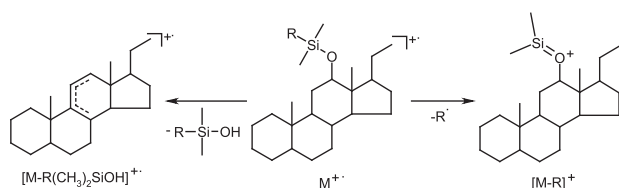
Триметил-, аллилдиметил- и изопропилдиметилсилиловые эфиры эпимерных 12-гидрокси-5 α -прегнанов (1а,б – 3а,б) получали нагреванием индивидуальных стереоизомеров с избытком BSTFA, аллил- или изопропилдиметилсилилхлорида в присутствии каталитических количеств пиридина до полного растворения кристаллов субстрата. Полученные реакционные смеси разбавляли хлороформом и анализировали методом газохроматографии/масс-спектрометрии.

* Автор для корреспонденции.

В работе использовали газохроматограф/масс-спектрометр Finnigan MAT 95XL (энергия ионизирующих электронов 70 eV, температура ионного источника 200 °С). Масс-спектры высокого разрешения ($R=15000$), а также спектры метастабильных ионов получали на этом же приборе. В хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку с полиметилсилоксановой фазой (30 м×0.19 мм); деление потока 1:30 (газ-носитель – гелий); программированный подъем температуры от 20 до 290 °С со скоростью 10°/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-спектры всех изученных силиловых эфиров содержат малоинтенсивные пики ионов M^+ , основной распад которых, как и ожидалось, связан с выбросом алкильного радикала от Si-атома, а также с элиминированием молекулы силанола $R(CH_3)_2SiOH$ (Таблица). В случае изопропил- и аллилдиметилсилильных производных в первом процессе естественно легче отщепляются более стабильные изопропильный или аллильный радикал, соответственно.



Элиминирование силанола из M^+ приводит к наиболее интенсивным пикам, которые максимальны в случае триметилсилиловых эфиров. У двух других типов силильных производных основные пики формально отвечают последующему отщеплению H-атома из таких ионов. Однако анализ спектров метастабильных ионов показывает, что указанные ионы образуются из M^+ при последовательном выбросе R и $H(CH_3)_2SiOH$. Возрастание их интенсивности в последних двух случаях является следствием более легкого выброса из M^+ изопропильного и аллильного радикалов по сравнению с метильным.

Данные масс-спектров ЭИ силиловых эфиров диастереомерных спиртов (1a,б – 3a,б), приведенные в таблице, показывают, что никакой зависимости интенсивностей пиков M^+ от пространственной структуры не наблюдается. Не обнаружено также ожидаемого различия в легкости элиминирования молекулы силанола. В то же время, интенсивности пиков ионов $[M-R]^+$ всегда выше в спектрах экваториальных эпимеров. Более легкое элиминирование радикала R характерно также для экваториальных эпимеров силиловых эфиров 3-гидроксистероидов⁶, хотя рационального объяснения такой стереоспецифичности фрагментации пока найти трудно.

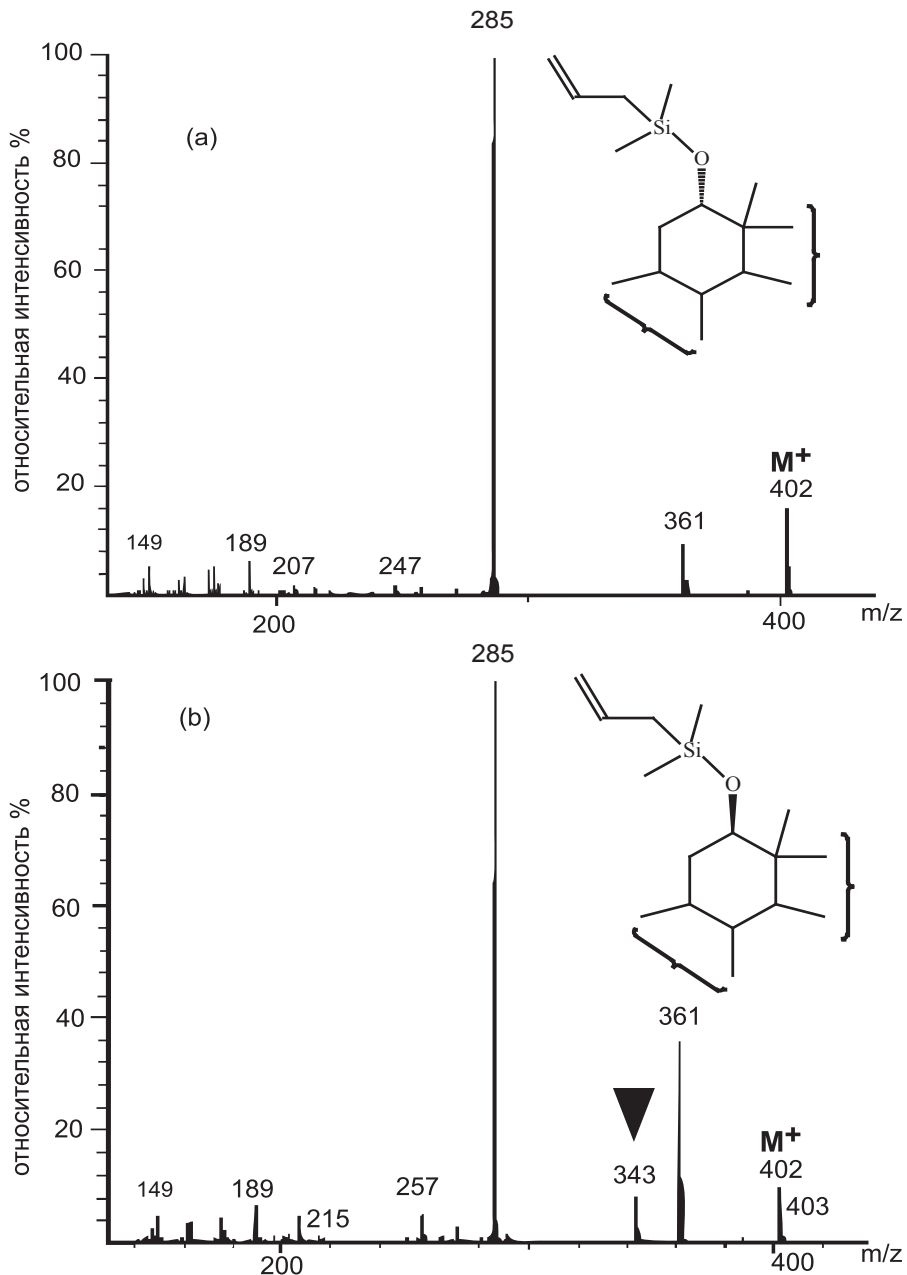
Самым интересным различием между спектрами изученных стереоизомеров является наличие сравнительно интенсивных пиков с m/z 343 в случае производных с экваториальной силилокси-группой (12 β -конфигурация) и их отсутствие в спектрах аксиальных эпимеров (12 α) (Таблица, Рисунок). Количественное различие в интенсивностях этих пиков для данных эпимеров настолько велико, что оно превращается в качественное, что является исключительно редким случаем в масс-спектрометрии стереоизомеров. Возможность появления этого пика за счет присутствия в образцах некой примеси совершенно исключена, так как на масс-фрагментограммах, зарегистрированных по иону с m/z 343, и хроматограммах, реконструированных по полному ионному току, профили элюирования веществ во всех случаях одинаковы.

Можно предположить, что образование иона с m/z 343 связано с элиминированием алкильного (алкенильного) радикала от атома кремния и последующим выбросом частиц(ы) с массой 18. Такими частицами могли быть молекулы CH_4 и H_2 либо молекула H_2O . Однако в масс-спектрах не наблюдаются пики, соответствующие ступенчатому выбросу молекул метана и водорода из ионов $[M-R]^+$. Анализ же масс-спектров метастабильных ионов силиловых эфиров экваториальных эпимеров однозначно показал, что ион с массой 343 образуется в одну стадию из иона $[M-R]^+$. Кроме того, по данным масс-спектра высокого разрешения аллилдиметилсилилового эфира 12 β -гидроксипрегнана ион с массой 343 имеет состав $C_{23}H_{39}Si$ (найденно

Таблица

Интенсивности (% от максимального) пиков характеристических ионов в масс-спектрах ЭИ силиловых эфиров эпимерных 12-гидрокси-5 α -прегнанов

Соединение	M^+	$[M-R]^+$ (m/z 361)	m/z 343	$[M-R(CH_3)_2SiOH]^+$ (m/z 286)	$[M-R-H(CH_3)_2SiOH]^+$ m/z 285
1a	0,2	1,6	0	100	18,0
1б	0,9	7,4	2,3	100	30,5
2a	0	24,6	0	27,9	100
2б	0	45,5	6,1	22,8	100
3a	15,2	9,2	0	25,0	100
3б	9,8	35,9	8,3	25,0	100

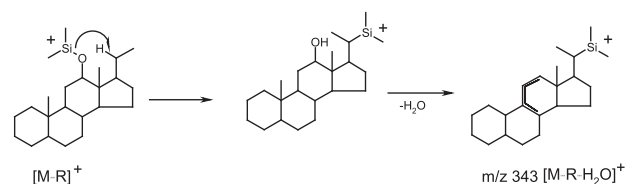


Рисунок

Фрагменты масс-спектров ЭИ аллилдиметилсилиловых эфиров (а) 12α-гидрокси-5α-прегнана, (б) 12β-гидрокси-5α-прегнана.

343,2828; вычислено 343,2819) и, следовательно, образуется в результате выброса молекулы воды из иона $[M-R]^+$. Отсюда следует, что образование рассматриваемого иона обусловлено необычной скелетной перегруппировкой, сопровождающейся миграцией кремнийсодержащей группы от кислорода к атому углерода. Высокая стереоспецифичность этой реакции вероятно связана с близостью центров миграции в одном типе эпимеров. Рассмотрение моделей Дрейдинга показывает, что в эпимерах с экваториальной 12β-силилокси группой атом кремния гораздо ближе к атому углерода 17β-этильной группы, чем в аксиальных 12α-эпимерах. Возможно, что благодаря такому расположению названных групп происходит встречная миграция си-

лильного остатка и H-атома, а возникающая OH-группа далее отщепляется в виде молекулы воды:



Обнаруженная перегруппировка является одним из немногих примеров стереоспецифичных реакций, протекающих только в одном из эпимеров и может быть использована для определения конфигурации хираль-

ного центра при C-12 в молекулах 12-гидроксипрегна-нов и, возможно, других 12-гидроксистероидов, например, ряда желчных кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. S. Splitter, F. Turecek (Eds), *Application of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry*. VCH Publishers Inc., New York, USA (1994).
2. J. M. Halket, V. G. Zaikin, «Derivatization in mass spectrometry-1. Silylation», *Eur. J. Mass Spectrom.* **9**, 1–21 (2003).
3. V. G. Zaikin, J. M. Halket, «Derivatization in mass spectrometry-2. Acylation», *Eur. J. Mass Spectrom.* **9**, 421–434 (2003).
4. S. Sloan, D. J. Harvey, P. Vorous, «Interaction and rearrangement of trimethylsilyloxy functional groups. Structural significance of the m/e 147 ion in the mass spectra of trimethylsilyl steroidal ethers», *Org. Mass Spectrom.* **5**, 789–799 (1971).
5. P. Vorous, D. J. Harvey, «Specificity of trimethylsilanol elimination in the mass spectra of trimethylsilyl derivatives of di- and trihydroxysteroids», *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 765–766 (1972).
6. J. R. Chapman, E. Bailey, «Use of chloromethylsilyl ether derivatives for the determination of hydroxylated steroids by gas chromatography-mass spectrometry», *Anal. Chem.* **45**, 1636–1641 (1973).
7. M. A. Quillian, J. B. Westmore, «Mass spectra of sterically crowded trialkylsilyl ether derivatives of steroids», *Steroids* **29**, 579–611 (1977).
8. H. W. Durbeck, I. Buker, B. Scheulen, B. Telin, «Gas chromatographic and capillary column gas chromatographic—mass spectrometric determination of synthetic anabolic steroids. I. Methandienone and its metabolites», *J. Chromatogr.* **167**, 117–124 (1978).
9. H. W. Durbeck, I. Buker, «Studies on anabolic steroids. The mass spectra of 17 alpha-methyl-17 beta-hydroxy-1,4-androstadien-3-one (Dianabol) and its metabolites», *Biomed. Mass Spectrom.* **7**, 437–445 (1980).
10. L. Hung, C. Yao-Zu, H. Su-Ming, C. Nen-Yu, C. Ning, Z. Fan-Zhi, «Stereochemical studies on steroids by mass spectrometry: application of Me₃SiNEt₂ as a reagent», *Org. Mass Spectrom.* **21**, 726 (1986).
11. В. И. Зарецкий, В. Г. Заикин, «Масс-спектрометрия стероидных систем. XIX. Конфигурация стероидных спиртов ряда андростана, прегнана, холестана», *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* 1722–1725 (1969).

Исследование трансформации нефтяных углеводородов в условиях водного хлорирования методом двумерной газовой хроматографии – времяпролетной масс-спектрометрии

Г.М.Шайдуллина, А.Т.Лебедев*

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы,
119992 Москва, Российская Федерация
E-mail: lebedev@org.c hem.msu.ru

Поступила в редакцию 19.03.2004

Методом двумерной газовой хроматографии – времяпролетной масс-спектрометрии исследовано водное хлорирование нефтяной фракции с температурой кипения 150 — 320 °С (дизельное топливо) в условиях, моделирующих процесс дезинфекции на станциях водоочистки. Установлено, что основными источниками хлорсодержащих продуктов при хлорировании смеси нефтяных углеводородов являются алкилбензолы и алкилнафталины, тогда как алканы и нафтены в условиях водного хлорирования не вступают во взаимодействие с активным хлором. В результате хроматомасс-спектрометрического исследования водного хлорирования этилбензола, индана и 2-метилнафталина предложены схемы их трансформации. Степень конверсии индивидуальных компонентов дизельного топлива доказывает, что реакционная активность алкилнафталинов в условиях водного хлорирования выше по сравнению с углеводородами с одним ароматическим ядром.

Ключевые слова: двумерная газовая хроматография, времяпролетная масс-спектрометрия, питьевая вода, водное хлорирование, нефтяные углеводороды

Tandem gas chromatography – mass spectrometry (GC-GC-TOF) was used to study products of aquatic chlorination of an oil fraction (b.p . 150-320 °C) under the conditions simulating the disinfecting process of the drinking water at the treatment stations. The results proved that alkylbenzenes and alkylnaphthalenes were the principal precursors of chlorinated products whereas the major oil constituents (alkanes and naphthenes) remained stable under the conditions of the aquatic chlorination. The model chlorination of ethylbenzene, indane and 2-methylnaphthalene allowed proposing detailed schemes of their transformations. The extent of conversion of naphthalene derivatives was significantly higher than that of monoaromatic hydrocarbons.

Keywords: Two dimensional gas chromatography, time-of-flight mass spectrometry, drinking water, aquatic chlorination, petroleum hydrocarbons.

ВВЕДЕНИЕ

Подготовка питьевой воды является важнейшей индустрией. Этот многостадийный процесс связан с необходимостью удаления из воды различных примесей. Необходимой стадией технологической схемы подготовки питьевой воды является дезинфекция. Хлор и его соединения в настоящее время занимают доминирующее положение среди химических веществ, используемых для обеззараживания питьевой воды¹. Они обладают высокой дезинфицирующей способностью, относительно устойчивы в воде и сохраняют активность длительное время, препятствуя повторному заражению воды в водораспределительных сетях.

В результате хроматомасс-спектрометрических исследований было установлено, что при хлорировании питьевой воды образуется большое количество различных хлорсодержащих органических соединений², в том числе такие опасные продукты, как тригалометаны. Основными источниками их образования являются растворенные в природной воде гуминовые и фульвокислоты^{3,4}. Реакционная способность структурных фрагментов гуминовых веществ в условиях водного хлорирования изучается в нашей лаборатории на примере различных модельных органических субстратов. По результатам этих исследований предлагаются подробные схемы их трансформации⁵⁻⁷.

* Автор для корреспонденции.

Однако в поступающей на водоочистные сооружения воде содержатся не только природные органические вещества, но и различные загрязняющие примеси антропогенного происхождения, к числу которых, прежде всего, относятся нефтяные углеводороды⁶. Поскольку участились случаи попадания последних в природные водоемы в результате аварий и разливов, представляется необходимым установить, какие компоненты смеси нефтяных углеводородов будут подвергаться хлорированию и какие хлорорганические продукты могут из них образоваться под действием хлорирующих агентов на стадии дезинфекции воды. Для этого было исследовано хлорирование одной из нефтяных фракций с температурой кипения 150 — 320 °С (дизельное топливо) в условиях, моделирующих процесс дезинфекции на станциях водоочистки. Для анализа образца дизельного топлива до и после хлорирования был выбран метод двумерной газовой хроматографии – времяпролетной масс-спектрометрии, являющийся наиболее эффективным при исследовании многокомпонентных органических смесей⁷.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водное хлорирование дизельного топлива и его индивидуальных компонентов проводили при комнатной температуре в 0.2М фосфатном буферном растворе (рН 7.1) при перемешивании реакционной смеси в течение 24 часов. Объем дизельного топлива, вводимого в реакцию, составил 10 мкл. При хлорировании этилбензола, индана и 2-метилнафталина в реакционную смесь вводили 0,0001 моль субстрата.

Хлорная вода была приготовлена пропусканьем газообразного хлора через дистиллированную воду на Западной водопроводной станции. Гипохлорит натрия использовался в виде 5 % водного раствора. Концентрация активного хлора определялась непосредственно перед каждым экспериментом по результатам йодометрического титрования. Рассчитанное количество хлорирующего агента, добавленное к 50 мл буферного раствора, доводилось дистиллированной водой до объема 100 мл. Содержание активного хлора в реакционной смеси при хлорировании дизельного топлива составило 0,005 моль. Хлорирование индивидуальных модельных соединений проводили эквимольным количеством хлорной воды и гипохлорита натрия. По истечении времени реакции остаточный активный хлор удаляли добавлением сульфита натрия.

Экстракцию проводили тремя порциями свежеперегнанного хлористого метилена по 15, 10 и 10 мл соответственно. Для лучшего извлечения органических веществ перед повторной экстракцией в водные растворы добавляли концентрированную соляную кислоту до рН ≈ 2 и хлорид натрия. Затем объединенные фракции сушили над безводным сульфатом натрия и концентрировали на ротаторном испарителе до объема 1 мл.

Анализ полученных экстрактов проводили на следующих хроматомасс-спектрометрах:

«LECO Pegasus IVD» фирмы LECO (тип первой хроматографической колонки – HP-5MS: длина 30 м, внутренний диаметр 320 мкм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм; тип второй хроматографической колонки – ВРХ-50: длина 1 м, внутренний диаметр 100 мкм, толщина пленки неподвижной фазы 0,1 мкм; температура инжектора 250 °С; газ-носитель — гелий, скорость потока 1 мл/мин, деление потока 1/20, температура трансферной линии 250 °С; масс-анализатор – времяпролетный, электронная ионизация, энергия электронов – 70 эВ, температура ионного источника 220 °С, диапазон детектируемых масс 33-500 Д, скорость сканирования — 60 спектров/сек.).

«SSQ-7000» фирмы Finnigan (тип хроматографической колонки — HP-5MS: длина 30 м, внутренний диаметр 320 мкм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм; температура инжектора 270 °С, газ-носитель — гелий, скорость потока 1 мл/мин, деление потока 1/20, температура трансферной линии 250 °С; масс-анализатор — квадрупольный, электронная ионизация, энергия электронов – 70 эВ, температура ионного источника 180 °С, скорость сканирования — 1 спектр/сек., диапазон детектируемых масс 10 – 700 Д),

Объем вводимой пробы – 1 мкл. Внутренние стандарты, вводимые в пробу для количественного анализа, — perdeйтерированные нафталин и фенантрен. Факторы отклика исследуемых субстратов определяли по результатам контрольных экспериментов.

Определение структуры образующихся соединений проводили на основе спектро-структурных корреляций и с использованием эталонных масс-спектров электронных библиотек NIST и Willey. Количественное определение проводили по площадям хроматографических пиков, построенных по полному ионному току, с использованием метода внутреннего стандарта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дизельное топливо

Двумерная хроматограмма экстракта образца дизельного топлива из воды приведена на рис. 1. Результаты анализа методом ГХ-МС показали, что большую часть органических компонентов смеси составляют алканы с разветвленной и неразветвленной углеродной цепью, различные нафтены, алкилбензолы и алкилзамещенные полиароматические углеводороды. Математическая обработка полученной хроматограммы позволила идентифицировать около 1500 индивидуальных компонентов данной смеси.

Сравнение хроматограмм экстрактов компонентов дизельного топлива до и после его хлорирования избытком хлорной воды показало, что в данных условиях активно взаимодействуют с хлором алкилзамещенные нафталины и алкилбензолы (рис.2). На трехмерных хроматограммах отчетливо видно уменьшение интенсивности пиков алкилбензолов и практически полное исчезновение пиков алкилнафталинов. Одновременно с этим на второй хроматограмме появляются новые пики, обусловленные хлорсодержащими соединениями

ми. Основные компоненты нефти (алканы и нафты) в условиях водного хлорирования не вступают во взаимодействие с активным хлором.

Эти результаты позволяют заключить, что для изучения индивидуальной активности компонентов дизельного топлива в условиях водного хлорирования и сравнения различных хлорирующих агентов в качестве модельных соединений целесообразно использовать алкилбензолы и алкилнафталины, поскольку именно они являются наиболее реакционно-способными компонентами топлив в реакциях водного хлорирования.

Этилбензол

Сравнение активности хлора и гипохлорита натрия при взаимодействии с алкилбензолами проводили на примере этилбензола при использовании эквимольного количества хлорирующих агентов. Результаты анализа образующихся продуктов методом ГХ-МС представлены на схеме 1 и в таблице 1.

В соответствии с правилами классической органической химии наиболее активно электрофильное заме-

щение идет в орто- и пара- положения ароматического ядра. Гипохлорит натрия оказался более активным хлорирующим агентом, поскольку концентрация и орто- и пара- изомеров монохлорпроизводных этилбензола в этом случае выше.

При использовании хлорной воды увеличивается концентрация продуктов окисления 1-фенилэтанола (Е-12) и ацетофенона (Е-16), что обусловлено более сильными окислительными свойствами молекулярного хлора. В этом случае атака осуществляется не на ароматическое ядро, а на sp^3 -гибридизованный атом углерода метиленовой группы в α -положении. Степень конверсии этилбензола составила около 10 % в случае обоих хлорирующих агентов, что существенно ниже, чем было отмечено для метилнафталина.

Построение двумерных масс-хроматограмм по молекулярным ионам моно- и дихлорзамещенных гомологов этилбензола (рис. 3) для продуктов водного хлорирования дизельного топлива позволило зафиксировать большое число таких соединений в образующейся смеси.

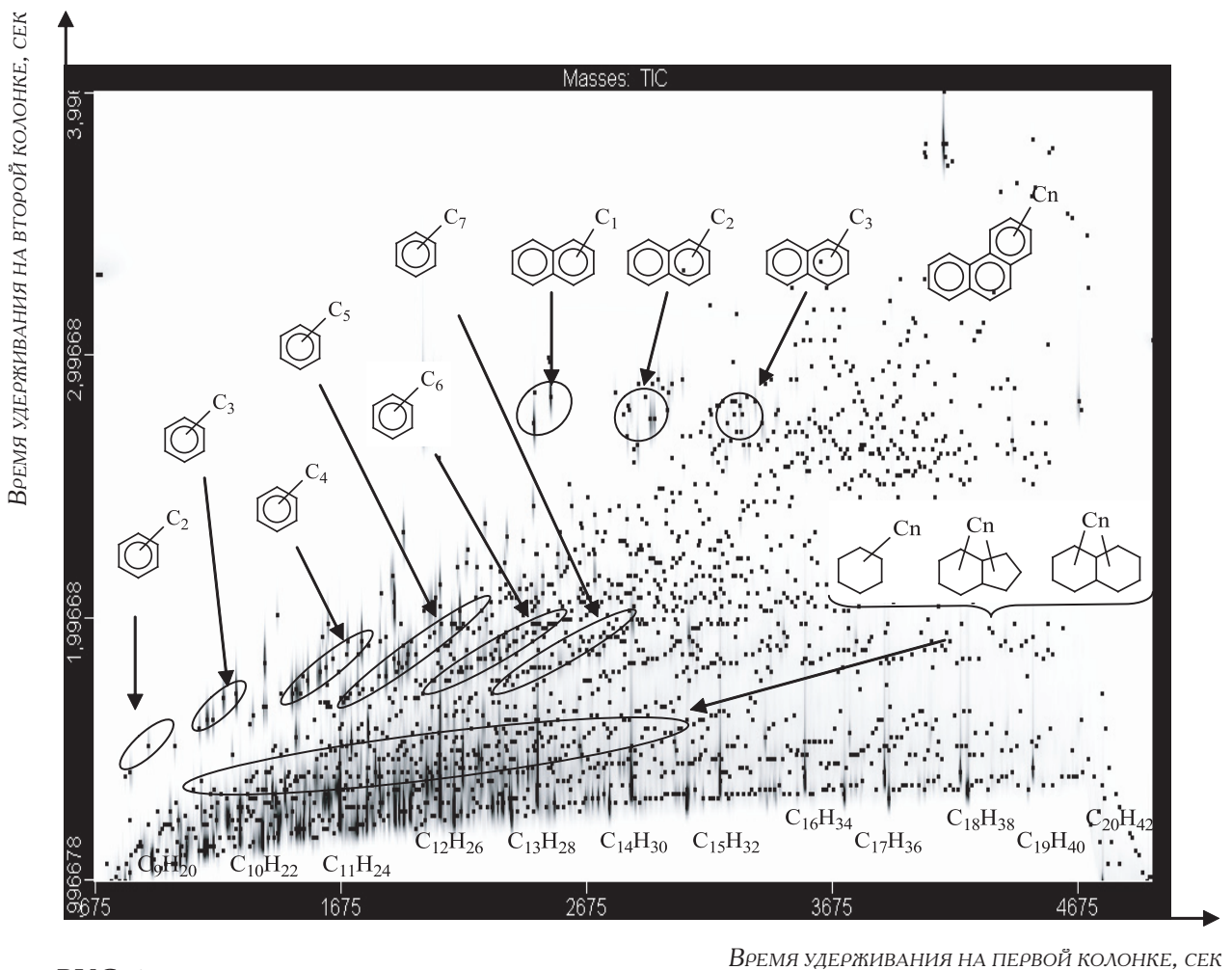


РИС. 1.

Двумерная хроматограмма по полному ионному току дихлорметанового экстракта образца дизельного топлива.

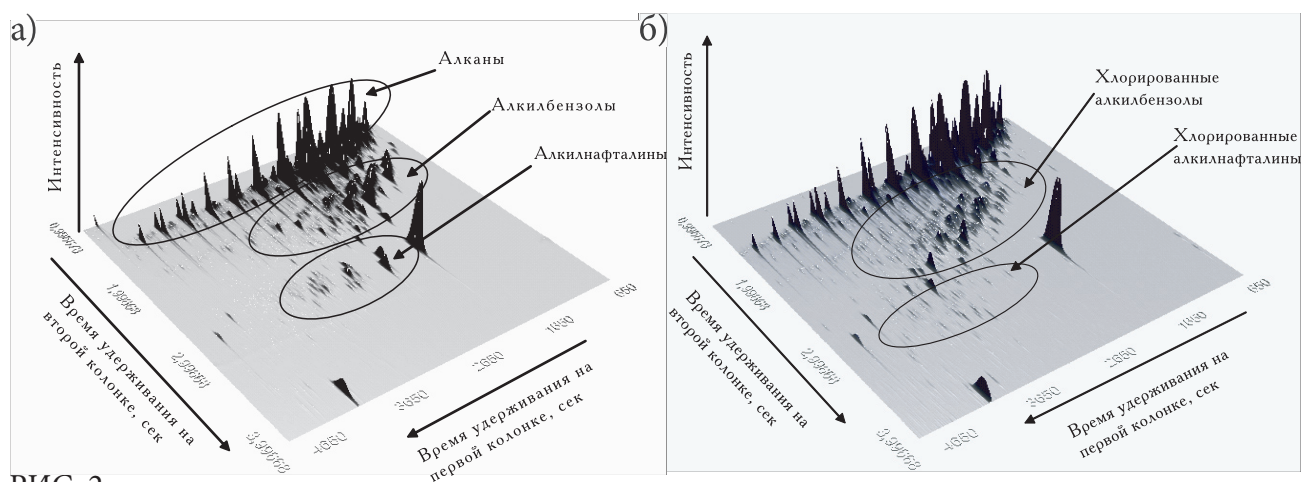


РИС. 2.

Трехмерные хроматограммы по полному ионному току дихлорметанового экстракта образца дизельного топлива до (а) и после хлорирования (б).

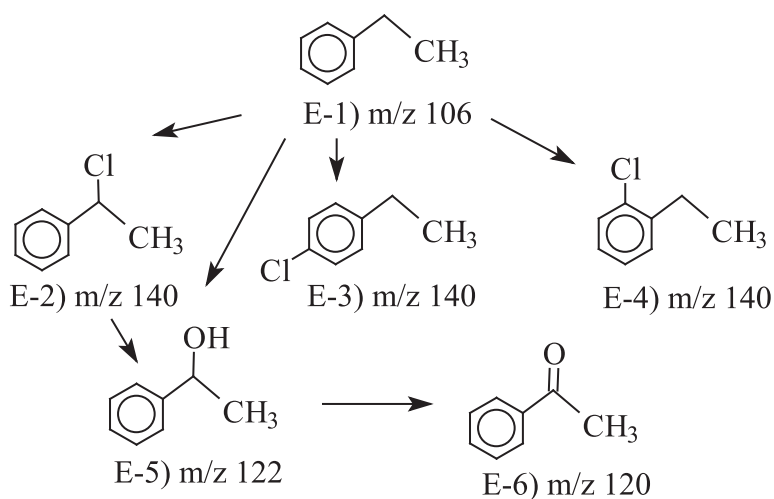


Схема 1.

Трансформация этилбензола в водной среде под действием хлора и гипохлорита натрия.

Таблица 1.

Продукты водного хлорирования этилбензола в нейтральной среде хлором и гипохлоритом натрия (мкг) при эквимолярном отношении активного хлора и исследуемого субстрата.

ID	m/z	Хлорная вода	Гипохлорит натрия
E - 1	106	9220	8780
E - 2	140	следы	следы
E - 3	140	7,1	20,3
E - 4	140	4,2	13,3
E - 5	122	22,3	12,3
E - 6	120	30,8	24,5

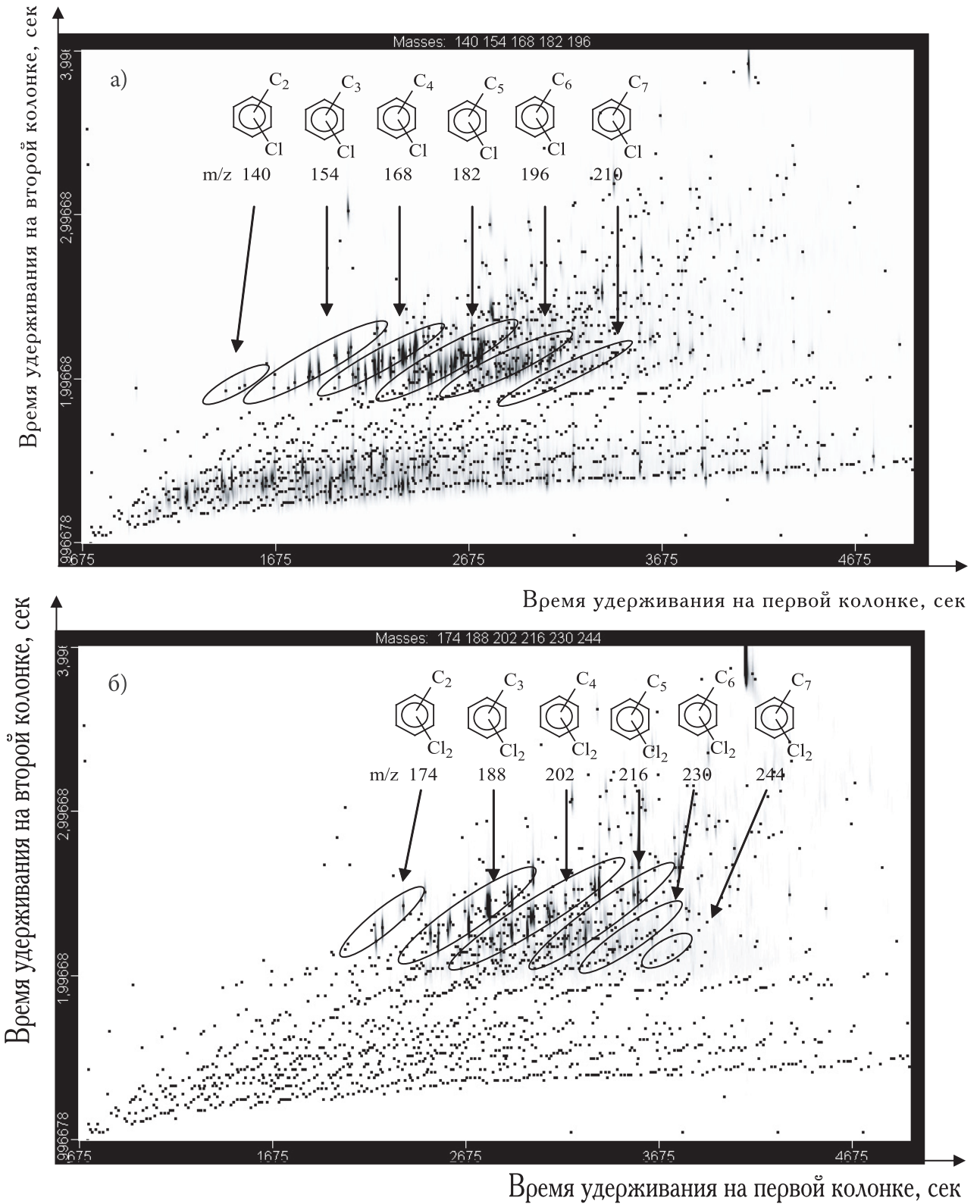


Рис. 3.

Двумерные масс-хроматограммы по ионам с m/z 140, 154, 168, 182, 196 (а) и с m/z 174, 188, 202, 216, 230, 244 (б) дихлорметанового экстракта, содержащего продукты водного хлорирования дизельного топлива.

Индан

Аналогично этилбензолу реагируют индан, тетрагидронафталин и их гомологи, содержащие алкильные заместители в различных положениях. Построение масс-хроматограмм по ионам, соответствующим моно- и дихлорпроизводным гомологам индана и тетрагидронафталина, позволяет зафиксировать данные ком-

поненты в смеси продуктов хлорирования дизельного топлива (рис.4).

Результаты хроматомасс-спектрометрического анализа продуктов водного хлорирования индивидуального индана представлены на схеме 2 и в таблице 2.

Концентрация продуктов I-3 и I-4, образующихся в результате электрофильного ароматического замещения, больше при использовании гипохлорита натрия.

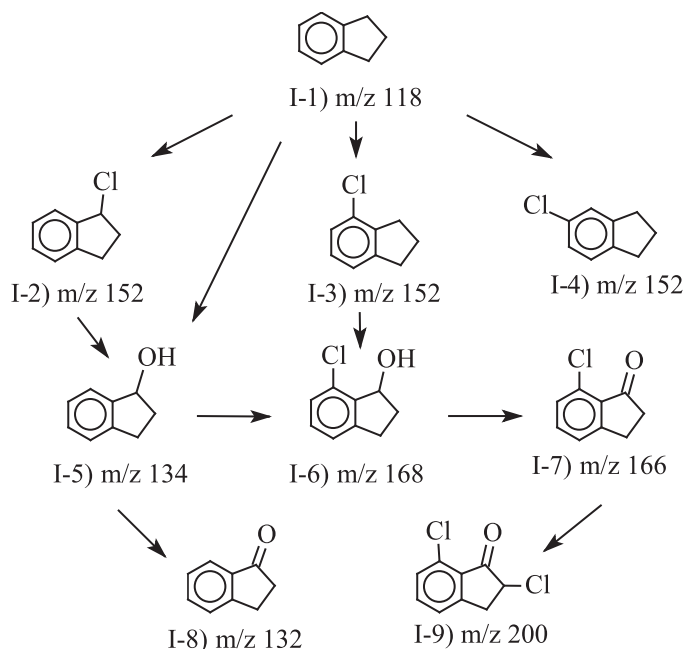


Схема 2.

Трансформация индана в водной среде под действием хлора и гипохлорита натрия.

Таблица 2.

Продукты водного хлорирования индана в нейтральной среде хлором и гипохлоритом натрия (мкг) при эквимольном отношении активного хлора и исследуемого субстрата.

ID	m/z	Хлорная вода	Гипохлорит натрия
I-1	118	6900	6600
I-2	152	следы	следы
I-3	152	9,15	20,4
I-4	152	2,92	5,85
I-5	134	122	68,4
I-6	168	1,44	2,70
I-7	166	3,15	3,38
I-8	132	237	110
I-9	200	35,5	6,77

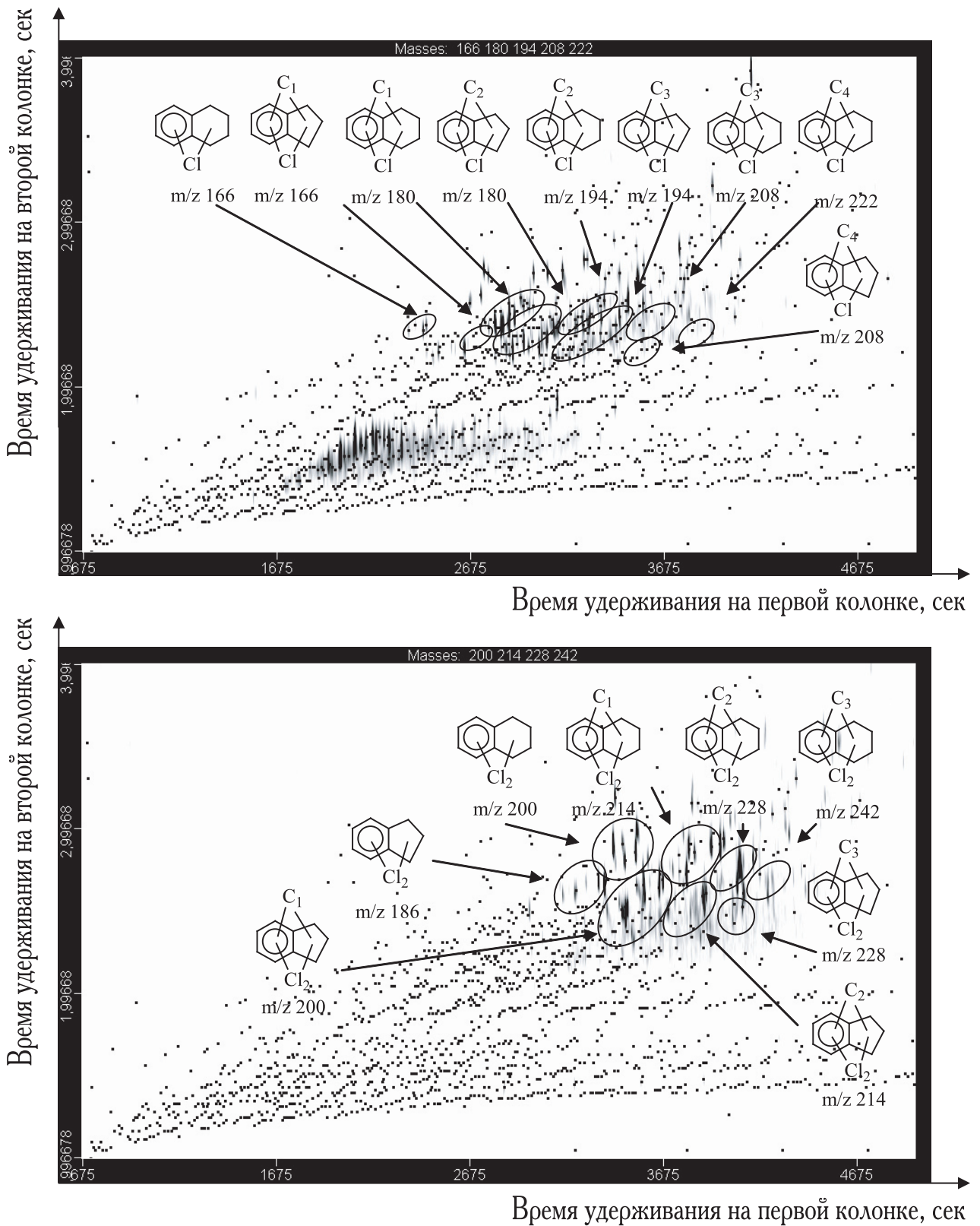


РИС. 4.

Двумерные масс-хроматограммы по ионам с m/z 152, 166, 180, 194, 208, 222 (а) и с m/z 200, 214, 228, 242 (б) дихлорметанового экстракта, содержащего продукты водного хлорирования дизельного топлива.

В случае хлорной воды выше концентрация продуктов I-5 и I-8, образующихся в результате окисления. Кроме того, образование продукта I-9 при α -хлорировании ке-

тона I-08 также идет активнее в случае хлорной воды. Степень конверсии индана еще ниже, чем этилбензола. Таким образом, вновь подтверждается вывод о боль-

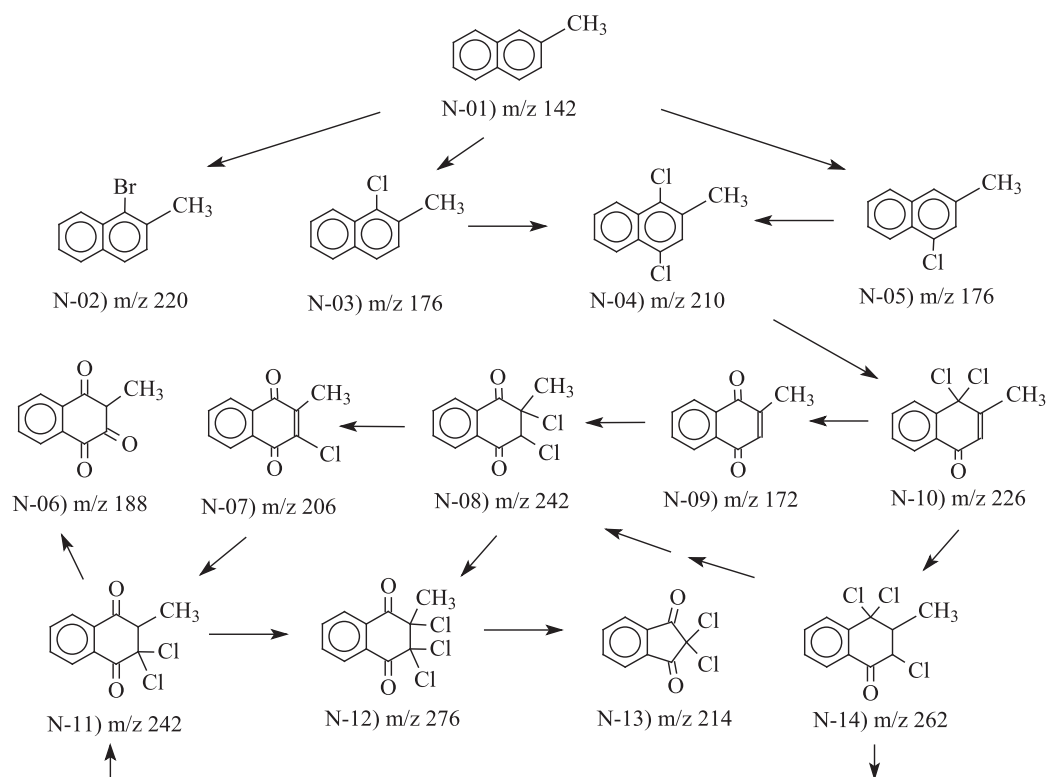


Схема.3. Трансформация 2-метилнафталина в водной среде под действием хлора и гипохлорита натрия.

Таблица 3.

Продукты водного хлорирования 2-метилнафталина в нейтральной среде хлором и гипохлоритом натрия (мкг) при эквимольном отношении активного хлора и исследуемого субстрата.

ID	m/z	Хлорная вода	Гипохлорит натрия
N-01	142	6940	4990
N-02	220	0,34	0,15
N-03	176	2950	3580
N-04	210	7,54	1,6
N-05	176	16,5	20,3
N-06	188	36,5	-
N-07	206	-	0,1
N-08	242	-	4,3
N-09	172	-	2,8
N-10	226	15,8	4,7
N-11	242	14,6	-
N-12	276	-	1,1
N-13	214	-	3,0
N-14	262	873	-
CHCl ₃	118	53,3	0,35

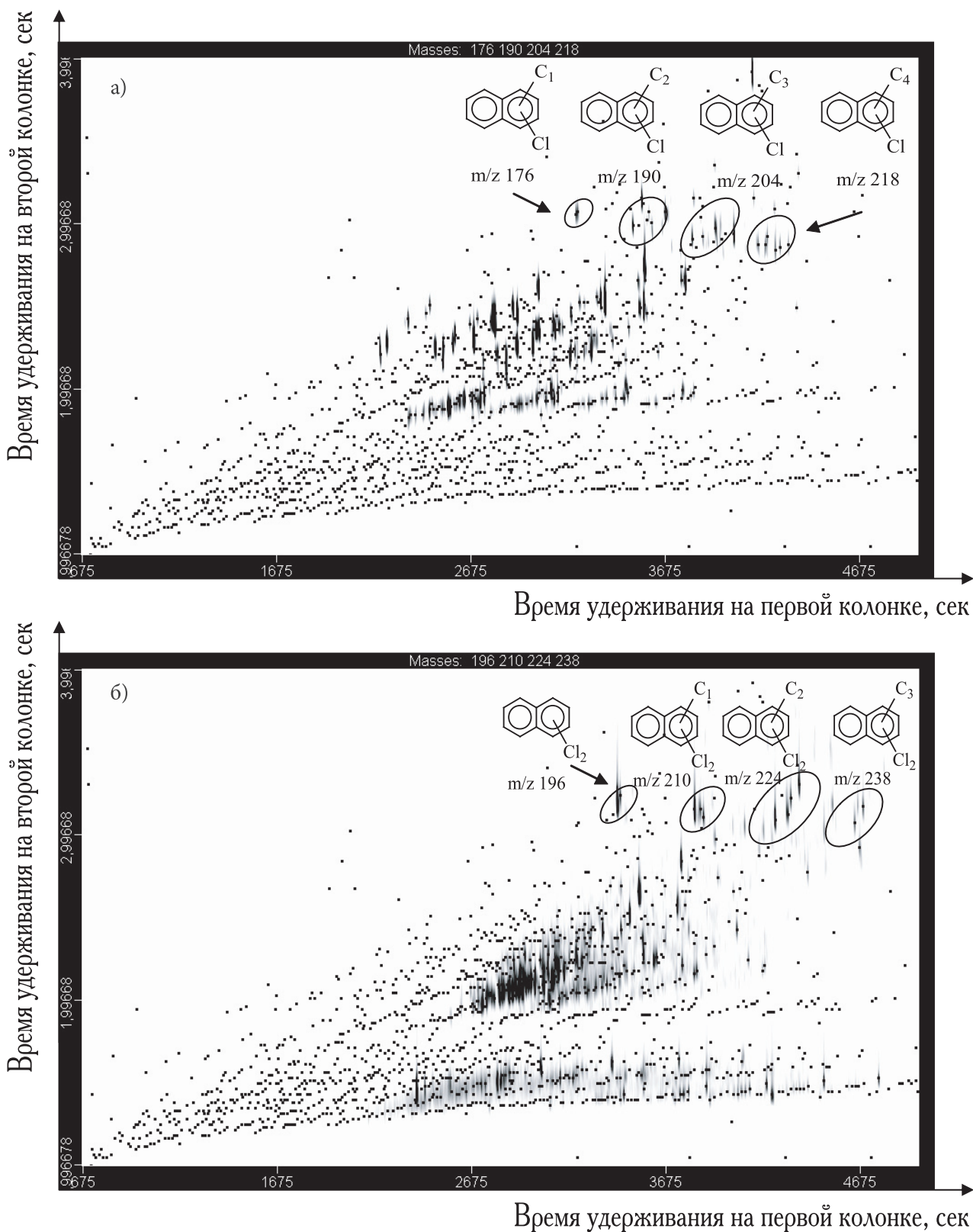


Рис. 5.

Двумерные масс-хроматограммы по ионам с m/z 176, 190, 204, 218 (а) и с m/z 196, 210, 224, 238 (б) дихлорметанового экстракта, содержащего продукты водного хлорирования дизельного топлива.

шей активности гипохлорита натрия в реакции электрофильного замещения, а хлорной воды – в реакциях окисления по α -положениям насыщенных заместителей.

2-Метилнафталин

Сравнение активности хлора и гипохлорита натрия при взаимодействии с алкилнафталинами проводилось на примере 2-метилнафталина. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов, образующихся при использовании эквимольного количества хлорирующих агентов, представлены на схеме 3 и в таблице 3.

При хлорировании 2-метилнафталина в водной среде помимо электрофильного ароматического замещения, свойственного конденсированным ароматическим системам, осуществляются реакции 1,2 и 1,4-присоединения, характерные для диенов. Водное хлорирование 2-метилнафталина хлорной водой было подробно изучено ранее⁸ при использовании 2-, 5-, 10-, 20- и 50-тикратного избытка хлорирующего агента. Было идентифицировано более 60 продуктов хлорирования 2-метилнафталина пятидесятикратным молярным избытком хлорной воды.

Образование монохлорпроизводных 2-метилнафталина в результате электрофильного ароматического замещения является доминирующим направлением реакции, при этом гипохлорит натрия проявляет большую активность. Однако концентрация дихлорпроизводного (N-04) выше при использовании хлорной воды. Примеси брома также взаимодействуют с 2-метилнафталином с образованием бромпроизводного N-02.

Продукты присоединения образуются преимущественно в хлорной воде. В результате сопряженного 1,4-присоединения HOCl с последующим дегидрогалогенированием образуется продукт N-10, дальнейшие превращения которого зависят от природы хлорирующего агента. В случае хлорной воды осуществляется преимущественно дальнейшее хлорирование, а гипохлорит натрия обеспечивает больший выход продуктов гидролиза.

Таким образом, 2-метилнафталин в условиях водного хлорирования подвергается глубокой трансформации, так что уже при использовании эквимольного количества хлорирующих агентов конверсия субстрата составляет более 50 % в случае хлорной воды и 65 % для гипохлорита натрия.

Построение двумерных масс-хроматограмм по молекулярным ионам моно- и дихлорзамещенных гомологов метилнафталина для образца дихлорметанового экстракта продуктов водного хлорирования дизельного топлива позволяет зафиксировать наличие данных компонентов в образующейся смеси (рис.5). Высокая реакционная активность алкилнафталинов по отношению к хлорирующим агентам приводит к практически полной конверсии данных компонентов дизельного топлива в условиях водного хлорирования.

Таким образом, основными источниками хлорсодержащих продуктов при хлорировании смеси нефтяных углеводородов являются алкилбензолы и алкилнафталины, причем, если алкилнафталины хлорируются практически полностью, углеводороды с одним ароматическим ядром трансформируются лишь на 10-20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л.И. Кузубова, В.Н. Корбина, *Химические методы подготовки воды: хлорирование, озонирование и фторирование*, ГПНТБ СО РАН, Новосибирск, 1996.
2. S.D. Richardson, «Drinking water disinfection by-products» in *The Encyclopedia of Environmental Analysis & Remediation* (Ed. R.A. Meyers), vol. 3, John Wiley & Sons, New York, 1998.
3. J. J. Rook, «Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters», *Environ. Sci. Technol.* **11**, 478-482 (1977).
4. J.V. Hanna, W.D. Johnson, R.A. Quezada, M.A. Wilson, L. Xiao-Qiao «Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination». *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1160–1164 (1991).
5. A.T. Lebedev, N.A. Moshkarina, A.K. Buriak, V.S. Petrosyan, «Water chlorination of nitrogen containing fragments of humic material», *Fresenius Environ. Bull.* **6**, 727-733 (1997).
6. M.S. Hendrick, «Oil in the environment», *ASTM Standardization News*, 38-41 (1991).
7. А.Т. Лебедев, *Масс-спектрометрия в органической химии*, Бином, М., 2003.
8. А.Т. Лебедев, Н.А. Синникова, Г.М. Шайдуллина, «Изучение продуктов водного хлорирования 2-метилнафталина и α -нафтала методом хромато-масс-спектрометрии», *Журн. аналит. химии* **57**, 626-636 (2002).

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ, РУССКИХ И АНГЛИЙСКИХ ТЕРМИНОВ

Русские названия и сокращения на кириллице

- Д — Дальтон (масса, рассчитанная с использованием шкалы ^{12}C)
- кД — килоДальтон (10^3 Д)
- кэВ — килоэлектрон-вольт
- эВ — электрон-вольт

Русские названия и обозначения на латинице

- В — магнитный анализатор
- e^- — электрон
- Е — электростатический анализатор
- m/z — отношение массы иона к его заряду
- M^+ — положительно заряженный нечетно-электронный молекулярный ион-радикал (катион-радикал)
- M^- — отрицательно заряженный молекулярный ион-радикал (анион-радикал)
- $[M+H]^+$ или $[MH]^+$ — протонированная молекула. Использовать этот термин и не использовать следующие: протонированный молекулярный ион, молекулярный протонированный ион, квазимолекулярный ион, псевдомолекулярный ион

Английские термины (принятая аббревиатура) и предлагаемый их эквивалент на русском языке (аббревиатура на кириллице)

Английские термины (аббревиатура)	Предлагаемый перевод на русский язык (аббревиатура)
Appearance energy (AP)	Энергия появления (ЭП)
Atmospheric pressure chemical ionization (APCI)	Химическая ионизация при атмосферном давлении (ХИАД)
Atmospheric pressure ionization (API)	Ионизация при атмосферном давлении (ИАД)
Capillary electrophoresis (CE)	Капиллярный электрофорез (КЭ)
Chemical ionization (CI)	Химическая ионизация (ХИ)
Desorption chemical ionization (DCI)	Десорбционная химическая ионизация (ДХИ)
Direct insertion probe, direct inlet	Прямой ввод
Electron-capture dissociation (ECD)	Диссоциативный захват электрона (ДЗЭ)
Electron ionization (EI)	Ионизация электронами или электронная ионизация (ИЭ)
Electrospray/ionization (ESI)	Ионизация электрораспылением Ионизация электроспреем (ИЭР)
Fast atom bombardment (FAB)	Бомбардировка быстрыми атомами (БА)
Field desorption (FD)	Полевая десорбция (ПД)
Field ionization (FI)	Полевая ионизация (ПИ)
Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) = (FTICR-MS) = (FTMS)	Ионный циклотронный резонанс с Фурье-преобразованием (ИЦР ФП)
Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FTICR-MS) = (FTICR) = (FTMS)	Масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (МС-ИЦРФП)
Fourier transform mass spectrometry (FTMS) = (FTICR) = (FTICR-MS)	Масс-спектрометрия с Фурье-преобразованием (МС-ИЦР ФП)
Gas chromatography (GC)	Газовая хроматография (ГХ)
Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)	Газовая хроматография/масс-спектрометрия (ГХ/МС)

Английские термины (принятая аббревиатура) и предлагаемый их эквивалент на русском языке (аббревиатура на кириллице)

Gas liquid chromatography/mass spectrometry (GLC/MS) = (GC/MS)	Газожидкостная хроматография/масс-спектрометрия (ГЖХ/МС) = (ГХ/МС)
High-performance liquid chromatography (HPLC)	Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)
High-performance liquid chromatography/mass spectrometry (HPLC/MS)	Высокоэффективная жидкостная хроматография/масс-спектрометрия (ВЭЖХ/МС)
Ion cyclotron resonance (ICR)	Ионный циклотронный резонанс (ИЦР)
Ion trap detector	Ионная ловушка
Ionization energy (IE) (adiabatic or vertical ionization energy)	Энергия ионизации (ЭИ) (адиабатическая или вертикальная энергия ионизации)
Laser desorption (LD)	Лазерная десорбция (ЛД)
Liquid chromatography (LC)	Жидкостная хроматография (ЖХ)
Liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS)	Жидкостная хроматография/масс-спектрометрия (ЖХ/МС)
Matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI)	Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (МАЛДИ)
Mass spectrometry/mass spectrometry (MS/MS); MS/MSn	Масс-спектрометрия/масс-спектрометрия (МС/МС); МС/МСn Тандемная масс-спектрометрия
Negative ion chemical ionization (NICI=NCI)	Химическая ионизация с регистрацией отрицательных ионов (ХИОИ)
Photoionization (PI)	Фотоионизация (ФИ)
Plasma desorption (PD)	Плазменная десорбция (ПлД)
Positive ion chemical ionization (PICI)	Химическая ионизация с регистрацией положительных ионов (ХИПИ)
Pyrolysis-gas chromatography (Py-GC)	Пиролитическая газовая хроматография (Пи-ГХ)
Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS)	Пиролитическая газовая хроматография/масс-спектрометрия (Пи-ГХ/МС)
Resonance electron-capture dissociation (ECD)	Резонансный диссоциативный захват электрона (РДЗЭ)
Secondary-ion mass spectrometry (SIMS)	Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС)
Static secondary ion mass spectrometry (SSIMS)	Статическая масс-спектрометрия вторичных ионов (СВИМС)
Supercritical fluid chromatography/mass spectrometry (SFC/MS)	Сверхкритическая флюидная хроматография / масс-спектрометрия (СФХ-МС)
Total ion current (TIC)	Полный ионный ток (ПИТ)
Thin layer chromatography (TLC)	Тонкослойная хроматография (ТСХ)
Time-of-flight (TOF = ToF) analyzer	Времяпролетный анализатор
Thermospray (TS)	Термораспыление (ТР)
Thermospray/ionization (TSI)	Ионизация термораспылением Ионизация термоспреем (ИТР)

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛА «МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ»

ЦЕЛЬ И ОБЛАСТИ ИНТЕРЕСОВ ЖУРНАЛА

Журнал «Масс-спектрометрия» предназначен для быстрой публикации оригинальных научных статей, обзоров, учебных и некоторых справочных материалов по всем разделам теории и практики масс-спектрометрии. Основной его целью является оперативное информирование научных сотрудников, преподавателей, аспирантов, соискателей и студентов, занимающихся фундаментальными и прикладными масс-спектрометрическими исследованиями, а также специалистов, использующих масс-спектрометрические методы на практике для решения экологических и аналитических задач в различных областях науки и техники, о новейших разработках в этих областях. Авторами журнала могут быть как российские, так и зарубежные ученые. Журнал издается с периодичностью 6 выпусков в год и не является гонорарным.

В сферу интересов журнала входят следующие исследования:

- разработка и усовершенствование масс-спектральных приборов и различных вариантов аппаратурного оформления комбинированных методов на их основе;
- экспериментальное и теоретическое изучение структуры, энергетических и механистических аспектов реакционной способности ионов в газовой фазе;
- изучение явлений ионообразования и фрагментации в условиях всевозможных типов ионизации (в том числе многофотонной) в газах, жидкостях и твердых телах, измерение энергий ионизации;
- масс-спектрометрическое изучение ионно-молекулярных реакций;
- исследования в области теории, методологии и практики применения матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации, электрораспыления/ионизации и других новых методов ионизации;
- дальнейшее усовершенствование времяпролетных анализаторов, тандемных масс-спектрометров, масс-спектрометров с Фурье-преобразованием (ион—циклотронного резонанса);
- определение структуры биоорганических молекул и биополимеров, протеомика, геномика;
- анализ смесей органических соединений масс-спек-

трометрическими методами;

- применение масс-спектрометрии к исследованию и характеристики синтетических полимеров и пластиков;
- применение масс-спектрометрии в неорганической химии;
- все типы масс-спектрометрического элементного и изотопного анализов и препаративного разделения тяжелых изотопов;
- применение компьютерной и прочей автоматизированной техники в масс-спектрометрии;
- разработка и усовершенствование масс-спектральных баз данных;
- применение масс-спектрометрии в биоорганической химии, нефтехимии, геохимии, охране окружающей среды, медицине, фармакологии, допинг-контроле и других областях науки и техники.

Рукопись не должна быть опубликована ранее и не должна быть представлена для публикации в другое издание в период ее публикации в журнале «Масс-спектрометрия».

ТИПЫ СТАТЕЙ, ПУБЛИКУЕМЫХ В ЖУРНАЛЕ

Журнал «Масс-спектрометрия» публикует оригинальные научные статьи и письма редактору, которые ранее не были опубликованы в других изданиях. Периодически будут публиковаться обзоры по разным вопросам фундаментальной и прикладной масс-спектрометрии, а также обзорные статьи о новых перспективных развивающихся разработках. Также предлагается периодическая публикация статей и материалов учебного характера, которые могут быть полезны молодым ученым, аспирантам и студентам в процессе изучения фундаментальных и прикладных аспектов масс-спектрометрии. Кроме того в журнале планируется публикация рецензий на книги, обзоров компьютерных программ, дискуссионных материалов, информации о состоявшихся и предстоящих российских и зарубежных конференциях по масс-спектрометрии и близким областям науки.

- Оригинальные научные статьи должны излагать собственные экспериментальные, теоретические или прикладные результаты авторов, содержать необходимое количество экспериментальных или расчет-

ных деталей, которые обеспечат воспроизведение данных, и должны восприниматься как описание достаточно завершенных исследований. Эти статьи не имеют ограничений в объеме.

- Письма редактору должны в краткой форме описывать новые, особенно важные и впечатляющие результаты авторов. Они также должны содержать достаточную экспериментальную или расчетную информацию, позволяющую читателю воспроизвести результаты. В виде письма редактору могут публиковаться и дискуссионные комментарии к уже опубликованным статьям как в журнале «Масс-спектрометрия», так и других отечественных и зарубежных периодических изданиях. Авторы обсуждаемых работ могут также принять участие в дискуссии в рамках данного типа публикаций. В виде письма редактору могут публиковаться предложения по номенклатуре и терминологии, практические советы по проведению экспериментов и обработке данных. Письма редактору публикуются вне очереди. Объем таких публикаций не должен превышать 3—4 журнальных страницы.
- Обзоры должны рассматривать актуальные проблемы масс-спектрометрии с критическим анализом данных, опубликованных в последние 20–30 лет. Допускаются авторские обзоры. Обзорные статьи, как правило, имеют заказной характер. Однако возможны обзоры, темы которых предложены авторами. В этом случае до написания обзора необходимо согласование с редакцией журнала.

Статьи о достаточном новых, но перспективных и активно развивающихся направлениях обычно представляются учеными, внесшими наибольший вклад в разработку данного направления либо проявляющими значительный интерес к данной области. Эти статьи также имеют заказной характер, однако предложения со стороны авторов также будут рассматриваться.

Общеобразовательные статьи, материалы и комментарии.

Учебные статьи, описывающие новые, но уже достаточно разработанные масс-спектрометрические методы и методологические подходы, обычно заказываются ученым, внесшим наибольший вклад в развитие этих методов.

РУКОПИСЬ

Статьи российских авторов должны быть написаны на русском языке. Зарубежные авторы могут представлять рукописи либо на английском (допустимо как английское, так и американское правописание), либо на русском языке.

Статья должна быть написана хорошим языком в достаточно сжатой форме и должна содержать необходимое количество иллюстрационного материала. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, рисунках и тексте. Авторы должны сознавать, что читатель знаком с масс-спектрометрией в общем, но не обязательно с ее специфической областью, обсуждаемой в статье.

СТРУКТУРА РУКОПИСИ

Материал рукописи должен быть организован следующим образом:

1. Полное название статьи (желательно не использовать неустоявшуюся аббревиатуру)
2. Авторы (инициалы, фамилия полностью). Если авторы представляют разные организации, после фамилии надстрочным индексом устанавливается номер, который далее используется при обозначении организации. Звездочкой обозначается автор, с которым будет вестись переписка в процессе подготовки рукописи к печати и которому в дальнейшем могут направляться требования на оттиски (в сноске к первой странице следует дать текст «*автор для корреспонденции»).
3. Полное название института или организации, почтовый адрес (улица и номер дома, почтовый индекс, город, страна). Если статья представлена от нескольких организаций, название и адрес каждой начинается с новой строки, причем в начале надстрочным индексом обозначается номер, установленный для соответствующих авторов. После адреса организации пишется адрес электронной почты автора, с которым будет осуществляться связь.
4. Краткая аннотация работы объемом до 300 слов. Аннотация должна кратко и ясно описать цель исследования, принципиальные результаты и основные выводы. Для писем в редакцию, рецензий на книги или информации о конференциях аннотация не требуется.
5. Ключевые слова (до 10)
6. Основная часть рукописи должна содержать следующие разделы в указанной последовательности:
 - ♦ Введение
 - ♦ Экспериментальная часть
 - ♦ Обсуждение результатов
 - ♦ Заключение
 - ♦ Благодарности
 - ♦ Список литературы
7. На отдельной странице должны быть даны подписи к рисункам. Подписи должны содержать номер рисунка и краткое описание в одном-двух предложениях условий эксперимента.
8. Рукопись включает подборка таблиц и рисунков (желательно каждую пронумерованную таблицу и рисунок представить на отдельной странице). Таблицы должны быть пронумерованы последовательно арабскими цифрами. Каждая таблица должна иметь краткое название, описывающее ее содержание.
9. На отдельной странице дается английский перевод полного названия статьи, авторов, организаций, аннотации, ключевых слов. Для статей на английском языке этот материал не требуется.
10. Для писем в редакцию аннотация не требуется. Остальное расположение материала такое же, как и для больших статей (рубрики не обозначаются).

11. Обзоры, перспективные обзорные и учебные статьи не содержат специальных разделов экспериментальной части и обсуждения результатов. Однако аннотацию необходимо сопроводить оглавлением, а всю статью разбить по соответствующим рубрикам.

ОФОРМЛЕНИЕ РУКОПИСИ

1. Рукописи направляются в редакцию только в электронном виде. При подготовке материалов на компьютере необходимо использовать следующие программы и форматы файлов:
 - а) текст должен быть напечатан в редакторе Microsoft Word (версии от 6.0).
 - б) таблицы необходимо формировать только в табличных редакторах MS Excel или MS Word. Формировать таблицы с помощью отступов, пробелов и табуляции нельзя.
 - в) графические рисунки и фотографии должны быть представлены в формате TIFF, сканирование и обработка рисунков должны быть сделаны с разрешением не менее 1200 dpi для штриховых рисунков и 300 dpi для черно-белых рисунков и цветных фотографий. Кривые, графики и прочие штриховые рисунки, если будут получены сканированием с бумажных оригиналов, следует давать в формате EPS (AI).
 - г) для набора химических структур, схем реакций, механизмов фрагментации и т. д. можно использовать любую специализированную программу, например, ChemWindow, HyperChem, ChemDraw, ChemOffice, ISIS Draw.
 - д) по возможности все математические и химические символы, формулы и уравнения, а также схемы реакций и фрагментации должны быть вставлены в соответствующие места текста.
2. Текст статьи можно печатать с использованием любых шрифтов, но более предпочтительны такие распространенные шрифты как Times New Roman, Arial, Courier. Названия химических соединений должны даваться по номенклатуре, рекомендованной ИЮПАК («Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», 1979 г.). Для обозначения некоторых химических соединений, терминов, заместителей в тексте (но не в названии статьи и аннотации) можно пользоваться общепринятыми аббревиатурами, например, алкил (Alk), арил (Ar), галоген (Hal), метил (Me), этил (Et), пропил (Pr), изопропил (i-Pr), бутил (Bu), трет-бутил (t-Bu); аминокислоты – глицин (Gly), аланин (Ala), валин (Val) и т. п. При обозначении некоторых растворителей в тексте также можно использовать устоявшиеся сокращения, например хлф – хлороформ, бзл – бензол, ДМСО – диметилсульфоксид, ТГФ – тетрагидрофуран, ДМФА – диметилформамид, ТМС – триметилсилан и пр. Должны использоваться стандартные масс-спектро-

метрические термины, рекомендованные ИЮПАК (Pure and Applied Chemistry 63, 1541-1566 (1991), а также предложенные в книге (O. D. Sparkman, Mass Spec. Desk Reference, Global View Publishing, Pittsburg, 2000). Периодически эта терминология будет печататься в выпусках журнала «Масс-спектрометрия».

Размерности всех физических величин следует давать только в международной системе СИ. В виде исключения можно использовать Дальтон (Д) для обозначения массового числа и эВ для обозначения энергии. Избегать давать составные размерности в виде дробей: Дж/моль моль/л и т. д., а использовать надстрочные индексы: Дж·моль⁻¹, моль·л⁻¹ и т. д. (рекомендуется использовать кДж·моль⁻¹ вместо ккал·моль⁻¹). В десятичных дробях целая часть от дробной отделяется точкой.

В основном тексте статьи можно использовать устоявшиеся аббревиатуры широко известных физико-химических методов (ГХ, ВЭЖХ, ЯМР и т. п.). Однако следует избегать употребления этих аббревиатур в названии статьи и аннотации. Остальные нестандартные обозначения и сокращения поясняются в тексте при первом появлении.

Математические уравнения начинать с красной строки и нумеровать арабскими цифрами в круглых скобках справа от уравнений.

Формулы соединений, упоминаемых более одного раза, обозначать жирными арабскими цифрами и нумеровать в порядке появления в тексте.

Схемы реакций и фрагментации желательно нумеровать (без дополнительных пояснительных надписей), ссылаясь в тексте на номер схемы.

Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы в порядке появления ссылки на них в тексте (Табл. 1, Табл. 2 и т. д., Рис. 1, Рис. 2 и т. д.).

3. В экспериментальной части необходимо дать сведения о чистоте исследованных соединений, способе их получения со ссылкой на соответствующую литературу. Для вновь синтезированных соединений следует достаточно подробно описать реакции, а также привести физико-химические константы и спектральные данные (не масс-спектральные), подтверждающие их структуру. Масс-спектрометрический эксперимент должен быть представлен перечислением марки прибора, способа и условий ионизации, использованной системы ввода образцов, хроматографической техники (колонки, стационарные и подвижные фазы, условия хроматографирования) и т. д. Нестандартные масс-спектрометрические эксперименты следует описать более подробно.
4. Ссылки на цитируемую литературу нумеруются в тексте арабскими цифрами в виде надстрочного индекса в порядке упоминания. Ссылки в списке литературы обязательно должны содержать инициалы и фамилии всех авторов, полные названия статей, сокращенные названия журналов (в соответствии с системой, используемой в Chemical Abstract)

и быть оформлены следующим образом:

♦ **Книги:**

1. Р. А. Хмельницкий, А. А. Полякова, *Масс-спектрометрия в органической химии*, Химия, Ленинград, 1972.
2. J. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, Lippincott-Raven, Philadelphia, 1997.
3. С. Чижов, В. И. Каденцев, «Химия производных углеводородов в газовой фазе», в кн. *Масс-спектрометрия и химическая кинетика* (ред. В. Л. Тальрозе), Наука, Москва, 271-282 (1985).
4. J. M. Halket, «Derivatives for gas chromatography-mass spectrometry», in *Handbook of Derivatives for Chromatography* (Eds. K. Blau, J. M. Halket), John Wiley & Sons, Chichester, 297-327 (1993).

♦ **Журналы:**

5. С. В. Пихтовников, В. К. Мавродиев, И. И. Фурлей, Э. Д. Хайритдинова, Е. М. Цирлина, «Масс-спектры резонансного захвата электронов некоторых дитерпеновых алкалоидов», *Изв. АН, Сер. хим.* 1768-1770 (2003).
6. А. М. Долгоносков, «Влияние газа-носителя на хроматографическое разделение изотопозамещенных молекул метана», *Журн. физ. химии*, 77, 2228-2234 (2003).
7. Y. Wang, L. Men, S. Vivekananda, «Fragmentation of deprotonated ions of oligodeoxynucleotides carrying a 5-formyluracil or 2-aminoimidazolone», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13, 1190-1194 (2002).

♦ **Тезисы:**

8. А. В. Балугев, В. М. Волков, «Масс-спектрометрическое и квантово-химическое исследование оксифторидов хлора, фторидов азота и хлора», Тез. Докладов 3-й Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии, Ленинград, 1981, С. 111.
9. С. Е. Hudson, D. J. McAdoo, «Elimination of methane from protonated acetaldehyde: the nature of the transition state», *Proceedings of the 42nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Chicago (USA), 1994, P. 813.

♦ **Патенты:**

10. А. с. 3333333 СССР: Бюл. изобрет. 33(номер), 33(страница) (3333) (год)
11. Пат. 3333333 США; *Chem. Abstr.* 333 (том), 3333 (страница) (3333)(год)

♦ **Диссертации:**

12. Т. Ю. Самгина, «Масс-спектрометрическое изучение мономолекулярных химических реакций, катализируемых кислотами и основаниями». Дис. канд. хим. наук. МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, 2001.

♦ **Депонированные статьи:**

13. П. П. Петров, «Название статьи». Ленинград, 1983; деп. в ВИНТИ № 33333 (Москва, 1984).

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ

Для обеспечения максимально быстрой публикации статей рукописи должны быть представлены в электронном виде на IBM-совместимой дискете (например, флоппи-дискете объемом 1,44 Мб или CD) в общей папке (куда должен быть включен весь текстовый и иллюстрационный материал) персонально или по почте, либо пересланы по электронной почте главному редактору или одному из редакторов, адреса которых приведены ниже. Копия рукописи пересылается в редакцию журнала с пометкой, кому из редакторов отправлен (или желательно отправить) рукопись. Хотя каждый из редакторов формально отвечает за конкретный раздел масс-спектрометрии, автор может по своему усмотрению выбирать редактора, которому он направит рукопись. Параллельно авторы должны прислать главному редактору по почте акты экспертизы. О получении рукописи и сопроводительных документов авторы уведомляются по электронной почте.

Файлы с рукописями должны быть названы с использованием только латинских букв. При использовании архиваторов файлы должны иметь соответствующие расширения (ZIP, ARJ, RAR и т. д.).

Адреса редакторов, которым можно направлять рукописи статей для публикации в журнале «Масс-спектрометрия»:

РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА «МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЯ»:

119992 Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр.3, МГУ, Химический факультет, Лебедеву А. Т.
тел. +7(095)9391407;
e-mail: mail@vmso.ru

Главный редактор:

Заикин Владимир Георгиевич
119991 Москва, Ленинский проспект, д.29, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
тел./факс +7(095)9542269;
e-mail: zaikin@ips.ac.ru

Редакторы:

приборостроение

Галль Лидия Николаевна
190103 Санкт-Петербург, Рижский проспект, д.26
Институт аналитического приборостроения РАН,
тел. +7(812)2518159;
e-mail: gall@ianin.spb.su

изотопная и неорганическая масс-спектрометрия

Чернышев Игорь Владимирович
119017 Москва, Старомонетный пер., д.35 Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН,

тел. +7(095)9513643, +7(095)2308225;
e-mail: cher@igem.ru

органическая масс-спектрометрия

Некрасов Юрий Степанович.

119991 Москва, В-334, ул. Вавилова, д.28 Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова,

тел. +7(095)1359393;
e-mail: yusnekr@ineos.ac.ru

биомедицинская масс-спектрометрия

Шевченко Валерий Евгеньевич.

115478 Москва, Каширское шоссе, д.24, Институт ГУ Российский Онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина РАМН,

тел. +7(095)3235611;
e-mail: vshev@nm.ru

проблемы охраны окружающей среды, аналитическая масс-спектрометрия

Лебедев Альберт Тарасович.

119992 Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр.3, МГУ, Химический факультет,

тел./факс +7(095)9391407;
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru

статьи на английском языке по всем вопросам масс-спектрометрии

Микая Анзор Иванович (Dr. Anzor Mikaia).

National Institute of Standards & Technology 100 Bureau Drive 221/A111, Stop 8380 Gaithersburg, MD 20899-8380 USA,

Phone: (301)975-2521;

Fax: (301)975-3670;

e-mail: anzor.mikaia@nist.gov

ПРОЦЕСС ПУБЛИКАЦИИ

Для получения более объективного заключения о возможности публикации статьи в журнале «Масс-спектрометрия» рукопись рецензируется, как правило, двумя специалистами. Рецензенты обычно выбираются редактором. Авторы могут предлагать свои кандидатуры рецензентов, сообщив в редакцию их фамилии и точные почтовые и электронные адреса (электронная почта, телефон, ФАКС). Рецензии переправляются редактору в течение 2 недель. Рецензии могут быть написаны

в произвольной форме и должны осветить следующие вопросы: достаточно ли полно в рукописи отражена новизна работы; какой вклад вносит работа в теорию и/или практику масс-спектрометрии; достаточно ли ясно и логично написана статья; достаточно ли полно процитирована имеющаяся по данной проблеме литература; достаточно ли адекватно проиллюстрирована работа.

Если два рецензента будут иметь совершенно различные мнения о материале, статья будет направлена третьему рецензенту.

Отрицательные рецензии и отзывы, содержащие замечания, требующие коренной или частичной переработки материала, пересылаются авторам. Последние в кратчайший срок принимают решение либо об отзыве рукописи, либо о ее переработке в соответствии с замечаниями, которые авторам кажутся справедливыми. Исправленная рукопись также максимально быстро переправляется главному редактору. Ее должны сопровождать комментарии авторов о выполнении рекомендованных исправлений и/или аргументированные возражения по поводу замечаний рецензентов. Исправленная рукопись должна быть возвращена в редакцию не позднее, чем через 1 месяц. Рукопись, полученная позднее этого времени или требующая новой серьезной переработки, будет рассматриваться как вновь поступившая.

После научного и технического редактирования рукопись передается на верстку.

Редакция посылает автору на проверку корректуру статьи в виде файла в формате PDF. В тексте и таблицах корректуры допускаются лишь незначительные изменения по сравнению с авторским текстом. Корректура должна быть возвращена в редакцию по факсу (можно пересылать только те страницы, на которых имеется отметка о необходимой правке) в кратчайшие сроки (не более недели).

Авторы получают 25 оттисков своих статей.

INSTRUCTION FOR AUTHORS OF THE «MASS SPECTROMETRY» JOURNAL

GOALS AND SCOPE

«Mass Spectrometry» Journal is intended to be a tool for rapid publication of original scientific papers, reviews, education and some information materials regarding all topics of theory and practice of mass spectrometry. The main goal of the journal is to pass operatively all new information regarding new developments in this field to researchers, professors, and postgraduate and undergraduate students dealing with fundamental and practical mass spectrometry, as well as to specialists using different methods of practical mass spectrometry for solving environmental and analytical problems in various fields of science and industry. Both Russian and foreign scientists are invited to be the authors of the Journal. Six issues of the Journal will be published per year. No monetary rewards for publishing in the journal are available for the authors.

The scope of the Journal encompasses the following investigations:

- development and improvement of mass spectrometry technique, as well as of various versions of instruments for combined methods;
- experimental and theoretical study of ion structure, as well as energetic and mechanistic aspects of gas-phase ion chemistry;
- a study of ion formation and fragmentation phenomena under conditions of various ionization techniques (including multi-photon) in gases, liquids and solids, measurement of ionization energies;
- mass spectrometric investigation of ion-molecule reactions;
- investigations in theory, methodology and effectiveness of matrix-assisted laser desorption/ionization, electro-spray ionization and other ionization techniques;
- further improvement of time-of-flight analyzers, tandem mass spectrometers, Fourier-transform mass spectrometers (ion-cyclotron resonance);
- determination of structure of bioorganic molecules and biopolymers, proteomics, genomics;
- analysis of mixtures of organic compounds by mass spectrometry;
- application of mass spectrometry to analysis and characterization of synthetic polymers and plastics;
- application of mass spectrometry to inorganic chemistry;
- application of mass spectrometry to bioorganic chemistry, petrochemistry, geochemistry, environmental studies, medicine, pharmacology, doping-control and other fields of science and industry;

- element and isotope analysis and preparative separation of heavy isotopes with the use of any type of mass spectrometry;
- application of computer and other automatic techniques to mass spectrometry;
- development and improvement of mass spectral databases.

The articles must not have been published and are not under consideration elsewhere in the period of its publication in the «Mass Spectrometry» journal.

TYPES OF PAPERS PUBLISHED IN THE JOURNAL

The «Mass Spectrometry» Journal publishes original research articles and letters to the editor that have not been published elsewhere. From time to time there will be published reviews on various aspects of fundamental and practical mass spectrometry, as well as reviews addressing the prospective and active areas of mass spectrometry research. The publication of education articles are encouraged that may be helpful to young scientists, postgraduate students and undergraduate students to learn the fundamental and practical aspects of mass spectrometry. Book reviews, computer software reviews, discussion papers and information on Russian and International conferences on mass spectrometry and related topics will be published periodically.

- Original Scientific Articles most appropriate for publication should describe experimental, theoretical and practical results with sufficient experimental and calculation details that can allow the data to be reproduced. The material should be considered as a rather completed investigation. No limitation in length of the article is stated.
- Letters to the Editor are restricted to reports of unusual urgency, significance, and interest. Sufficient experimental or computational information should be deposited as supporting information to enable readers to reproduce results. Some discussion comments on papers published in the journal «Mass Spectrometry», as well as in other Russian or foreign periodic journals may be also published in the form of Letters to the Editor. In this case, the authors discussed will ordinarily be allowed to reply in the framework of this type of publications. Proposals as to nomenclature and terminology, practical advice on experimental technique and data treatment may be published as Letters to the Editor as well. Letters to the Editor will be considered on an accelerated schedule. Letters to the Editor are limited to four Journal pages.

- Reviews should consider thorough and critical analysis of recent research (publications of past 20—30 years), either pure or applied, in the general field of mass spectrometry. Most reviews are written at the invitation of one of the Co-Editors. Authors who wish to prepare an unsolicited review of a particular subject are invited to write to one of the Co-editors, giving enough details to permit decision. In all cases the author and Co-Editors need to agree on an outline before the review is prepared.
- Papers concerning rather new, significant, and intensively developing methodologies are usually submitted by the experts in the field or by researchers with a considerable contribution in the area. These papers may be invited. However, the suggestions of authors can be also considered.
- Education articles and materials. Education articles presenting new or evolving approaches for mass spectrometry related education in the classroom and the laboratory. These articles include topics of relevance to academia and industry. Articles can also discuss problems in current educational practices and structures and can present future challenges for consideration. These articles will be prepared by scientist with a considerable contribution in the area.

MANUSCRIPT

Papers of Russian-speaking authors should be written in Russian. Foreign authors may submit the manuscripts either in English or in Russian. Both English and American spelling is acceptable.

Manuscript should be compact enough, and contain all necessary illustrative material. One should avoid duplicating data in text, tables and figures. The authors should assume that readers are familiar with mass spectrometry in general, but not the specific topic being discussed.

STRUCTURE OF MANUSCRIPT

MATERIAL OF MANUSCRIPT SHOULD BE ARRANGED AS FOLLOWS:

1. Title. The title should accurately, clearly, and concisely reflect the emphasis and content of the article. One should avoid the use non-standard abbreviations in the title.
2. Authorship. Author's first name, middle initial, and last name are generally adequate for the correct identification. After the last names insert superscript number, if the authors represent different institutions. Indicate the corresponding author by an asterisk and in a footnote on the title page specify: «Autor for correspondence».
3. Affiliation. The affiliation should comprise the department, institution (university or company), mailing address, city and state (or nation); email address and FAX number are desirable. If an article is submitted from authors of different institutions, each affiliation should be started from a new line, first being author's superscript number.

4. Abstracts, no longer than 300 words, are required for all articles. Abstracts should describe briefly and clearly the purpose of the research, the principal results, and the major conclusions. An abstract is not required for the following: Letters for the Editor, book reviews, and computer software reviews.
5. Keywords for all papers are required (about 10).
6. The manuscript is recommended to be organized as follows:
 - ♦ Introduction
 - ♦ Experimental
 - ♦ Results and discussion
 - ♦ Conclusions
 - ♦ Acknowledgments
 - ♦ References
7. Figure legends should be given on a separate sheet. Each figure must have a caption that includes the figure number and a brief description, preferably one or two sentences giving some experimental details. All figures must be mentioned in the text consecutively and numbered with Arabic numerals.
8. Tables and Figures can be included on separate pages at the end of the manuscript. Tables also should be numbered consecutively with Arabic numerals. Each table must have a brief title that describes its contents.
9. For the authors of Russian papers an English translation of full title of a paper, authors, institutions, abstract, and keywords should be given on a separate page.
10. Letters to the Editor. Arrangement of the manuscript is the same as for original papers but sections are not mentioned
11. Reviews and education articles do not include special sections, such as experimental and discussion of results. A Table of Contents listing the major divisions and subdivisions of the paper should follow the title page.

MANUSCRIPT PREPARATION

1. Manuscript should be submitted only in an electronic form. Prepare your manuscript, including all figures, tables, spectra, equations, etc., as a single file. The following formats are recommended:
 - a) Text: Use Microsoft Word (Version 6.0 or higher).
 - b) Tables should be formatted only in table editors, MS Excel and MS Word.
 - c) Diagrams, graph pictures, photographs and other artworks should be saved in TIFF format. Scanning and treatment of pictures should be made with resolution 1200 dpi for line drawings and not less than 300 dpi for black-white pictures and color photographs. Curves, graphs and other line drawings prepared by scanning from hard copies should be submitted in EPS (AI) format.
 - d) Any special software, such as ChemWindow, HyperChem, ChemDraw, ChemOffice, ISIS Draw may be used for drawing of chemical structures, reaction schemes, fragmentation mechanisms etc.
 - e) All mathematical and chemical symbols, formulas and equations as well as reaction and fragmentation schemes should be embedded at the appropriate

places of the text and numbered with Arabic numerals.

- The mostly distributed fonts like Times New Roman, Arial, and Courier are recommended to print the text. Authors should use systematic names of chemical compounds according to the nomenclature recommended by IUPAC («IUPAC Nomenclature Rules for Chemistry, 1979) and Chemical Abstracts Index Guide. In the text most of well-known symbols and abbreviations may be used, such as: alkyl (Alk), aryl (Ar), halogen (Hal), methyl (Me), ethyl (Et), propyl (Pr), isopropyl (i-Pr), butyl (Bu), tert-butyl (t-Bu); amino acids – glycine (Gly), alanine (Ala), valine (Val) etc. For presenting some solvents in the text, well-known abbreviations may be used, as well. For example, bzn – benzene, DMSO – dimethylsulfoxide, THF – tetrahydrofuran, DMFA – dimethylformamide, TMS – trimethylsilane etc.

Standard mass spectrometric terminology recommended by IUPAC (Pure and Applied Chemistry 63, 1541–1566 (1991) must be used. A book «Mass Spec Desk Reference» by O. D. Sparkman (Global View Publishing, Pittsburg, 2000) should be helpful. From time to time, this terminology will be published in the issues of the «Mass Spectrometry» journal.

All measurements and weights have to be given in SI units. As the exceptions, Dalton (Da) and eV may be used for definition of mass and energy, respectively.

Composite measurements like J/mol, mol/l etc. should not be used. Use superscript to indicate them: $J \times \text{mol}^{-1}$, $\text{mol} \times \text{l}^{-1}$ etc. (kJ must be used rather than kcal). For decimal use period («.») instead of comma («,»).

In the article the use of abbreviations of some well-known instrumental methods (GC, HPLC, and NMR etc.) are welcomed. It is not recommended to use such abbreviations in a title and in an abstract. Other non-standard definitions and abbreviations must be defined in the text at their first appearance.

Mathematic equations begin on a new line and are numbered with Arabic numerals in parentheses placed at the right-hand side of each equation.

Formulas or names of compounds mentioned more than once are numbered consecutively with boldface Arabic numerals in the order of appearance in the text. Reaction and fragmentation schemes are numbered (without additional titles or captions) by consecutive capital Roman numerals and are referred to them in the text.

Tables and figures should be numbered with Arabic numerals following their mention in the text (Table 1, Table 2 etc., Figure 1, Figure 2, etc.).

- In the Experimental section, information regarding the purity of the compounds under study, as well as the methods of their synthesis with respective references should be given. Additional information should be presented for newly synthesized compounds, such as chemical procedures, physical and chemical constants, their spectral data (other than mass spectral), confirming their structure. Mass spectral experiment should describe the type and

name of the devices, ionization method and conditions, type of inlet system, chromatographic technique (type of columns, stationary and mobile phases, chromatographic properties), etc. Non-standard mass spectrometric experiments should be described in more details.

- References are identified in the text by superscript Arabic numerals in the order in which they are mentioned. References are listed at the end of the article. They should include full bibliographical information, namely, initials and last names of all the authors, full title of the paper, abbreviation of a journal (according to Chemical Abstract Service Source), volume, first and last page numbers, year and should be organized as follows:

◆ BOOKS:

- R. A. Khmel'nitsky, A. A. Poljakova, *Mass Spectrometry in Organic Chemistry (Russian)*, Khimija, Leningrad, 1972.
- T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, Lippincott-Raven, Philadelphia, 1997. Contribution to a book:
- O. S. Chizhov, V. I. Kadentsev, «Chemistry of carbohydrate derivatives in the gas phase», in *Mass Spectrometry and Chemical Kinetics* (ed. V. L. Tal'rose) (Russian), Nauka, Moskva, 271–282 (1985)
- M. Halket, «Derivatives for gas chromatography-mass spectrometry», in *Handbook of Derivatives for Chromatography* (Eds. K. Blau, J. M. Halket), John Wiley & Sons, Chichester, 297–327 (1993).

◆ JOURNAL ARTICLE:

- S. V. Pikhovnikov, V. K. Mavrodiev, I. I. Furley, E. D. Khairitdinova, E. M. Tsirlina, «Resonance electron-capture mass spectra of some diterpene alkaloids», *Izv. AN, Ser. khim (Russian)* 1768–1770 (2003).
- A. M. Dolgonosov, «Effect of carrier gas on chromatographic separation of isotoposubstituted methane molecules», *Zhurn. phys. chem. (Russian)* 77, 2228–2234 (2003).
- Y. Wang, L. Men, S. Vivekananda, «Fragmentation of deprotonated ions of oligodeoxynucleotides carrying a 5-formyluracil or 2-aminoimidazolone», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13, 1190–1194 (2002).

◆ ABSTRACTS:

- A. V. Baluev, V. M. Volkov, «Mass spectrometric and quantum chemical investigation of chlorine oxyfluorides, nitrogen and chlorine fluorides», *Proceedings of the 3rd All-union Conference on Mass Spectrometry*, Leningrad, 1981, p. 111.
- C. E. Hudson, D. J. McAdoo, «Elimination of methane from protonated acetaldehyde: the nature of the transition state», *Proceedings of the 42nd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Chicago (USA), 1994, P. 813.

◆ PATENTS:

- Patent #: 93045434/25 METHOD FOR BURYING RADIOACTIVE WASTE L. I. Garanin, I. L. Garanin,

E. L. Garanin, M. L. Garanin. // Official bulletin of the Russian Federation Committee for patents and trademarks «Izobretenia». 1996. № 7. P. 111

11. Patent 3333333 of USA; Chem. Abstr. 333 (volume), 3333 (page) (3333) (year).

◆ **THESIS:**

12. T. Ju. Samgina, «Mass spectrometric study of monomolecular chemical reactions catalyzed by acids and bases», PhD Thesis, Lomonosov Moscow State University, 2001.

◆ **DEPOSITED PAPERS:**

13. P. P. Petrov, «Title of the paper», Leningrad, 1983; dep. In VINITI № 33333 (Moskva, 1984).

SUBMISSION OF ARTICLES AND INFORMATION MATERIALS FOR PUBLICATION TO THE JOURNAL

For fastest handling, manuscripts should be submitted only in electronic format on IBM compatible disk 1,44 Mb or CD in the form of a single folder (where all the text and illustration material should be included) personally or by mail or e-mailed to Editor-in-Chief or to the Co-Editors whose addresses are given below. Copy of the manuscript is necessarily sent to Publishing office with the notice to whom of the editors the manuscript has been sent (or should be sent). Even though each of the editors is formally responsible for the particular field of mass spectrometry, authors may choose any of the editorial board members to submit their paper. Authors will receive acknowledgement of receipt of their manuscript.

Manuscript files should be named only with the use of Latin alphabet. It is recommended to use ZIP, ARJ, RAR, etc. programs for file compression.

Manuscripts should be submitted to the Publishing Office and simultaneously to the Editor-in-Chief or to one of the Editors based upon the following subject areas:

PUBLISHING OFFICE OF THE «MASS SPECTROMETRY» JOURNAL:

Professor Albert T. Lebedev,
Chemical Department, Moscow State University,
Leninskie Gori 1, bld. 3, 119992 Moscow, Russia
tel. +7(095)9391407
e-mail: mail@vmso.ru

EDITOR-IN-CHIEF:

Professor Vladimir G. Zaikin,
Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis
Russian Academy of Sciences, Leninskii prospect 29,
119991 Moscow, Russia,
tel./FAX +7(095)9542269
e-mail: zaikin@ips.ac.ru

EDITORS:

INSTRUMENTATION

Professor Lidiya N. Gall'
Institute of Analytical Instrumentation Russian

Academy of Sciences, Rizhskii prospect 26, 190103 Saint-Petersburg,

tel. +7(812)2518159

e-mail: gall@ianin.spb.su

ISOTOPIC AND INORGANIC MASS SPECTROMETRY

Professor Igor' V. Chernishev

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry. Russian Academy of Science, Staromonetnii pereulok 35, 119017 Moscow, Russia

tel. +7(095)9513643, +7(095)2308225;

e-mail: cher@igem.ru

ORGANIC MASS SPECTROMETRY

Professor Yurii S. Nekrasov

Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds, Russian Academy of Sciences, Ulitza Vavilova 28, 119991 GSP-1, Moscow, Russia

tel. +7(095)1359393

e-mail: yusnekr@ineos.ac.ru

BIOMEDICAL MASS SPECTROMETRY

Dr. Valerii E. Shevchenko

Blokhin Cancer Research Center, Russian Academy of Medical Sciences, Kashirskoe Shosse 24, Russian Academy of Medical Sciences, Kashirskoe shosse 24, 115478 Moscow, Russia

tel. +7(095)3235611

e-mail: vshev@nm.ru

ENVIRONMENTAL AND ANALYTICAL MASS SPECTROMETRY

Professor Al'bert T. Lebedev

Chemical Department, Moscow State University, Leninskie Gori 1, Building 3, 119992 Moscow, Russia
tel./FAX +7(095)9391407

e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru

ARTICLES IN ENGLISH ON ALL ASPECTS OF MASS SPECTROMETRY

Dr. Anzor Mikaia

National Institute of Standards & Technology, 100 Bureau Drive 221/A111, Stop 8380, Gaithersburg, MD 20899-8380, USA

e-mail: anzor@nist.gov

Phone: (301)975-2521

Fax: (301)975-3670

PUBLICATION PROCESS

The editors usually seek the advice of two experts in the field about the manuscript. Reviewers are usually selected by an editor. Authors are also urged to suggest persons competent to review the manuscript (with their names, and postal and e-mail addresses; telephone and FAX numbers are desirable). Reviews should be sent to the editor in two weeks.

Reviewers should give estimates of the scientific value of the article and indicate if the paper is of widespread interest to the readership. The reviewer should indicate whether the writing is clear, concise and relevant.

The manuscript will be sent to the third reviewer if previous two reviewers provide absolutely different opinions about the paper,

Negative opinions as well as reviews containing comments that require complete or partial rewriting of the material are sent to the authors. The latter decides either to withdraw the manuscript or to re-write it in accordance to comments of reviewers those appear to the author to be fair. The corrected manuscript is returned to the editor with the author's comments indicating the fulfillment of recommended corrections and/or giving his/her arguments. The corrected manuscript should be returned to the editor

within one month. Final responsibility for acceptance or declination rests with the Editor-in-Chief.

Manuscript received after a one month period or requiring new serious rewriting will be regarded as a new submission.

After editing, and before final publication Editor's office will send the proofs to the corresponding author as a PDF file to be checked against the manuscript. Only slight changes in the text and table contents compared to the manuscript are allowed. Corrected proofs should be returned to the editor's office by FAX (only pages needed changes may be sent) as soon as possible (in less than two weeks).

The corresponding author will receive 25 free reprints.