

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

Экз. № _____

На правах рукописи

Терентьев Андрей Геннадьевич

**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ С РЕЗОНАНСНЫМ ЗАХВАТОМ ЭЛЕКТРОНОВ
ДЛЯ СТРУКТУРНО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ (МС ОИ РЗЭ)	17
1.1 Методы ионизации.....	18
1.2 Развитие теоретических основ метода МС ОИ РЗЭ.....	21
1.3 Приборы для реализации метода МС ОИ РЗЭ.....	25
1.4 Потенциал аналитического применения метода МС ОИ РЗЭ.....	29
Выводы по 1 главе.....	35
ГЛАВА 2. АДАПТАЦИЯ СЕРИЙНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РАБОТЫ МЕТОДОМ МС ОИ РЗЭ	38
2.1 Получение масс-спектров отрицательных ионов на серийных одностадийных квадрупольных масс-спектрометрах	38
2.2 Питание катода постоянным током от отдельного источника.....	39
2.3 Калибровка энергии захватываемых электронов	41
2.4 Подтверждение резонансной природы происхождения отрицательных ионов при проведении экспериментов на серийном масс-спектрометре квадрупольного типа.....	44
Выводы по 2 главе.....	50
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОВ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	51
3.1 Закономерности фрагментации отрицательных ионов дитиодигликолей	52
3.2 Закономерности фрагментации отрицательных ионов эфиров фосфорной кислоты.....	59
3.3 Закономерности фрагментации отрицательных ионов галогенсодержащих фосфонатов	65
3.4 Закономерности фрагментации отрицательных ионов тетраалкил пирофосфатов и тиофосфатов.....	68

3.5 Закономерности фрагментации отрицательных ионов ряда нитротолуолов и динитробензола	71
3.6 Направления фрагментации отрицательных ионов других органических веществ	81
Выводы по 3 главе.....	89
ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА МС ОИ РЗЭ КАК АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА.....	91
4.1 Воспроизводимость аналитических данных	91
4.2 Чувствительность метода МС ОИ РЗЭ. Определение пределов идентификации на примере тринитротолуола	93
4.3 Расчет квантово-химических характеристик образующихся отрицательных ионов.....	99
4.4 Разработка схемы прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов и создание базы данных.....	105
Выводы по 4 главе.....	114
Глава 5. УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЕГО ИСПЫТАНИЙ	116
5.1 Обоснование технических характеристик дополнительных устройств для модернизации масс-спектрометров.....	116
5.2 Результаты испытаний устройства для работы с электронами низких энергий	120
5.2.1 Воспроизводимость масс-спектров отрицательных ионов, полученных на квадрупольных масс-спектрометрах различных фирм-производителей .	121
5.2.2 Адаптация условий анализа при применении устройства для работы с электронами низких энергий	124
5.3 Масс-спектры отрицательных ионов, полученные при работе с устройством для работы с электронами низких энергий	126
5.4 Значение величины сигнал/шум в масс-спектрах положительных и отрицательных ионов.....	130
Выводы по 5 главе.....	133

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА СЕРИЙНОМ ГХ/МС КОМПЛЕКСЕ	135
6.1 Возможность различения изомеров соединений методом масс-спектрометрии отрицательных ионов.....	136
6.2 Определение молекулярной массы исследуемых соединений на основании данных двух методов: масс-спектрометрии электронной ионизации и масс-спектрометрии отрицательных ионов.....	147
6.3 Получение дополнительной аналитической информации.....	153
6.3.1 Определение атомов галогенов и других электроноакцепторных фрагментов исследуемых молекул.....	153
6.3.2 Установление количества атомов углерода в О-алкильных радикалах. Способ идентификации V-газов	159
6.3.3 Способ идентификации органических соединений на основании данных методов газовой хроматографии, масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов.....	172
6.4 Особенности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов при работе на серийном одностадийном масс-спектрометре квадрупольного типа	176
Выводы по 6 главе.....	179
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	181
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	184
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	185
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Масс-спектры отрицательных ионов исследованных соединений.....	205

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Лидером по практическому применению среди аналитических методов, безусловно, является масс-спектрометрия во всем своем многообразии. В настоящее время трудно найти сферу естественнонаучных исследований, производственной и надзорной деятельности человека, где бы не применялась масс-спектрометрия: от химического синтеза, медицины, экологического мониторинга, пищевой промышленности, фармацевтики и до криминалистики, нарко- и допинг-контроля, промышленной и антитеррористической безопасности [1]. Наиболее часто применяемый «классический» метод – масс-спектрометрии электронной ионизации с регистрацией положительных ионов, наряду с несомненными достоинствами, он обладает рядом недостатков, основными из которых являются: отсутствие или низкая интенсивность (менее 5%) пиков молекулярных ионов в масс-спектрах более 35% органических соединений [2], сложный вид масс-спектров, что создает трудности при идентификации соединений и прогнозировании масс-спектрального профиля ранее неисследованных соединений.

В то же время, несмотря на большие возможности современной масс-спектрометрии, базирующиеся на комплексном применении нескольких ее модификаций и широком разнообразии современного парка масс-спектрометрических приборов, ряд важных аналитических задач весьма трудно поддается решению в рамках этого инструментального метода, который во многих случаях является единственно применимым. Отсюда становится ясной необходимость существенного расширения аналитических возможностей масс-спектрометрического метода, что можно осуществить путем более эффективного применения уже известных разновидностей масс-спектрометрии и связанной с этим разработкой новых или усовершенствованием существующих приборов.

Одной из таких разновидностей, широко известных в научных кругах физиков и химиков-аналитиков, но редко применяемых для решения

практических задач, является метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ).

Метод был основан в 1970-х гг в академических учреждениях г. Уфы [3] и продолжает развиваться научной школой основателя метода проф. В.И. Хвостенко. Практически одновременно за рубежом развивались разновидности метода, среди которых методически и технически наиболее близкими можно считать разработки научных школ под руководством L.G. Christophorou [4], J. L. Franklin [5] и J.Bowie [6, 7] и E.Illenberger.

В обзорных работах, посвященных данному методу, не раз упоминаются его преимущества. К ним авторы относят возможность различения изомеров, повышенную чувствительность к электроноакцепторным соединениям, возможность регистрации пиков молекулярных ионов в случаях, когда в масс-спектрах положительных ионов они отсутствуют [8, 9]. Эти преимущества метода МС ОИ РЗЭ могут найти практическое применение при решении актуальных в настоящее время задач, например, для обнаружения и идентификации следовых количеств взрывчатых и отравляющих веществ, проведения экологического мониторинга, исследования сложных биологических матриц на факты использования наркотических и допинговых препаратов и т.д.

Известно, что одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на получаемую информацию, является метод ионизации вещества. «Классическая» электронная ионизация с регистрацией положительных ионов приводит, в большинстве случаев, к глубокой фрагментации и отсутствию молекулярных ионов. Так называемые «мягкие» методы ионизации, позволяют, как правило, регистрировать молекулярные ионы, но существенно уменьшают количество информации о структуре вещества вследствие отсутствия фрагментных ионов.

Механизмы образования отрицательных ионов в процессах резонансного захвата электронов низкой энергии, существенно отличаются от процессов образования положительных ионов и требуют более детального изучения.

Степень разработанности темы исследования. В нашей стране метод МС ОИ РЗЭ применялся в основном для проведения фундаментальных исследований

учеными-физиками на базе сложных в настройке, обслуживании и эксплуатации магнитно-секторных масс-спектрометров. Возможности метода МС ОИ РЗЭ при работе на серийно выпускаемых масс-спектрометрах при ионизации электронами низких энергий, образование и регистрация отрицательных ионов органических соединений рассматривались редко. Работы, проводимые за рубежом, в том числе представителями уфимской научной школы, были отчасти направлены на восполнение этого пробела. Они выполнялись на масс-спектрометрах различных типов, оборудованных, как правило, электронным монохроматором для повышения разрешения по энергии захватываемых электронов. Указанные работы требовали существенных временных затрат и дополнительного оборудования для проведения анализа. Кроме того, при проведении вышеуказанных работ вопросам межприборной воспроизводимости, сходимости результатов, чувствительности, созданию аналитических методик и реализации преимуществ метода в серийных приборах должного внимания не уделялось.

До настоящего времени работ, рассматривающих возможности и прикладные аспекты аналитического применения метода МС ОИ РЗЭ, основанного на ионообразовании при резонансном захвате молекулами электронов контролируемых низких, субионизационных энергий, на серийном газохроматографическом масс-спектрометрическом оборудовании при проведении массового (серийного) анализа, также не проводилось. Исходя из вышеизложенного, изучение возможностей и дальнейшее развитие метода МС ОИ РЗЭ, разработка на его основе новых способов идентификации, их внедрение в практику для расширения возможностей исследования состава и молекулярной структуры веществ является весьма актуальным.

Предмет исследования. Фрагментация отрицательных ионов, полученных резонансным захватом электронов низких энергий различных классов органических соединений при проведении экспериментов на серийном масс-спектрометре; аналитическая информация, предоставляемая методом МС ОИ РЗЭ.

Целью работы являлось теоретическое и экспериментальное обоснование применения метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов для анализа широкого ряда органических соединений на серийных квадрупольных масс-спектрометрах и внедрения в практику аналитических лабораторий.

Для достижения поставленной цели необходимо было **решить следующие задачи:**

1. Подтвердить возможность получения отрицательных ионов РЗЭ на квадрупольном масс-спектрометре, что ранее было недоступно, и доказать резонансную природу их происхождения.
2. Установить и обобщить закономерности фрагментации молекулярных отрицательных ионов фосфатов, фосфонатов, пирофосфатов, тиодигликолей, нитротолуолов, нитроэфиров и ряда других органических соединений, определить их характеристичные ионы и сопоставить с «классическими» масс-спектрами ПИЭИ.
3. Сопоставить полученные экспериментальные данные с данными квантово-химических расчетов, разработать способ (алгоритм) прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов, создать базу данных расчетных масс-спектров, с последующей ее верификацией.
4. Доказать аналитические возможности, характеристики, преимущества и выявить границы применимости метода МС ОИ РЗЭ на квадрупольном масс-спектрометре.
5. На основании полученных данных разработать способы применения метода МС ОИ РЗЭ для внедрения в практику работы аналитических лабораторий.

Научная новизна результатов исследования:

1. Разработан способ регистрации двумерных масс-спектров ОИ, полученных резонансным присоединением электронов, на квадрупольных масс-спектрометрах, охватывающий все резонансные области исследуемых веществ, для получения новой аналитической информации о структуре соединений при проведении анализа сложных многокомпонентных смесей.

2. Представлено описание процессов фрагментации молекулярных отрицательных ионов, полученных на квадрупольном масс-спектрометре при резонансном захвате электронов низких энергий, следующих классов соединений: фосфатов, фосфонатов, пирофосфатов, тиодигликолей, хлорфенолов, нитротолуолов, нитроэфиров и отдельных соединений других классов (более 100 веществ). Установлены характерные ионы и оптимальная энергия захватываемых электронов для получения качественных и информативных масс-спектров.

3. Разработан алгоритм прогнозирования МС ОИ некоторых классов фосфорсодержащих органических соединений и показана его высокая эффективность: при сравнении экспериментального масс-спектра ОИ с базой данных рассчитанных масс-спектров по алгоритмам сравнения Identity и Similarity показатели прямого и обратного поиска находятся в пределах от 750 до 990 единиц, что доказывает работоспособность созданного алгоритма и высокую аутентичность созданной базы данных МС ОИ.

4. Сочетанием методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ разработан способ идентификации: V-газов (наиболее токсичного класса боевых отравляющих веществ, относящихся к полулетучим органическим соединениям), реализованный на одном приборе – хроматомасс-спектрометрическом комплексе.

5. На основе комплементарного применения методов МС ОИ РЗЭ и МС ЭИ ПИ решена задача определения числа углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот: $(XP(O)(OR)(OR'))$, $P(O)(OR)(OR')(OR'')$, где $X = Cl, R, R', R''$ – алкильные радикалы, а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов – проблема, не имеющая к настоящему моменту общего решения даже при совместном использовании нескольких спектральных методов (ИК, ЯМР, МС ЭИ ПИ).

Теоретическая значимость.

Полученные в работе данные об образовании и фрагментации отрицательных ионов при резонансном захвате электронов могут быть полезны для развития теоретических представлений в области термохимии ионов в газовой

фазе, химической физики, физической химии, квантовой химии, химической кинетики.

На основе всестороннего анализа теоретических положений образования масс-спектров отрицательных ионов, полученных экспериментальных данных обоснована целесообразность использования данного метода в повсеместную практику аналитических лабораторий для идентификации органических соединений. Показано, что совместное использование методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ значительно повышает эффективность и достоверность идентификации.

Практическая значимость работы:

1. Разработан и реализован на серийном масс-спектрометре способ резонансного захвата электронов веществ, позволяющий проводить эффективную генерацию отрицательных ионов в режиме МС ОИ РЗЭ [10] с охватом всех резонансных областей электронного захвата исследуемого соединения. На основе этого способа разработано устройство питания катода масс-спектрометра переменным током для периодической вариации энергии эмитируемых электронов, которое дает возможность записи масс-спектров ОИ за короткое время одновременно во всех резонансных областях и получения таким образом максимальной аналитической информации [11]. Использование устройства может быть положено в основу общей методики обнаружения и серийного анализа органических соединений.

2. Показано, что аналитическая информация, получаемая методом МС ОИ РЗЭ, кардинально отличается от данных, полученных другими аналитическими масс-спектральными методами, и при комплексном их использовании расширяет возможности и повышает надежность идентификации. Экспериментально подтверждены возможности/преимущества метода МС ОИ РЗЭ, которые заключаются:

- в получении дополнительной аналитической информации о структуре соединений, включая наличие функциональных групп, атомов галогенов, а также их расположения в структуре соединения;

- в возможности различения изомеров органических соединений;

– в регистрации и установлении пика молекулярных (депротонированных молекулярных) ионов, различных классов органических соединений и отдельных веществ, например: О-алкилалкилфторфосфонатов, О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов, хлорацетофенона, дибензоксазипина и др.;

– в повышенной, по сравнению с «классической» масс-спектрометрией электронной ионизации с регистрацией положительных ионов, чувствительности к электроноакцепторным соединениям.

3. Создана база данных экспериментальных масс-спектров отрицательных ионов (БД МС ОИ) органических веществ, содержащая более 100 записей [12].

4. С помощью разработанного с участием автора алгоритма прогнозирования МС ОИ соединений из четырех классов (гомологов зарина, V-газов, а также хлорфосфатов [13]) создана база данных масс-спектров ОИ без предварительного синтеза этих веществ [14].

5. Разработан способ идентификации органических соединений при совместном применении данных газовой хроматографии, МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ [15].

6. Создан способ идентификации V-газов [16], позволяющий устанавливать в молекулах данных соединений количество атомов углерода О-алкильного радикала и алкильного радикала, связанного с атомом фосфора. Ранее это было возможно с применением метода масс-спектрометрии с химической ионизацией, но не для всей гомологической группы V-газов.

7. Разработан способ определения числа углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот: $(XP(O)(OR)(OR'))$, $P(O)(OR)(OR')(OR'')$, где $X = Cl$; R, R', R'' – алкильные радикалы; а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов.

8. На основании проведенных исследований разработано, создано и апробировано устройство по сохранению работоспособности источника электронов (катода) масс-спектрометра [17], позволяющее значительно продлить

ресурс катода при работе в режиме генерации и регистрации отрицательных ионов, полученных при малых энергиях захватываемых электронов.

Методология и методы исследования.

Для подтверждения структуры вновь синтезированных соединений, изученных в настоящей работе, использовали следующие современные методы физико-химического анализа: газовую хроматографию с масс-селективным детектированием, спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ИК-спектроскопию. Для статистической обработки результатов были использованы программные средства «Excel», «MATLAB», для проведения квантово-химических расчетов – программный пакет «FireFly». Для информационного поиска использовали анализ литературных данных и поисковую систему для научного поиска «SciFinder».

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ регистрации двумерных масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов на серийных квадрупольных хромато-масс-спектрометрах для включения в повсеместную практику аналитических лабораторий, позволяющий проводить массовый (рутинный) анализ методом МС ОИ РЗЭ в широких рядах органических соединений.

2. Направления фрагментации молекулярных отрицательных ионов представителей следующих классов: фосфатов, фосфонатов, пирофосфатов, тиодигликолей, нитротолуолов, нитроэфиров и ряда других соединений.

3. Способы, основанные на совместном использовании данных методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ: идентификации V-газов, позволяющий определять состав О-алкильных и Р-алкильных радикалов более надежно, чем применением метода масс-спектрометрии с химической ионизацией, в частности, точной локализацией алкильных радикалов у атомов кислорода и фосфора; определения числа углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот: $(XP(O)(OR)(OR'))$, $P(O)(OR)(OR')(OR'')$, где $X = Cl$; R, R', R'' – алкильные радикалы; а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов.

4. Алгоритм прогнозирования МС ОИ эфиров фосфорных кислот, хлорфосфатов, созданные по данному алгоритму базы данных спрогнозированных МС ОИ, а также база данных экспериментальных МС ОИ органических веществ (более 100 записей).

5. Характеристики чувствительности (предел идентификации ТНТ методом МС ОИ РЗЭ составляет 5 нг), хорошие показатели межэкспериментальной сходимости и межприборной воспроизводимости метода МС ОИ РЗЭ (по алгоритмам сравнения Identity и Similarity показатели прямого и обратного поиска находятся в пределах от 750 до 990 единиц); особенности работы на квадрупольном масс-спектрометре при использовании метода МС ОИ РЗЭ.

Степень достоверности и апробации результатов.

Обоснованность научных положений и достоверность результатов исследования подтверждаются:

- соответствием полученных результатов и выполненных расчетов исследованиям, проводимым в других организациях;
- использованием современного, верифицированного, поверенного оборудования; большим объемом экспериментальных данных, положенных в основу выявленных закономерностей фрагментации, данными статистической обработки и хорошей воспроизводимостью результатов экспериментов, соответствием экспериментальных данных теоретическим положениям метода МС ОИ РЗЭ.

Основные положения и результаты исследования, изложенные в настоящей работе, докладывались и обсуждались на:

XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, 2019; XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Сириус, 2024; 23-й Международной конференции «New Trends in Research of Energetic Materials», Пардубицы (Чехия), 2020; XIV Международной дистанционной научно-практической конференции «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук», г. Москва, 2013, кластере конференций по органической химии с международным участием «ОргХим–2016», пос. Репино,

Санкт-Петербург, 2016; VII, VIII, IX Всероссийских съездах с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», г. Москва, 2015, 2017, 2019; IV Съезде аналитиков России, г. Москва, 2022; III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар, 2019; Всероссийской конференции с международным участием «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах», г. Уфа, 2024; XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем», Республика Марий Эл, оз. Яльчик, 2014–2018 гг.; II Всероссийской конференции «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах», г. Уфа, 2014; научно-практической конференции «Актуальные аспекты химической технологии биологически активных веществ» г. Москва, 2020; XXX и XXXI военно-научных конференциях 27 Научного центра Министерства обороны РФ «Обеспечение безопасности войск и населения Российской Федерации», г. Москва, 2014, 2015; VII научно-практической конференции Федерального управления по безопасному хранению и уничтожению химического оружия «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении химического оружия и ликвидации последствий деятельности объектов по уничтожению химического оружия», г. Москва, 2014; XLIII, XLIV, XLV, XLVI научно-практических конференциях 33 ЦНИИИ МО РФ «Актуальные вопросы теории и практики радиационной, химической и биологической защиты», г. Вольск-18, 2013–2016.

Соответствие диссертации формуле и паспорту научной специальности.

В соответствии с формулой специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия», диссертационная работа является теоретико-методологическим исследованием проблем, связанных с определением химического состава веществ и материалов, т.е. о методах и средствах химического анализа. Полученные в диссертации научные результаты соответствуют пунктам 2, 3, 10 области исследований паспорта специальности 1.4.2 – «Аналитическая химия».

Личный вклад автора.

Автором спланированы и сформулированы основные направления теоретических и экспериментальных исследований в соответствии с целью работы, разработаны основные теоретические концепции и модели исследования процессов. Спланированы и проведены лично им или под его руководством все лабораторные эксперименты. Обработка и анализ результатов экспериментов выполнены либо лично автором, либо под его непосредственным руководством. При участии автора проведены квантово-химические расчеты характеристик некоторых соединений, представленных в работе. Проведено обобщение полученных результатов, определены новые научные положения, установлены их прикладные аспекты, организована практическая реализация и внедрение технических разработок в серийно производимый хромато-масс-спектрометрический комплекс. Под руководством автора и при его личном участии подготовлены материалы для получения всех авторских свидетельств, патентов на полезные модели, свидетельства о регистрации баз данных, упоминаемых в настоящей работе. В выполнении работы принимали участие кандидаты химических наук Иванова М.В., Дудкин А.В., кандидат физико-математических наук Хатымов Р.В. и другие сотрудники, что отражено в соответствующих публикациях.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 18 статей, более 20 тезисов докладов, получено 10 патентов и авторских свидетельств Российской Федерации. Материалы работы были использованы при выполнении грантов РНФ и РФФИ в 2015-2016 гг., 2019-2020 г., а также при выполнении научно-исследовательских работ.

Структура и объем диссертации.

Диссертация объемом 214 страниц включает: введение, 6 глав, посвященных обсуждению результатов теоретических и экспериментальных исследований, заключение, содержит 80 рисунков, 14 таблиц, список цитируемой

литературы из 273 наименований, 1 приложение, содержащее данные о масс-спектрах ОИ исследованных в работе веществ.

Автор благодарит кандидата физико-математических наук Хатымова Рустема Владиславовича, кандидата химических наук Дудкина Александра Владимировича за постоянный творческий контакт и консультации, доброжелательную критику, ценные советы и поддержку в период работы над диссертацией.

Автор выражает глубокую признательность доктору химических наук профессору Морозик Юрию Ивановичу и доктору химических наук профессору Рыбальченко Игорю Владимировичу за существенную помощь и ценные советы при выполнении работы.

При проведении экспериментов в ходе написания работы оказали помощь коллеги: Дьячков А.В., Иванова М.В.

Автор благодарит за оказанную помощь коллективы кафедр: химии и технологии органических соединений азота и аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева; проректора по науке и инновациям РХТУ им. Д.И. Менделеева доктора физико-математических наук Хайдукова Евгения Валерьевича за оказанную организационную поддержку.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ РЕЗОНАНСНОГО ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНОВ (МС ОИ РЗЭ)

Идентификация органических соединений – одна из важнейших задач аналитической химии. С достижениями в этой области непосредственно связаны успехи в ядерной физике, химии новых материалов, допинг-контроле, экологическом мониторинге, медицине и многих других. Наиболее часто при установлении структуры соединений применяют метод масс-спектрометрии в той или иной ее модификации.

Масс-спектрометрия – один из наиболее активно развивающихся аналитических методов. Сочетание различных методов ионизации (электронная ионизация [18], химическая ионизация [19], электроспрей [20, 21], матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация [22] и др.) с различного типа масс-анализаторами (магнитными, квадрупольными, времяпролетными, ионными ловушками [23, 24] и т.д.) в совокупности позволило создать большое разнообразие масс-спектрометров, позволяющих решать как рутинные, так и самые сложные и специфические задачи. Чувствительность, разрешающая способность, массогабаритные параметры и стоимость данных приборов варьируется в очень широком диапазоне.

Применение самого современного дорогостоящего оборудования позволяет решать задачи, еще два-три десятка лет назад считавшиеся фантастическими. Например, изучение ДНК-аддуктов, исследование нефтей, имиджинг [25, 26]. Как уже было сказано, возможности современных приборов кажутся безграничными, однако, и стоимость данного оборудования не для всех научных и коммерческих организаций приемлема.

Несмотря на активное развитие и внедрение метода масс-спектрометрии в различные области науки, работы, направленные на изучение новых и совершенствование имеющихся методов анализа, не прекращаются. Это обусловлено широким спектром стоящих перед исследователями задач.

Важнейшими критериями при этом должны выступать высокая эффективность метода, повышение быстродействия и селективности, снижение финансовых и трудозатрат.

1.1 Методы ионизации

Использование того или иного метода ионизации позволяет варьировать процессы масс-фрагментации и, следовательно, регистрировать различные масс-спектры.

Традиционно методы ионизации разделяются на «мягкие» и «жесткие». В случае с последними, например электронная ионизация, энергия, приносимая в молекулу, существенно превышает энергию ее ионизации, что приводит к глубокой фрагментации молекулы. К «мягким» методам относятся: химическая ионизация, полевая ионизация, фотоионизация и др. Как правило, в таких случаях, регистрируются молекулярные или депротонированные молекулярные ионы или ионы, образованные в результате минимальной фрагментации.

Отдельным направлением можно выделить методы ионизации в нормальных условиях, активно развивающихся в настоящее время: десорбционная электрораспылительная ионизация, прямой анализ в режиме реального времени, атмосферный зонд для анализа твердых образцов, низкотемпературная плазма, и др.

Метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов можно отнести к «мягким» методам, так как энергия захватываемых электронов имеет, как правило, незначительную величину (не более 15 эВ). Исторически сложилось, что метод МС ОИ РЗЭ имеет несколько родственных разновидностей, с которыми иногда может возникнуть путаница в терминологии. Наиболее близка к методу МС ОИ РЗЭ по фундаментальным принципам и техническим возможностям спектроскопия диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ, Dissociative Electron Attachment Spectroscopy, DEAS) [27, 28]. В последние годы данное название используется и в работах ряда сотрудников из г. Уфы [29-31] несмотря на то, что в публикациях не упоминается недиссоциативный захват

электронов, который тоже доступен для исследования с помощью СДЗЭ. На наш взгляд, название метода МС ОИ РЗЭ (Resonant Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry, RECNI MS) с акцентом на масс-спектрометрическую составляющую и с добавлением слова «резонансный» позволяет избежать путаницы (см., например, работы [32-35]) с другими разновидностями масс-спектрометрического анализа, основанными на явлении РЗЭ, но оперирующими с неконтролируемыми по энергии электронами. К ним можно отнести [36, 37] МС с ионизацией захватом электронов (Electron Capture Ionization Mass Spectrometry, ECI MS), МС с захватом вторичных электронов (МС ОИ ЗВЭ, Secondary Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry, SECNI MS) [38], МС с отрицательной ионизацией захватом электронов (Electron Capture Negative Ionization Mass Spectrometry, ECNI MS) [39]. Спектроскопия ДЗЭ реализована на экспериментальных установках лабораторного изготовления с квадрупольным или времяпролетным масс-анализатором и источником ионов открытого типа, который работает по принципу скрещенных молекулярного и электронного пучков.

Отдельное направление метода, ориентированное на аналитические приложения, возникло практически независимо из вторично-электронных методов. В случае ECNI-MS напуск буферного газа в масс-спектрометр требует дополнительного оборудования для химической ионизации и высокоэффективной вакуумной откачки. В конце прошлого столетия взамен неконтролируемого и плохо воспроизводимого процесса термализации вторичных электронов в плотном буферном газе было предложено формировать монохроматизированный пучок тепловых электронов контролируемой энергии в высоком вакууме [9]. Идея авторов заключалась в том, что идентификации соединений осуществлялась не только по факту присутствия и относительной интенсивности определенного набора пиков в масс-спектре ОИ, но и по характерному расположению резонансов на кривых эффективного выхода ОИ каждого вида (энергетическому профилю).

Монохроматизация электронного пучка позволила создать целое направление в аналитической масс-спектрометрии — МС с электронным монохроматором. Основная цель исследований заключалась в переходе от плохо

воспроизводимых вторично-электронных методов ионизации к более надежному методу МС ОИ РЗЭ, причем сразу в усовершенствованном виде. Отметим, что многие авторы предлагали свои варианты названий и аббревиатур, начиная от масс-спектрометрии с электронным монохроматором (Trochoidal Electron Monochromator Mass Spectrometry, EM-MS или TEM-MS) [40, 41] масс-спектрометрии варьируемых энергий с электронным монохроматором (Tunable-Energy Electron Monochromator, TEEM GC/MS) и масс-спектрометрии низкоэнергетического электронного удара (Low Incident Energy Electron Impact Ionization Mass Spectroscopy, LEEIMS) [42] до МС захвата электронов дискретных энергий[9]. Соответствующие магнитные секторные масс-спектрометры были разработаны и внедрены при сотрудничестве с производителем аналитического оборудования — фирмой «JEOL» (США) [43].

Дальнейший прогресс в этом направлении был достигнут при реализации основных возможностей МС ОИ РЗЭ в сочетании с быстродействующими времяпролетными масс-спектрометрами [44]. Высокая скорость получения (за считанные секунды) 3D-масс-спектров ОИ РЗЭ достигается быстрой потоковой записью кривых эффективного выхода ОИ по мере разворачивания масс-спектра, что позволило создать комплекс, сочетающий этот метод с газовым хроматографом [45, 46]. При получении аналитически значимых масс-спектров ОИ РЗЭ высокая селективность по энергии электронов не только не обязательна, а, скорее, даже противопоказана. Действительно, для решения большинства аналитических задач достаточно вести запись 2D-масс-спектров РЗЭ при фиксированной энергии электронов, отвечающей наиболее интенсивному резонансу [40, 47-51], что значительно сокращает время анализа. Однако при получении единичного масс-спектра ОИ при одном фиксированном значении энергии электронов можно упустить аналитически значимые пики ОИ, которые в силу термохимического или симметричного запрета из резонанса при данной энергии не образуются, но могут проявиться в соседних резонансах.

К сожалению, в настоящее время физически не существует источников, которые бы испускали электроны одновременно всех энергий в актуальном для

РЗЭ диапазоне от 0 до 15 эВ. Для извлечения максимальной информации из масс-спектров ОИ проводилась многократная запись отдельных масс-спектров при разных и изменяемых с определенным шагом значениях энергии электронов, а затем составлялся суммарный масс-спектр [52]. Разные исследовательские группы [53-58] независимо друг от друга предложили и реализовали запись масс-спектра накоплением (суммированием) ионного сигнала синхронно с частой разверткой энергии электронов в заданном диапазоне энергий по мере продвижения по шкале m/z .

Аналогичное решение для записи кумулятивных (интегральных, суммарных) масс-спектров ОИ РЗЭ на серийном комплексе ГХ/МС, состоящем из газового хроматографа и масс-спектрометрического детектора, работающего в режиме регистрации ОИ («Хроматэк», Йошкар-Ола, Россия) предложено автором настоящей работы в сотрудничестве с группой исследователей. Изучению взаимосвязи между процессом взаимодействия захватываемых электронов с различными энергиями с молекулами органических веществ и изменением в направлениях фрагментации в регистрируемом масс-спектре посвящена эта работа.

1.2 Развитие теоретических основ метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов

Первые отечественные публикации по исследованию отрицательных ионов появились в 50-60-х годах прошлого века [3]. В обзорной работе [59] были предложены восемь схем образования отрицательных ионов газов. Составлены таблицы электронного сродства некоторых групп ионов.

Анализ литературных данных свидетельствует, что в мире насчитывается не более трех десятков групп, занимавшихся или занимающихся вплотную и/или эпизодически экспериментальными исследованиями с помощью методов, аналогичных или родственных МС ОИ РЗЭ, ряд которых продолжает пополняться принципиально новым оборудованием (см., напр., [60]). В их числе наиболее

значимы научные школы Г. Хурста (США) [4], Е. Илленбергера (Германия) [27], Р. Абуафа (Франция) [61], М. Аллана (Австрия) [28], П. Шаера и Т.Д. Мёрка (Австрия) [62], Е. Кришнакумара (Индия) [63], М. Дайнзера (США) [45], Дж. Бови (Австралия) [64]. В исследованиях первых авторов основной упор был сделан на физику низкоэнергетических электронно-молекулярных столкновений. В работе групп М. Дайнзера и Дж. Бови в немалой степени упор делался на применение ОИ для решения структурно-аналитических задач. На фоне известных обзорных работ по аналитическому применению некоторых разновидностей масс-спектрометрии ОИ (см., напр. [65-73], включая обзоры Дж. Бови [6, 64, 74-76]), реализация аналитических возможностей масс-спектрометрии отрицательных ионов именно в контролируемом режиме РЗЭ описывалась всего в нескольких статьях М. Дайнзера с сотр. (США, Корваллис) [41, 77] и энциклопедиях [9, 78] (в т.ч. при активном участии присоединившихся к этой группе в начале 2000 гг. выходцев из российских школ МС ОИ РЗЭ Ю.В. Васильева и В.Г. Воинова [48]), и в работах К. Вурхиса с соавт. (США, Колорадо) [40, 43].

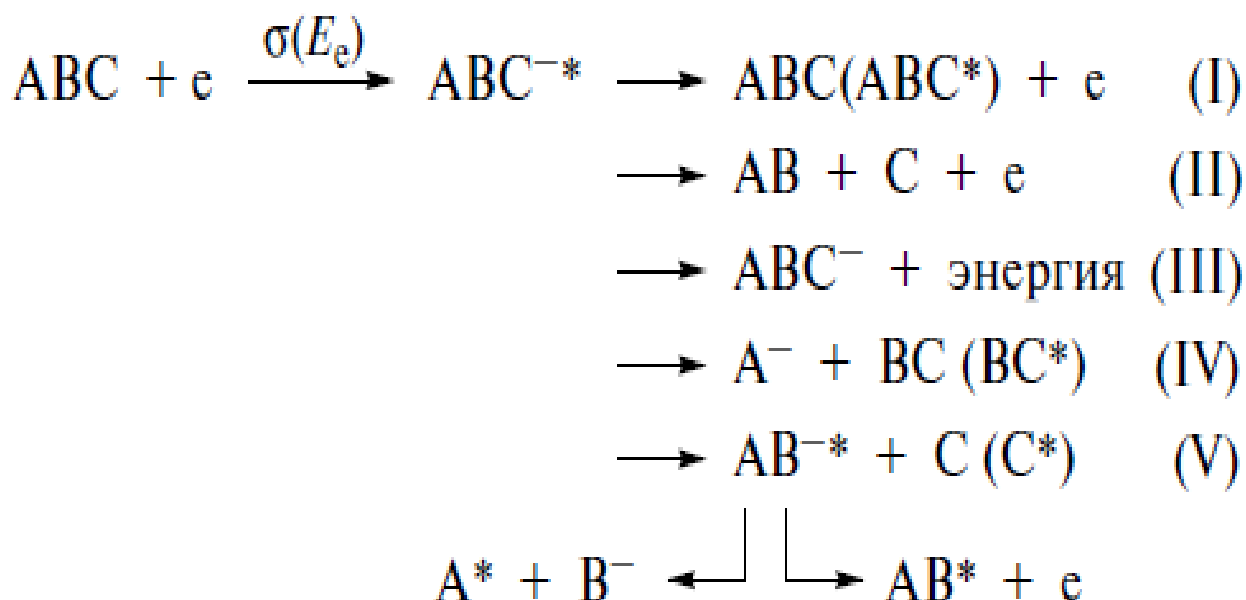
Наиболее полно фундаментальные исследования отрицательных ионов органических соединений в нашей стране проводились под руководством В.И. Хвостенко в академических учреждениях г. Уфы (ныне Уфимский институт химии и Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, в которых и были заложены основы метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов [79-81]. Систематизация теоретических основ была представлена в работах [82-84]. Практически в это же время исследования процессов образования отрицательных ионов проводились в нескольких зарубежных научных коллективах. Было выпущено несколько больших обзорных работ с теоретическим обоснованием процессов резонансного захвата/диссоциативного распада [5, 6, 76, 85, 86].

Высокая информативность метода МС ОИ РЗЭ одной чертой проходит через все диссертационные работы, выполненные за последние два десятилетия в уфимской группе физиками [53, 54, 87-99] и химиками [100-105]. Но всё же, с

сожалением можно констатировать, что в этих исследованиях уделяется мало внимания аналитической значимости и уникальности получаемых структурных данных, зачастую недоступных другим методам. Нередко они остаются незамеченными, или же упоминаются мимоходом всего лишь как частный, не столь существенный случай среди множества других возможностей метода.

Способ получения ОИ, за исключением случаев отрицательной химической ионизации и полярной диссоциации, заключается в резонансном присоединении низкоэнергетического электрона к молекуле.

Взаимодействие электрона, обладающего энергией до 10 эВ, с молекулой может происходить по направлениям, представленным на рисунке 1 [8].



где I - резонансное упругое и неупругое рассеивание;

II- резонансная молекулярная диссоциация;

III - подразумевает стабилизацию за счет столкновения с третьей частицей;

IV , V - мономолекулярный распад на фрагменты(диссоциативный захват электронов), причем возможен и последовательный распад.

Знак * означает, что частица обладает избыточной энергией (находится в возбужденном состоянии).

Рисунок 1 – Схема образования отрицательных ионов [8]

Механизм резонансного захвата электронов двухступенчатый. Вначале происходит мгновенный захват электрона с образованием квазистационарного комплекса ABC^{-*} . Электронный захват согласно принципу Франка-Кондона

происходит за время $\approx 10^{-16}$ с [106]. Затем возможно протекание двух конкурирующих процессов: автоотщепления электрона (I) (в том числе сопровождающееся диссоциативным распадом на нейтральные осколки (II)) и диссоциативного распада (IV, V) с образованием осколочных ОИ в паре с нейтральным фрагментом. Если время жизни колебательно-возбужденного отрицательного молекулярного иона ABC^{-*} превосходит 10^{-6} с, то возможна его регистрация масс-спектрометром и наличие пика молекулярного иона в масс-спектре.

Для осуществления диссоциативного распада с наблюдением фрагментных ОИ необходимо выполнение условия (рисунок 1, IV):

$$E_{ар}(A^{-}) = D(A - B) - E_{ea}(A) + E^{*}, \text{ где}$$

$E_{ар}$ – энергия появления отрицательного иона A^{-} ;

D – энергия диссоциации;

E_{ea} – сродство к электрону

E^{*} – избыточная энергия, являющаяся суммой кинетической, колебательной, вращательной, электронной энергий.

Из представленных выше характеристик наибольшее влияние на образование отрицательных ионов оказывает сродство к электрону (E_{ea}) – важнейшая фундаментальная характеристика атомов, молекул и радикалов, представляющая собой разницу между энергиями нейтральной частицы (атома) и отрицательного иона, находящихся в основном электронном, колебательном и вращательном состоянии. Или другое определение E_{ea} – минимальная энергия, требуемая для удаления электрона из ОИ, если последний и нейтраль (ABC^{-} и ABC) находятся в основных электронном, колебательном и вращательном состояниях, а кинетическая энергия высвобождаемого электрона равна нулю.

В работе [81] были сформулированы правила образования отрицательных ионов. Первое правило образования отрицательных ионов напрямую связано с величиной сродства к электрону – она должна быть положительной. Правило сформулировано следующим образом [81]: «В масс-спектре ОИ диссоциативного захвата электронов наблюдаются только те фрагментные ОИ, соответствующие

нейтральные частицы которых обладают положительным сродством к электрону». При этом интенсивности наблюдаемых пиков фрагментных ОИ в масс-спектре определенных рядов соединений нередко коррелируют с величиной сродства к электрону. То есть, чем больше положительная величина сродства к электрону у нейтрального атома или фрагмента, тем интенсивнее будет пик отрицательного иона данного атома или фрагмента.

В дальнейшем исследования отрицательных ионов в уфимской научной школе, в основном, были направлены на получение интересующей ученых-физиков информации: определение механизмов резонансного захвата и электронной конфигурации резонансных состояний, термохимических параметров отрицательно заряженных и нейтральных многоатомных частиц, изучение конкуренции диссоциаций и автоотщепления электронов при распаде ОИ [97, 107], определение времени жизни молекулярных ОИ [108, 109]; и др. [110, 111].

1.3 Приборы для реализации метода МС ОИ РЗЭ

Принято считать, что коммерческих (серийного производства) масс-спектрометров, специально предназначенных для работы с ОИ в режиме РЗЭ не выпускалось, хотя приборы с возможностью переключаться в режим регистрации ОИ ("двойной полярности") выпускались еще с 1960-х гг. [112]. В литературе можно найти разрозненные и серийные работы, в которых масс-спектрометрические исследования на таких приборах проводились с записью масс-спектров ОИ при заданных низких энергиях электронов [51], и даже с "поточечной" записью энергетических кривых эффективного выхода (КЭВ) ОИ (на масс-спектрометре Hitachi RMU-6, напр. [113-115]). В большинстве же случаев для образования ОИ низкоэнергетическими электронами масс-спектрометры подвергались специальному переустройству [116, 117]. Среди первых таких приборов в работе [65] упоминаются адаптированные масс-спектрометры М. фон Арденне и Я.М. Фогеля с сотр., но "результаты оказались

не более плодотворными, чем полученные от высокоэнергетических источников ОИ, работающих при высоком давлении." С сожалением можно констатировать, что с тех пор в коммерческом приборном обеспечении, которое было бы сколь-нибудь пригодно для полноценной эксплуатации метода МС ОИ РЗЭ, принципиально ничего не изменилось.

Основные требования едины для всей масс-спектрометрии, но к оборудованию для работы в режиме РЗЭ предъявляются следующие отличительные условия: (1) высокий вакуум, достаточный для однократных электронно-молекулярных столкновений в зоне ионообразования ($< 10^4$ Па), который может быть достигнут только при достаточно умеренном напуске паров исследуемого образца; (2) пучок управляемых по энергии электронов с узким энергетическим распределением, (3) система регистрации, приспособленная для детектирования ионов отрицательного знака и синхронизированная с вариацией E_e ; (4) приветствуются дополнительные функции измерения полного ионного тока и детектирования нейтральной компоненты масс-селектированного ионного пучка для измерения времени жизни ионов.

В уфимской группе метод МС ОИ РЗЭ реализован на переоборудованных промышленных (коммерческих) изотопных магнитных 90° -секторных масс-спектрометрах МИ-1201В производства ПО «Электрон», г. Сумы, СССР–Украина [56, 83, 116, 118, 119] (см. рисунок 2). Сменные источники ионов закрытого типа, один из которых снабжен трохоидальным электронным монохроматором (ТЭМ) [120], позволяют получать как обзорные трехмерные масс-спектры ОИ РЗЭ в широком динамическом диапазоне, так и проводить прецизионные измерения. Напуск газообразных и (паров) жидких образцов осуществляется через штатную систему напуска, труднолетучие твердые образцы – с помощью специально разработанной системы ввода с трубкой напуска, нагреваемой до 600°C . Ионный источник с подогреваемой ионизационной камерой закрытого типа обеспечивает высокую концентрацию паров исследуемого образца и хороший контроль температуры паров, что выгодно отличает данную конструкцию от техники скрещенных электронного и молекулярного пучка (метод спектроскопии ДЗЭ),

свободно расширяющегося в вакуум и требующего дополнительной коррекции реальной температуры газа в зоне столкновений (см. напр., [121]).

Необходимо отметить одну особенность работы на масс-спектрометрах уфимских ученых. Работа на приборе ведется, как правило, прямым вводом в ионизационный объем и последующим испарением вещества путем нагрева. Наличие примесей в анализируемом образце оказывает существенное влияние на регистрируемые кривые эффективного выхода. Возможность совмещения масс-спектрометра с хроматографом для разделения и последующего анализа сложных проб конструкцией не предусмотрена. Поэтому для получения надежных данных о веществе используются образцы высокой чистоты (более 95 %)



Рисунок 2 – Переоборудованный для работы в режиме генерации/регистрации отрицательных ионов магнитно-секторный масс-спектрометр МИ-1201В, используемый в ИФМК

Исследования, проводимые методом МС ОИ РЗЭ учеными за рубежом, выполнялись на приборах, отличающихся как по способу ионообразования, так и по типу масс-анализатора. Аналитические исследования различных классов органических соединений в режиме генерации / регистрации отрицательных

ионов наиболее часто проводились методом химической ионизации, как правило, с использованием метана [9, 122-124]. Также использовались активация соударениями на тандемном масс-спектрометре [49], времяпролетный масс-спектрометр [125, 126] и другие.

Необходимо отметить одну важную особенность. Подавляющее количество работ по исследованию отрицательных ионов, выполненных за рубежом, прямую ионизацию электронами низких энергий не используют, а работают опосредовано: химическая ионизация, активация соударениями, ионизация при атмосферном давлении. Вследствие этого контролировать энергию ионизирующих электронов достаточно трудно. В ионном объеме возникает большое количество вторичных, побочных, слабоконтролируемых по энергии процессов, оказывающих влияние на содержание пиков в регистрируемом масс-спектре и их относительную интенсивность. Это, в свою очередь, негативно сказывается на воспроизводимости результатов [123].

Для прямой ионизации вещества электронами низких энергий состав аналитического комплекса можно дополнять электронным монохроматором [45, 46, 127-129]. Это устройство позволяет точно регулировать энергию ионизирующих электронов и получать монохроматический пучок с четко известной энергией. Данное устройство применяется как в исследовательских коллективах нашей страны, так и за рубежом. Обязательной процедурой перед выполнением экспериментов на масс-спектрометре ОИ РЗЭ также является калибровка энергий электронов. Калибровку энергии ионизирующих электронов проводят по калибровочным веществам с хорошо известными энергиями максимумов резонансных пиков, как правило, имеющих узкий энергетический профиль.

1.4 Потенциал аналитического применения метода МС ОИ РЗЭ

В настоящее время метод МС РЗЭ не имеет широкого применения в аналитических целях. На наш взгляд существует несколько причин сложившейся ситуации:

– сформированное в научном сообществе мнение о том, что метод МС ОИ РЗЭ малоинформативен, плохо воспроизводим и малочувствителен;

– необходимость серьезного переоборудования и подготовки масс-спектрометров для получения и регистрации отрицательных ионов, длительность выполнения экспериментов.

В литературе отмечается [3] что немалую роль в негативном отношении к методу МС ОИ РЗЭ сыграли опубликованные на заре становления метода работы [130, 131] в которых исследователи пришли к выводу о довольно ограниченном применении МС ОИ РЗЭ для определения, как молекулярной массы, так и структуры соединений. В сделанных авторами выводах была определенная доля истины, например о более низком выходе отрицательных ионов по сравнению с положительными ионами. Именно эти выводы авторитетных ученых послужили причиной, по которой многие из исследователей прекратили изучение ОИ, и на десятилетие данный метод был «забыт». Лишь в 80-х годах прошлого века одновременно несколькими группами ученых по всему миру при исследованиях были получены МС ОИ примерно тысячи органических соединений. Результаты этих исследований показали возможность использования метода МС ОИ РЗЭ для решения структурно-аналитических задач.

В аналитических целях масс-спектры отрицательных ионов применялись для изучения структуры и состава сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и газоконденсатах, для качественного и количественного их определения и идентификации [132], причем в качестве аналитического признака использовали энергию резонанса исследуемых веществ. Структура и резонансные состояния отрицательных ионов различных органических соединений (пятичленные гетероциклы, фуллерены, азабензолы, хлордиоксины и т.д.) изучались в работах [111, 133-135]. Так же исследовались структуры отрицательных ионов моноклорфенолов в работах [136], фторфуллеренов [110, 137, 138], молекулами аминокислот, пептидов [139, 140], сахаров [47, 141], полиароматических циклических соединений [142]. Практически все указанные работы выполнялись

на переоборудованном МИ-1201В, не приспособленном для рутинных серийных анализов.

Зарубежные коллеги методом МС ОИ проводили аналитические исследования нитроароматических соединений [6, 74], хлорированных бициклических соединений и диоксинов [41], фосфорсодержащих [143], некоторых взрывчатых веществ и сопутствующих им соединений [144], [145] и других классов. В указанных работах упор при идентификации делался на регистрацию характерных для данного класса фрагментных ионов, например m/z 46 Да для взрывчатых веществ.

Отдельно необходимо выделить работы последователей школы В.И. Хвостенко, которые продолжают научные изыскания в других странах – Воинова Ю.Г., Васильева Ю.В. [49], [125], [128]. Эти представители уфимской научной школы внесли большой вклад во внедрение метода МС ОИ РЗЭ в повседневную аналитическую практику. Применяемые указанными авторами масс-спектрометрические приборы, разработанные с их участием, более просты в работе и подготовке к ней.

При выполнении научных работ методом МС ОИ РЗЭ данные об интенсивности образующихся ОИ до настоящего времени было принято получать преимущественно в виде так называемых кривых эффективного выхода (КЭВ) ОИ в зависимости от энергии электронов. Полный набор КЭВ всех ионов представляет собой трехмерный масс-спектр в координатах m/z – интенсивность, – энергия электронов. Построение КЭВ более информативно, но их запись/накопление и обработка – процедуры чрезвычайно длительные и трудоемкие.

Отмечаем тот факт, что работы зарубежных исследователей, в большинстве своем, выполняются на масс-спектрометрах лабораторного исполнения, но с обязательным подключением и синхронизацией с электронным монохроматором. То есть, сделан большой шаг к более широкому аналитическому распространению, но обязательность включения электронного монохроматора вносит серьезные ограничения.

В то же время теоретические представления и фактический материал об образовании отрицательных ионов, а также накопленный к настоящему времени практический экспериментальный опыт позволяют с уверенностью говорить о больших, пока не реализованных, возможностях метода [8, 76, 77, 146]:

1. Метод очень чувствителен к структурным различиям изомерных молекул.

Наличие пиков МОИ в масс-спектрах ОИ РЗЭ зависит от величины E_{A_0} молекул, а последняя может широко варьироваться даже в кругу структурно близких соединений (см., напр., молекулярно-орбитальный анализ в работе [147]). Известны случаи, когда одни структурные изомеры не обнаруживают пика МОИ, а другие демонстрируют довольно интенсивный пик (напр., о-карборан против м- и п-изомеров [148], фенантрен против антрацена [79, 149], трифенилен против остальных четырехчленных полициклических ароматических углеводородов [147]). При этом распознать изомеры по практически идентичным масс-спектрам ПИ не представляется возможным. Докладывалось о дифференциации изомеров по пику M^- в надтепловой области E_e для гидроксинафтохинонов [30], координационных макроциклических металлокомплексов [150]. Это всего лишь частные примеры удачного различения изомеров по наличию/отсутствию пиков M^- в масс-спектрах ОИ РЗЭ. Но здесь речь идет также и о более распространенной картине – различиях масс-спектров ОИ РЗЭ в части фрагментных ОИ.

Сечения образования в максимуме для одних и тех же ионов из структурно-подобных соединений могут отличаться на несколько порядков. Более того, специфика расположения заместителей может так повлиять на электронную структуру родительского аниона, что будет полностью подавлено образование одних фрагментных ионов, но откроются каналы для других. Так, в масс-спектрах ОИ РЗЭ изомеров метилимидазола [151], в области $E_e = 1.8$ эВ пик ионов $[M-CH_3]^-$ (m/z 67 Да) из 1-метилимидазола по интенсивности является основным, а для изомерного 2-метилимидазола эти ионы не обнаружены вовсе. В то же время для последнего максимально интенсивным в масс-спектре является пик $[M-H]^-$ (m/z 81 Да), но для первого изомера этих ионов при 1.8 эВ не наблюдается.

2. Метод МС ОИ РЗЭ более селективен, чувствителен и предпочтителен при идентификации электроноакцепторных соединений (т.е. обладающих положительным электронным сродством). Многогранная селективность метода является одним из несомненных достоинств при анализе сложных смесей, поскольку позволяет избирательно обнаруживать и распознавать соединения из определенных классов без мешающего влияния второстепенных веществ, менее электроноакцепторных или не образующих ОИ при данной E_e . Неоднократно отмеченная в литературе полезность метода для анализа полициклических ароматических углеводородов и полифенилов [40, 147, 152], галогенорганических экотоксикантов, пестицидов, гербицидов [40, 41, 111], N-гетероциклических [153], гидроксил- и карбонил-содержащих агрохимикатов [154], антиоксидантов [30, 155] и др. лекарственных препаратов [156, 157], фреонов [158, 159], нитроароматических взрывчатых веществ [42, 51], фосфорорганических веществ [160] и многих других природных и синтетических соединений [48, 83] обусловлена именно этим отличительным качеством метода.

3. Фрагментация отрицательных ионов происходит, как правило, простым разрывом одной или двух связей и гораздо реже сопровождается перегруппировками. Следовательно, процесс установления величины m/z осколочных ионов существенно упрощается. Наличие 3-4 основных интенсивных пиков (т.е. малолинейчастость масс-спектров отрицательных ионов), по мнению ряда авторов, будет достаточно для «проведения процедуры поиска» и «надежной идентификации», «селективности» вещества из базы данных масс-спектров и позволит надежно идентифицировать вещества [161-163].

Кроме того, спрогнозировать 3-4 основных пика в масс-спектре ОИ более простая задача по сравнению с прогнозированием гораздо более сложных масс-спектров положительных ионов, но и ее решение может значительно повысить надежность и достоверность идентификации органических соединений.

4. Закономерности образования отрицательных ионов, полученных при малых энергиях захватываемых электронов, существенно отличаются от правил образования положительных ионов при электронной ионизации (см. таблицу 1).

То есть регистрируемый ионный состав и, соответственно, получаемая аналитическая информация при использовании методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ должны существенно отличаться друг от друга и могут взаимодополнять друг друга.

Наиболее интересными с точки зрения идентификации органических соединений представляются правила формирования масс-спектров ОИ РЗЭ, сформулированные в работе [8]:

- если в МС ПИ не регистрируется пик молекулярного иона, то в МС ОИ будет зарегистрирован пик молекулярного (депротонированного молекулярного) иона;

- диссоциация происходит по тем направлениям, которые обеспечивают сохранение узловых свойств волновых функций молекулярных орбиталей отрицательного молекулярного иона;

- в масс-спектре ОИ регистрируются молекулы или частицы, имеющие положительную величину энергии сродства к электрону.

В отличие от ОИ, положительные ионы при взаимодействии с электронами с энергией, превышающей энергию ионизации молекул (в классической масс-спектрометрии с электронной ионизацией для записи масс-спектров обычно выбирается 70 эВ) образуются по схеме [164]:



В таблице 1 представлены сравнительные характеристики процессов образования положительных ионов ЭИ и отрицательных ионов, образующихся при резонансном захвате электронов с малыми энергиями [8, 81, 165].

Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что, несмотря на (с виду) одинаковый способ ионизации – бомбардировкой свободными электронами, механизмы образования ионов, общие правила фрагментации и получаемые аналитические данные рассматриваемых методов различны. Это позволяет, существенно расширить аналитические возможности масс-спектрометрии электронной ионизации для решения аналитических задач за счет ее дополнения данными метода МС ОИ РЗЭ.

Начиная с 2009 года, автором настоящей работы проводилась ионизация электронами низких энергий и исследование фрагментации молекулярных отрицательных ионов различных классов органических соединений [166].

Таблица 1 – Сравнение правил образования ионов и характеристик методов масс-спектрометрии электронной ионизации при регистрации положительных ионов и масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов

Сравниваемая характеристика/ величина	При образовании положительных ионов	При образовании отрицательных ионов
Метод ионизации, величина энергии	Электронная ионизация, 70 эВ	Резонансный захват электронов, от 0 до 10-15 эВ
Основные правила образования ионов	1. Правило выброса максимального алкильного радикала. 2. Правило Стивенсона-Одье. 3. Правило распада четно-электронных ионов. 4. Правило степеней свободы.	1. Правило положительной величины сродства к электрону. 2. Правило предпочтительного простого разрыва 1-2 связей. 3. Правило корреляции симметрии материнского иона и его фрагментов. 4. Правило времени жизни отрицательных ионов относительно автоотщепления электрона
Основная используемая теория	Квазиравновесная теория Теория РРКМ [167], термохимия ионов в газовой фазе [168]	Теория резонансного рассеяния электронов, теория диссоциативного захвата электронов [169, 170], теория молекулярных орбиталей [99, 171], теория РРКМ [172], термохимия ионов в газовой фазе [168]
Параметры, влияющие на интенсивность образования ионов и направление фрагментации	Сечение ионизации, энергия ионизации, энергия электронов, энергия разрыва межатомной связи и др.	Сечение электронного захвата, энергия электронов (резонансов), энергия сродства к электрону, энергия разрыва межатомной связи, время жизни отрицательных ионов относительно автоотщепления электрона и др.
Возможность (наличие)	Присутствуют практически всегда	Перегруппировка происходит редко

перегруппировок		
Характеристика фрагментации	Глубокая фрагментация	Разрыв 1-2 связей
Чувствительность к отдельным группам орг. соединений.	Легколетучие и полулетучие термостабильные органические соединения	Легколетучие и полулетучие термостабильные органические соединения. Более чувствителен к электроноакцепторным органическим соединениям
Дополнительные возможности		Возможность различения изомеров, возможность анализа состава смесей без предварительного разделения, избирательное обнаружение пиков молекулярных ионов при тепловой энергии электронов

В работах [48, 173] были представлен ряд примеров применения метода МС ОИ РЗЭ для решения аналитических задач при идентификации органических веществ на серийном масс-спектрометре квадрупольного типа.

Тем не менее, исследований, посвященных дальнейшему развитию метода масс-спектрометрии, а именно, систематическому изучению возможностей метода масс-спектрометрии отрицательных ионов в режиме РЗЭ, применению их при идентификации органических соединений в практике аналитических лабораторий, разработке способов идентификации с привлечением метода МС ОИ РЗЭ, до настоящего времени проведено не было.

Выводы по 1 главе

1. Метод МС ОИ РЗЭ имеет существенный потенциал практического применения, однако широкого распространения в практике работы аналитических лабораторий не получил, в том числе ввиду сложностей с настройкой и калибровкой пучка ионизирующих электронов с точно известной энергией

ионизации. Другими причинами являются: «предвзятость» аналитиков в отношении чувствительности, воспроизводимости и информативности метода.

2. Практическое подтверждение возможности проведения резонансного захвата низкоэнергетических электронов с регистрацией отрицательных ионов на серийном масс-спектрометре, то есть воспроизведение метода МС ОИ РЗЭ, будет являться серьезным шагом к включению метода в повседневную практику работы аналитических лабораторий.

3. Возможность прогнозирования масс-спектров органических соединений, является одной из основных условий при создании экспертных систем, позволяющих значительно ускорить процесс и повысить качество процедуры идентификации.

4. Изложенный в данной главе материал позволяет сделать обоснованное предположение, что комплексное использование данных, полученных методами масс-спектрометрии положительных ионов электронной ионизации и масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, может существенно повысить надежность идентификации органических соединений. Таким образом, задачами этой работы являются:

- экспериментальное подтверждение возможности резонансного захвата низкоэнергетических электронов и тем самым генерации/регистрации отрицательных ионов на современных серийных масс-спектрометрах, установление необходимых условий для этого;

- выявление и обобщение закономерностей фрагментации ОИ различных классов органических веществ, определение их характерных ионов;

- разработка алгоритма прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов, проверка его эффективности и работоспособности;

- разработка способов применения метода МС ОИ РЗЭ в аналитических целях, практическая проверка и подтверждение преимуществ и ограничений метода на серийном ГХ/МС комплексе;

- обоснование необходимых технических характеристик для создания масс-спектрометров (дополнительных устройств для серийных масс-спектрометров),

работающих (позволяющих работать) в режиме генерации и регистрации ОИ для повышения качества получаемого масс-спектра и проведение их испытаний.

ГЛАВА 2. АДАПТАЦИЯ СЕРИЙНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РАБОТЫ МЕТОДОМ МС ОИ РЗЭ

Для проведения исследований масс-спектров отрицательных ионов РЗЭ было необходимо подтвердить возможность генерации и регистрации отрицательных ионов на серийных масс-спектрометрах квадрупольного типа.

При выявлении закономерностей фрагментации ОИ необходимо доказать резонансную природу происхождения регистрируемых ионов. Это позволит учитывать основные закономерности теории масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, доказывать схемы фрагментации.

Важной характеристикой масс-спектров является их воспроизводимость, то есть получение идентичных результатов от эксперимента к эксперименту при одинаковых условиях проведения анализа. Проверка возможности получения масс-спектров отрицательных ионов на масс-спектрометре квадрупольного типа, доказательство их резонансной природы происхождения и хорошей воспроизводимости представлены в данной главе.

2.1 Получение масс-спектров отрицательных ионов на серийных одностадийных квадрупольных масс-спектрометрах

Производители современных одностадийных квадрупольных масс-спектрометров, в своем большинстве подразумевают возможность работы на данных приборах различными методами: масс-спектрометрия электронной ионизации с регистрацией положительных ионов, масс-спектрометрия с химической ионизацией с возможностью регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Комплектация масс-спектрометра с режимом химической ионизации отличается наличием дополнительных устройств к стандартному прибору (более производительного вакуумного насоса, отдельного ионного объема специальной конструкции, и т.д.). Программное обеспечение позволяет

устанавливать знак регистрируемых ионов простым выбором соответствующего пункта в настройках прибора.

Различные производители позволяют изменять энергию ионизирующих электронов изменением в файле автонастройки. Необходимо отметить, что изменение энергии ионизирующих электронов происходит только с одновременным автоматическим изменением электрических потенциалов, подаваемых на дополнительные узлы: электронные и ионные линзы, префильтры, нулевое напряжение на катод и т.д., чем, по всей видимости, достигается защита прибора от нежелательного сочетания этих параметров во избежание выхода прибора из строя.

В то же время, для блока регистрации ионов масс-спектрометров природа происхождения отрицательных ионов (методом химической ионизации или резонансным захватом электронов) значения не имеет – в обоих случаях отрицательные ионы будут зарегистрированы одинаково. Эта особенность системы регистрации современных квадрупольных одностадийных масс-спектрометров позволяет теоретически и практически регистрировать ОИ, полученные любым возможным способом, т.е. не только методом химической ионизации.

2.2 Питание катода постоянным током от отдельного источника

Автором и под его непосредственным руководством на газохроматографическом масс-спектрометрическом комплексе были получены масс-спектры ОИ. Первоначально было доказано, что масс-спектры ОИ возможно получать на серийном ГХ/МС комплексе с квадрупольным масс-спектрометром. При работе с ОИ авторы столкнулись с вопросом сохранности катода [49], и электрическая схема питания катода масс-спектрометра была незначительно преобразована.

Необходимость данного преобразования вызвана тем, что в стандартном коммерческом масс-спектрометре питание катода осуществляется стабилизацией

по электронному току, то есть если ток эмиссии электронов уменьшается, то величина силы тока через катод увеличивается. Для работы с малыми энергиями ионизации предусмотрено программное уменьшение энергии ионизации. При уменьшении энергии ионизирующих электронов уменьшается и ток эмиссии электронов. Система стабилизации стремится компенсировать уменьшение тока эмиссии и повышает силу тока через катод для восстановления эмиссии. Данный процесс носит непрерывный характер и при достижении критического значения накала иридиевая (или вольфрамовая) нить катода выходит из строя (перегорает).

Для сохранения катода масс-спектрометра при работе с малыми энергиями ионизации достаточно избавиться от стабилизации по току эмиссии электронов и перейти к стабилизации непосредственно самого тока через катод. Для этого в цепь катода (3) (по электрической схеме, представленной на рисунке 3) был подключен лабораторный источник питания (1) НУ 1503D, с возможностью регулировки силы тока и напряжения в диапазонах 0 – 3А и 0 –10 В с точностью до 0.01 А и 0.01 В, соответственно. Штатный режим работы предусматривает напряжение питания катода 2,5 В, которое обеспечивает силу тока через катод 1,46 А (в отсутствие этих параметров в документации эти значения были измерены заранее при выполнении экспериментов на приборе в штатном режиме). Эти значения и были выставлены на внешнем (лабораторном) блоке питания, подключенном в разрыв цепи питания катода (с точностью 0.01А (0.01В)). Для того, чтобы система диагностики прибора не фиксировала неисправность, в разорванную цепь катода подключили резистор (2) общим сопротивлением 1.4 Ом и мощностью 5 Вт (с двукратным запасом).

Для сохранения возможности работать в штатном режиме в схеме предусмотрены выключатели (4, 5, 6). Для работы в режиме малой энергии ионизации переключатели 4, 6 должны быть включены, а выключатель – 5 отключен. Для возвращения в штатный режим переключатели 4 и 6 – отключены, 5 – включен.

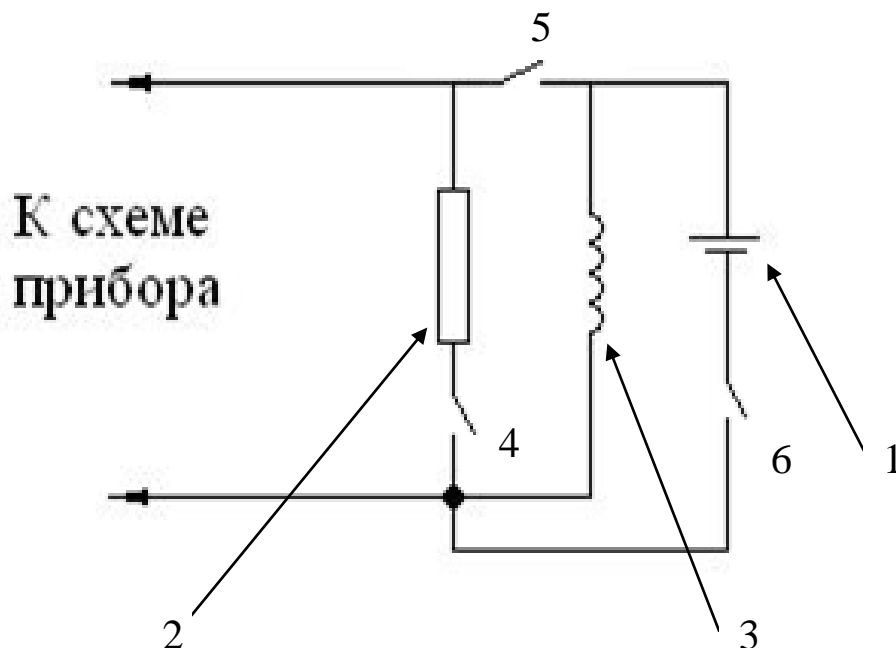


Рисунок 3 – Схема питания катода от лабораторного источника

Таким образом, при таком преобразовании питания катода масс-спектрометра появляется возможность работы в режиме малых энергий ионизирующих электронов с сохранением работоспособности катода, и, при необходимости, быстрого переключения в штатный режим работы.

На данную доработку масс-спектрометра получен патент на полезную модель [17].

2.3 Калибровка энергии захватываемых электронов

Важной характеристикой при регистрации ОИ является энергия захватываемых электронов (ЭЗЭ). Для определения энергии захватываемых электронов используют калибровочные вещества, имеющие узкие области энергий резонанса для отдельных образуемых ионов. Перечень веществ, используемых для калибровки шкалы энергии захватываемых электронов, был взят из работы [8] и представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень веществ, используемых для калибровки шкалы энергии захватываемых электронов

№ п.п.	Калибровочное вещество ион/молекула	Энергия резонанса, эВ
1	$\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$	~0
2	$\text{Ph}^-/\text{C}_6\text{H}_6$	8.0
3	$\text{NH}_2^-/\text{NH}_3$	5.65
4	O^-/CO_2	4.4
5	F^-/NF_3	1.7

Нами в качестве калибровочного вещества были выбраны бензол и углекислый газ. Энергия максимума пика ионов Ph^- (C_6H_5^-) из молекулы бензола составляет 8.0 эВ [8]. Были последовательно проведены эксперименты по измерению интенсивности выхода фенил-ионов при разных энергиях захватываемых электронов от 0 – 15 эВ. Внесение пробы в масс-спектрометр осуществлялось автоматическим дозатором жидкостным ДАЖ-2М, входящим в состав ГХ-МС комплекса.

Таким образом, были сведены к минимуму погрешности измерений, вызванные введением различных объемов проб. Эксперимент был проведен 3 раза. По результатам эксперимента был построен трехмерный масс-спектр (рисунок 4), где: m/z – отношение массы к заряду, I – интенсивность, E – энергия ионизирующих электронов; и статистические данные экспериментов по максимальному иону с m/z 77 Да (таблица 3).

По рисунку 4 видно, что пик ионов C_6H_5^- с m/z 77 Да имеет максимальную интенсивность при заданной вручную энергии захватываемых электронов 10 эВ. Так как известно, что энергия резонанса C_6H_5^- должна быть равна 8.0 эВ (см. табл.2), то разница между заданной величиной E_{ie} и фактической составляет 2 эВ и должна быть учтена при калибровке шкалы E_{ie} .

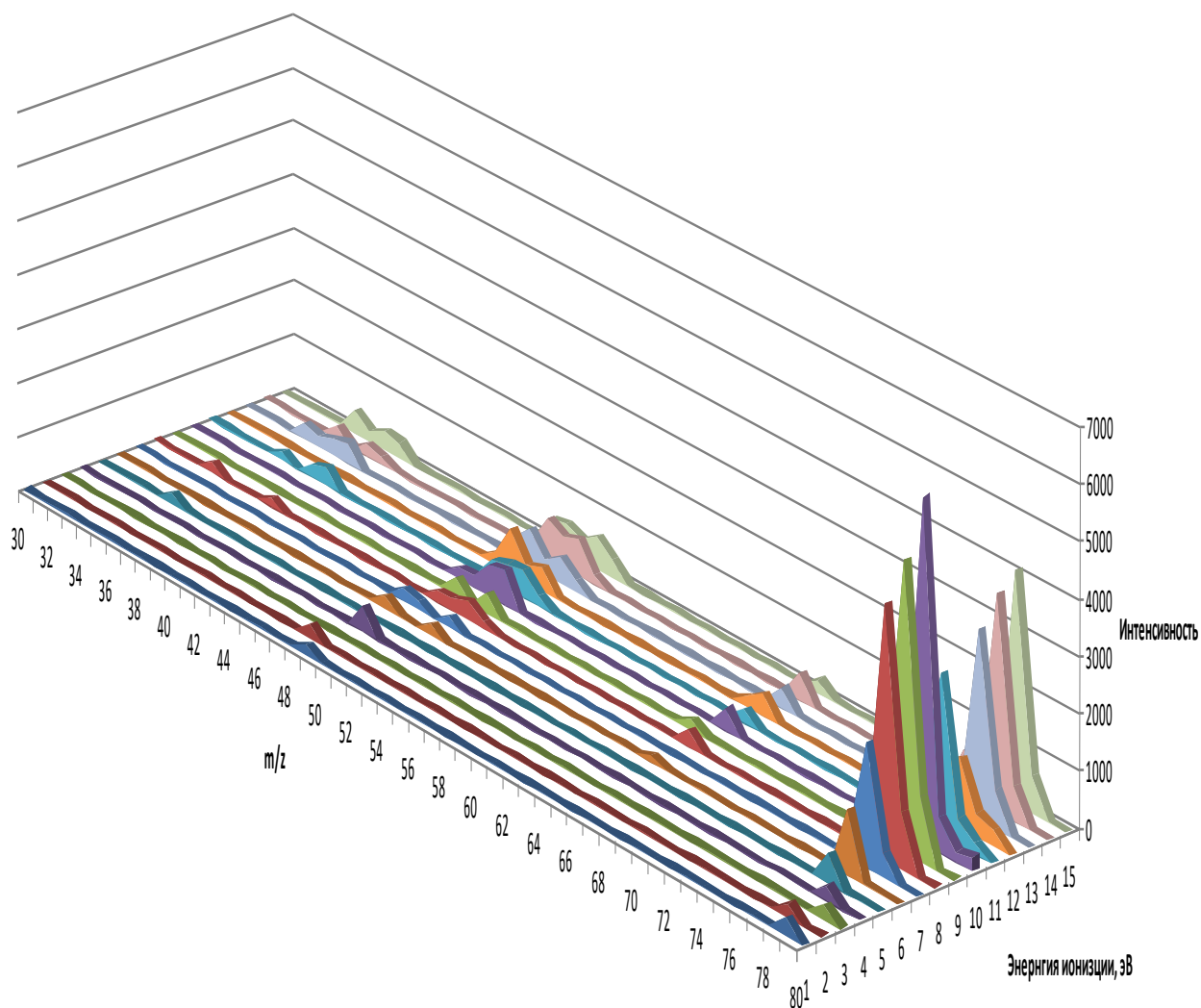


Рисунок 4 – 3D-масс-спектр бензола

Таблица 3 – Интенсивность выхода ионов Ph^- с m/z 77, среднее значение, среднеквадратичное отклонение в числовом и процентном значениях в проведенных экспериментах при различной энергии электронов (E_{ie})

E_{ie}	Номер эксперимента, интенсивность пика ионов с m/z 77, ед			Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение, в ед. (%)
	№1	№2	№3		
1	328	402	458	396	65(16)
2	729	917	856	834	96(12)
3	1391	1184	1426	1334	131(10)
4	1591	1633	1763	1662	90(5)
5	990	905	860	918	66(7)

Кроме того, по аналогичной схеме проверка величины энергии электронов проведена и для калибровочного вещества CO_2 , максимум резонансного пика для отрицательного иона O^- из которого должен отвечать энергии 4.4 эВ (см. табл. 2). Разница между установленной программным путем и реально воспроизводимой энергией захватываемых электронов также составила 2 эВ.

2.4 Подтверждение резонансной природы происхождения отрицательных ионов при проведении экспериментов на серийном масс-спектрометре квадрупольного типа

Для подтверждения резонансной природы происхождения ОИ необходимо было сравнить результаты экспериментов, выполненных на квадрупольном серийном масс-спектрометре, входящем в состав комплекса ГХ/МС с экспериментами, проведенными на «образцовом» специально переоборудованном для получения отрицательных ионов магнитно-секторном масс-спектрометре. Для этих целей были выбраны изомеры хлорфенола, образование ОИ из которых было подробно исследовано ранее в работах [136, 174-176]. Масс-спектры отрицательных ионов изомеров хлорфенола были записаны на квадрупольном серийном приборе для детального сравнения с вышеупомянутыми данными.

Сравнение экспериментальных данных, полученных на разных приборах, производилось по набору регистрируемых ионов и по профилю соответствующих им кривых эффективного выхода. Согласование интенсивностей отдельных масс-спектров для построения КЭВ ОИ в зависимости от энергии захватываемых электронов достигалось напуском строго одинакового количества образца. Объем вводимой в хроматограф пробы составлял 0.5 мкл.

В масс-спектре исследуемых изомеров хлорфенола зарегистрированы интенсивные пики только фрагментных ОИ $[\text{M}-\text{H}]^-$, $[\text{M}-2\text{H}]^-$, $[\text{M}-\text{Cl}]^-$, $[\text{M}-\text{H}-\text{Cl}]^-$, $[\text{M}-2\text{H}-\text{Cl}]^-$, $[\text{Cl}]^-$, что в точности соответствует результатам ранее выполненным другими авторами работ, а также малоинтенсивные пики ОИ с массой 65 Да интенсивностью ниже 1% от максимального (последние в работе рассматриваться

не будут). Отсутствие в масс-спектрах пиков молекулярных ОИ свидетельствует об отрицательном электронном сродстве молекул исследованных соединений.

Кривые эффективного выхода обнаруженных ОИ были построены по основным изотопным пикам (m/z 127, 126, 93, 92, 91, 35 Да) следующим образом: для каждого пика ОИ в масс-спектрах соединений, полученных при разных энергиях захватываемых электронов, определялась интенсивность (в абсолютных единицах) и наносилась вручную на график. Поскольку масс-спектры ОИ отличаются очень низким масс-спектральным фоновым сигналом («шумом»), влияние последнего не учитывалась. Однако интенсивность выхода ионов корректировалась при наличии изотопного вклада от нижестоящих интенсивных пиков. В результате, для исследуемых ионов были получены кривые эффективного выхода в зависимости от энергии захватываемых электронов, которые представлены на рисунке 5 (черные ломаные кривые).

На этом же рисунке 5 для сравнения приведены КЭВ, полученные ранее на специально переоборудованном магнитном секторном приборе МИ-1201В (серые кривые); при этом соотношение между интенсивностями выхода ионов для каждого изомера оставлено без изменений.

На полученных КЭВ наблюдаются резонансные пики при различных энергиях электронов. Сравнивая результаты двух экспериментов можно сказать, что энергетическое положение наблюдаемых на КЭВ пиков в целом совпадает. Так, например, для ионов с m/z 127 Да энергия резонанса (зарегистрированный максимум ионообразования, т.е. вершина пика) практически совпадает по результатам обоих экспериментов и соответствует величине энергии ионизирующих электронов около 1 эВ. Хорошие совпадения энергий резонансов, определенных разными приборами, можно наблюдать и для ионов с m/z 35, 92, 93 Да. Это обстоятельство не позволяет усомниться в происхождении наблюдаемых пиков вследствие резонансного захвата молекулами свободных контролируемых по энергии электронов.

Причины отдельных несовпадений вершин КЭВ, например у 3-хлорфенола для ионов с m/z 91 и 126 Да будут рассмотрены ниже.

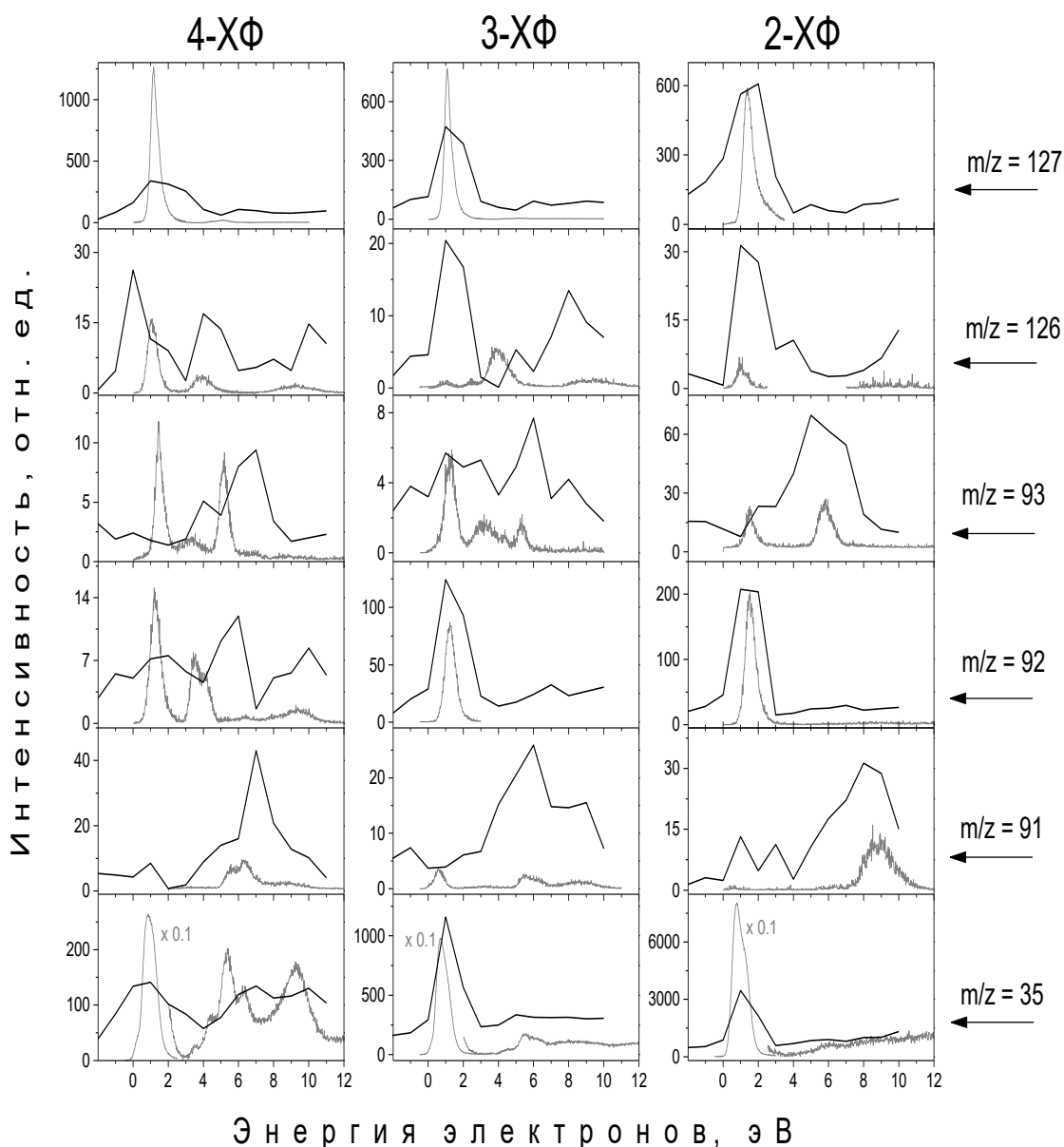


Рисунок 5 – Кривые эффективного выхода отрицательных ионов из изомеров моноклорфенола в зависимости от энергии электронов, полученные на газохроматографическом масс-спектральном комплексе «Кристалл 5000.1» – DSQ (черные линии) и модернизированном магнитном секторном масс-спектрометре МИ-1201В (серые линии) [177]

Процессы захвата неконтролируемых вторичных электронов, вероятно, вносят гораздо меньший вклад, хотя и несколько возрастают по интенсивности по мере увеличения энергии электронов, о чем свидетельствует в целом растущий тренд, наблюдаемый по большинству КЭВ, то есть постепенное повышение кривых эффективного выхода при энергиях более 8 эВ без появления отдельных пиков (рисунок 5).

На «образцовых» КЭВ практически всех регистрируемых ОИ имеются узкие резонансные пики в области 0.5 – 1.5 эВ [136, 174, 178] (рисунок 5). При этом следует обратить внимание, что те же пики, полученные на ГХ-МС комплексе, имеют гораздо более широкий профиль. Несомненно, это обусловлено неконтролируемым, потому широким собственным энергетическим распределением захватываемых электронов, термоэмитируемых горячим проволочным катодом. В отсутствие специальной электронно-оптической системы электродов, электроны практически напрямую, без монохроматизации, попадают в область ионизации. Грубая оценка (рисунок 5) энергетического разрешения электронного пучка составляет около 2 эВ. Далее, обращает на себя внимание соотношение интенсивностей резонансных пиков на КЭВ. Так, при низких энергиях ионизации менее 4 эВ интенсивности пиков заметно занижены. Главной причиной такой дискриминации интенсивности пиков по энергии видится, опять же, в сильном искажении вольтамперной характеристики электронного пучка. Кроме того, такой же видимый эффект может быть обусловлен сравнительно узкой собственной шириной резонансных пиков, наблюдаемых в низкоэнергетической области: интенсивность таких пиков при съемке кривых с низким разрешением электронов по энергии, как правило, занижается.

Для каждого соединения соотношение интенсивностей пиков ионов разных масс в целом не противоречит аналогичным соотношениям для магнитного прибора, хотя это согласие довольно грубое. Действительно, по данным обоих приборов наиболее интенсивными для всех изомеров являются пики ионов с m/z 35 и 127 Да, причем для 4-хлорфенола соотношение интенсивности последних между собой противоположно таковому для двух других изомеров. К аналогичным выводам о качественном согласии относительных интенсивностей пиков можно прийти и для большинства остальных ионов. Отсутствие же количественной воспроизводимости относительных интенсивностей может быть обусловлено, возвращаясь к вышесказанному, особенностями электронного пучка (энергетическим разрешением), но не исключена и следующая причина. Наряду с

быстрыми процессами простого разрыва связи, образование фрагментных ОИ нередко сопровождается более длительными преддиссоциативными процессами, подчиняющимися статистическим законам химической кинетики. Это означает, что регистрируемая относительная интенсивность пиков некоторых ионов может заметно зависеть от времени пролёта ионов до регистрации. Время пролёта ионов до системы регистрации, отмеренное от момента их образования в ионизационной камере, для приборов разного типа может сильно различаться (как например, для квадрупольного и магнитного масс-спектрометров [97]: ускоряющее ионы напряжение составляет 100 В и 3200 В, соответственно, хотя при этом необходимо учесть в несколько раз более длинную траекторию полета ионов в магнитном приборе), что и приводит к регистрации ионов с разными относительными интенсивностями.

Еще одна особенность обсуждаемых спектров связана с недостаточно высоким разрешением квадрупольного масс-спектрометра по массам. Так, подозрительно интенсивные (по сравнению с данными магнитного прибора) резонансные пики ионов с m/z 126 Да в области энергии до 3 эВ для всех трех изомеров по своей форме напоминают аналогичные более интенсивные пики с m/z 127 Да. Очевидно, последние накладывают свой «отпечаток» на нижележащие массовые пики с m/z 126 Да. Действительно, при заявленном производителем приборном разрешении по массам, равном 1, соседние массовые пики не полностью разделяются, и своими «подошвами» вносят вклад в интенсивности друг друга. Это становится особенно явным, если один из смежных пиков гораздо менее интенсивен.

Таким образом, необходимо отметить, что, как изначально и ожидалось, идеального воспроизведения данных, полученных на специализированном магнитном секторном масс-спектрометре, добиться не удалось. Различия в полученных результатах можно объяснить неоптимальными для образования отрицательных ионов условиями в источнике ионов. Это касается и электронного пучка, слишком грубо контролируемого по энергии (с фиксированным шагом 1 эВ, несоразмерно большим по сравнению с шагом 0.004 эВ в

специализированном магнитном приборе) и по энергетическому распределению электронов, а также нелинейного распределения электрических потенциалов внутри ионизационной ячейки (разработанной для обеспечения максимальной интенсивности вытягивания ионов, а не для минимизации искажений траектории и скорости электронов), которые сильно влияют на энергию электронов и на условия вытягивания ионов из ионного источника в область масс-анализатора. Кроме того, некоторые различия в геометрии приборов и в способе регистрации ионов (на ГХ-МС комплексе применяется конверсионный динод) также могли стать причиной количественных различий между спектрами.

В то же время, стоит отметить и несомненные положительные стороны проведенного эксперимента [177]:

1. Спектры ОИ, полученные на ГХ/МС комплексе, по ионному составу, по энергетическому положению резонансных пиков и по относительным интенсивностям выхода ОИ не противоречат данным, полученным ранее на специализированном магнитном масс-спектрометре, что позволяет сделать вывод о резонансной природе происхождения отрицательных ионов, регистрируемых на квадрупольном серийном масс-спектрометре. Это позволяет уверенно опираться на известные правила и закономерности образования ОИ при рассмотрении процессов фрагментации молекулярных ионов исследуемых в настоящей работе соединений.

2. Проведенным экспериментом показано, что получение новой аналитической информации, а именно масс-спектров ОИ, на серийном ГХ-МС комплексе возможно и без построения кривых эффективного выхода, что делает временные затраты на запись масс-спектров ОИ вполне сопоставимыми с рутинным анализом в штатном режиме генерации / регистрации положительных ионов.

Выводы по 2 главе

Результаты, представленные в данной главе, свидетельствуют и подтверждают, что:

1. Доказана возможность формирования низкоэнергетического электронного пучка для получения масс-спектров ОИ на современных серийных квадрупольных масс-спектрометрах без серьезных доработок. Сочетание масс-спектрометра с газовым хроматографом позволяет значительно ускорить процесс получения МС ОИ органических соединений, в том числе и при исследовании смеси веществ.

2. Установлена природа резонансного происхождения зарегистрированных на ГХ/МС комплексе отрицательных ионов. Это позволяет применять известные теоретические положения образования ОИ для объяснения процессов, проходящих при фрагментации молекул.

3. Выявленные новые возможности серийных ГХ/МС комплексов требуют их систематического исследования. Выявление достоинств и недостатков ранее недооцененной способности серийных приборов к работе в режиме МС ОИ РЗЭ, развитие и усовершенствование на его основе способов идентификации соединений представляется задачей достойной своего решения и может быть достигнуто путем получения и изучения масс-спектров ОИ различных рядов и классов органических соединений.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОВ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Выявление закономерностей фрагментации молекулярных отрицательных ионов для различных групп органических соединений представляет собой важную задачу. Решение этой задачи позволит повысить достоверность и надежность идентификации, заложит основы для возможного прогнозирования масс-спектров ОИ.

Экспериментальная часть, направленная на изучение фрагментации молекулярных отрицательных ионов органических соединений, представленная в настоящей главе, проводилась на: серийном ГХ-МС комплексе, состоящем из газового хроматографа «Кристалл 5000.1» (СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) и масс-спектрометрического квадрупольного детектора DSQ Thermo Finnigan; и хроматомасс-спектрометрическом комплексе Кристалл 5000.2 с МСД Хроматэк-Кристалл. Управление работой комплекса и обработка полученных данных осуществлялись с помощью штатного программного пакетов Xcalibur и Хроматэк-Аналитик 3.1. Режимы работы газового хроматографа: неполярная кварцевая капиллярная колонка HP-5MS (30м × 0.25мм × 0.25мкм), температура инжектора 250°C, хроматографирование в режиме программирования температуры термостата от 40°C до 250 °C со скоростью 10 °C/мин, выдержка температуры после ввода пробы 1 мин, расход газа-носителя гелия 1.1 мл/мин, температура интерфейса 255°C. Параметры масс-селективного детектора: температура источника ионов 257°C, диапазон сканируемых масс 30-500 Да. При работе в режиме ЭИ и генерации/регистрации положительных ионов энергия захватываемых электронов устанавливалась на общепринятое значение 70 эВ. Из-за резонансного (энергозависимого) характера сечения РЗЭ, для различных соединений эффективное образование отрицательных ионов может происходить при разных энергиях электронов, как правило, в диапазоне от 0 эВ до энергии чуть выше порога ионизации молекул (10 – 15 эВ). В режиме получения и регистрации ОИ для определения энергии резонансной области, при которой в

режиме ОИ будет максимальный аналитический сигнал, записывались масс-спектры при разных энергиях. Для этого в хроматограф многократно напускалось дозированное количество исследуемых веществ при заданной энергии электронов в диапазоне от 0 до 10 эВ с шагом 1 эВ [179] и записывались масс-спектры ОИ. Для разных групп соединений значения энергии резонансных областей, положение максимума распределения электронов по энергии, отвечающее наиболее эффективному образованию ОИ, различно и указывается при рассмотрении фрагментации в соответствующем разделе работы. При этом точность калибровки шкалы энергии электронов оценивается величиной ± 0.5 эВ, т.е. как половина вышеуказанного минимального шага дискретизации энергии, доступного для данного масс-спектрометра. Во избежание повреждения катода при работе с низкими энергиями ионизации его нагрев осуществлялся с помощью внешнего источника питания в режиме стабилизации тока [17]. Концентрация исследуемого вещества в растворе составляла 0,1 мг/мл.

3.1 Закономерности фрагментации отрицательных ионов дитиодигликолей

Исследование процессов фрагментации молекулярных отрицательных ионов дитиодигликолей (ДТДГ) проводилось на шести соединениях, представленных в приложении А под номерами с 1-6.

Для вышеуказанной группы проводилось сравнение процессов фрагментации при образовании положительных и отрицательных ионов.

Закономерности масс-фрагментации ПИ группы ДТДГ рассмотрим на примере 1,5-бис-(2-гидрооксиэтилтио)-пентана (№ 6 Приложения А). Масс-спектр и предполагаемая схема фрагментации ПИ представлена на рисунках 6 и 7, соответственно.

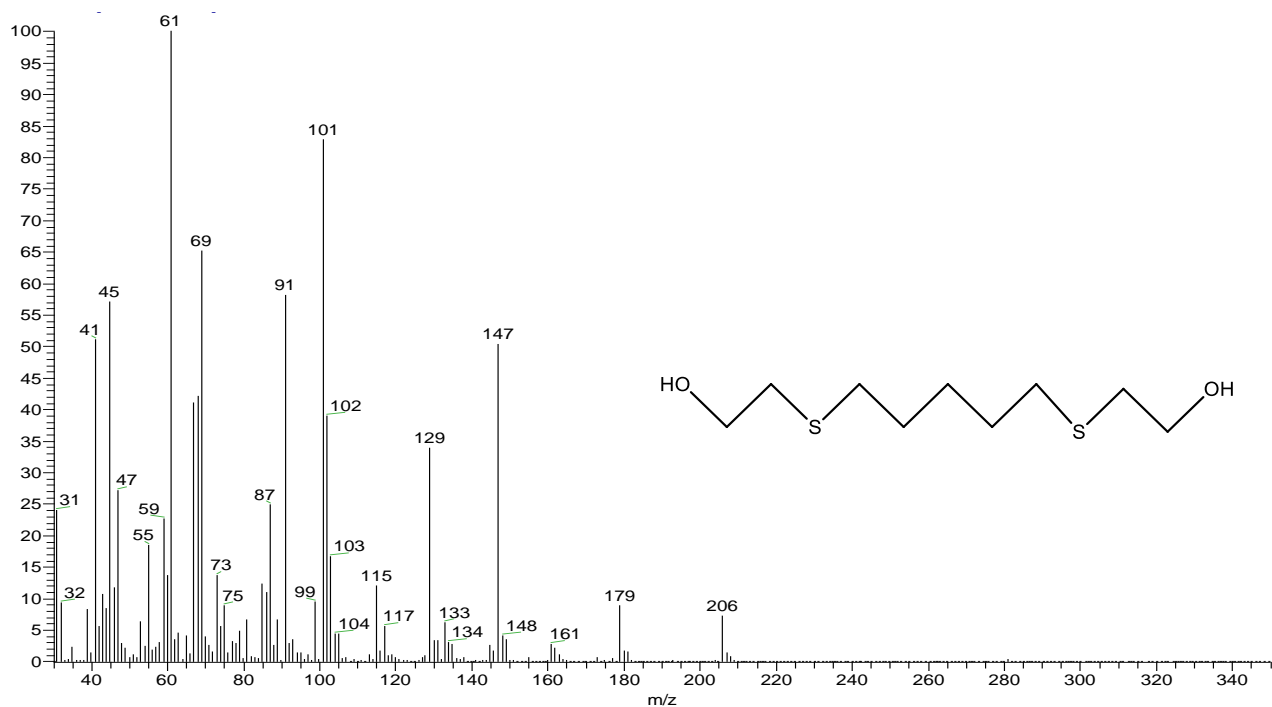


Рисунок 6 – Масс-спектр ПИ 1,5-бис-(2-гидрооксиэтилтио)-пентана

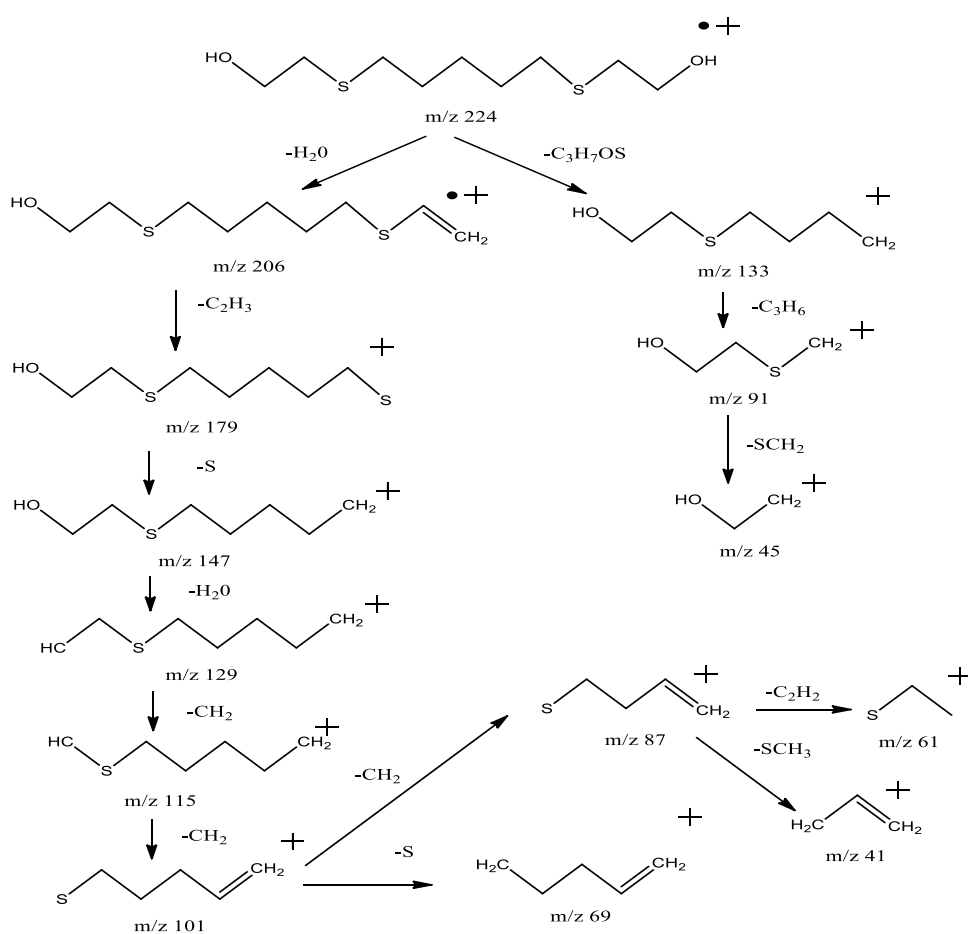


Рисунок 7 – Предполагаемая схема фрагментации ПИ 1,5-бис-(2-гидрооксиэтилтио)-пентана

Для веществ указанной группы при образовании положительных ионов характерно:

- отщепление молекулы воды от исходной молекулы с образованием нечетно-электронных положительно заряженных ионов;
- разрыв связи углерод-сера по обе стороны от атома серы с элиминированием нераспадающихся осколков с массами 45 и 77 Да с брутто-формулами $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ и $[\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$, соответственно. Данные ионы являются наиболее интенсивными в масс-спектре;
- глубокая фрагментация молекулы до осколочных ионов с массами 41, 45, 61 Да.

Для всей группы соединений характеристичными являются пики, принадлежащие ионам с массами 91, 45, 61 Да.

В масс-спектрах соединений №1-4 (Приложение А) зарегистрированы пики молекулярных ионов с интенсивностью до 10% от максимального пика.

Масс-спектр ОИ исследуемой группы существенно отличается от МС ПИ. В первую очередь тем, что имеет всего 3-4 интенсивных пика. Наиболее значимыми и характерным для всей группы являются пики ионов с m/z 77, а также гомологический ряд осколочных ионов 109, 123, 137, 151, 165, 179 Да. На примере соединения №3 (Приложения А) представлена предполагаемая схема фрагментации молекулярных отрицательных ионов данной группы (рисунок 8). Имеют место два основных процесса: разрыв связей сера-углерод в положениях, указанных на схеме (рисунке 8), с локализацией отрицательного заряда на фрагментах, в структуре которых атом серы занимает концевое положение. Кроме того, возможна миграция атома водорода. Масс-спектр ОИ указанного соединения представлен на рисунке 9.

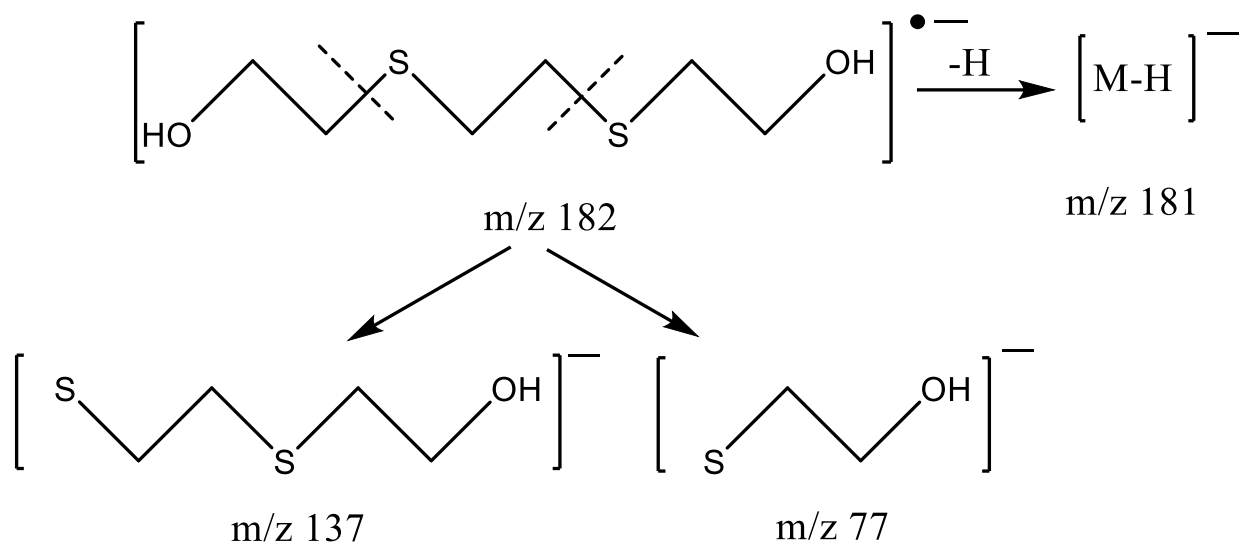


Рисунок 8 – Предполагаемая схема фрагментации отрицательных ионов 1,2-бис-(2-гидроксиэтилтио)-этана

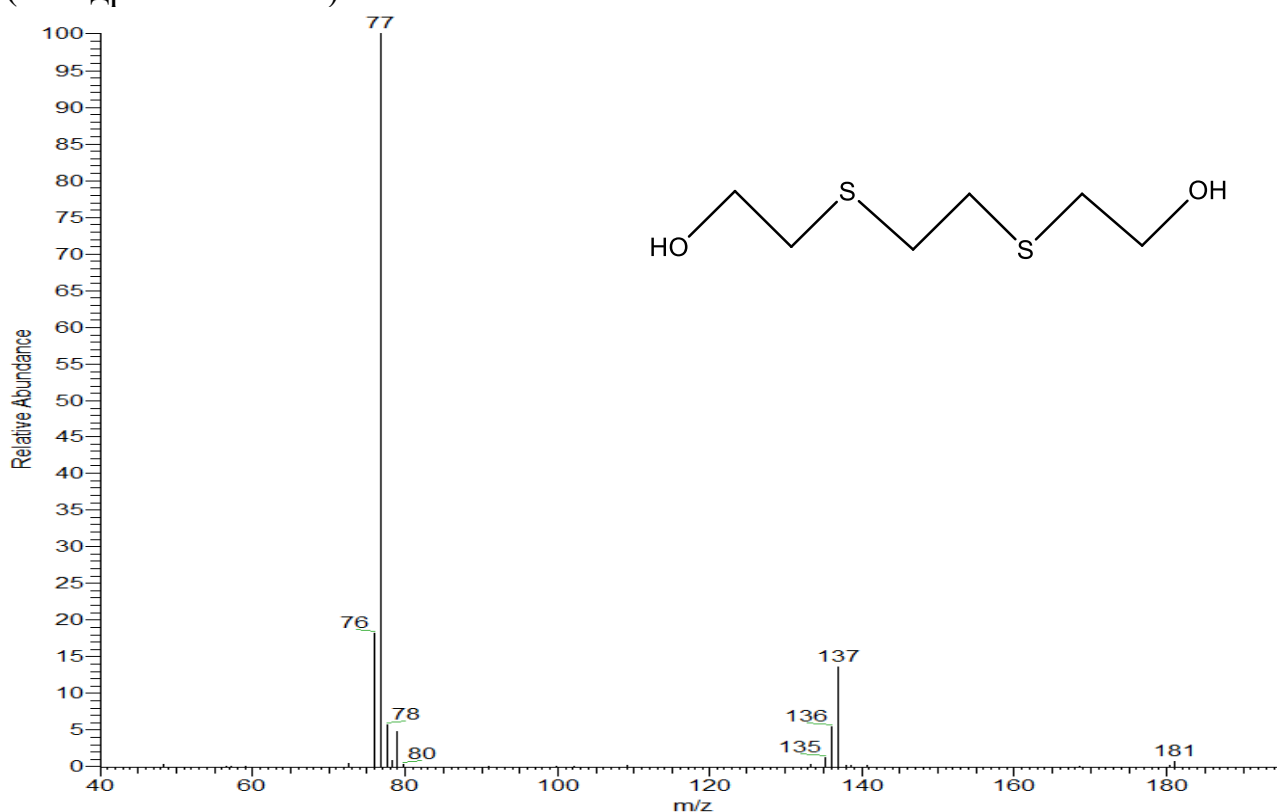


Рисунок 9 – Масс-спектр отрицательных ионов 1,2-бис-(2-гидроксиэтилтио)-этана

Необходимо отметить факт появления M^- и $(\text{M}-\text{H})^-$ ионов с m/z 224 Да и 223 Да с интенсивностью до 5% и до 15% у вещества № 6, соответственно, при разных энергиях захватываемых электронов (рисунок 10). У данного вещества молекулярный ион в МС ПИ отсутствовал. Для вещества №5 обнаружить

молекулярный ион не получилось ни в масс-спектре положительных ионов, ни в масс-спектре отрицательных ионов.

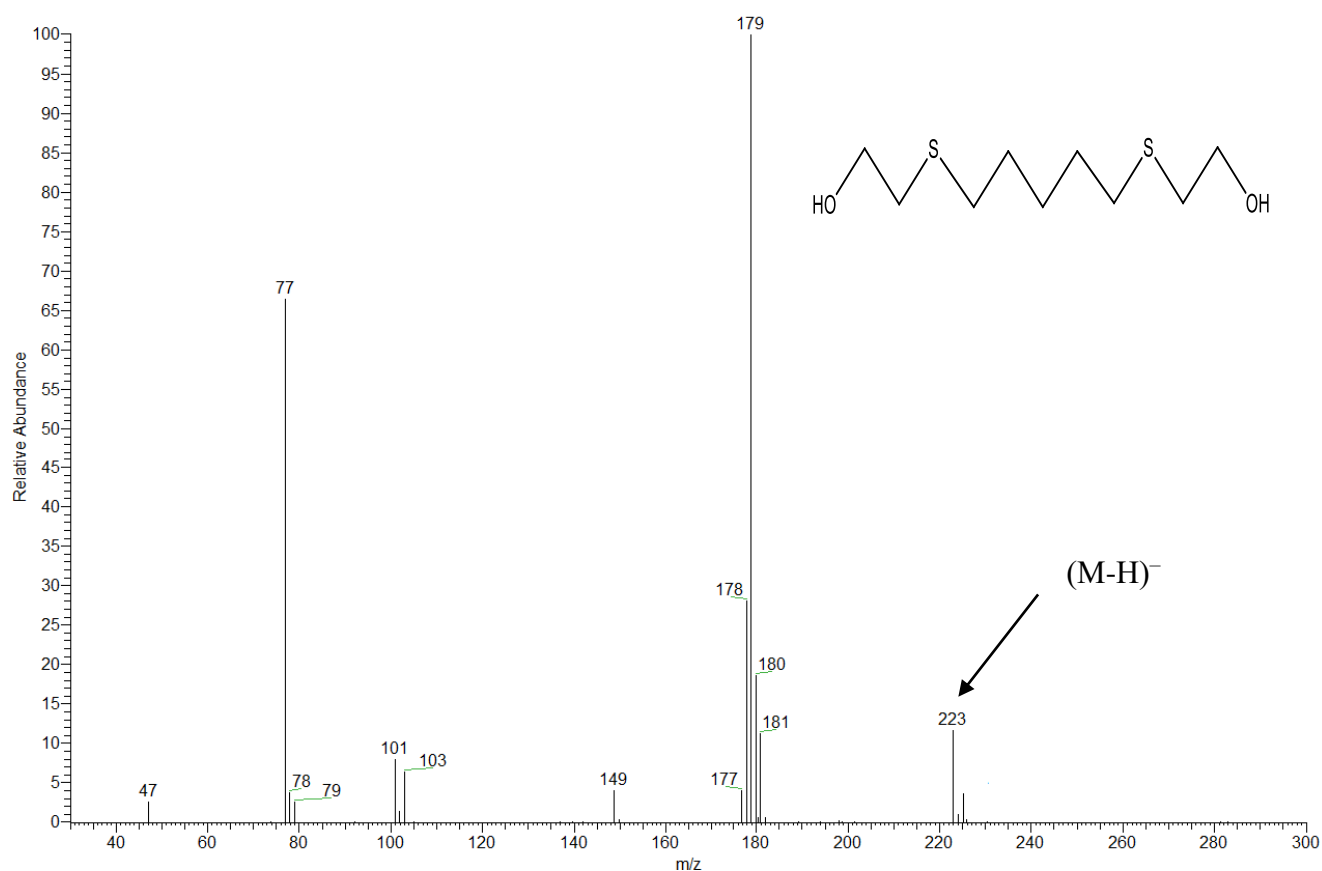


Рисунок 10 – Масс-спектр отрицательных ионов 1,5-бис-(2-гидроксиэтилтио)-пентана, содержащий пик депротонированного молекулярного иона

Известно, что при работе методом МС ОИ РЗЭ образуемые ионы сильно зависят от энергии захватываемых электронов. ЭЗЭ также оказывает влияние на интенсивность сигнала по полному ионному току. На примере бис-2-гидроксиэтилдисульфида был построен график зависимости полного тока ОИ (оцененной по площади хроматографического пика вещества) от ЭЗЭ (рисунок 11) [179].

Наибольшая эффективность ионизации, так называемая энергия резонанса, была получена при ЭЗЭ ≈ 7 эВ. Также на рисунке 11 выделяются еще две резонансные области при 4 и 12 эВ. Для остальных соединений исследуемой группы наблюдалось незначительное уменьшение (на 1 эВ) энергии резонанса.

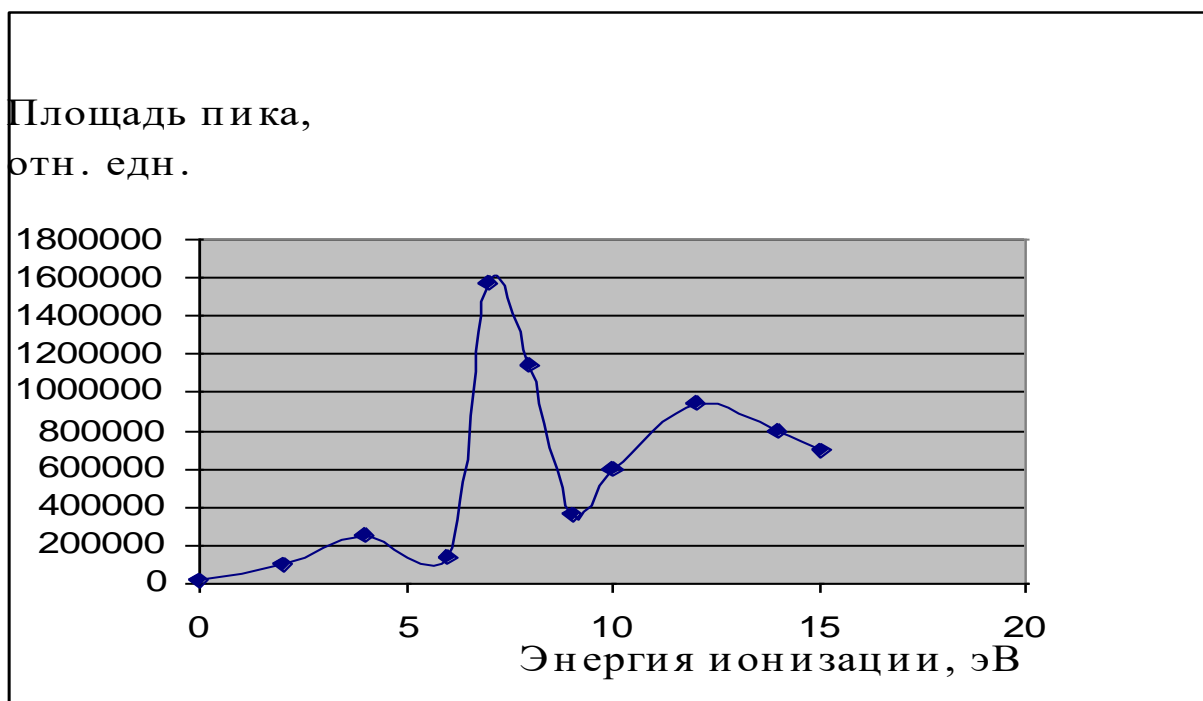


Рисунок 11 – Экспериментальные кривые зависимости площади хроматографического пика бис – 2 - гидроксиэтилдисульфида от ЭЗЭ [179]

Обобщая экспериментальные данные об особенностях фрагментации молекулярных отрицательных ионов группы дитиодигликолей, были сделаны следующие выводы:

- фрагментация дитиодигликолей происходит разрывом связи S-C по обе стороны от атомов серы, без перегруппировочных процессов;
- наиболее интенсивным (характерным для группы) является пик с массой 77 Да;
- зарегистрировано для пяти соединений присутствие пиков, принадлежащих молекулярным / депротонированным молекулярным ионам;
- энергией резонанса, соответствующей максимальному аналитическому сигналу указанной группы, является значение $\approx 6-7$ эВ, то есть данное значение ЭЗЭ рекомендуется для проведения анализа данного класса на серийном коммерческом ГХ/МС приборе.

Кроме вышеуказанных особенностей фрагментации ОИ исследуемой группы для достоверной идентификации веществ методом МС ОИ РЗЭ

необходимо отметить еще один момент. В зависимости от ЭЗЭ нами предлагается условно разделить регистрируемые отрицательные ионы на две группы: основные ионы, которые присутствуют в масс-спектре при любой энергии захватываемых электронов, и ионы дополнительной группы – присутствуют при определенных значениях ЭЗЭ (табл. 4).

Таблица 4 – Интенсивность и состав регистрируемых отрицательных ионов в масс-спектре 1,5-бис-(2-гидроксиэтилтио)пентана в зависимости от энергии захватываемых электронов

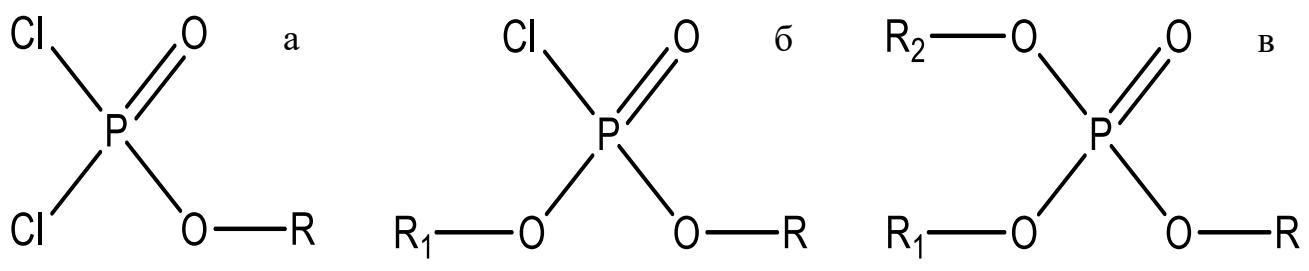
ЭЗЭ, эВ	Регистрируемый ионный состав и интенсивность пиков ионов, абс.ед. (в % от максимального пика в масс-спектре)						
	m/z = 47	m/z = 77	m/z = 103	m/z = 149	m/z = 179	m/z = 223	m/z = 224
1	–	32 (100)	4.8 (14.8)	–	20.2(55)	–	–
2	3.5 (17.2)	20.2 (100)	–	–	20.2(99.9)	4.1(20.1)	–
3	7.4 (11.4)	65 (100)	12.6 (19.3)	–	30.1(46.3)	–	–
4	–	34 (4.2)	–	125.6(4.7)	2703.6(100)	–	–
5	–	6.3(3)	31.2 (15.1)	–	214.4(100)	–	–
6	17.3(19)	78.2(86.1)	90.8 (100)	–	59.9(65.9)	6.3 (6.9)	8.1(8.9)
7	19.9 (7.3)	191.8(70.3)	77.3 (28.3)	–	272.7(100)	69.8(25.6)	–
8	79.0(29.9)	208.8(79)	129.2(48.9)	22.6(8.6)	264.1(100)	–	–
9	111.4(20.2)	550.5(100)	362.9(65.9)	27.7(5.4)	480.6(87.3)	–	–
10	114.2(13.6)	835.2(100)	243.1(29.1)	59.4(7.1)	462.7(55.4)	–	–
11	127.6(8.3)	1544.3(100)	41 (2.65)	217.9(13.9)	989.9(64.1)	17.5(1.1)	–
12	112.9(8.3)	1360.7(100)	36.1 (2.65)	122.6(9)	1077.5(79.2)	–	36.4(2.68)
13	103.3(14.4)	718.7(100)	32.6 (4.54)	48.8(6.8)	687.9(95.7)	26.4(3.7)	–

В таблице 4 представлены основные ионы с массами 77, 179 Да, т.е. присутствующие в масс-спектре во всем диапазоне ЭЗЭ, и вспомогательные ионы с массами 47, 103, 149, 223 Да, зарегистрированные в масс-спектре только при отдельных энергиях электронов. Относительная интенсивность пиков в масс-спектре по отношению к максимальному пику, даже у основных ионов, находится в зависимости от ЭЗЭ. Например, ион с m/z 77 Да при ЭЗЭ равной 1-3 и с 9 по 13 эВ является в масс-спектре максимальным, а при 4-5 эВ составляет всего

3-4 %. Как показывает анализ таблицы 4 для успешной идентификации и быстроты анализа важно получение максимально полного по ионному составу масс-спектра с достаточно высокой интенсивностью сигнала по полному ионному току. По нашему мнению, максимально полный по ионному составу масс-спектр ОИ возможно получить созданием катода, одновременно эмитирующего электроны в широком, например, от 0 до 10 эВ, интервале энергий (см. главу 6).

3.2 Закономерности фрагментации отрицательных ионов эфиров фосфорной кислоты

Масс-фрагментация ОИ моно-, диалкил замещенных хлорфосфатов и триалкилфосфатов с различными сочетаниями *O*-алкильных радикалов, представленных на рисунке 12, изучена на 17 соединениях (Прил. А № 7-23).

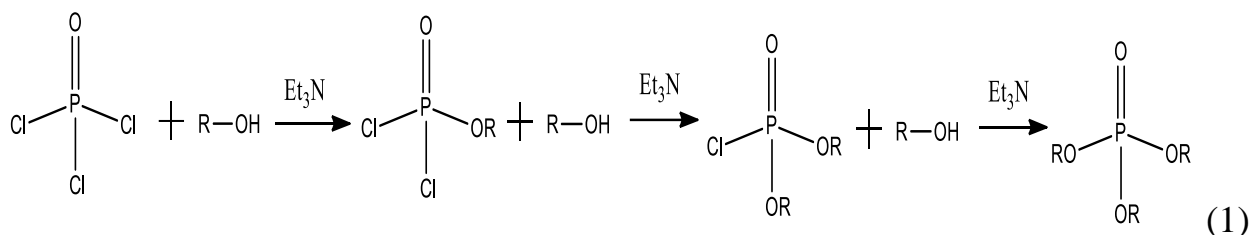


где R, R₁ – Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, Pn.

Рисунок 12 – Общие формулы исследуемых: моно- (а), диалкилхлорфосфатов (б), триалкилфосфатов (в)

Синтез целевых соединений проводили в микроколичествах по схеме (1) [180], в качестве акцептора хлористого водорода использовали триэтиламин, растворитель – абсолютизированный бензол. Хлорокись фосфора (0,001 моль) в 5 мл бензола помещали в двугорлую колбу с обратным холодильником, через капельную воронку с противодавлением, по каплям добавляли: соответствующий спирт (0,001 моль) и триэтиламин (0,001 моль), растворенные в 5 мл бензола, при перемешивании реакционной массы на магнитной мешалке. После полного

добавления реагентов, смесь перемешивали в течение 10 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали.



Фрагментация отрицательных ионов моно и ди-замещенных хлорфосфатов отличается незначительно. Основным процессом является разрыв связи кислород-углерод и отщепление алкильного радикала. При наличии в молекуле хлорфосфата двух разных алкильных заместителей процессы их отщепления практически равновероятны (рисунок 13). С небольшим преимуществом будет проходить процесс отщепления более крупного алкильного радикала. Масс-спектр ОИ, подтверждающий данную схему, представлен на рисунке 14.

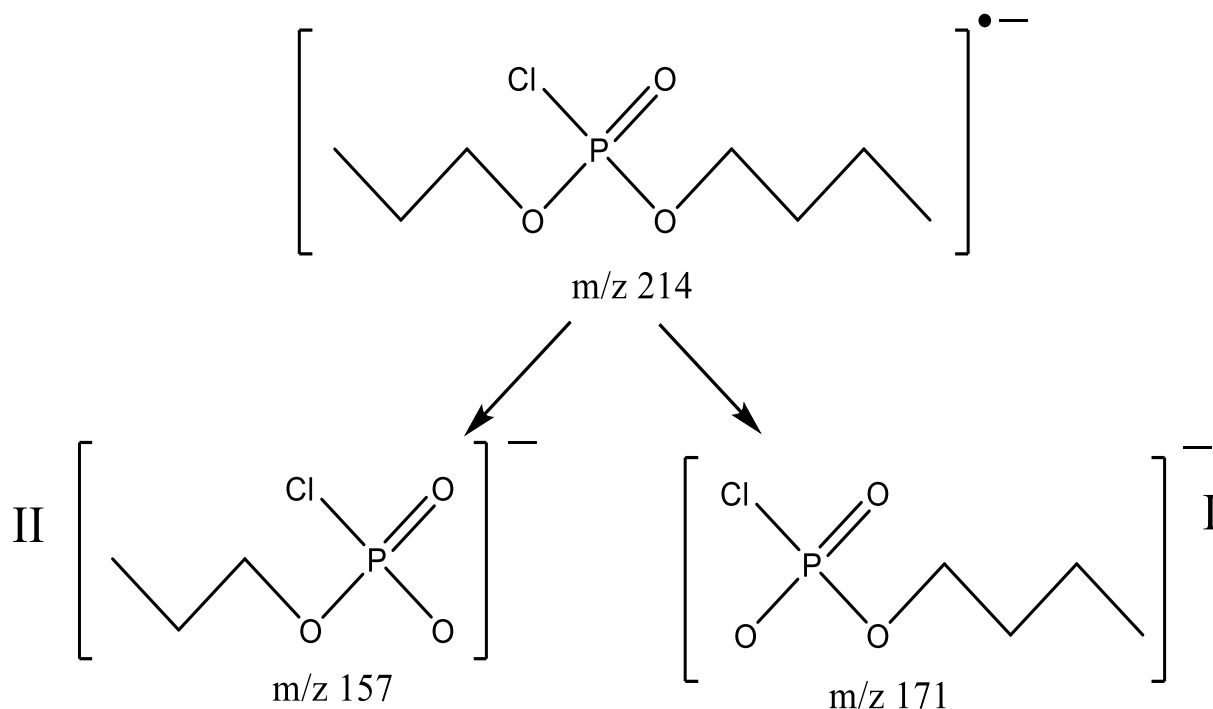


Рисунок 13 – Предполагаемая схема фрагментации молекулярного отрицательного иона О-бутил,О-пропилхлорфосфата

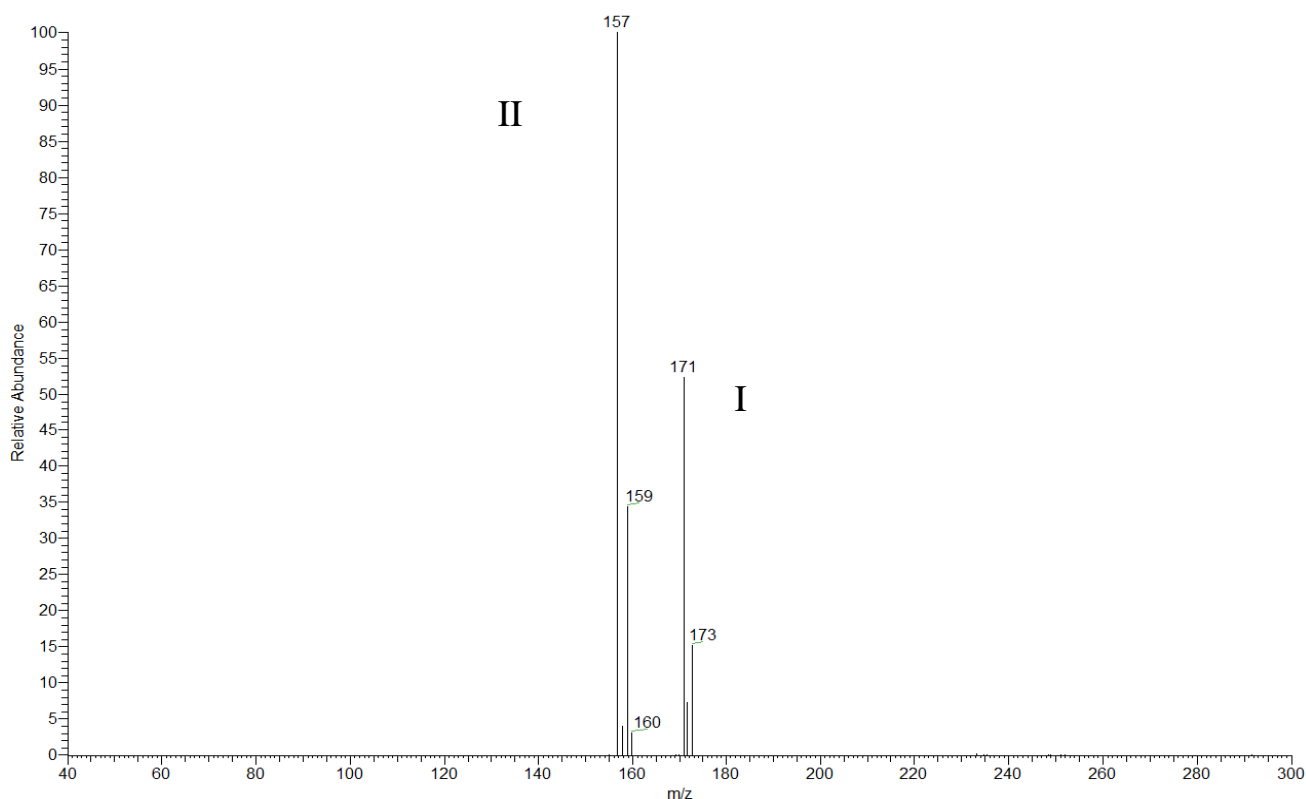


Рисунок 14 – Масс-спектр отрицательных ионов О-бутил,О-пропилхлорфосфата, полученный при ЭЗЭ 4 эВ

На примере О-бутилдихлорфосфата рассмотрим образование отрицательных ионов О-алкилдихлорфосфатов. При энергии электронов до 10 эВ происходит образование иона (IV) с m/z 98. Да по двум направлениям (рисунок 15):

- от молекулярного иона отрывается бутильный радикал с образованием иона II (m/z 133);
- параллельно от молекулярного иона отщепляется хлористый водород с образованием иона III (m/z 154);
- образование иона IV, которое возможно двумя путями: отрывом бутилена от иона III или отрывом атома хлора от иона II.

Также в масс-спектрах ОИ О-алкилдихлорфосфатов регистрируются пики атомарного и молекулярного хлора (рисунок 16) с интенсивностью до 5% от максимального, и пики, принадлежащие молекулярным ионам (I) (рисунок 16). Для данной группы соединений энергия резонанса составляет 4 эВ.

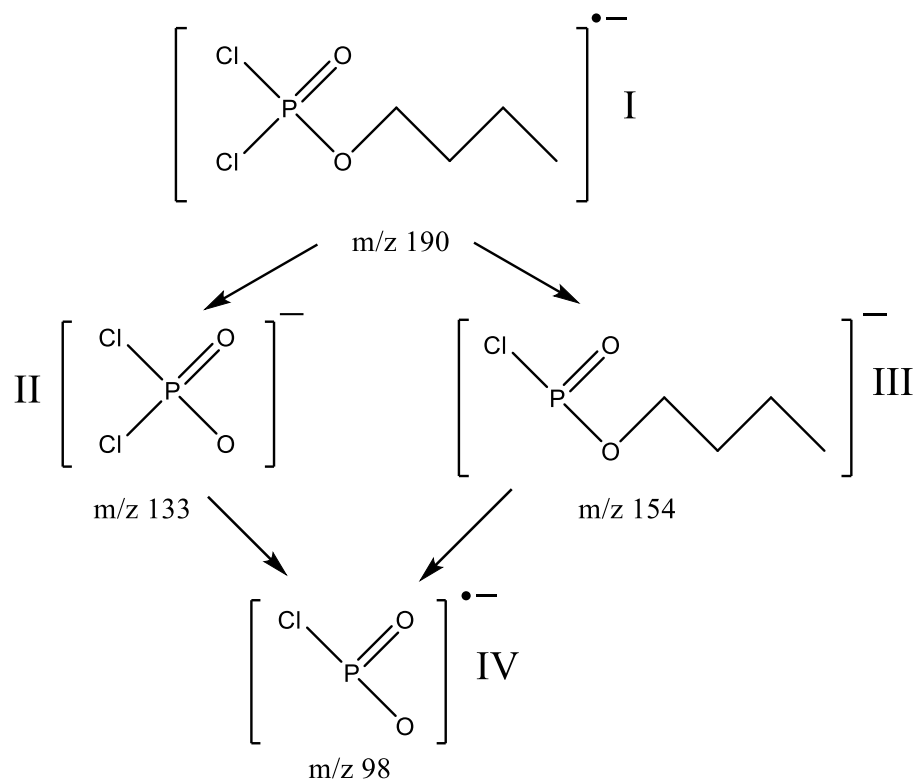


Рисунок 15 – Предполагаемая схема образования отрицательных ионов О-бутилдихлорфосфата

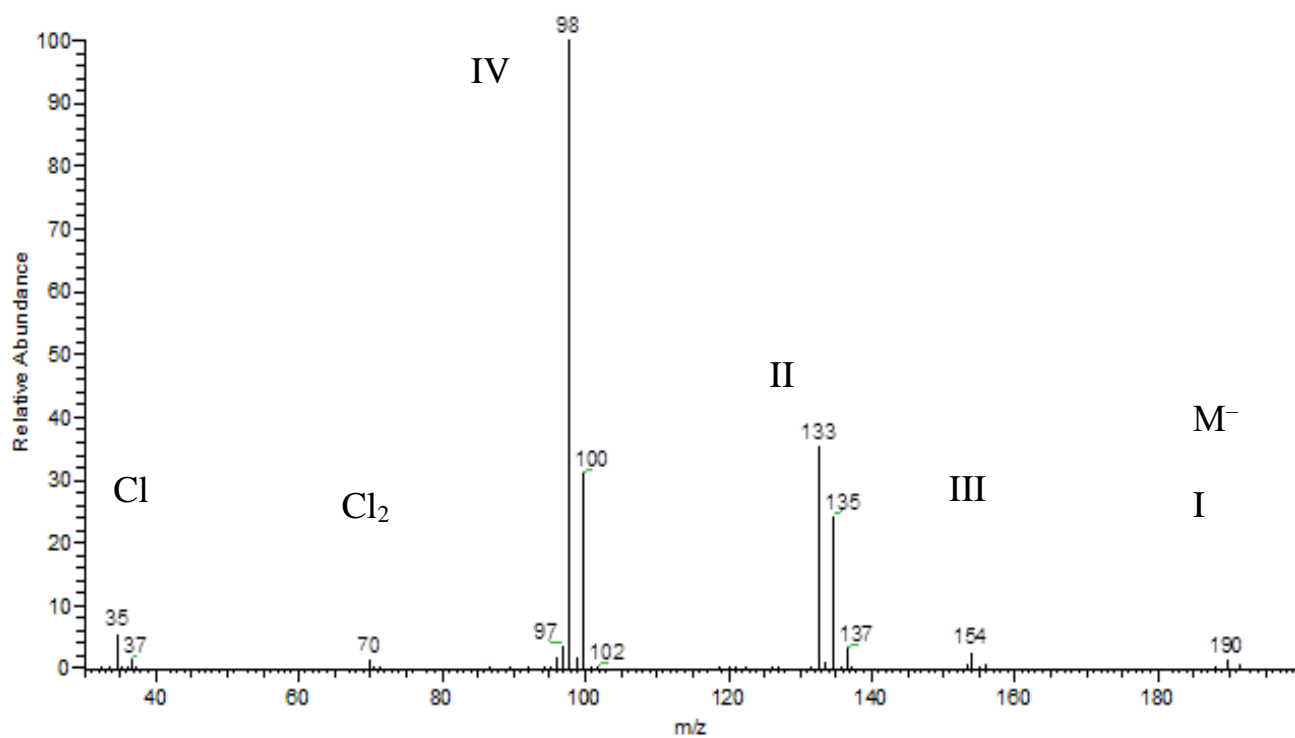


Рисунок 16 – Масс-спектр отрицательных ионов О-бутилдихлорфосфата при ЭЗЭ 4 эВ

Основной процесс фрагментации молекулярных отрицательных ионов триалкилфосфатов также заключается в разрыве связи кислород-углерод. Процесс происходит в одну стадию (см. рисунок 17) с элиминированием одного из радикалов и сохранением отрицательного заряда на фосфорсодержащем фрагменте.

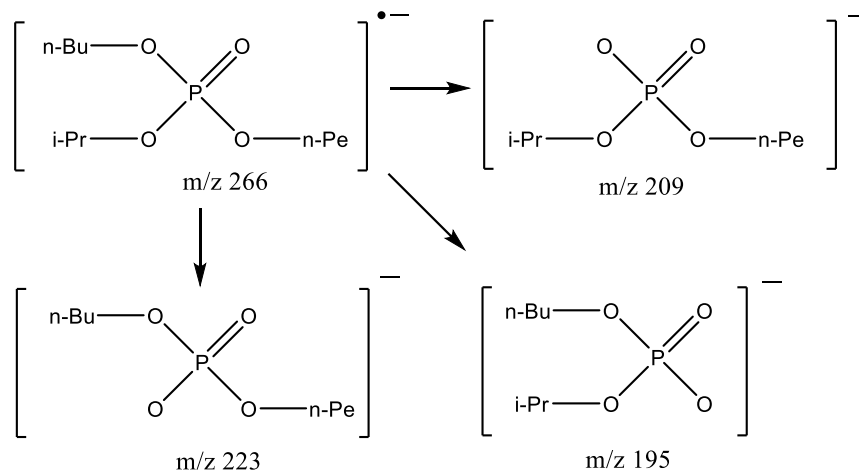


Рисунок 17 – Схема фрагментации отрицательных молекулярных ионов О-пропил,О'-бутил,О"-пентилфосфата

Дополнительное подтверждение того, что фрагментация происходит только в одну стадию, представлено на примере О,О',О"-триизопропилфосфата. Так, в случае одинаковых алкильных радикалов происходит единичный процесс отщепления одного из радикалов и в масс-спектре присутствует только один пик (см. рисунок 18).

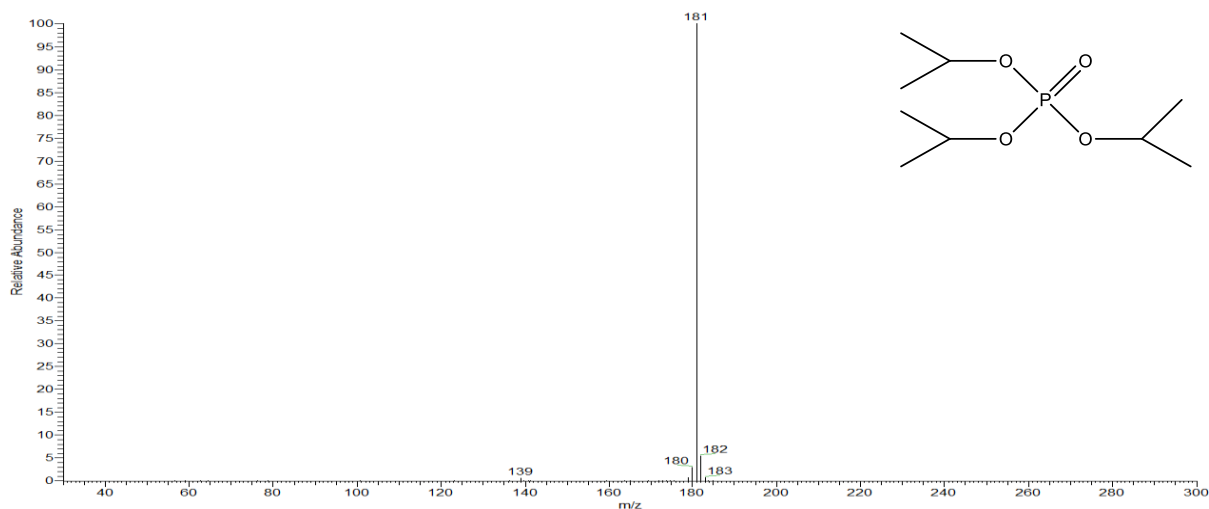


Рисунок 18 – Масс-спектр отрицательных ионов О,О',О"-триизопропилфосфата при ЭЗЭ 4 эВ

При наличии в структуре соединения метильного радикала, его элиминирования при фрагментации ОИ триалкилфосфатов не происходит.

Правило выброса максимального алкильного радикала [181], которое применимо в методе МС ЭИ ПИ в данном случае не работает. Процессы элиминирования алкильных радикалов с разным количеством атомов углерода у разных соединений случайны, и однозначная закономерность не выявлена. В каких-то случаях они равновероятны, что подтверждает интенсивность пиков образуемых ионов (см. рисунок 19).

Необходимо отметить еще одну особенность масс-спектров ОИ исследуемого класса: возможность миграции атома водорода, что подтверждается наличием пиков ионов с массовым числом на 1 единицу меньше/больше, чем у основных ионов. Интенсивность данных пиков, как правило, невелика $\approx 1 \div 2\%$ от максимального. Ввиду малого фонового сигнала данные пики хорошо регистрируются.

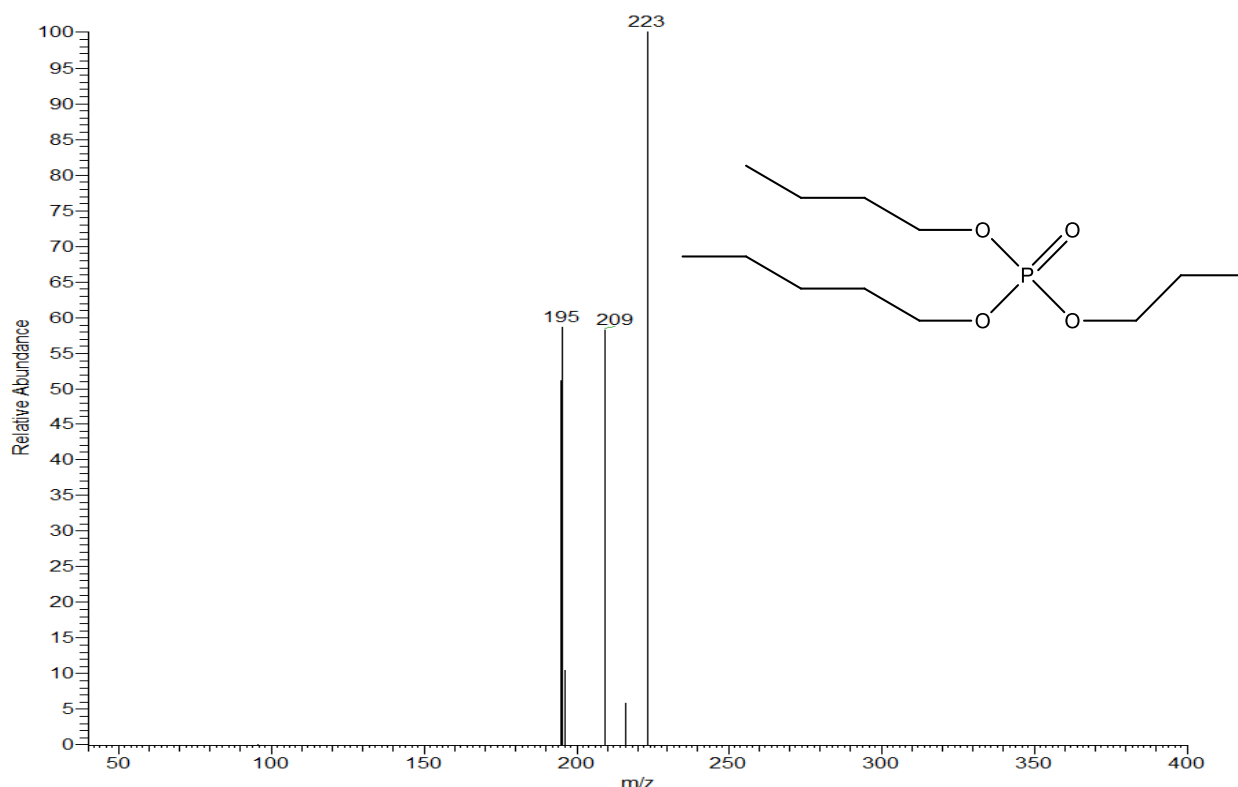


Рисунок 19 – Масс-спектр отрицательных ионов О-пропил,О'-бутил,О''-пентилфосфата при ЭЗЭ 4 эВ

Аналогичная фрагментация разрывом одной-двух связей С-О в зависимости от количества разных алкильных радикалов, происходит и у триалкилтиофосфатов (соединения №24-29 Приложения А).

Более подробно общие закономерности масс-фрагментации молекулярных отрицательных ионов соединений, принадлежащих к широкому классу эфиров фосфорных кислот, в сравнении с фрагментацией положительных ионов при электронной ионизации, представлены в работе [182].

3.3 Закономерности фрагментации отрицательных ионов галогенсодержащих фосфонатов

Исследования фрагментации ОИ галогенсодержащих фосфонатов проводились на соединениях, представленных под номерами 30-37 Приложения А. Некоторые из них: О-изопропилметилфторфосфонат (зарин), О-пинаколилметилфторфосфонат (зоман), О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфонат, О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфонат (группа V-газов), под шифрами VX, VR, соответственно [183], являются боевыми отравляющими веществами из списка 1А Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и об его уничтожении [184].

Фрагментация молекулярных отрицательных ионов данного класса фосфонатов происходит по нескольким направлениям.

Масс-спектры данных соединений характеризуются [185]:

- наличием пика депротонированных молекулярных ионов с интенсивностью 3-5% от максимального;
- максимальный по интенсивности пик принадлежит ионам, образованным разрывом связи С-О, с сохранением заряда на кислород и фосфорсодержащем фрагменте;
- масс-спектр содержит 1-2, реже 3 пика ионов; появление третьего пика (с интенсивностью от 1-10%) обусловлено отщеплением молекулы алкана (эфирной

группы) при соответствующей миграции атома водорода из Р-алкильной группы. В этом заключается отличие от классической масс-спектрометрии положительных ионов: там при фрагментации молекул фосфорсодержащих отравляющих веществ происходит миграция двух атомов водорода от алкильного радикала к атому кислорода, по так называемому механизму Мак-Лафферти +1 [164, 186];

– наиболее интенсивное образование отрицательных ионов происходит при энергии ионизации ≈ 4 эВ.

На рисунке 20 представлена схема фрагментации, а на рисунке 21 масс-спектр отрицательных ионов зарина, типичного представителя исследуемой группы.

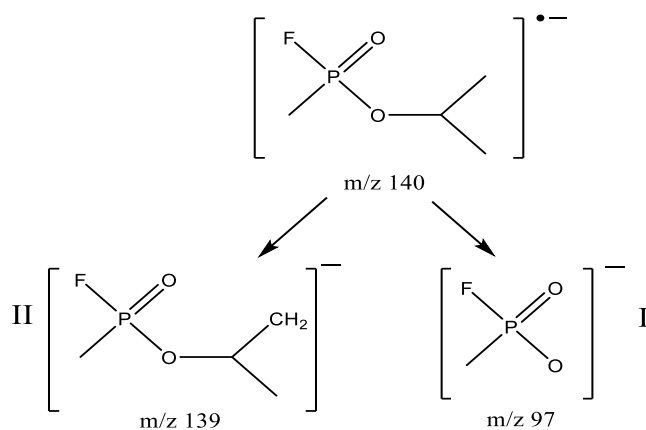


Рисунок 20 – Предполагаемая схема фрагментации отрицательных ионов зарина [185]

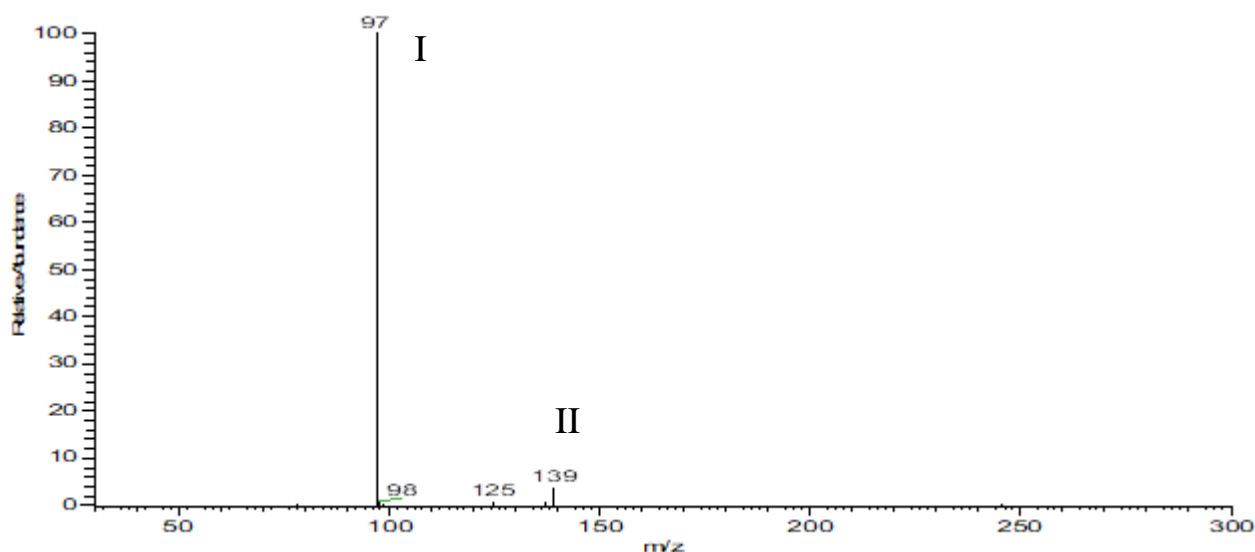


Рисунок 21 – Масс-спектр отрицательных ионов зарина, полученный при ЭЗЭ 4 эВ [185]

В отличие от гомологов зарина и зомана у V-газов при фрагментации молекулярного отрицательного иона, кроме вышеперечисленных процессов, происходит разрыв связи S-C с сохранением заряда на фосфорсодержащем фрагменте. По-видимому, это объясняется близостью свойств эфиров и тиоэфиров фосфорных кислот. Для соединений обоих типов одним из основных направлений распада является разрыв в молекулярном отрицательном ионе связи PO-C или, соответственно PS-C с отщеплением алкильного радикала. В масс-спектрах ОИ V-газов также регистрируются пики депротонированных молекулярных отрицательных ионов с интенсивностью до 5% от максимального в масс-спектре. При этом регистрируемый ионный состав положительных и отрицательных ионов при МС ОИ РЗЭ и МС ЭИ ПИ различен. В масс-спектре ПИ наиболее интенсивными пиками являются ионы (диалкиламино)этильного фрагмента. На рисунке 22 представлен масс-спектр отрицательных ионов VX [187], а предполагаемые структуры регистрируемых положительных и отрицательных ионов – на рисунке 23.

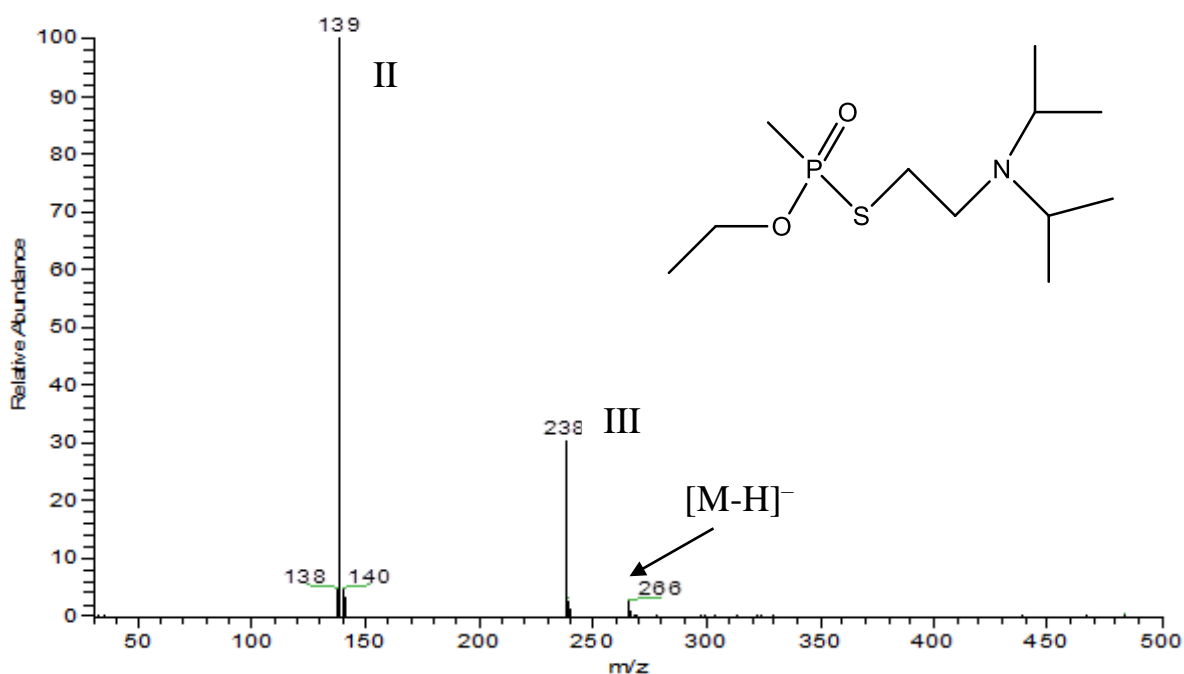


Рисунок 22 – Масс-спектр отрицательных ионов вещества VX, полученный при ЭЗЭ 4 эВ

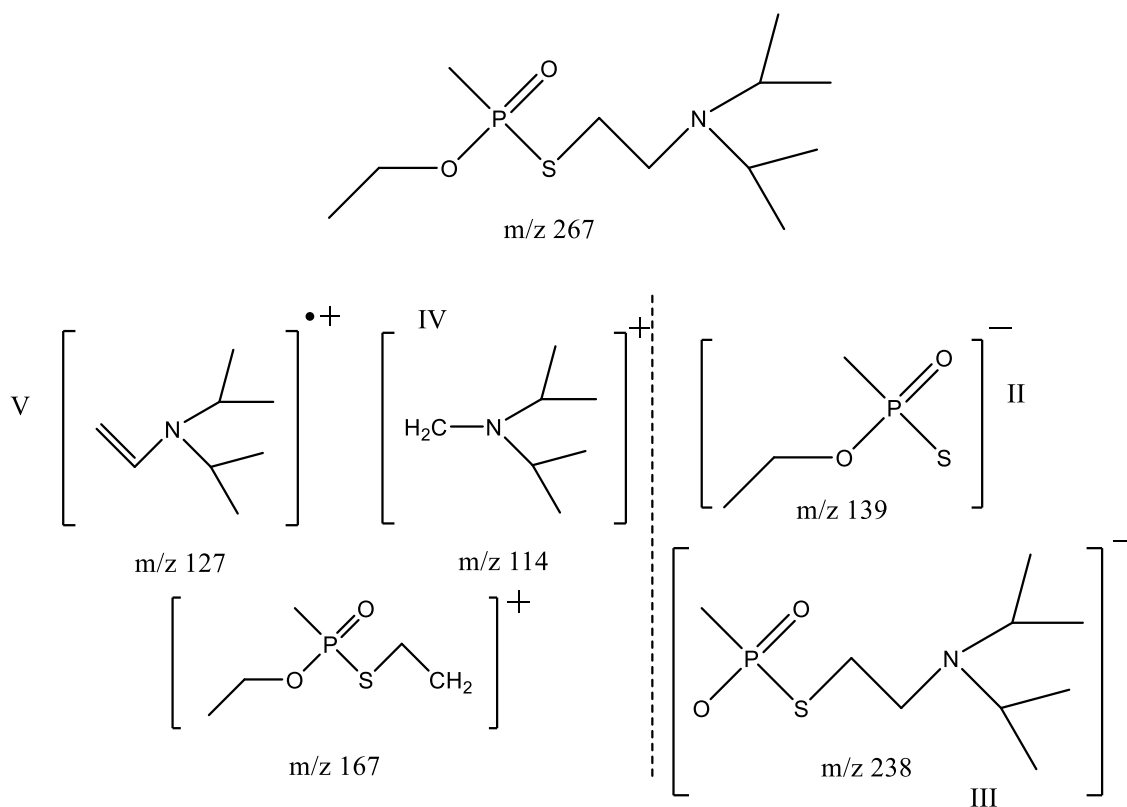


Рисунок 23 – Предполагаемые структуры регистрируемых положительных (слева) и отрицательных (справа) ионов вещества VX

3.4 Закономерности фрагментации отрицательных ионов тетраалкилпирофосфатов и тиофосфатов

Тетраалкилпирофосфаты (далее – пирофосфаты) давно известны в качестве пестицидов и пищевых добавок [188, 189]. Между тем в литературе удается обнаружить лишь отрывочные сведения о масс-спектрах этих соединений [190], поэтому дополнительные исследования этого класса актуальны.

Кислородсодержащие пирофосфаты, исследованные в работе (9 соединений под №40-48, Приложение А), являются побочными продуктами синтеза алкилдихлор-, диалкилхлор-, триалкилфосфатов, рассмотренных в разделе 3.2.

Сложность изучения процессов фрагментации молекулярных ОИ указанного класса определялась тем, что пирофосфаты не были выделены из реакционных смесей в чистом виде, поэтому подтверждение структуры этих соединений проводилось по масс-спектрам ПИ, ОИ РЗЭ и

газохроматографическим данным. Хроматограмма реакционной смеси, содержащей пиррофосфаты, представлена на рисунке 24.

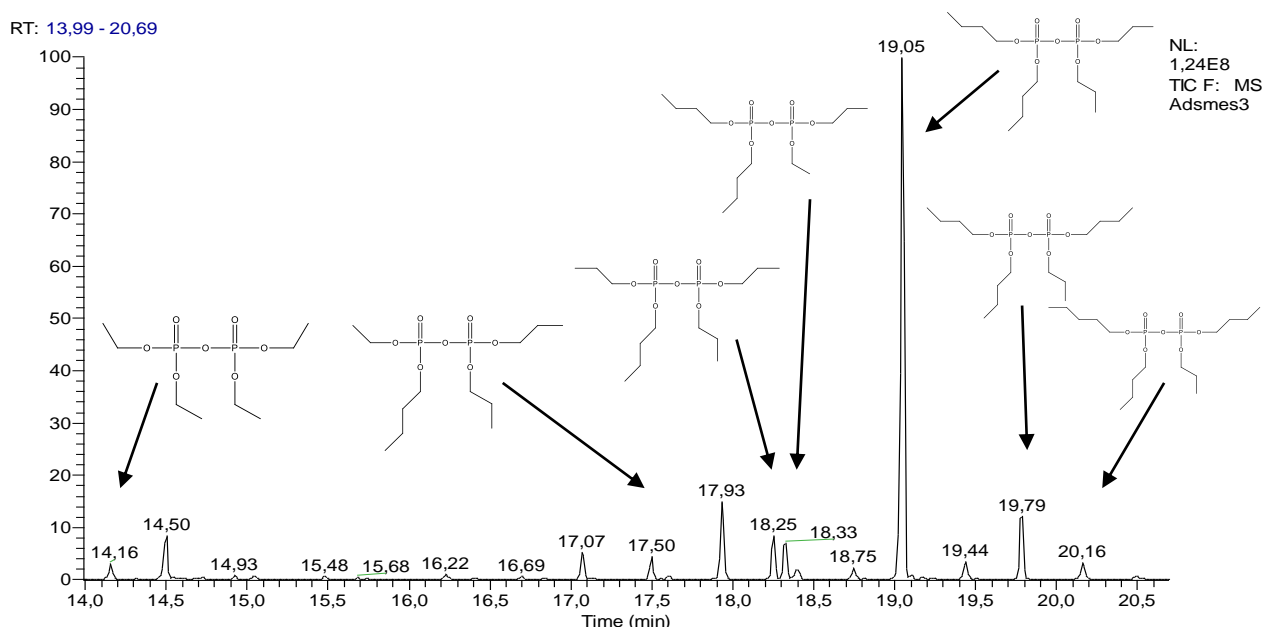


Рисунок 24 – Хроматограмма реакционной смеси, содержащей пиррофосфаты [191]

Фрагментация молекулярных отрицательных ионов тетраалкилпиррофосфатов достаточно проста. Основным процессом является разрыв связи O–C с отщеплением одного из O-алкильных радикалов. То есть в масс-спектре содержится такое количество интенсивных пиков, которое равно количеству разных O-алкильных групп. Процессы отщепления различных O-алкильных радикалов происходят одновременно (рисунок 25), аналогично эфирам фосфорных кислот[182]. В случае, если молекула пиррофосфата содержит только один тип алкильных групп, то масс-спектр ОИ будет содержать один интенсивный пик.

При исследовании фрагментации молекулярных ОИ O,O,O,O-тетраэтилдитиопиррофосфата наряду с ожидаемым пиком с m/z 293 (продукт отрыва этильного радикала от молекулярного иона) был зарегистрирован интенсивный пик иона с m/z 169 Да.

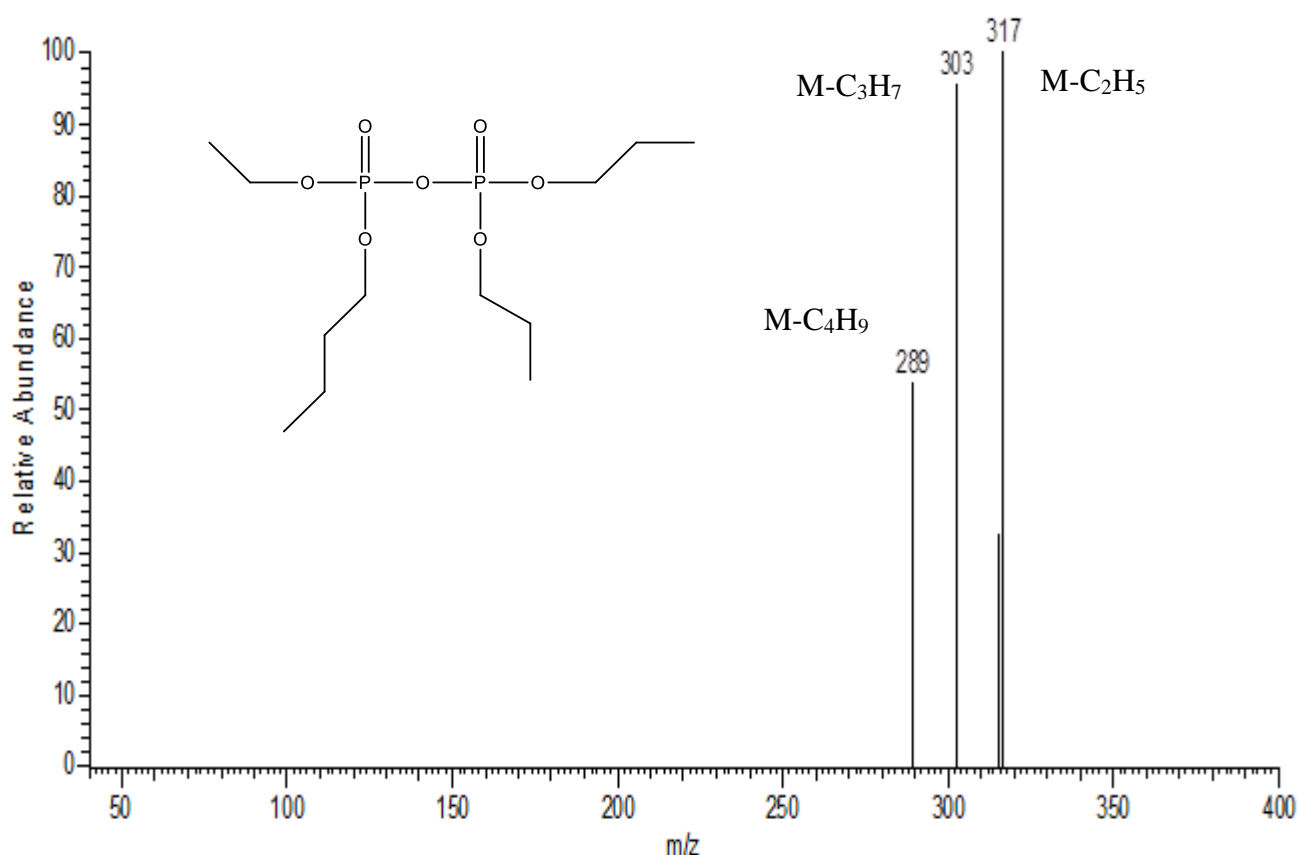


Рисунок 25 – Масс-спектр отрицательных ионов О-этил,О,О-дипропил, О-бутилпирофосфата при ЭЗЭ 4 эВ

Масс-спектр ОИ представлен на рисунке 26. Ион, по всей видимости, образован разрывом связи между фосфором и «центральной» атомом кислорода. Заряд локализуется на фрагменте, содержащем бóльшее количество атомов кислорода.

Для всей исследуемой группы пирофосфатов в масс-спектрах ОИ пиков молекулярных или депротонированных молекулярных ионов не выявлено.

Групповыми характеристическими признаками пирофосфатов, (не содержащих О-метильных радикалов, и кроме тиопирофосфатов) в масс-спектрах ОИ РЗЭ является наличие интенсивных пиков, относящихся к 9 гомологической группе [192, 193] с массовыми числами не менее 261 Да (массовое число иона $[M-C_2H_5]^-$ в масс-спектре ОИ РЗЭ тетраэтилпирофосфата).

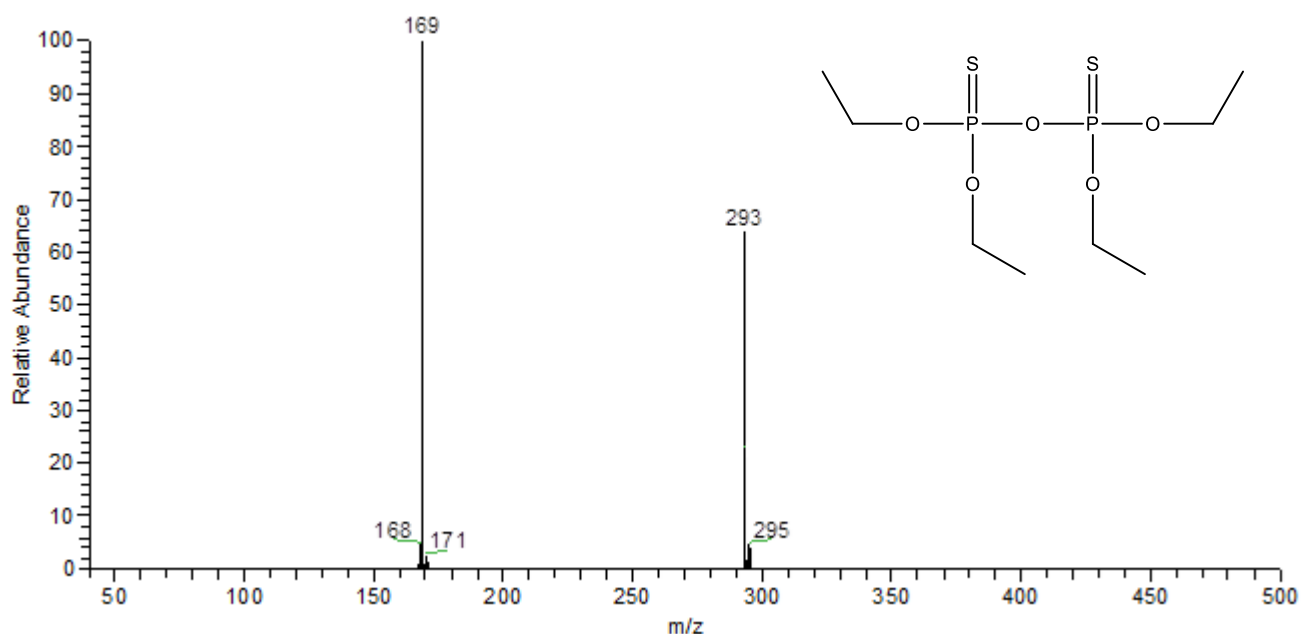


Рисунок 26 – Масс-спектр отрицательных ионов O,O,O,O-тетраэтилдитиопирофосфата при ЭЗЭ 4 эВ

Энергия электронов при которой проводились эксперименты с исследуемой группой составляет 4 эВ.

3.5 Закономерности фрагментации отрицательных ионов ряда нитротолуолов и динитробензола

Необходимость быстрой и надежной идентификации взрывчатых веществ для противодействия терроризму актуальна и в настоящее время. Как правило, взрывчатые вещества содержат большое количество нитрогрупп. В то же время известно, что «классический» метод ГХ/МС плохо подходит для работы с азотсодержащими и электроноакцепторными соединениями (с высоким электронным сродством), структура которых, как правило, содержит большое количество электроноакцепторных функциональных групп, каковыми часто и являются ВВ и их прекурсоры. В литературе сравнительно мало работ по определению/идентификации тринитротолуола и других взрывчатых веществ методом МС ПИ ЭИ [194-196]. Так, при сравнении с другими методами ионизации/детектирования, электронная ионизация с регистрацией

положительных ионов показала в целом меньшую чувствительность к нитроароматическим соединениям. Именно поэтому для идентификации ВВ нередко используется газовая хроматография в сочетании с другими, как правило, не масс-спектрометрическими методами детектирования, например, с электронно-захватным детектором [197], хеми-, фотолюминесцентным [198], спектрометром приращенной ионной подвижности [199] и др. [200]. Однако, использование таких методов оправдано в случае, если можно найти надежное доказательство принадлежности хроматографически выделенной компоненты тому или иному химическому соединению.

В работе проводилось исследование трех изомеров нитротолуола, 1,3-динитробензола, 2,4-динитротолуола, 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) (№50-55 Приложения А).

Масс-спектры отрицательных ионов изомеров нитротолуола

В работах уфимских исследователей [8, 201] отмечалось, что МС ОИ РЗЭ может быть применима для идентификации и различения изомеров соединений. Масс-спектры ОИ изомеров нитротолуола, представленные на рисунке 27 (нижние масс-спектры), подтверждают такую возможность. Действительно, несмотря на совпадение ионного состава масс-спектров, относительная интенсивность наблюдаемых пиков ОИ сильно варьируется от изомера к изомеру, в то время как, скажем, масс-спектры электронной ионизации с регистрацией положительных ионов пара- и мета-нитротолуола (см. рисунок 27(б и в), верхние масс-спектры) различить трудно, а в библиотеке масс-спектров [190] – практически невозможно.

В масс-спектрах ОИ всех изомеров нитротолуола присутствует хорошо различимый пик с m/z 136 Да с интенсивностью до 3% от максимального, принадлежащий депротонированным молекулярным ионам $[M-H]^-$. При проведении анализа методом МС ЭИ ПИ указанные интенсивности пиков являются несущественными и легко могут быть поглощены шумовыми пиками. Однако в масс-спектрах ОИ РЗЭ уровень фонового сигнала существенно ниже, и поэтому данные пики легко определяются и могут быть использованы в качестве

дополнительного доказательства при определении молекулярной массы соединения.

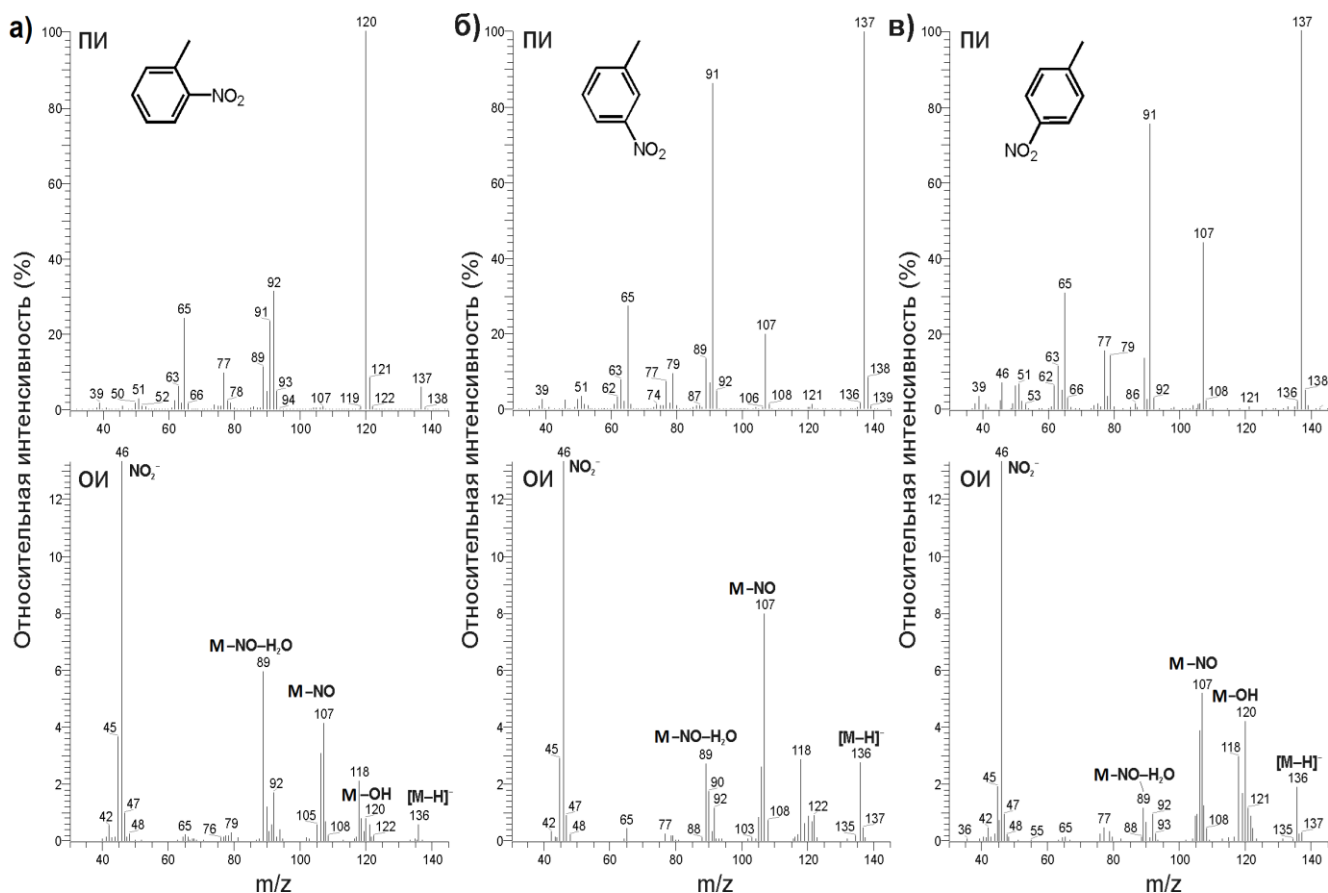


Рисунок 27 – Масс-спектры положительных (верхние панели) и отрицательных ионов (нижние панели) 2-нитротолуола (а), 3-нитротолуола (б) и 4-нитротолуола (в) [202]

Максимальный по интенсивности пик в масс-спектрах ОИ изомеров нитротолуола принадлежит нитрогруппе с m/z 46 Да (на рисунке 27 имеет интенсивность 100%). Так же, как и в масс-спектрах ПИ [190], присутствуют пики ионов с m/z 120 и 107 Да, образованные отщеплением от молекулярного иона OH - и NO -групп, соответственно (рисунок 27). Необходимо отметить, что для нитроароматических молекул отрыв NO -группы без перегруппировки невозможен [74] но, тем не менее, ОИ с m/z 107, которые имеют известную своей энергетической стабильностью окси-анионную структуру [136, 178, 203-205] образуются с относительной интенсивностью, сравнимой с ПИ той же массы. Более того, анализ ионного состава других пиков в масс-спектрах ОИ (рисунок 27) с привлечением данных об энергетике ионообразования в подобных

нитроароматических соединениях [74, 206] указывает на обилие других, явных и скрытых перегруппировочных процессов, которые в ОИ возможны только при условии их достаточно долгого времени жизни относительно автоотщепления электрона [203, 204]. Так, интенсивный пик при 89 Да, вероятно, отвечает последовательному отрыву NO-группы и молекулы H₂O. Такая фрагментация возможна после водородного сдвига и скелетных перегруппировок, подробно охарактеризованных в работе [165] на примере нитрофенола и тринитротолуола. В другой работе [207], в которой проводилось исследование изомеров нитротолуола, были выделены три направления масс-фрагментации: отщепление NO₂[•], NO[•] и миграция атома водорода метильной группы к атому кислорода. Не исключено, что и кажущийся простым отрыв атома водорода при образовании депротонированных молекулярных ионов [M-H]⁻ сопровождается миграцией атома кислорода нитрогруппы к бензольному кольцу, приводящей опять же к энергетически выгодной окси-анионной структуре [74]. Вдобавок, масс-спектры на рисунке 27 позволяют говорить о возможных миграциях атомов водорода, сопровождающих скелетные перегруппировки. Это подтверждается присутствием в масс-спектрах рядом с основными пиками пиков-сателлитов с меньшей интенсивностью (на одну-две единицы выше/ниже по m/z), как, например, пики с m/z 90, 92, 106 и 118 Да. Таким образом, полученные на ГХ/МС квадрупольном комплексе данные об образовании ОИ изомеров нитротолуола не противоречат результатам других исследований.

Масс-спектр отрицательных ионов 1,3-динитробензола

Большинство ОИ, образованных при фрагментации динитробензола, имеют такое же происхождение, как и в случае нитротолуола ([M-H]⁻ (m/z 167 Да), [M-O]⁻ (m/z 152 Да), [M-NO]⁻ (m/z 138 Да), NO₂⁻ (m/z 46 Да)). Различия состоят в появлении молекулярных ионов M⁻ (m/z 168 Да) и вполне ожидаемых фрагментных ионов [M-NO₂]⁻ (m/z 122 Да), [M-2NO]⁻ (m/z 108 Да) и [M-NO₂-NO]⁻ (m/z 92 Да). Процессы фрагментации молекулярных ОИ динитробензола и его изомеров ранее были рассмотрены в работах [126, 208]. Наиболее подробно они были исследованы в работе [208], где с применением электронного

монохроматора были построены кривые эффективного выхода всех зафиксированных ионов при энергиях ионизирующих электронов от 0 до 10 эВ, определены элиминируемые фрагменты и проведены квантово-химические расчеты для объяснения происходящих процессов.

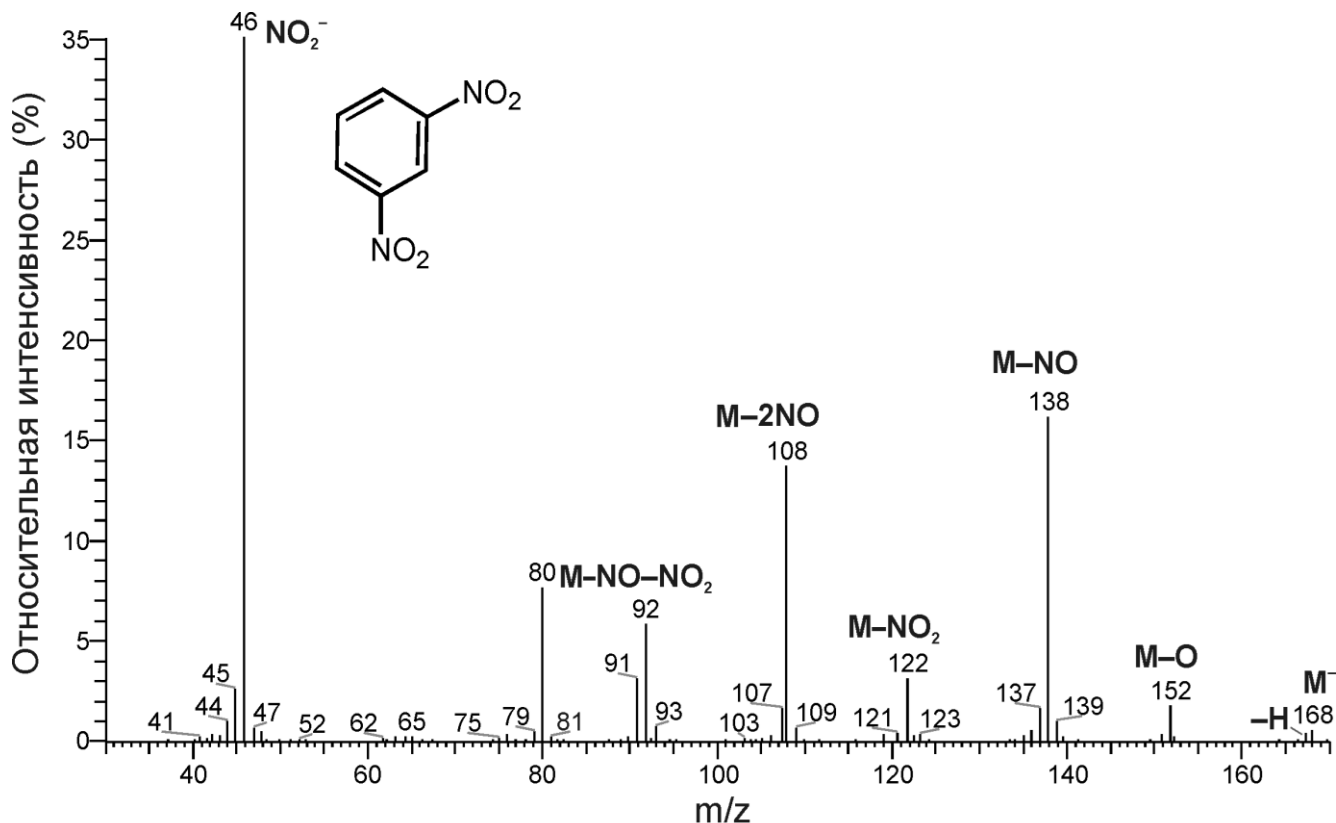


Рисунок 28 – Масс-спектры отрицательных ионов 1,3-динитробензола при ЭЗЭ 6.0 ± 0.5 эВ

Интегральный масс-спектр ОИ 1,3-динитробензола из работы [208], полученный суммированием ионных сигналов при энергиях ионизирующих электронов от 0 до 10 эВ с шагом 1 эВ, и масс-спектр ОИ, полученный в настоящей работе, при фиксированной энергии электронов 6 эВ (рисунок 28) практически идентичны и по ионному составу, и по относительной интенсивности пиков. Незначительные различия можно найти лишь в относительных интенсивностях пиков ионов NO_2^- и масс меньше 46 Да, а также пика молекулярных ионов M^- . Из анализа кривых выхода ионов [208], снятых с прецизионным энергетическим разрешением электронов, можно сделать вывод, что выход различных анионов охватывает практически непрерывно весь диапазон энергий электронов от 0 до 10 эВ. В то же время, по этим же данным, наблюдая за

резонансными областями, можно увидеть, что на фиксированную энергию электронов 6 эВ приходится только выход ионов с m/z 46, 122, 108, 92, 91 Да. Остальные же ионы с m/z 168, 167, 152, 138 и 80 Да при этой энергии не образуются, поэтому не должны фиксироваться в наших масс-спектрах. Однако же в наших масс-спектрах они присутствуют и, более того, относительная интенсивность выхода большинства из них воспроизводит интенсивность пиков в интегральном масс-спектре (рисунок 28). Данное противоречие можно объяснить относительно большим разбросом ЭИЭ в нашем масс-спектрометре. Вероятно, в ионизационной камере присутствуют электроны не только заданной энергии 6 эВ, но и с энергией практически по всему диапазону от 0 эВ до 10 эВ. Дополнительным подтверждением этого можно считать наличие низкоинтенсивных пиков долгоживущих молекулярных ОИ из 1,3-динитробензола, которые образуются исключительно при тепловой энергии электронов ниже 0.6 эВ [208] (рисунок 28, m/z 168 Да).

Масс-спектр отрицательных ионов 2,4-динитротолуола

Перед рассмотрением масс-спектра ОИ 2,4-динитротолуола необходимо отметить, что процессы фрагментации отрицательных ионов динитротолуолов, насколько нам известно, другими исследователями ранее не изучались. Поэтому рассмотрение фрагментации 2,4-динитротолуола целесообразно проводить по аналогии со схемами, предложенными в работе [165] при рассмотрении фрагментации моонитротолуолов.

Как и в моонитротолуолах (см. рисунок 27) максимальным в масс-спектре 2,4-динитротолуола является пик ионов NO_2^- (рисунок 29). Остальные пики с интенсивностью от 3 до 20% от максимального образованы отрывом нейтральных фрагментов после перегруппировочных процессов, в том числе нитро-нитритных перегруппировок [165].

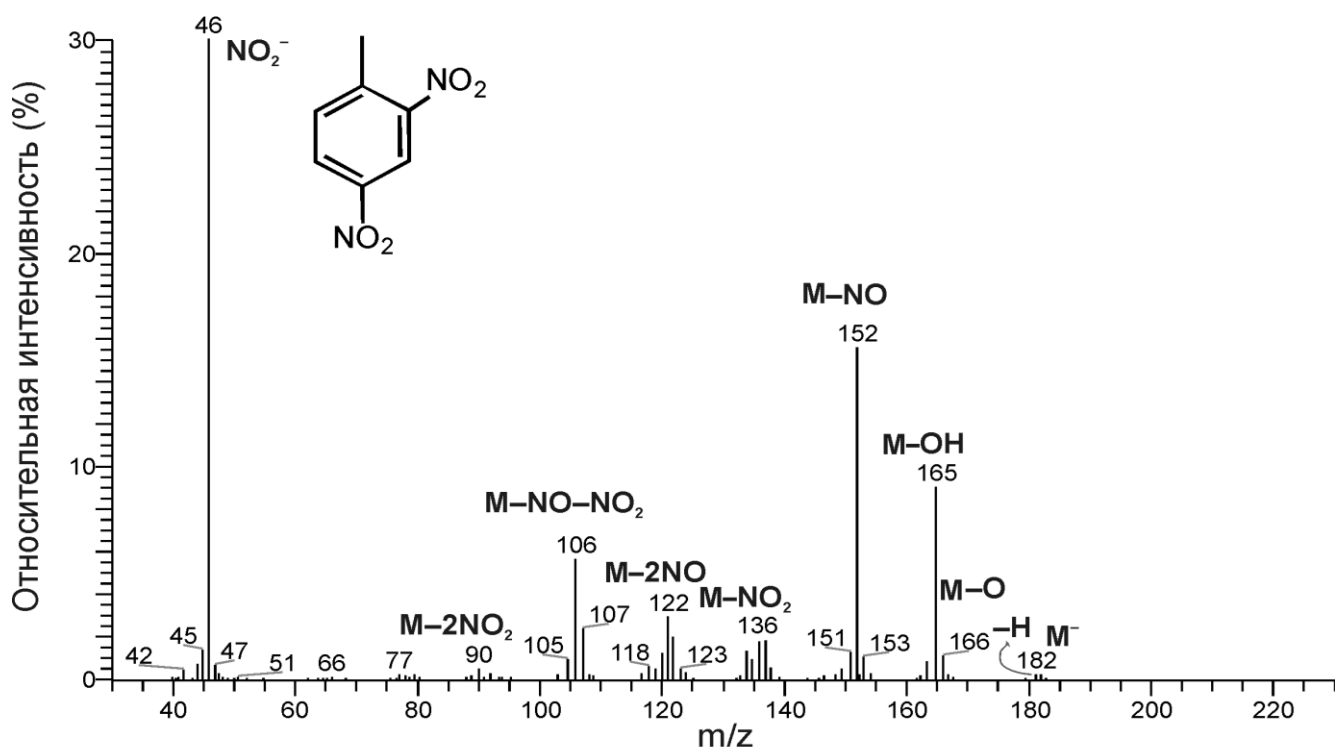


Рисунок 29 – Масс-спектр отрицательных ионов 2,4-динитротолуола, полученный при ЭЗЭ 6.0 ± 0.5 эВ

Интенсивность, брутто-формулы зарегистрированных ионов, отщепляемые фрагментные частицы как от молекулярного, так и от осколочных ионов, представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Ионный состав масс-спектров отрицательных ионов 2,4-динитротолуола, а также предполагаемые элиминируемые частицы [202]

m/z (Да) / интенсивность (%)	Брутто-формула иона	Выбрасываемая частица
182/< 1	$C_7H_6N_2O_4$ (молекулярный ОИ)	
46 / 100	NO_2	–
152 / 18	$C_7H_6NO_3$	– NO
165 / 12	$C_7H_5N_2O_3$	– OH
106 / 8	C_7H_6O	– NO_2 , – NO
122 / 4	$C_7H_6O_2$	– NO, – NO
136 / 3	$C_7H_6NO_2$	– NO_2
181/ < 1	$C_7H_5N_2O_4$	– H

Анализ данных таблицы 5 показывает, что при фрагментации молекулярных ОИ, в основном, происходит выброс групп NO и NO_2 . Ионы с m/z 152, 106 и 122 Да, очевидно, могут образоваться только в результате «перескока» атома

кислорода на бензольное кольцо или на метильную группу для высвобождения NO-групп(ы), без разрушения бензольного кольца. Также имеет место миграция атома водорода к кислороду с последующим отщеплением гидроксильной группы и образованием иона с m/z 165 Да.

Фрагментация отрицательных ионов 2,4,6-тринитротолуола

Процессы, сопровождающие взаимодействие молекул ТНТ с низкоэнергетическими электронами, диссоциативные каналы и энергетическая зависимость выхода фрагментных ионов подробно рассматривались в работах [51, 209, 210]. В вышеуказанных работах исследования выполнялись с помощью масс-спектрометров с различными типами масс-анализаторов (магнитный секторный [51] и квадрупольный [209, 210]) исследовались чистые индивидуальные образцы ТНТ, напускаемые в макроколичествах с помощью системы прямого ввода.

Масс-спектр ОИ ТНТ, полученный в настоящей работе и представленный на рисунке 30, по ионному составу сопоставим с масс-спектрами из других работ, полученными при энергии захватываемых электронов 2 и 6 эВ [51], а также при тепловой энергии ~ 0 эВ [211].

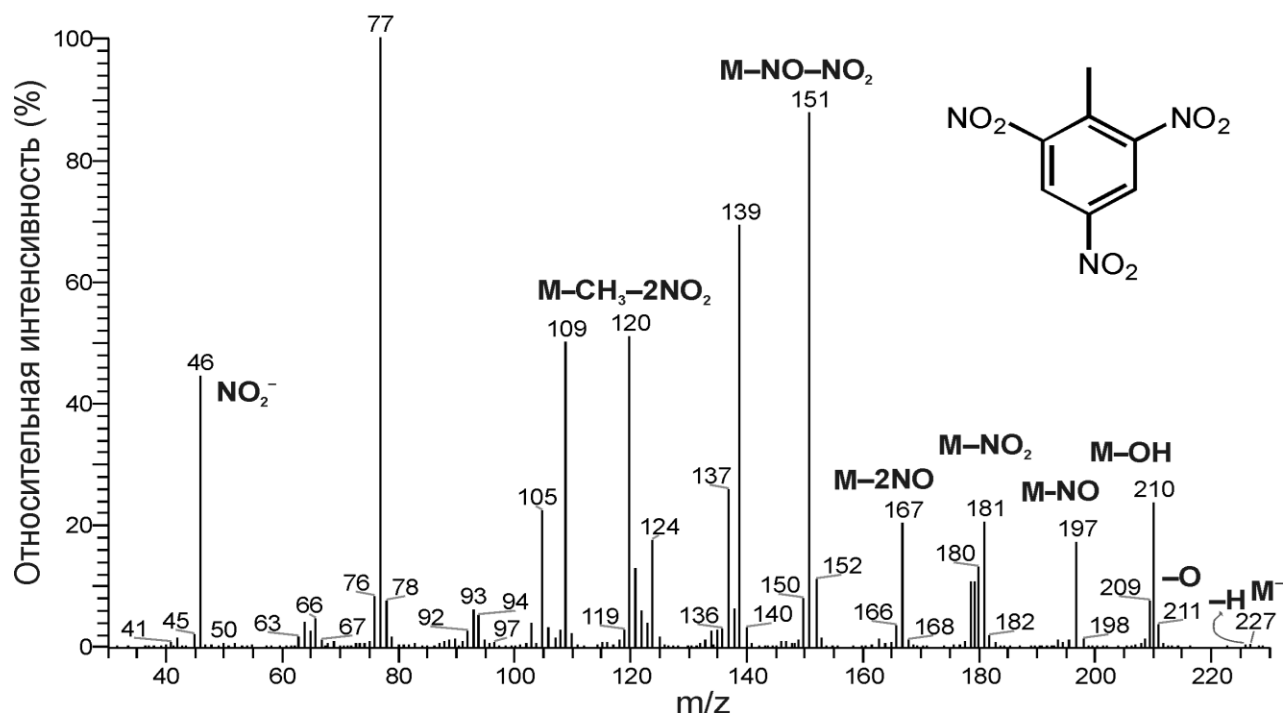


Рисунок 30 – Масс-спектр отрицательных ионов 2,4,6-тринитротолуола, полученный при ЭЗЭ 6.0 ± 0.5 эВ

Присутствие в масс-спектре ОИ ТНТ более 10 интенсивных пиков свидетельствует о том, что присоединение электронов даже практически с нулевой энергией приводит к глубокому распаду ТНТ. Это обусловлено наличием множества энергетически выгодных направлений фрагментации молекулярных ОИ, как простым последовательным отщеплением фрагментных частиц, так и через перегруппировочные процессы.

Относительные интенсивности наблюдаемых на рисунке 30 пиков отвечают скорее усредненным значениям между масс-спектрами при 2 и 6 эВ из работы [51]. Пик нитрогруппы NO_2^- уже не является максимальным в масс-спектре, в отличие от рассмотренных ранее нитротолуолов, даже несмотря на то, что нитрогруппа среди всех возможных фрагментов обладает, предположительно, наибольшей величиной сродства к электрону (2.3 эВ). Максимальный же пик в масс-спектре ТНТ принадлежит ионам с m/z 77 Да, хотя в работах [209, 210] он не упоминается.

Для этих ионов можно предложить элементный состав C_6H_5^- , NO_2 , NOH^- или $\text{NO}_2\text{OCH}_3^-$. Судя по масс-спектру ОИ динитробензола (рисунок 28), в котором пик с m/z 77 отсутствует, можно предположить причастность метильной группы к образованию этих ионов, т.е. последний состав более предпочтителен. Следует заметить, однако, что пик m/z 77 Да был приписан фенил-анионам при изучении нитробензола в работах [41, 212], хотя предположение об образовании такой стерически трудно достижимой структуры из ТНТ вызывает сомнение. В то же время в работе [165] при рассмотрении нитро-нитритных перегруппировок в нитроароматических соединениях предполагался отрыв СО группы. Полагаем, что такие же процессы вполне возможны и в ТНТ, результатом которых может стать образование ионов с m/z 77 Да, а также с m/z 109 Да, достаточно интенсивных в масс-спектре ОИ (рисунок 30).

На основе термодинамических расчетов в работе [165] была предложена схема фрагментации ТНТ при которой возможно образование ОИ с m/z 227 (M^-), 210 ($[\text{M} - \text{OH}]^-$), 47 (HONO^-), 180 ($[\text{M} - \text{HONO}]^-$), 197 ($[\text{M} - \text{NO}]^-$), 30 (NO^-), 167 Да

($[M - (CH_2O + NO)]^-$). Практически все из перечисленных ионов присутствуют в масс-спектре ОИ ТНТ (рисунок 30). Тем не менее, наличие в масс-спектре еще нескольких пиков ионов дает основание полагать, что фрагментация происходит более глубоко и образуется еще несколько осколочных ОИ с m/z 151, 139, 137, 105 Да. Образование ионов с m/z 151, 137 Да было подтверждено в работе [209]. Тем не менее, принадлежность перечисленных ионов к ТНТ сомнений не вызывает, так как подтверждается полным совпадением времен газохроматографического удерживания на хроматограмме по полному ионному току и хроматограммам по указанным выбранным ионам (рисунок 31).

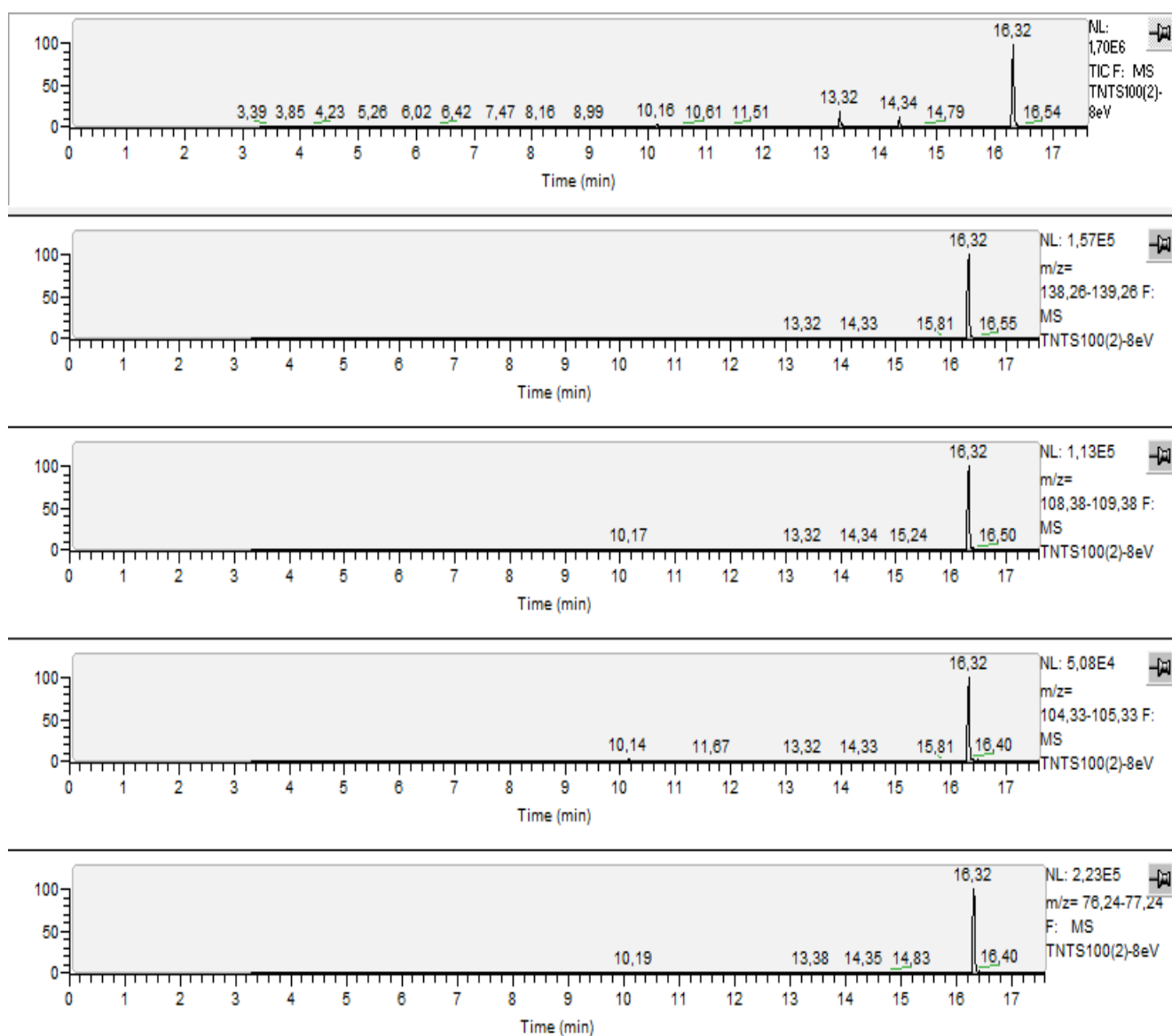


Рисунок 31 – Хроматограммы отрицательных ионов ТНТ сверху вниз: по полному ионному току, по иону с m/z 139 Да, по иону с m/z 109 Да, по иону с m/z 105 Да, по иону с m/z 77 Да

Для обоснования элементного состава и структурных формул зарегистрированных ионов, на наш взгляд, в настоящее время недостаточно данных.

Таким образом, зарегистрированные на квадрупольном масс-спектрометре отрицательные ионы модельной группы нитробензолов по ионному составу хорошо согласуются с данными работ, выполненных другими авторами на масс-спектрометрах других типов.

3.6 Направления фрагментации отрицательных ионов других органических веществ

В работе была исследована техническая смесь, содержащая стереоизомеры альфа-, бета-, гамма-люизита. Установлено, что фрагментация α -, β - и γ -люизитов при регистрации положительных и отрицательных ионов происходит практически одинаково. Однако, в масс-спектрах ОИ имеются значимые отличия, которые позволяют более надежно идентифицировать каждый изомер. Основные процессы при распаде молекулярных положительных и ОИ данного класса представлены на примере α -люизитов на рисунках 32 и 33, соответственно.

Можно выделить следующие особенности масс-спектров и фрагментации ОИ люизита:

- максимальным в масс-спектре пиком является пик, принадлежащий атомарному хлору; остальные пики в масс-спектре имеют интенсивность не более 20% от максимального;
- основными направлениями являются элиминирование атомарного и молекулярного хлора с дальнейшим отщеплением углеродной составляющей фрагментного иона, отщепление хлорвинильного фрагмента с сохранением отрицательного заряда на мышьяксодержащем фрагменте;
- установлена оптимальная для проведения анализа энергия ионизирующих электронов данной группы, составляющая около 4 эВ;

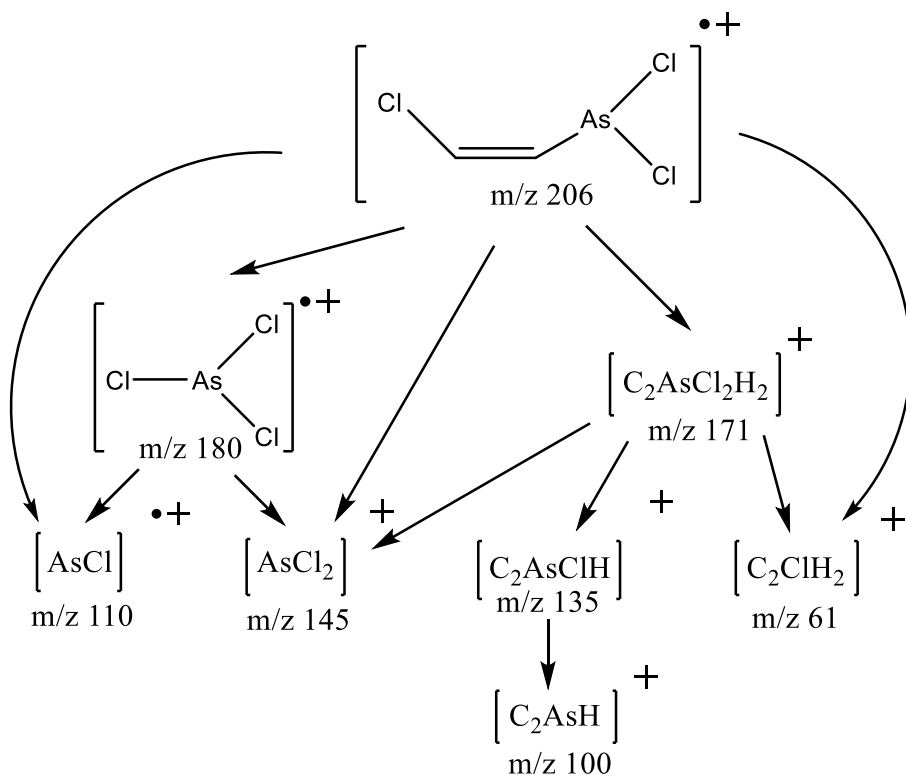


Рисунок 32 – Предполагаемая схема фрагментации ПИ α -люизитов

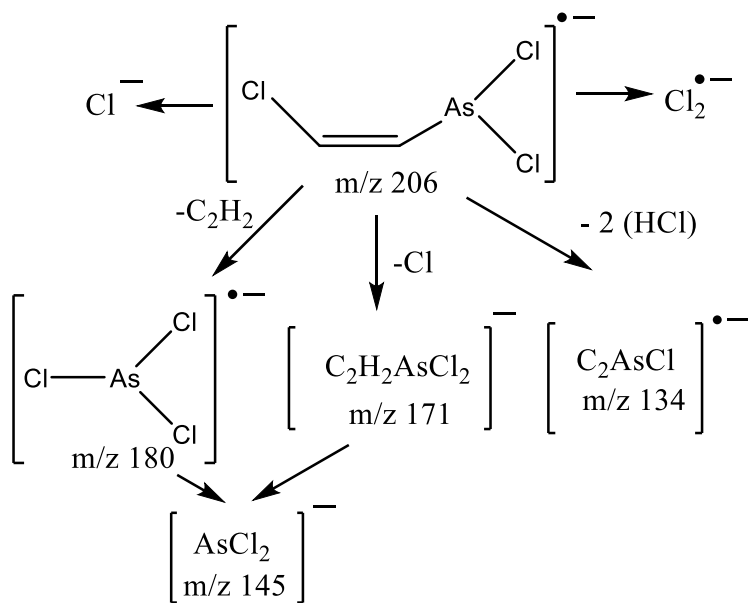


Рисунок 33 – Предполагаемая схема фрагментации ОИ α -люизитов [201]

— изомеры люизита демонстрируют различия в фрагментации молекулярных отрицательных ионов. Подробно данные различия и масс-спектры ОИ изомеров α - и β -люизитов рассмотрены в подразделе 4.1 (рисунок 43).

Фрагментация отрицательных ионов сернистого иприта

Максимальным в масс-спектре (рисунок 34) сернистого иприта является пик, принадлежащий атомарному хлору. Кроме того, при разрыве связи сера-углерод, с сохранением отрицательного заряда на серосодержащем фрагменте, регистрируется пик с интенсивностью до 2% от максимального с m/z 94 (см. рисунок 35).

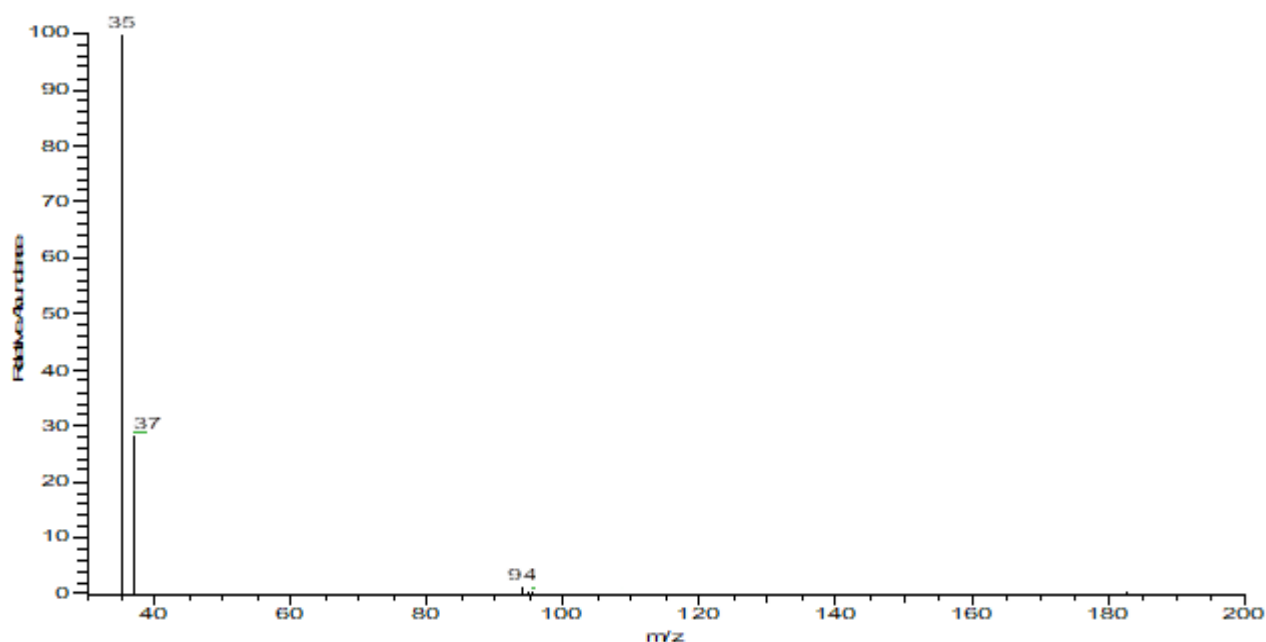


Рисунок 34 – Масс-спектр отрицательных ионов иприта

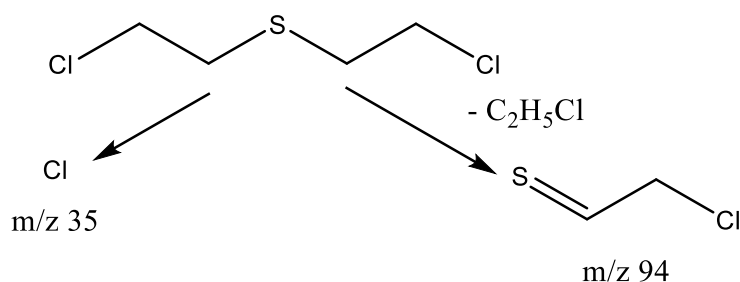


Рисунок 35 – Схема фрагментации отрицательных ионов иприта

Фрагментация отрицательных ионов группы временно-выводящих токсичных веществ

В работе были рассмотрены следующие временно-выводящие токсичные вещества: дифениламинхлорарсин (адамсит), хлорацетофенон,

хлорбензальмалодинитрил (CS), дибензоксазепин (CR), хинуклидил-3-бензилат (Bz). Фрагментация этих соединений ввиду отсутствия структурного родства будет представлена по-отдельности.

Схема фрагментации вещества CS представлена на рисунке 36.

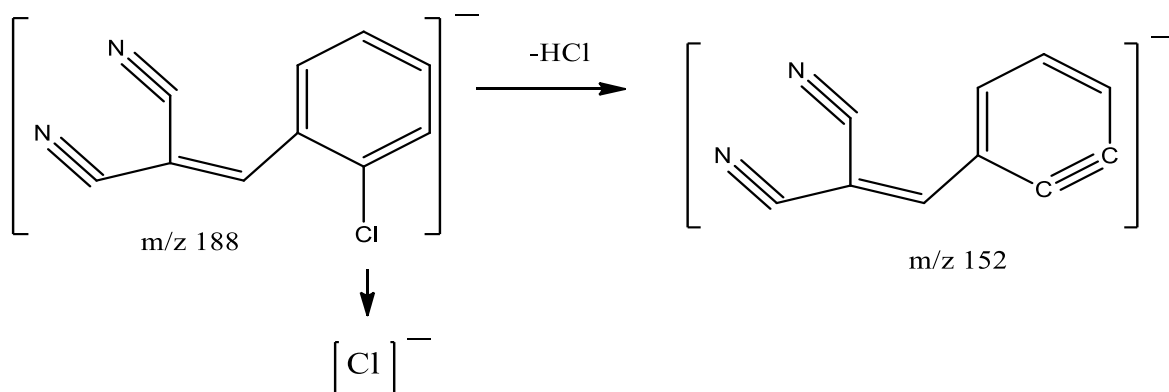


Рисунок 36 – Предполагаемая схема фрагментации отрицательных ионов вещества CS

При фрагментации молекулярного отрицательного иона CS образуются два иона:

- с массой 35 Да, принадлежит иону хлора и его пик имеет максимальную интенсивность в масс-спектре;
- 152 Да, образован отщеплением молекулы хлороводорода, интенсивность $\approx 10\%$ от максимального.

При проведении эксперимента с регистрацией ионов с массами от 40 Да, то есть исключая наиболее интенсивный пик в масс-спектре, принадлежащий атому хлора, был зарегистрирован пик, принадлежащий молекулярному отрицательному иону с интенсивностью 9%. Различие в масс-спектрах отрицательных ионов CS, полученных при различных диапазонах регистрируемых масс, представлено на рисунках 37, 38.

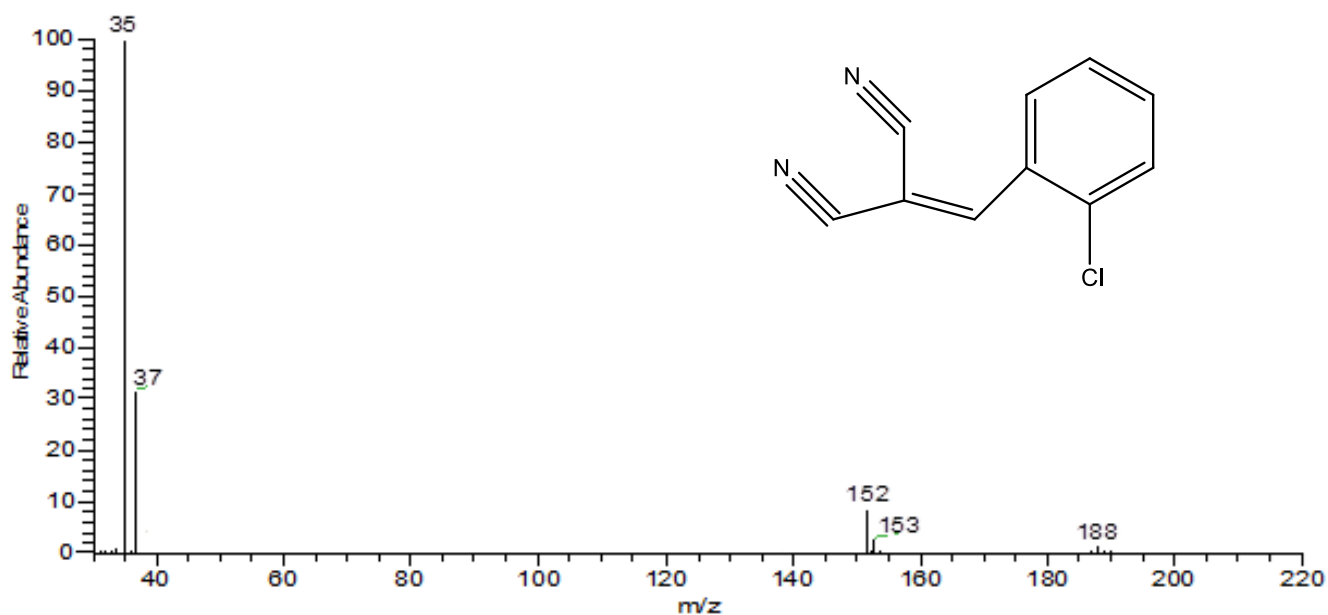


Рисунок 37 – Масс-спектр отрицательных ионов вещества CS в диапазоне регистрируемых масс от 30 до 220 Да при ЭЗЭ 6 эВ

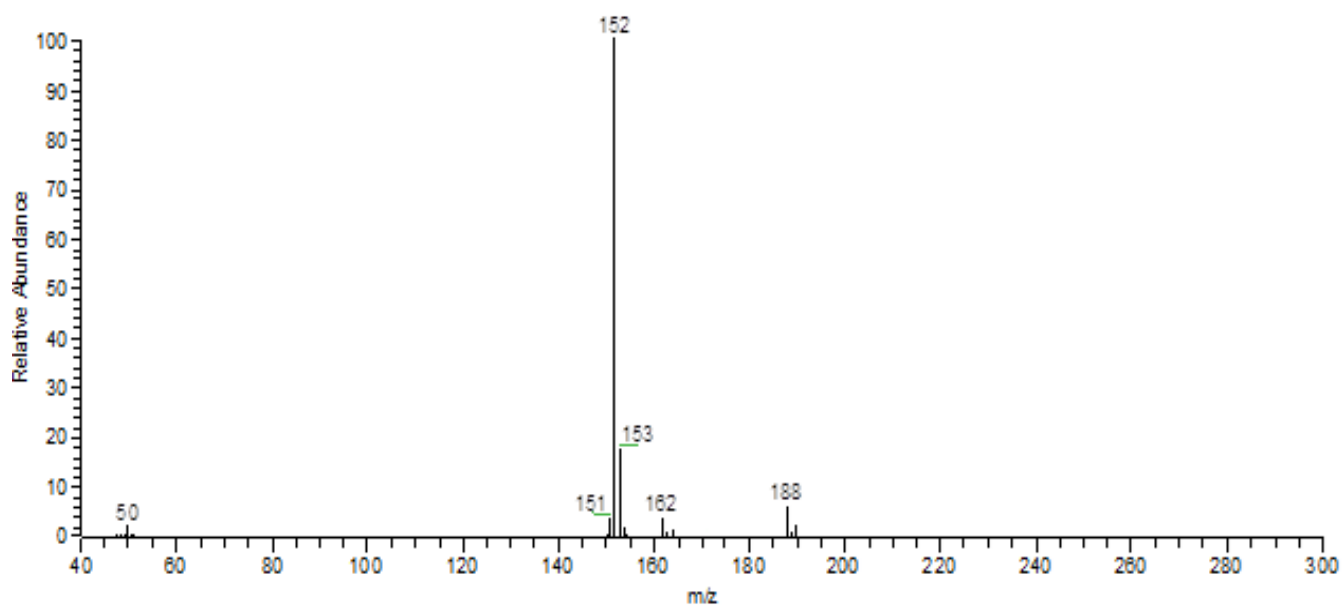


Рисунок 38 – Масс-спектр отрицательных ионов вещества CS в диапазоне регистрируемых масс от 40 до 220 Да при ЭЗЭ 6 эВ

Масс-спектры отрицательных ионов веществ CR и Vz, полученных при энергии ионизирующих электронов ≈ 6 эВ, представлены на рисунках 39, 40.

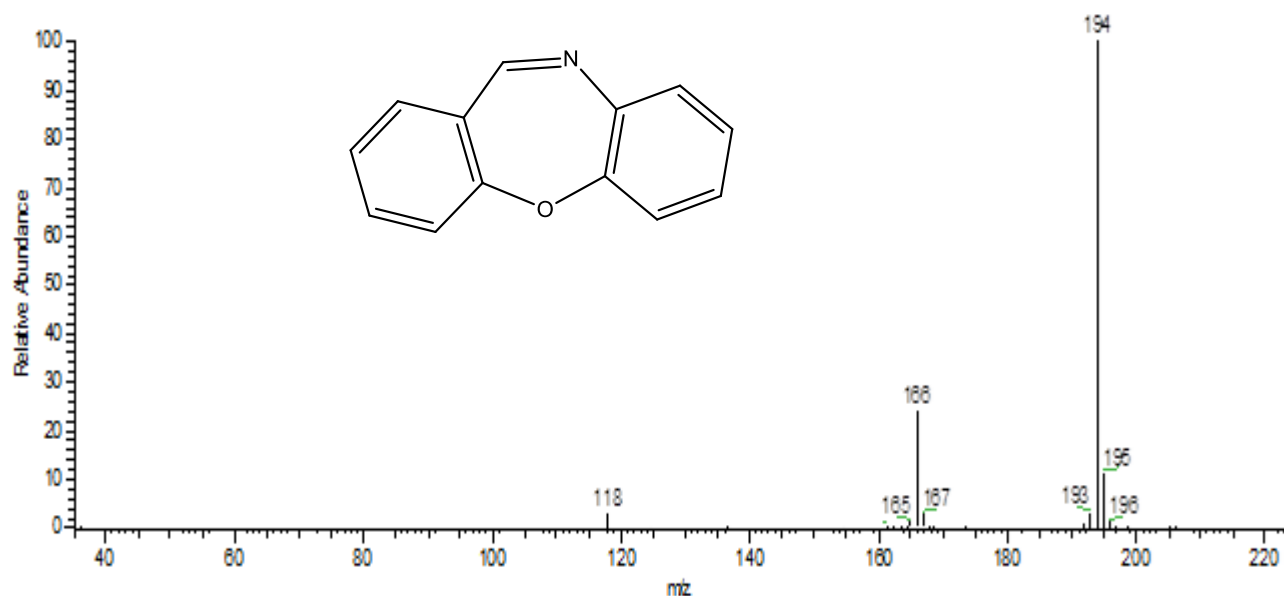


Рисунок 39 – Масс-спектр отрицательных ионов вещества CR, полученный при ЭЗЭ 6 эВ

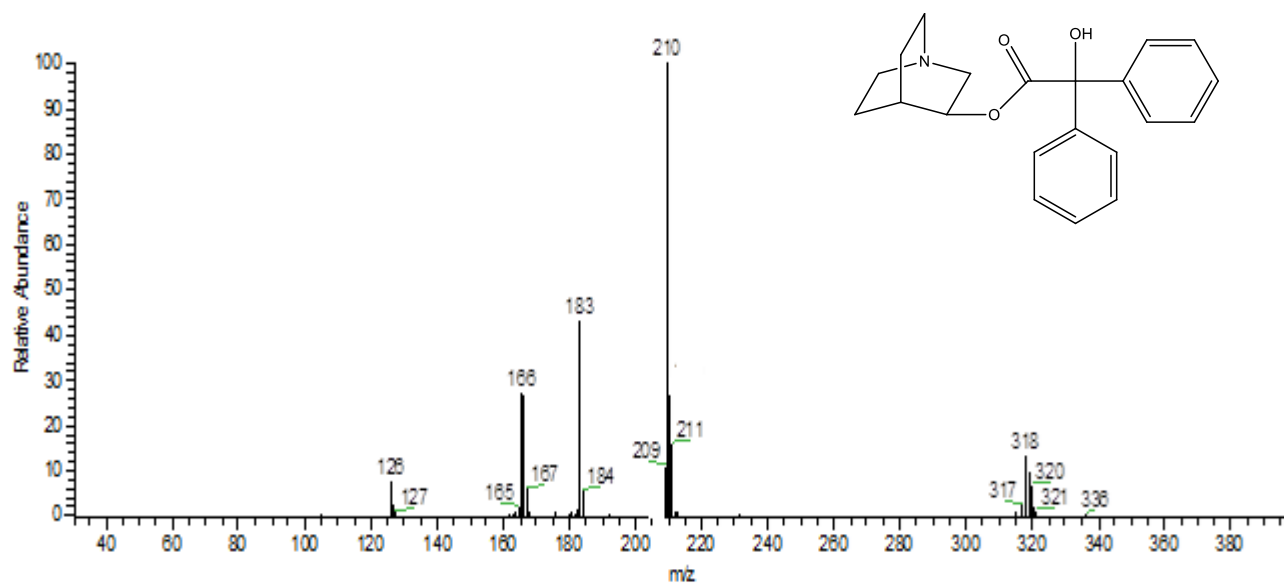


Рисунок 40 – Масс-спектр отрицательных ионов вещества Vz, полученный при ЭЗЭ 6 эВ

Для трех соединений (CS, CR, Vz) установлены общие направления фрагментации и особенности масс-спектров:

- наличие в масс-спектрах пиков молекулярных (депротонированных молекулярных) ионов;
- масс-спектры содержат 3-4 пика ионов;

– фрагментация происходит разрывом одной, реже двух, связей, без перегруппировочных процессов;

– величина энергии резонанса для указанной группы ≈ 6 эВ.

Масс-фрагментация отрицательных ионов некоторых бициклических соединений

В работе были рассмотрены представители следующих бициклических рядов (2-тия бицикло[2.2.1]гептанов, бицикло[2.2.1]гепт-2-енов с тиоцианат и меркаптогруппами, 7-оксанорборненов с бензильным (бензоильным) заместителем при атоме серы) (№66-75 Приложения А), а также некоторые их прекурсоры (№76-80).

Основными направлениями фрагментации отрицательных ионов бициклических каркасных соединений с серосодержащими заместителя являются [213]:

– преобладающим процессом является отрыв от каркаса бицикла серосодержащего заместителя, с сохранением отрицательного заряда на заместителе;

– при отсутствии в молекуле бициклогептанового соединения атомов галогенов в масс-спектре регистрируется пик молекулярного (депротонированного молекулярного) иона;

– при образовании отрицательных ионов не происходит разрыв связей по механизму обратной реакции Дильса-Альдера;

– при большом количестве атомов фтора в структуре соединений (до 6-ти) характерно последовательное элиминирование молекул фтороводорода.

На рисунке 41 представлены предполагаемые структуры и брутто-формулы регистрируемых отрицательных ионов с-(5,5,6-трифтор-6-(трифторметил)-7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-1-ил)метилбензотиоата, как одного из представителей бициклических соединений, а масс-спектр этого соединения – на рисунке 42.

Наибольшей интенсивностью при регистрации отрицательных ионов обладает пик, принадлежащий метилбензотиоат-иону с массой 137 Да (рисунок 22). В масс-спектре ОИ зарегистрированы несколько пиков с m/z 263, 243, 223 Да,

отличающихся между собой на 20 Да. Их происхождение можно объяснить последовательным элиминированием молекул фтороводорода из осколочного иона с m/z 263 Да. Привносимой электроном энергии недостаточно для глубокой фрагментации молекулы, поэтому основа бициклического соединения, состоящая из шести атомов углерода и атома кислорода, остается не разрушенной.

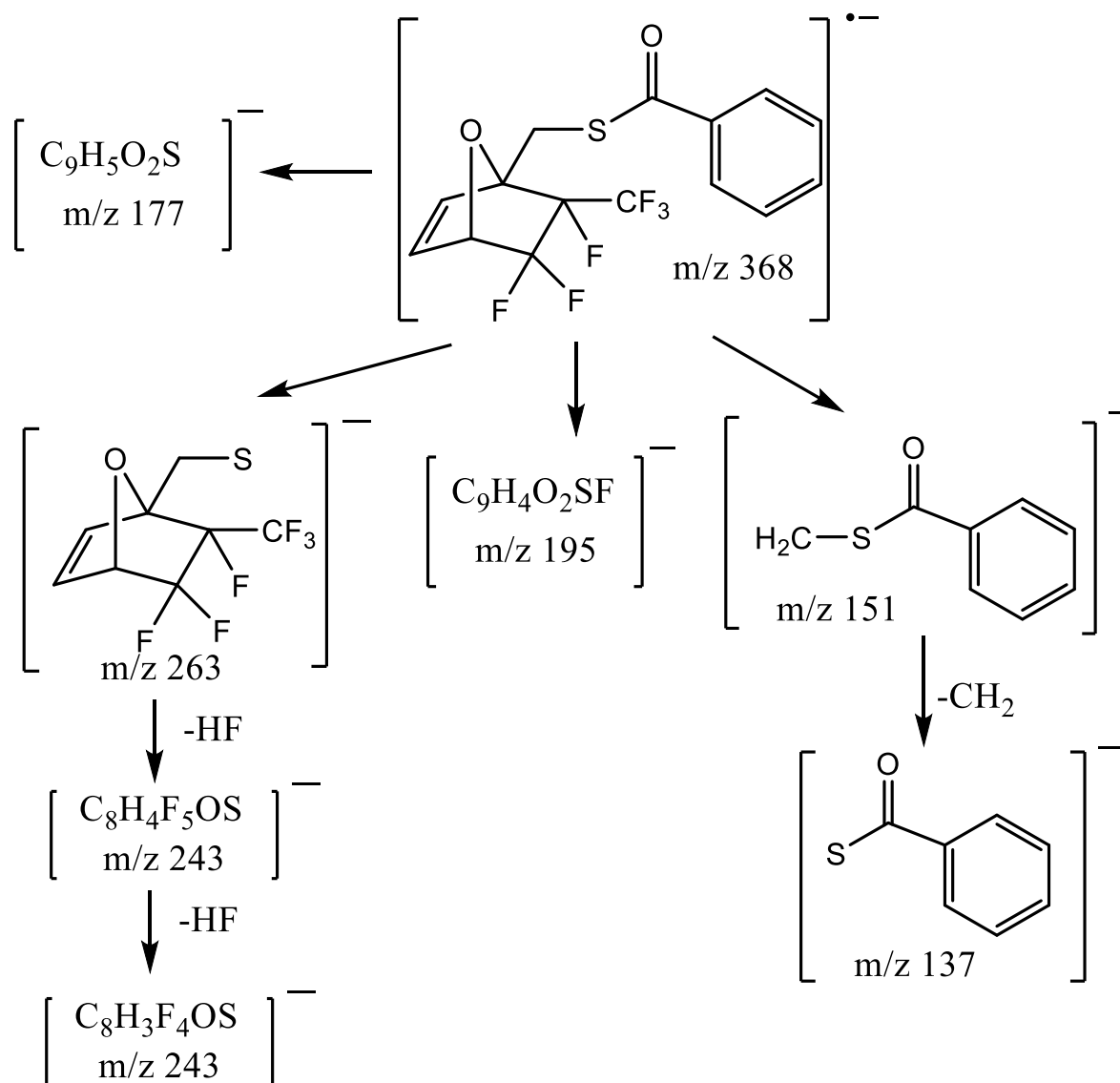


Рисунок 41 – Предполагаемые структуры и брутто-формулы регистрируемых отрицательных ионов с-(5,5,6-трифтор-6-(трифторметил)-7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-1-ил)метилбензотиоата

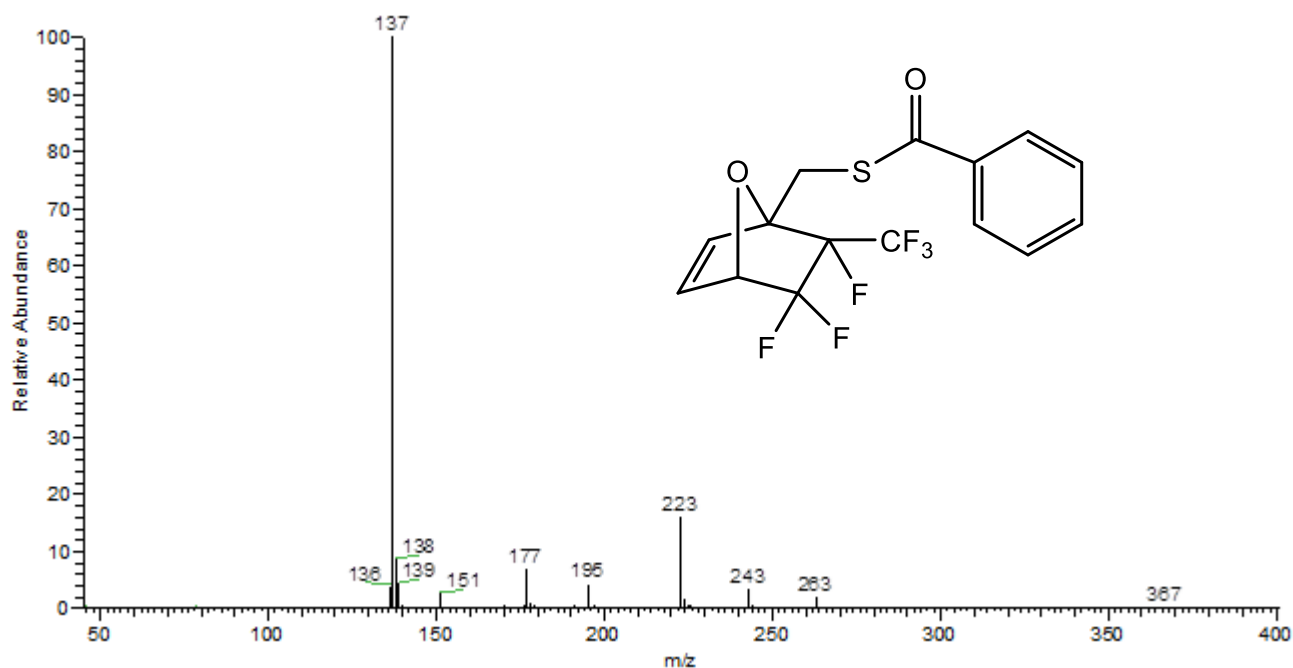


Рисунок 42 – Масс-спектр отрицательных ионов с-(5,5,6-трифтор-6-(трифторметил)-7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-1-ил)метилбензотиоата при ЭЗЭ 1 эВ

В работе были получены масс-спектры ОИ РЗЭ трех соединений тетразинового ряда: 3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин, 3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,2,4,5-тетразин, 3,6-ди(пиридин-3-ил)-1,2,4,5-тетразин, которые характеризуются максимальным по интенсивности пиком молекулярного иона [214]. Масс-спектры данных соединений представлены в Приложении А №№96-98.

Выводы по 3 главе

Предложены направления фрагментации отрицательных ионов некоторых классов органических веществ, которые можно сформулировать следующим образом:

1. Показано, что энергия захватываемых электронов оказывает существенное влияние на образование фрагментных отрицательных ионов. Из этого следует, что для получения и регистрации максимального по качественному составу (m/z) и количеству ионов необходимо одновременное присутствие в ионном объеме электронов различных энергий (от 0 до 10 эВ).

2. Энергия наиболее интенсивных резонансов для исследуемых групп соединений находится в диапазоне от 0 до 6 эВ. Эти данные можно использовать при разработке технического задания на перспективный масс-спектрометр (или дополнительное устройство для масс-спектрометра), предназначенных для работы в режиме генерации и регистрации отрицательных ионов.

3. Фрагментные ионы, содержащие атомы галогенов, а также атомарные анионы галогенов, практически всегда присутствуют в МС ОИ. Это особенно актуально для установления наличия в структуре соединений атомов фтора и йода, не имеющих изотопов и трудно определяемых по масс-спектрам положительных ионов.

4. Фрагментация отрицательных молекулярных ионов фосфорсодержащих соединений происходит разрывом одной-двух связей, как правило, углерод-кислород, сера-углерод, без протекания перегруппировочных процессов.

5. Для каркасных соединений выявлено, что фрагментации ОИ с разрывом связей и расщеплением каркаса соединений не происходит. При большом количестве атомов галогенов в молекуле соединений возможен последовательный отрыв молекул галогенводородов.

ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА МС ОИ РЗЭ КАК АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА

В данной главе рассмотрены и проанализированы наиболее важные для любого аналитического метода характеристики: воспроизводимость данных и чувствительность. Также в данной главе проведено сравнение экспериментальных данных с проведенными квантово-химическими расчетами и представлена разработанная под руководством автора схема прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов некоторых классов фосфорсодержащих органических веществ.

4.1 Воспроизводимость аналитических данных

Воспроизводимость одна из важнейших характеристик любого аналитического метода.

Воспроизводимость результатов измерений (англ. *reproducibility of measurement*) – близость результатов измерений одной и той же величины, полученных в разное время и местах, разными методами, средствами и операторами, но приведенных к одинаковым условиям измерений (влажности, температуре и др.).

Одной из причин повсеместного распространения метода МС ЭИ ПИ является хорошая воспроизводимость данных, полученных на приборах различных конструктивных типов [215]. Это позволяет создавать и широко использовать базы данных. Тем не менее, в отдельных случаях аналитический метод может активно использоваться и без этого. Например, масс-спектрометрия с химической ионизацией с регистрацией положительных или отрицательных ионов. На регистрируемый масс-спектр в данном случае оказывают влияние нескольких факторов: выбранный газ реагент, давление вещества-инициатора, энергия ионизации, размер ионного объема. Все это в совокупности не позволяет унифицировать условия анализа и получать воспроизводимые результаты,

создавать базы данных. Вопросы влияния температуры, давления, настроек прибора на воспроизводимость результатов при работе методом МС ОИ при химической ионизации метаном были исследованы в работе [123]. Было установлено, что основное влияние на регистрируемый масс-спектр оказывают настройки прибора.

Что касается метода МС ОИ РЗЭ, то основным, оказывающим влияние на регистрируемый масс-спектр параметром, является энергия захватываемых электронов. Хорошая воспроизводимость результатов при одинаковых энергиях захватываемых электронов и применении электронного монохроматора была получена в работе [143].

Эксперименты, выполненные в настоящей работе, подтверждают теоретические и экспериментальные данные, выполненные ранее другими авторами. Так установлено, что при изменении энергии захватываемых электронов масс-спектр может изменяться как по интенсивностям пиков ионов, так и по самому ионному составу. Ярким примером такого изменения являются данные, представленные в таблице 4 на примере 1,5-бис-(2-гидроксиэтилтио)пентана. В то же самое время при сравнении результатов наших исследований с ранее выполненными работами на примере хлорфенолов (гл. 2.3), нитротолуолов (гл. 3.5), в том числе на различных типах масс-спектрометров, показано, что m/z наиболее интенсивных пиков ионов хорошо сопоставимы, а их относительные интенсивности меняются в зависимости от энергии ионизации.

Большое количество повторных экспериментов, выполненных при установленных энергиях резонансов, показывают, что величины стандартных отклонений интенсивностей основных пиков исследуемых веществ при работе на квадрупольном масс-спектрометре не превышают 5%.

Особенностью выделения масс-спектра отрицательных ионов является необходимость его интегрирования по всей ширине хроматографического пика. Более того, забегаая немного вперед скажем, что хорошая воспроизводимость МС ОИ РЗЭ, полученных на масс-спектрометрах квадрупольного типа различных фирм-производителей, представлена в разделе 5.2.1.

4.2 Чувствительность метода МС ОИ РЗЭ. Определение пределов идентификации на примере тринитротолуола

Чувствительность применяемого для идентификации метода является одной из важнейших его характеристик. Поэтому производители масс-спектрометрического оборудования уделяют большое внимание совершенствованию приборов (понижению нижнего предела обнаружения). В настоящее время масс-спектрометрические приборы достигают чувствительности 10^{-17} – 10^{-19} г и даже ниже [216].

Несмотря на свои несомненные достоинства, до сих пор бытует мнение, что по чувствительности – одной из основных характеристик аналитических методов, метод МС ОИ РЗЭ сильно уступает «классическому» методу МС ЭИ ПИ [3]. Однако, это не всегда соответствует действительности. В случае анализа соединений, содержащих электроноакцепторные группы, более высокая чувствительность аналитических методов достигается именно при регистрации отрицательных ионов, которые могут быть образованы различными способами (химической ионизацией, захватом электрона и др.) [165]. Более того, для масс-спектрометрии как таковой, рекордная чувствительность достигалась именно при генерации/регистрации отрицательных ионов [216].

Фрагментация отрицательных ионов ряда нитротолуолов была рассмотрена ранее в разделе 3.5. В данной главе на примере модельной группы, в которую были включены толуол, три изомера нитротолуола, 1,3-динитробензол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) проведено сравнение чувствительности метода МС ОИ РЗЭ по отношению к МС ЭИ ПИ.

Предварительно были проведены эксперименты по определению энергии электронов/резонансной области, при которой в режиме ОИ будет максимальный аналитический сигнал. Для этого в хроматограф многократно напускалось дозированное количество образца ТНТ для записи масс-спектра при заданной, с шагом 1 эВ, энергии ионизирующих электронов в диапазоне от 0 до 10 эВ [179]. Анализ полного ионного тока в серии полученных хромато-масс-спектрограмм

показал, что значение энергии захватываемых электронов для наиболее эффективного образования ОИ у ТНТ находится в области 6 эВ (точность калибровки шкалы энергии электронов оценивается величиной ± 0.5 эВ). Именно при этой энергии электронов и проводились эксперименты в режиме МС ОИ РЗЭ для всей модельной группы соединений.

Для подтверждения идентичности соединений был проведен анализ модельной группы веществ в стандартном режиме регистрации положительных ионов с напуском смесей образцов при концентрациях 100 ppm. При текущих экспериментальных условиях выход исследуемых соединений в хроматограммах по полному ионному току (TIC) соответствует следующим временам газохроматографического удерживания (Retention Time, RT) (рисунок 43а): толуол – 3.51 мин., 2-нитротолуол – 9.34 мин., 3-нитротолуол – 9.89 мин., 4-нитротолуол – 10.14 мин., 1,3-динитробензол – 13.32 мин., 2,4-динитротолуол – 14.34 мин., 2,4,6-тринитротолуол – 16.30 мин; в смеси также при 5.19 мин был обнаружен один из изомеров ксилола, который, вероятно, являлся примесью в толуоле. Идентификация соединений осуществлялась по полученным масс-спектрам путем автоматизированного поиска/сравнения с библиотечными масс-спектрами из базы данных [190]. Показатели сходимости по прямому и обратному поиску с использованием алгоритма Similarity для всех соединений модельной группы составляли более 850 ед.

Такая же процедура была проведена со смесью в режиме МС ОИ РЗЭ. Положение хроматографических пиков на шкале времени удерживания практически не изменилось, однако видно, что распределение веществ в смеси по интенсивности пиков существенно различается (рисунок 43б). Если в режиме ПИ абсолютно доминирующими в хроматомасс-спектрограмме были пики толуола и ксилола, которые по относительной интенсивности превосходили остальные соединения на 1-2 порядка (рисунок 43а), то в режиме ОИ отклик масс-спектрометра заметно повысился в пользу соединений с бóльшим числом нитрогрупп (рисунок 43б). При этом, для ТНТ сигнал TIC по абсолютной величине $(9 \times 10^5$ усл. ед., см.

рисунок 43б) току положительных ионов (3×10^6 усл. ед., см. рисунок 43а) уступает незначительно. Такая избирательная чувствительность метода МС ОИ РЗЭ к веществам с возрастающими взрывчатыми характеристиками, несомненно, может и должна быть использована в методах их обнаружения.

В известных масс-спектральных базах данных [190, 217] масс-спектров ОИ модельной группы веществ, снятых в режиме РЗЭ, не имеется. Поэтому для удобства дальнейшей работы масс-спектры ОИ были загружены в «домашнюю» базу данных «varhbz» [12].

В работе [144] проводилось определение чувствительности к некоторым взрывчатым веществам и сопутствующим им соединениям различных масс-спектрометрических методов и оборудования: ГХ-МС и магнитно-секторного масс-спектрометра с двойной фокусировкой, оборудованного электронным монохроматором и прямым вводом образца, а также с использованием твердофазной микроэкстракции. С помощью последнего в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) были достигнуты пределы обнаружения взрывчатых веществ в смеси при концентрациях $< 1:10^9$.

Как правило, при проведении масс-спектрометрической идентификации для оценки надежности пользуются показателями сходства спектра аналита и справочного спектра [218]. Этот подход был использован и в данной работе для сравнения пределов чувствительности двух методов – МС ОИ РЗЭ и МС ЭИ ПИ.

Для этого были проведены эксперименты с растворами модельной группы веществ в концентрациях 100, 50, 10 и 5 ppm. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Опыты были продублированы не менее 5 раз с каждой концентрацией. По полученным масс-спектрам проводилась идентификация вещества с помощью процедуры нахождения наиболее похожих библиотечных масс-спектров из баз данных и фиксации показателей сходства по прямому и обратному поиску (direct and reverse search matching factor, соответственно, обозначаемые как SI и RSI).

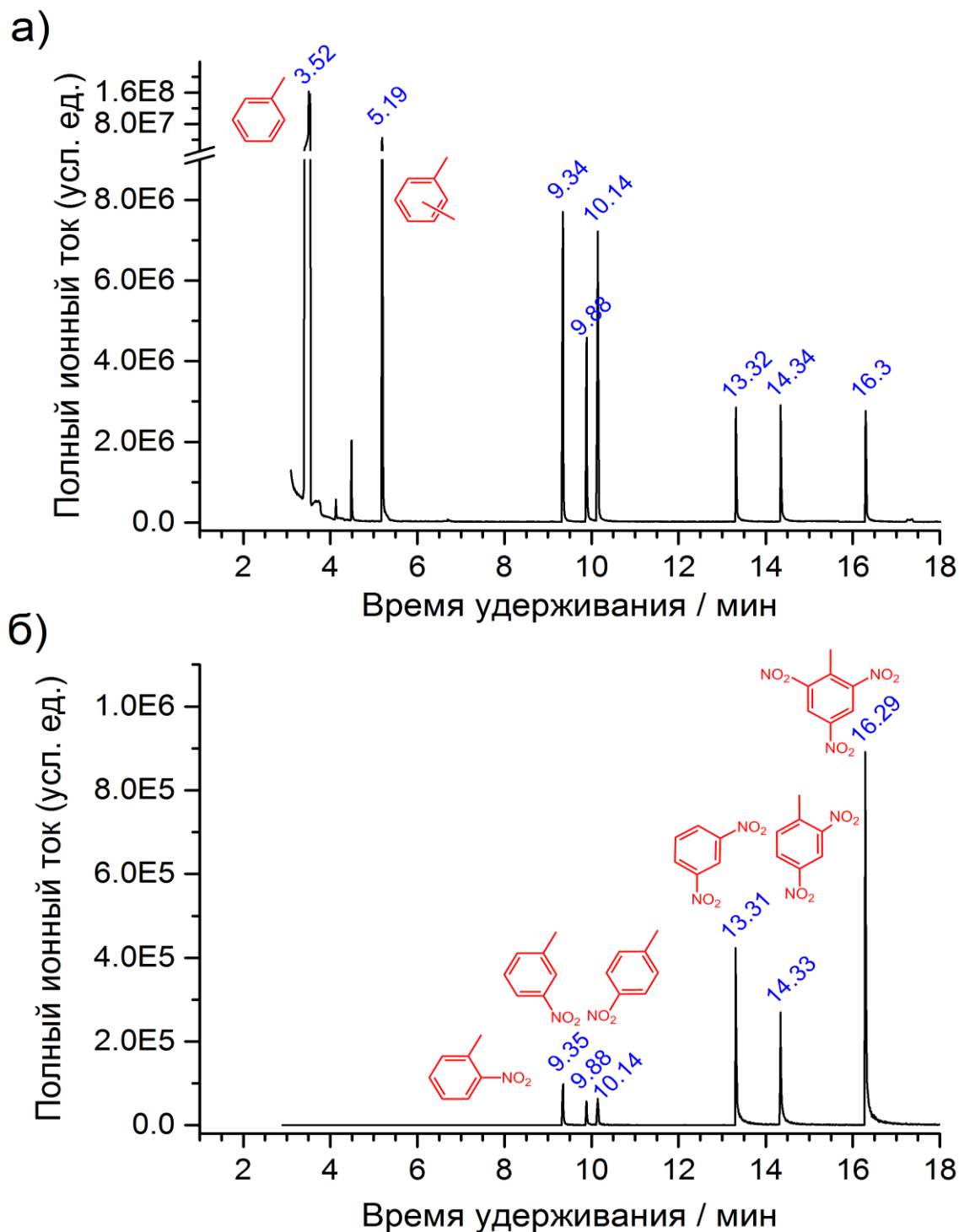


Рисунок 43 – Хроматограмма по полному ионному току модельной смеси веществ в концентрациях 100 ppm в режиме МС ЭИ ПИ (а) и МС ОИ РЗЭ (б) [202]

Для МС ЭИ ПИ использовалась база NIST [190], для МС ОИ РЗЭ – база данных МС ОИ «varh bz» [12], в которую, предварительно были внесены масс-спектры ОИ каждого из исследованных в работе соединений, снятые при высокой концентрации 100 ppm. При этом масс-спектр ОИ извлекался из хромато-масс-спектрограммы в интегрированном виде по всей площади хроматографических

пиков на установленных ранее временах удерживания (см. рисунок 43). Также применялась процедура удаления фона с обеих сторон хроматографического пика. При отсутствии значимого сигнала на хроматограмме (соотношение сигнал/шум менее 3) проводилось построение хроматограммы по характерным, максимально интенсивным ионам, установленным для данного соединения.

Показатели сходства для соединений модельной группы при различных концентрациях по данным двух сравниваемых методов представлены в виде диаграммы на рисунке 44. Разброс показателей составлял не более ± 3 % от среднего значения; на диаграмме столбиками показаны только наихудшие результаты из каждых 5 повторных экспериментов. Следует отметить, что в ряде экспериментов соединения не были идентифицированы (отсутствующие столбцы на диаграмме отмечены знаком звездочки "*"), поскольку хроматографический пик вещества на хроматограмме выделить не удавалось.

Если по масс-спектрам ПИ толуол хорошо идентифицируется во всех исследованных пробах, то надежность обнаружения его нитропроизводных с повышением степени нитрозамещения, судя по показателям сходства, падает. При концентрациях 5 ppm исследованные нитроароматические соединения "классическим" методом вообще не обнаруживаются (рисунок 44). В то же время, они надежно идентифицируются по масс-спектрам ОИ, хотя сам исходный толуол не проявляется. Так, высокие показатели сходства для ТНТ не менее 800 ед. практически при всех опробованных концентрациях (рисунок 44) свидетельствуют о том, что достоверность идентификации этого соединения по масс-спектрам ОИ РЗЭ высока.

Таким образом, диаграмма, представленная на рисунке 44, служит наглядным подтверждением превосходства возможностей метода МС ОИ РЗЭ по идентификации нитроароматических соединений, включая ТНТ, над МС ЭИ ПИ. С учетом объема вводимой в масс-спектрометр пробы (1 мкл), предел идентификации ТНТ при использовании метода МС ОИ РЗЭ составляет 5 нг, тогда как методом МС ЭИ ПИ на порядок хуже – 0.05 мкг.

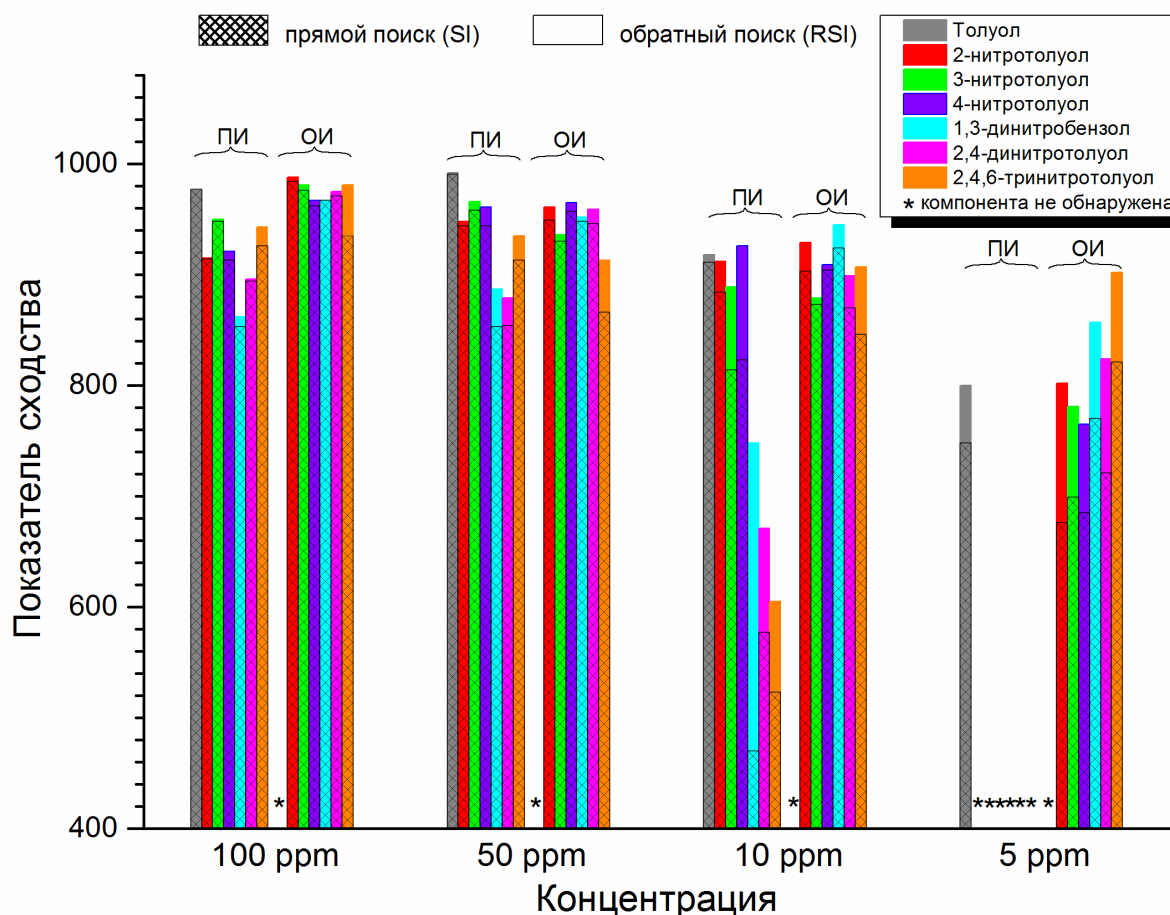


Рисунок 44 – Диаграмма распределения показателей сходства по прямому (заштрихованные столбцы) и обратному поиску масс-спектров ПИ и ОИ РЗЭ модельной группы с библиотечными при различных концентрациях [202]

Кроме того был отмечен следующий факт [202]: показатели сходимости для масс-спектров ОИ в целом превосходят аналогичный показатель для ПИ, хотя сигналы полного ионного тока у последних, судя по хроматограммам, оказывались всегда выше. Вероятно, это объясняется обсуждавшейся ранее избирательностью ионообразования отрицательных ионов. Действительно, при детальном сравнении масс-спектров ОИ и ПИ выясняется, что при регистрации отрицательных ионов уровень шума существенно ниже. Можно предположить, что не все остаточные соединения, создающие фоновый шум в положительных масс-спектрах, способны образовать отрицательные ионы. Другая причина более высокого соотношения сигнал/шум для масс-спектров ОИ может крыться в технических особенностях системы регистрации ионов в данном приборе,

например в принципиальных различиях режимов усиления сигналов ОИ и ПИ с помощью конверсионного динода.

Обобщая результаты данного раздела, можно сказать, что:

– на примере модельной группы нитротолуолов проведено сравнение чувствительности методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ, доступных к реализации на одном и том же ГХ/МС комплексе без существенной переработки конструкции прибора.

– показано и подтверждено количественно, что метод МС ОИ РЗЭ для тринитротолуола превосходит по чувствительности МС ЭИ ПИ. Если в классическом стандартном режиме МС ЭИ ПИ предел идентификации тринитротолуола составляет 0,05 мкг, то при переключении ГХ/МС комплекса в режим МС ОИ РЗЭ – 5 нг, т.е. становится возможным обнаружение на порядок меньших количеств ТНТ. Подтверждением надежной идентификации ТНТ при регистрации ОИ являются высокие показатели сходства, более 800 ед., полученных масс-спектров по прямому и обратному поиску с масс-спектрами из баз данных.

Таким образом, на основании полученных данных можно рекомендовать метод МС ОИ РЗЭ к практическому использованию при идентификации известных взрывчатых веществ, которые, как правило, содержат большое число (не менее трех) нитрогрупп и других соединений, имеющих в своей структуре несколько (более 3-х) электроноакцепторных атомов и групп, например полихлорированных диоксинов.

4.3 Расчет квантово-химических характеристик, образующихся отрицательных ионов

Проведение квантово-химических расчетов существенно помогает в обосновании механизмов образования МС ОИ. В данном разделе приведены результаты квантово-химических расчетов зарина – одного из наиболее известных

отравляющих веществ. Расчеты проводились с помощью программного обеспечения и по формулам, описанным в разделе 6.1.

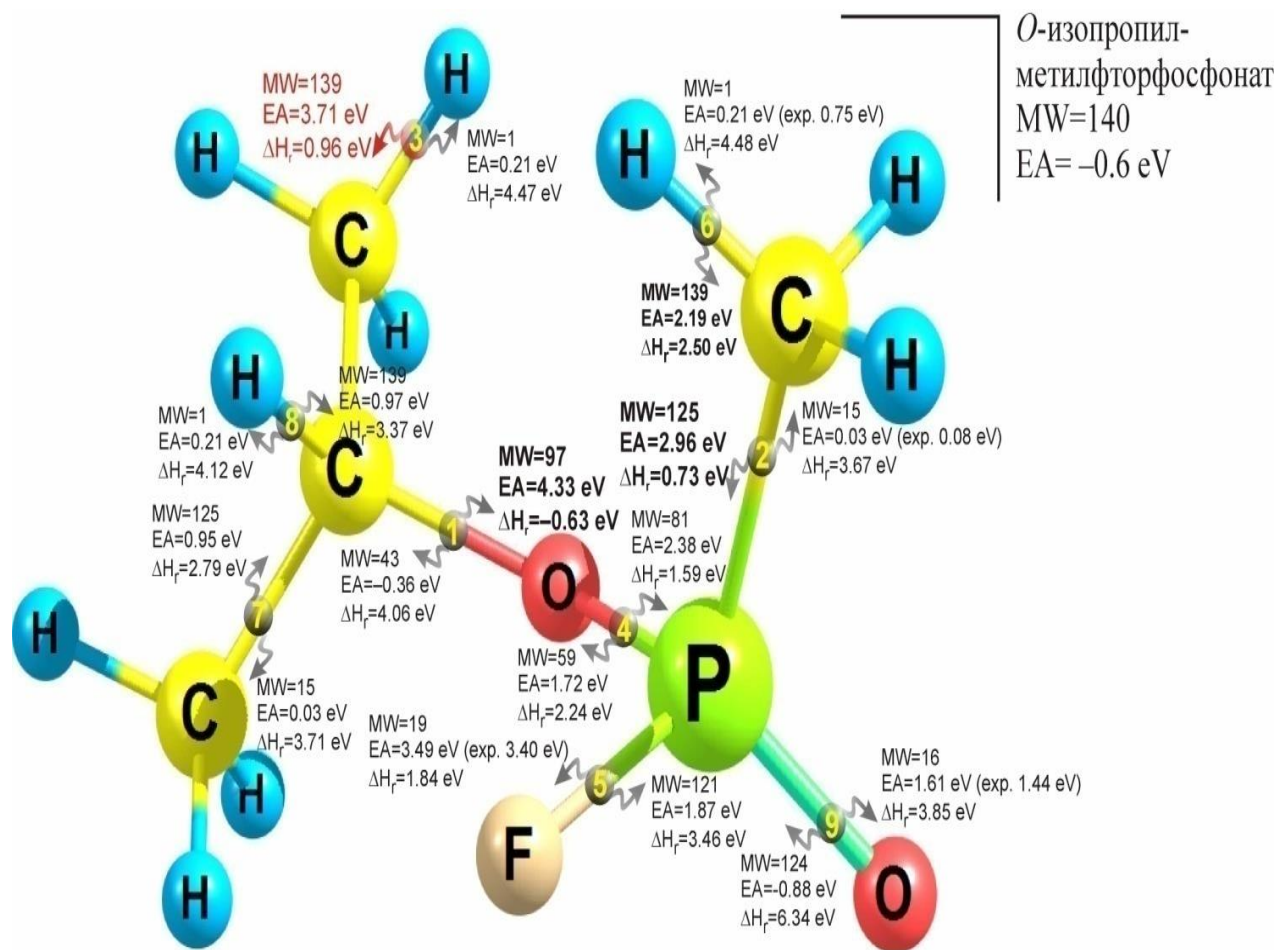


Рисунок 45 – Оценка гипотетических путей фрагментации молекулярных отрицательных ионов O-изопропилметилфторфосфоната путем простого разрыва связей на основе квантово-химических расчетов теплового эффекта ΔH_f реакций диссоциативного захвата электрона и электронного сродства EA фрагментов (стрелками показаны фрагменты с отрицательным зарядом и соответствующие им молекулярные массы MW; также приведены экспериментальные значения EA [185, 219])

Результаты расчетов значений теплового эффекта ΔH_f реакций диссоциативного захвата электрона, энергии сродства к электрону, образующихся фрагментных отрицательных ионов, их молекулярные массы представлены на рисунке 45 и в таблицах 6, 7 [185, 220].

Таблица 6 – Результаты расчетов B3LYP/6-311+G(d,p) теплового эффекта ΔH_r реакций диссоциативного захвата электронов при разрыве различных связей с образованием соответствующих фрагментных отрицательных ионов [185]

№ п.п.	Связь	Тепловой эффект ΔH_r , (эВ) реакций диссоциативного захвата электронов при разрыве связей
1	BDE (O*-C)	-0,63
2	BDE (O-C*)	4,06
3	BDE (P*=O)	6,34
4	BDE (P=O*)	3,85
5	BDE (P*-C)	0,73
6	BDE (P-C*)	3,67
7	BDE (F*-P)	1,84
8	BDE (F-P*)	3,46
9	BDE (P*-O)	1,59
10	BDE (P-O*)	2,24
11	BDE (C*-H)(CH ₃)	2,5
12	BDE (C-H*)(CH ₃)	4,48
13	BDE (C*-H) (C ₃ H ₇)	0,96
14	BDE (C-H*) (C ₃ H ₇)	4,47

Из таблицы 6 видно, что только при разрыве связи углерод-кислород (с сохранением отрицательного заряда на атоме кислорода), т.е. на фосфорсодержащем фрагменте энтальпия реакции имеет отрицательную величину и равна -0,63 эВ (строка 2 табл.6). Это означает, что отщепление изопропильного радикала не требует привнесения захватываемым электроном дополнительной энергии, а протекает, напротив, экзотермично. Затем наиболее вероятны процессы разрыва связей между фосфором-углеродом (выброс

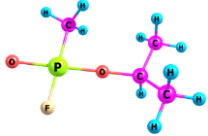

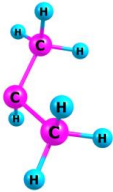

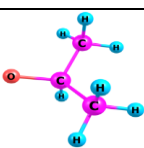


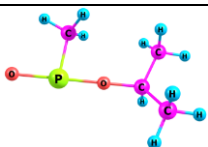
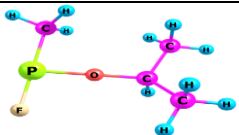


метильного радикала) и углеродом-водородом (в изопропильном радикале). В этом случае, для протекания процесса необходимо затратить энергию в размере 0,73 эВ и 0,96 эВ, соответственно (строки 5 и 13 табл.6). Хотя тепловой эффект этих процессов положительный, т.е. они протекают с поглощением энергии, они вполне возможны, так как энергия захватываемых электронов (4 эВ) значительно больше рассчитанных значений ΔH_r . Очевидно, что образование анионов, соответствующих строчкам 2, 3, 12, 14 в таблице 6, невозможно, так как ΔH_r превышает 4 эВ. Образование анионов, соответствующих строчкам 4, 6, 8, по тем же соображениям маловероятно. Таким образом, оставшиеся «кандидаты» соответствуют строчкам 1, 5, 7, 9, 10, 11, 13.

В то же время, разрыв связи не единственный процесс, влияющий на появление отрицательных ионов и их регистрацию. В соответствии с правилами образования ОИ в масс-спектрах ОИ наблюдается пики только таких ионов, соответствующие нейтральные частицы которых обладают положительной величиной сродства к электрону [80, 81]. Электронное сродство возможных осколочных отрицательных ионов представлено в таблице 7.

В соответствии с данными таблицы 7, положительной величиной электронного сродства обладают осколочные ионы в строках 2, 4-8, 10, 11. Максимальное значение электронного сродства рассчитано для иона с массой 97 Да, образованного отщеплением изопропильного радикала от молекулярного иона, (строка 2 в таблице 7).

Кроме того, только для этого аниона рассчитано отрицательное значение энтальпия реакции ($\Delta H_r = -0,63$ эВ, строка 1 таблицы 6). Образование только этого иона энергетически выгодно. Поэтому вполне закономерно, что пик именно этого иона с массой 97 Да, образующегося при разрыве связи O^*-C , является главным в спектре, и его интенсивность на два порядка превышает интенсивность других пиков (рисунок 21, стр. 62).

Таблица 7 – Результаты квантово-химических расчетов осколочных ионов О-изопропилметилфторфосфоната методом B3LYP//6-311+G(d,p) [185]

№ п.п.	Соединение, (осколочный ион)	Структура	Электронное сродство E_{A_e} , эВ
1	$C_4H_{10}FO_2P$ m/z 140		-0,6
2	CH_3FO_2P m/z 97		4,33
3	iso- C_3H_7 m/z 43		-0,36
4	CH_3FOP m/z 81		2,38
5	OC_3H_7 m/z 59		1,72
6	$C_3H_7FO_2P$ m/z 125 $[M-CH_3]^-$		2,96
7	CH_3 m/z 15		0,03
8	$C_4H_{10}O_2P$ m/z 121		1,87
9	$C_4H_{10}FOP$ m/z 124		-0,88
10	$C_4H_9FO_2P$ m/z 139		2,19
11	$C_4H_9FO_2P$ m/z 139 $[M-H]^-$		3,71

Другие осколочные ионы, имеющие положительную величину электронного сродства и энтальпию реакции ΔH_r менее 4 эВ, теоретически также могут быть зарегистрированы в масс-спектре. Среди них наиболее благоприятным сочетанием значений энтальпии реакции, т.е. теплового эффекта диссоциативного захвата электрона (ΔH_r , таблица 6) и значений сродства к электрону (таблица 7) обладают ионы $[M-H]^-$ (m/z 139) и $[M-CH_3]^-$ (m/z 125, строки 11 и 6 в таблице 7 соответственно). Для первого из них (ΔH_r) = 0,96 эВ, $EA=3,71$ эВ. Для второго (ΔH_r) = 0,73 эВ, $EA=2,96$ эВ.

Проведенные расчеты подтверждают экспериментальные данные. В масс-спектре ОИ О-изопропилметилфторфосфоната зарегистрированы 2 наиболее интенсивных пика ионов с массами 97 Да ($[M-C_3H_7]^-$) и 139 Да ($[M-H]^-$), с интенсивностью 100% и 3%, соответственно. Также в масс-спектре имеется пик с m/z 125 Да с интенсивностью менее 1 %. он образован отрывом метил-радикала от атома фосфора. Зарегистрированный в масс-спектре пик, принадлежащий депротонированному молекулярному иону с массой 139 Да, по всей видимости, образован элиминированием атома водорода от изопропильного радикала. Конкурирующий вариант – отрыв атома водорода от Р-метильного радикала энергетически невыгоден. На это указывают данные таблиц 6 и 7.

Хорошая сходимость экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов была также показана на примере гомологического ряда из тринитробензола, тринитротолуола и тринитроксилола в работе [221].

Таким образом, на примере молекулы О-изопропилметилфторфосфоната показано, что проведенные квантово-химические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными. На образование ОИ основное влияние оказывают две, легко рассчитываемые величины: энергия гомолитического разрыва связи и величина электронного сродства осколочных ионов. В дальнейшем, при помощи квантово-химических расчетов возможно, с высокой долей вероятности, прогнозировать направления протекания реакций (образования фрагментных отрицательных ионов). Кроме того, учитывая, что для отдельных классов

органических веществ при фрагментации молекулярных отрицательных ионов перегруппировочных процессов, как правило, не происходит, зная направления фрагментации, основные факторы, влияющие на образование ОИ, в дальнейшем возможно с высокой долей вероятности прогнозировать масс-спектры ОИ этих классов, создавать базы данных (БД) масс-спектров ОИ, без синтеза соединений, без существенных финансовых, трудовременных затрат. А наличие БД МС ОИ позволяет значительно повысить надежность и достоверность идентификации.

4.4 Разработка схемы прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов и создание базы данных

С повышением производительности электронных вычислительных машин активно развиваются программы, позволяющие проводить квантово-химические расчеты, и, следовательно, существенно выросло количество исследовательских работ, посвященных выявлению взаимосвязи: структура – свойство – аналитический сигнал. В конечном итоге это направлено на возможность прогнозирования спектров соединений.

Наиболее трудно прогнозируемыми являются масс-спектры. Избыточная энергия ионизации вызывает многочисленную фрагментацию с появлением осколочных ионов, образованных как простым разрывом связи, так и в результате перегруппировочных процессов.

Исследование фундаментальных процессов, происходящих при электронной ионизации, а самое главное, подтверждение теоретических данных экспериментами, созданием программ/алгоритмов прогнозирования масс-спектров – достаточно сложная и трудно решаемая задача.

Важность исследований в этом направлении обусловлена несколькими причинами.

Во-первых, при идентификации соединений одним из основополагающих этапов является выдвижение гипотезы о структуре соединения [218]. Выдвижение гипотезы основано на формировании списка кандидатов, ранжированных по

сходству исследуемого и библиотечного масс-спектров. Наличие в базе данных масс-спектра соединения, относящегося к определенной гомологической группе, сразу выводит его в первые ряды среди предполагаемых соединений (по характерным для групп и классов пикам ионов). Такие ионы для наиболее исследованных классов органических соединений выявлены многочисленными исследованиями. Например, для гомологов зарина масса таких ионов равна 99, 113, 127 Да [222], для гомологов V-газов, имеющих у атома азота два изопропильных радикала 114 и 127 Да [223], для серосодержащих отравляющих веществ – 109 Да [224]. Эти знания позволяют существенно ограничивать круг поиска, а также проводить анализ в режиме SIM (select ion monitoring – мониторинг выбранных ионов), значительно, на 2-3 порядка, повышая чувствительность метода.

На основе данных о характерных ионах органических веществ, возможно создание алгоритмов групповой идентификации: V-газов [223], О-циклоалкилалкилфторфосфонатов [225], О-метил-,О-алкилметилфосфонатов [226]. Вышеперечисленные работы существенно сужают круг поиска основного вещества и увеличивают возможности по скринингу большого числа проб исследуемых веществ.

Во-вторых, дополнительную важность и актуальность задаче прогнозирования масс-спектров, созданию баз данных придает активная разработка и внедрение экспертных систем для идентификации веществ неизвестного состава по их спектральным данным. Эффективность работы создаваемых экспертных систем напрямую зависит от количества исходной информации, в том числе и наличия баз данных масс-спектров.

Работы по созданию экспертных систем представляет самостоятельную область исследований и выполняются большим количеством научных коллективов. В иностранной литературе этот подход носит название «Computer-Assisted Structure Elucidation. На данный момент в этой области созданы и продолжают разрабатываться программные средства, моделирующие структуру анализируемых соединений по их спектральным признакам. Систематичные

исследования в этом направлении (и их программная реализация) были начаты уже в 1965 году в Станфордском университете в рамках проекта DENDRAL [227]. После, были разработаны и другие программы, такие как GENOA [228], CHEMICS [229, 230], SESAMI [231]. Примерами последних разработок являются системы SpecInfo [232, 233], X-PERT [234, 235]. В нашей стране это направление в первую очередь реализовано в программных комплексах РАСТР [236], КОМПАС-МС и ХимАрт [237].

Необходимо остановиться еще на одном аспекте упомянутых экспертных систем. Исследования, которые проводились в области определения структуры соединения с помощью вычислительных методов, однозначно свидетельствовали о необходимости использования для этих целей совместного сочетания различной спектральной информации, например «масс-спектр - ИК-спектр», «ИК-спектр - ЯМР-спектр» и т.д. Исходя из этого, можно с большой степенью уверенности предположить, что использование только однотипных информационных признаков для разработки методов экспертной системы (а именно масс-спектров полученных при стандартных условиях при энергии ионизации 70 эВ) будет недостаточно. В качестве дополнительной информации при создании экспертных систем предлагается использовать масс-спектры отрицательных ионов резонансного захвата электронов.

Большое количество работ по созданию экспертных систем подтверждают необходимость обеспечения этих исследований необходимой исходной информацией – базами данных масс-спектров.

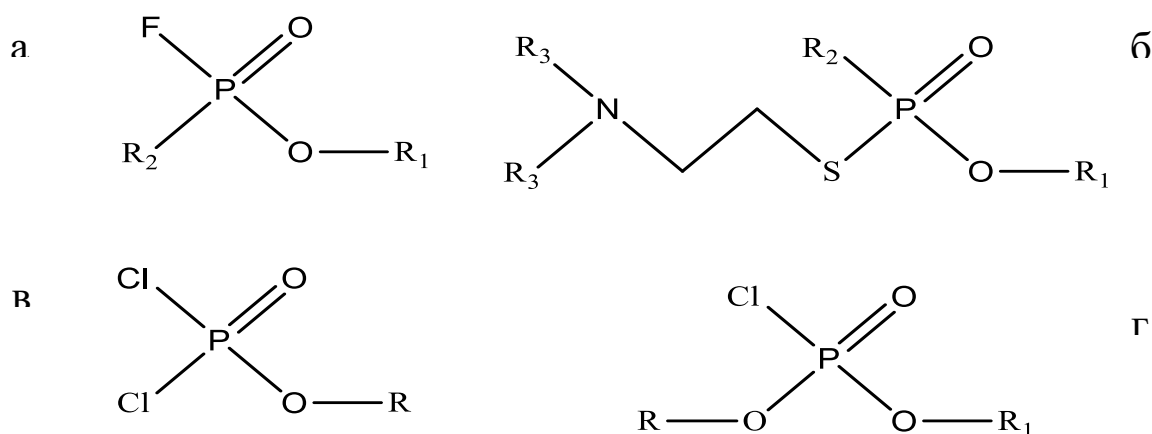
В-третьих, для создания баз данных, позволяющих проводить поиск и сравнение масс-спектров в автоматическом режиме, что значительно ускоряет работу аналитика, необходимо проведение синтеза большого количества веществ, исчисляющихся сотнями тысяч. Естественно, что синтез такого количества веществ по ряду причин сильно затруднен. Для решения задачи пополнения и расширения баз данных масс-спектров в настоящее время активно проводятся работы по созданию программ (алгоритмов) прогнозирования масс-спектров соединений по их структурной формуле. Существующие программы и алгоритмы,

в своем большинстве, предназначены для выявления фрагментационных процессов и установления массовых чисел осколочных ионов, без расчета их (пиков) интенсивностей [238-241]. Единого универсального алгоритма, позволяющего устанавливать не только массовые числа осколочных ионов, но и учитывать их относительные интенсивности, в настоящее время не существует. Это обуславливается следующими причинами. При электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов 70 эВ молекула получает избыточную внутреннюю энергию. При фрагментации молекулярного иона возможно большое количество конкурирующих между собой процессов и направлений фрагментации. Имеют место перегруппировочные процессы. Все это затрудняет установление величины m/z осколочных ионов. Кроме установления величины m/z возможных осколочных ионов, при прогнозировании масс-спектров очень важной характеристикой является относительная интенсивность пиков ионов. Таким образом, прогнозирование масс-спектров органических соединений заключается в установлении величин: отношение массы к заряду (m/z) и относительная интенсивность (I) образуемых осколочных ионов. Ошибка в правильном определении одной из величин m/z или I не позволяет проводить успешное сравнение экспериментального масс-спектра с БД и надежно идентифицировать исследуемое вещество.

Все вышесказанное подтверждает актуальность разработки алгоритмов для прогнозирования масс-спектров и создания баз данных.

Анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании МС ОИ [см. гл. 3, 6.1], показывает, что масс-спектры отрицательных ионов отличаются хорошей воспроизводимостью. Величины стандартных отклонений интенсивностей основных пиков не превышают 5%. Учитывая это, была создана база данных масс-спектров отрицательных ионов нескольких исследованных классов органических соединений, полученных при фиксированных, резонансных для данного вещества значениях ЭЗЭ [12]. Количество соединений, масс-спектры ОИ которых получены, составляет чуть более 100, что несомненно мало для полноценной работы. Для пополнения баз данных масс-спектров ОИ была

разработан алгоритм прогнозирования. Для этого, на основании экспериментальных данных, сделанных выводов о направлениях масс-фрагментации ОИ была создана последовательность операций (алгоритм) [13], позволяющих рассчитывать МС ОИ некоторых классов соединений [14]: гомологов VX, гомологов зарина, О-алкилдихлорфосфатов, О,О-диалкилхлорфосфатов, общие структурные формулы которых представлены на рисунке 46.



где R, R₁ – алкильные радикалы до C₁₀ включительно, включая циклоалканы, а R₂, R₃ – Me, Et, n-Pr или i-Pr.

Рисунок 46 – Структурные формулы соединений, для которых рассчитывались масс-спектры отрицательных ионов а – гомологи зарина, б – гомологи VX, в – О-алкилдихлорфосфаты, г – О,О-диалкилхлорфосфаты

Ранее в работе были представлены основные направления фрагментации указанных групп (гл. 3.2, 3.3). Для создания алгоритма каждого ряда были использованы экспериментальные масс-спектры для: гомологов зарина – 5 соединений; О-алкилдихлорфосфатов – 5 соединений; О,О-диалкилхлорфосфатов – 7 соединений; гомологов VX – 2 соединения.

Расчет масс-спектров ОИ О,О-диалкилхлорфосфатов: наиболее интенсивные пики принадлежат ионам, образованным при отщеплении алкильных радикалов от молекулярного иона. Максимальным (главным) из них является пик иона появившегося в результате отрыва от молекулы максимального алкильного радикала. Интенсивность второго пика принимаем равной 80% по отношению к максимальному пику. (Этот пик появляется, если алкильные радикалы в молекуле различны). Из-за наличия одного атома хлора в осколочных

ионах и природной распространенности изотопов хлора ^{37}Cl в создаваемый масс-спектр необходимо включение пиков ионов на 2 Да превышающих указанные выше начальный с интенсивностью 30% от главного.

Расчет масс-спектров О-алкилдихлорфосфатов осуществляется по сходной схеме. С интенсивностью 40% от максимального (главного) рассчитывается пик иона, образованного элиминированием алкильного радикала от молекулярного иона. При дальнейшем элиминировании от этого осколочного иона молекулы хлороводорода образуется главный ион. Интенсивность его пика составляет 100%. Для данной группы в масс-спектрах выявлены некоторые особенности. Так, в прогнозируемый масс-спектр необходимо включение следующих пиков: пиков депротонированных молекулярных ионов с интенсивностью до 5%, пиков атомарного и молекулярного хлор-ионов с интенсивностью до 3 % от максимального. Естественно, что для ионов, содержащих один или два атома хлора, к основным пикам добавляются пики, обусловленные изотопным вкладом ^{37}Cl .

Для гомологов зарина.

Масс-спектр ОИ гомологов зарина прогнозируется в соответствии с полученными экспериментальными данными (п.3.3 настоящей работы) и должен содержать 2 пика. Максимальный из них, принадлежит иону, образованному элиминированием О-алкильного радикала от молекулярного иона. Также в масс-спектр включаются пики депротонированных молекулярных ионов с интенсивностью 5% от максимального. Других пиков ионов в масс-спектре ОИ гомологов зарина не предусматривается.

Для группы соединений V-газов.

В соответствии с представленными в п. 3.3 данными, фрагментация отрицательного молекулярного иона данной группы происходит по двум направлениям: разрыв связи О-С, с сохранением заряда на фосфорсодержащем фрагменте (интенсивность пика иона до 30 % от максимального); и разрыв связи S-C, с элиминированием диалкиламиноэтилгруппы и также с сохранением отрицательного заряда на фосфорсодержащем фрагменте. Последний имеет

максимальную интенсивность в масс-спектре. Кроме того, в масс-спектре должен присутствовать пик депротонированного молекулярного иона с интенсивностью до 5%. Исходя из этих данных, происходит расчет МС ОИ V-газов.

Созданный на основании знаний о направлениях фрагментации алгоритм расчета масс-спектров ОИ для каждого класса охваченных исследованием соединений представлен в виде таблицы 8.

Таблица 8 – Алгоритм расчета МС ОИ *O*-алкилалкилфторфосфонатов, *O,O'*-диалкилхлорфосфатов и *O*-алкилдихлорфосфатов, V-газов

№ п.п.	Выполняемое действие	Класс соединений (интенсивность пика иона)			
		<i>O</i> -алкилалкил фторфосфонаты	<i>O,O'</i> -диалкил хлорфосфаты	<i>O</i> -алкил дихлорфосфаты	V-газы
1	Расчет массы депротонированной молекулы D_M	$D_M = M^* - 1$, (3-5%)	Не присутствует	Не присутствует	$D_M = M^* - 1$, (3-5%)
2	Расчет массы иона, образованного отрывом <i>O</i> -алкильного радикала (M_P), M_O	$M_O = M^* - M_P$, (100%)	$M_{O1} = M - M_{P1}$, (100%); $M_{O2} = M^* - M_{P2}$ (40-80%); $M_{P1} > M_{P2}$	$M_O = M^* - M_P$, (60-80%);	$M_O = M^* - M_P$, (30%);
3	Расчет массы иона, образованного элиминированием атома хлора M_X	Не присутствует	Не присутствует	$M_X = M_O - 35$, (100%)	Не присутствует
4	Добавление в масс-спектр пиков саттелитов M_C	$M_C = M_O - 1$, (1–10%)	Не присутствует	Не присутствует	Не присутствует
5	Добавление в масс-спектр изотопных пиков ионов, содержащих атомы хлора	Не присутствует	Расчет проводится в соответствии с количеством атомов хлора для ионов: M_{O1} , M_{O2}	Расчет проводится в соответствии с количеством атомов хлора для ионов: M_O , M_X	Не присутствует
6	Добавление в масс-спектр пика иона, образованного элиминирование метильного радикала от молекулярного иона M_M	$M_M = M^* - 15$, (1%)	Не присутствует	Не присутствует	Не присутствует
7	Добавление в масс-спектр пиков ионов характерных для данного класса соединений M , M_{AM} , M_{AX} , M_{MX}	Не присутствует	$M_{AX} = 35$, (1-5%)	$M = M^*$, (3-10%); $M_{AX} = 35$, (1-5%); $M_{MX} = 70$, (1-5%).	$M = M^* - M_{AM}$, (100%)

M^* - молекулярная масса соединения, для которого рассчитывается масс-спектр,

M_{AM} - масса диалкиламиноэтилгруппы,

M_{AX} - масса атома хлора.

Для проверки работоспособности такого алгоритма, нами в ручном режиме были созданы 10 масс-спектров соединений *O*-алкилдихлорфосфатов и *O,O*-диалкилхлорфосфатов, для которых МС ОИ еще не были получены, и создана база данных «Prognoz». Затем с помощью Дьячкова А.В., синтезировавшего необходимые соединения, были получены МС ОИ 2-х *O*-алкилдихлорфосфатов и 2-х *O,O*-диалкилхлорфосфатов. Полученные масс-спектры с помощью стандартного алгоритма NIST были сопоставлены с прогнозируемыми масс-спектрами из нашей базы данных.

Результаты сравнения полученных масс-спектров отрицательных ионов с имеющимися базами данных МС представлены на рисунке 47. Первое место в списке совпадений занимают масс-спектры, из специально созданной базы данных «Prognoz». В первом случае показатели прямого и обратного поиска при использовании алгоритма Identity равняются 874 и 971 ед., во втором – 840 и 872, соответственно. Данные значения показателей сходимости по прямому и обратному поиску достаточно велики, что показывает необходимость и перспективность проведения работ в указанном направлении.

Разработанный алгоритм был автоматизирован. При участии автора была разработана компьютерная программа с использованием программной среды R [242]. Интерфейс программы реализован в виде интерактивного веб-приложения с использованием пакета Shiny [243].

Алгоритм программы оптимизирован для прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов структур соединений групп *O*-алкилдихлорфосфатов, *O,O'*-диалкилхлорфосфатов, *O*-алкилалкилфторфосфонатов с числом углеродных атомов от 1 до 3 в алкильных радикалах и от 1 до 10 в *O*-алкильных радикалах. Программа обеспечивает выполнение следующих функций [13]:

- генерацию структур вышеуказанных рядов соединений, в соответствии с количеством атомов углерода в алкильных радикалах;
- фрагментацию сгенерированных структур на осколочные ионы в соответствии с выявленными по экспериментальным данным направлениями фрагментации, расчет их массовых чисел и интенсивностей;

– проведение поисковых процедур по базе данных с использованием алгоритмов скалярного произведения векторов.

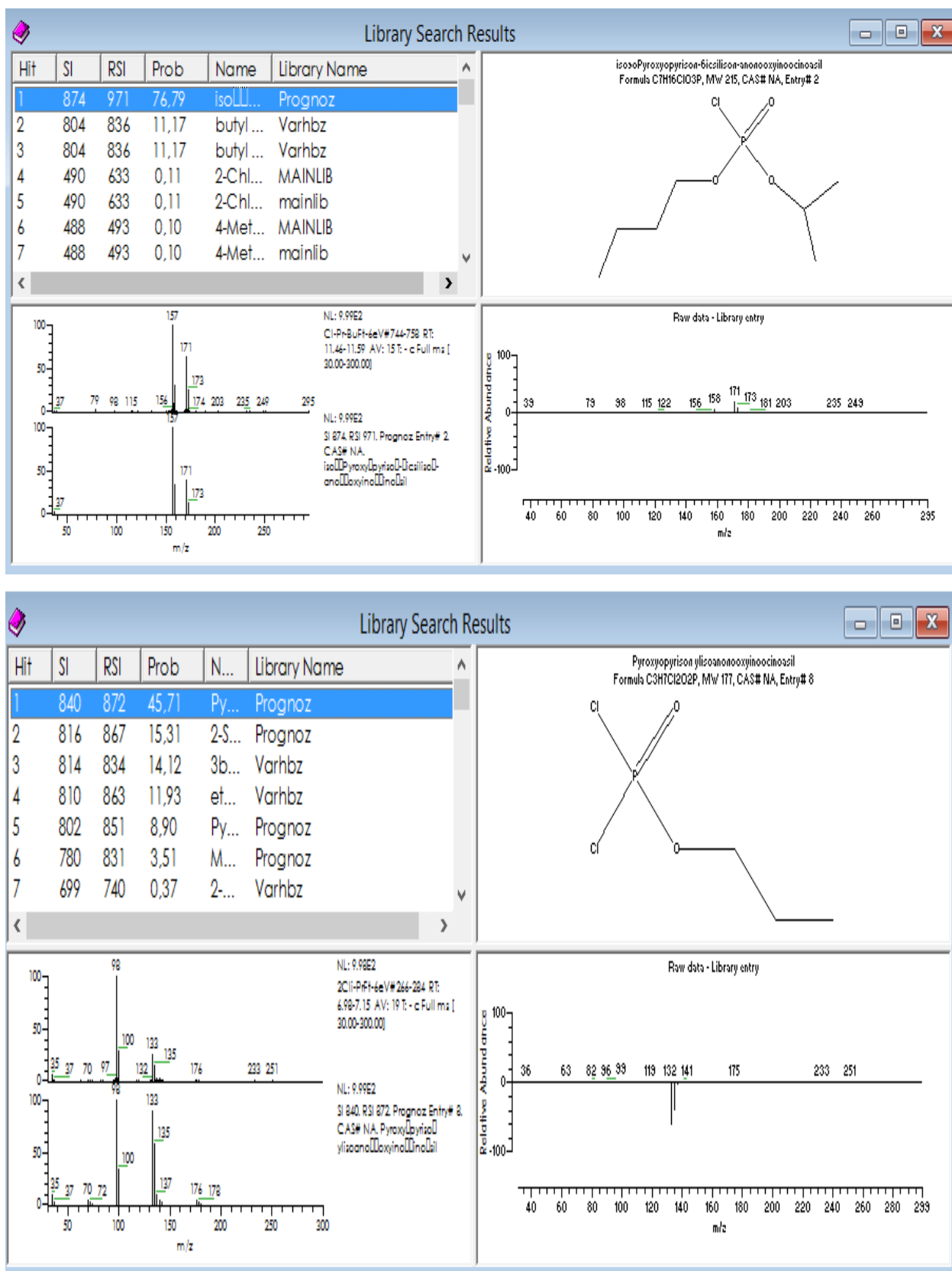


Рисунок 47 – Результаты сравнения МС ОИ О,О-изопропилбутилхлорфосфата (сверху) и О-пропилдихлорфосфата (снизу) с библиотеками масс-спектров

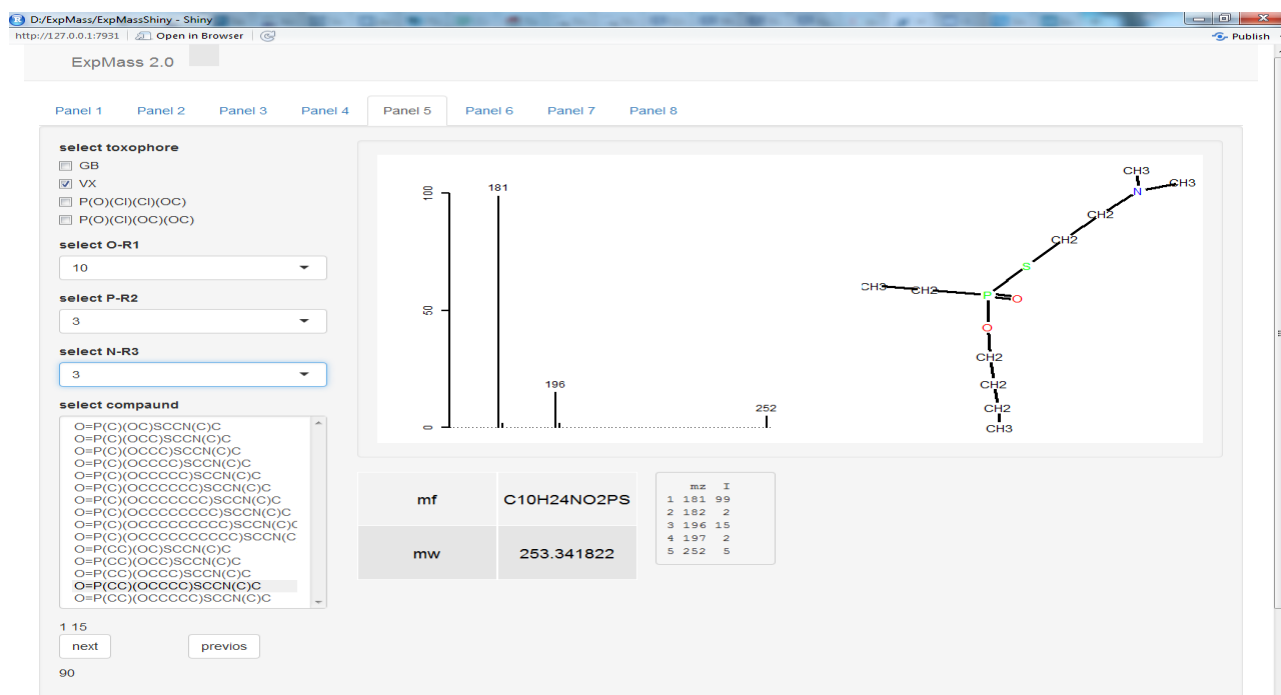


Рисунок 47 – Реализация процедуры выбора класса соединений типа GB для прогнозирования их масс-спектров ОИ

С помощью программы были спрогнозированы масс-спектры ОИ 230 структур. Интерфейс созданной программы представлен на рисунке 48. Для сгенерированных масс-спектров проведено сравнение с экспериментально полученными МС. Величины совпадений показателей прямого и обратного поиска составили от 750 до 990 ед. Созданная расчетным путем база данных МС ОИ указанных ранее групп соединений зарегистрирована в Федеральном институте промышленной собственности в установленном порядке и на нее выдано свидетельство [14].

Выводы по 4 главе

Материалы, представленные в данной главе, свидетельствуют о том, что:

– при проведении анализа на квадрупольном масс-спектрометре при одинаковых условиях анализа МС ОИ обладают хорошей воспроизводимостью. Величины стандартных отклонений интенсивностей наиболее интенсивных пиков не превышают 5%. Использование стандартных процедур сравнения NIST по

прямому и обратному поиску экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами из базы данных «varhzbz» имеют показатели сходимости более 800 ед.;

– сложившееся мнение о плохой чувствительности метода МС ОИ РЗЭ не всегда верно и в ряде случаев, например, при идентификации электроноакцепторных соединений, чувствительность МС ОИ РЗЭ, как минимум не уступает, и даже превосходит метод МС ЭИ ПИ. Так, предел идентификации ТНТ при использовании метода МС ОИ РЗЭ составляет 5 нг, тогда как методом МС ЭИ ПИ – 0.05 мкг.

– направления фрагментации ОИ и образуемые/регистрируемые фрагментные ионы могут быть описаны и объяснены с помощью квантово-химических расчетов, что может позволить прогнозирование в дальнейшем МС ОИ на основании данных квантово-химических расчетов;

– простота процессов фрагментации молекулярных отрицательных ионов некоторых классов фосфорсодержащих веществ позволила создать алгоритмы прогнозирования их масс-спектров. Созданные алгоритмы экспериментально подтвердили свою высокую эффективность. Показатели совпадения масс-спектров, прогнозируемого и экспериментального, по алгоритмам сравнения Identity и Similarity по прямому и обратному поиску находятся в пределах от 750 до 990 единиц, т.е. весьма высоки.

ГЛАВА 5. УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЕГО ИСПЫТАНИЙ

Практическое применение метода МС ОИ РЗЭ для повседневного массового анализа наталкивается на значительные трудности. Как известно и неоднократно указывалось выше, отрицательные ионы органических соединений могут образовываться в нескольких резонансных областях в интервале энергий захватываемых электронов от 0 до 10 эВ и более. Эти области, как правило, характеризуются разными выходами ионов (различными значениями общего ионного тока) и разными направлениями фрагментации молекулярных анион-радикалов (см. таблицу 4). Поэтому, как правило, масс-спектры ОИ РЗЭ трехмерны с осями: m/z , интенсивность, энергия ионизации. В каждой резонансной области может быть свой спектр. Отсюда следует, что, если аналитик исследует вещество неизвестного класса, он должен сначала найти эти резонансные области, записать и проинтерпретировать масс-спектры во всех этих областях. Однако, с точки зрения рутинного анализа, это неприемлемо, так как слишком трудоемко и времязатратно.

Все представленные в настоящей работе экспериментальные данные были получены на серийном газовом хроматографе в сочетании с одностадийным квадрупольным масс-спектрометром. Для эффективного проведения анализа автором проводился поиск резонансных областей исследуемого вещества, и выделялась область, где наблюдается наибольший ионный ток, т.е. наибольшая чувствительность. В Приложении А представлены значения энергий захватываемых электронов, соответствующие этим областям для различных классов органических соединений. Очевидно, что при проведении анализа только с одной ЭИЭ, теряется некоторая часть структурной информации, которую можно было бы извлечь из масс-спектров ОИ РЗЭ в других не исследуемых резонансных областях.

Подытоживая, можно сказать, что перед специалистами в области масс-спектрометрии ОИ РЗЭ стоит важный и пока еще нерешенный вопрос: как

провести анализ в достаточно короткие сроки с максимальной чувствительностью и извлечением максимально возможной информации без существенных затрат? Предлагаемые решения этого вопроса описаны в настоящей главе.

5.1 Обоснование технических характеристик дополнительных устройств для модернизации масс-спектрометров

Учитывая, что конечной практической целью данной работы ставится адаптация метода МС ОИ РЗЭ для его аналитического использования, то внесение изменений в прибор ограничено несколькими факторами. Во-первых, изменения в масс-спектрометре должны быть минимальны и относительно дешевы. Во-вторых, предпочтительна разработка отдельного «блока», расширяющего возможности стандартного прибора, без внесения серьезных изменений в сам прибор. В-третьих, за исходный прибор может быть принят либо серийный квадрупольный масс-детектор, как наиболее распространенный и относительно дешевый из существующих масс-спектрометров, либо времяпролетный масс-спектрометр.

Поскольку вся работа с масс-спектрами ОИ была проведена на квадрупольном масс-спектрометре, и для таких приборов выявлены особенности работы, было принято решение об утверждении за основу прибора квадрупольного типа.

Ниже представлены предлагаемые изменения в работу электрической схемы катода прибора.

Катод прибора должен, помимо стандартного режима работы с энергией в 70 эВ, быть способен:

1. Работать с четко заданным значением ЭЗЭ в диапазоне от 0 до 10 эВ с шагом 0.1 эВ с длительным сохранением работоспособности катода. Данная характеристика вызвана необходимостью выявления энергий резонанса, как молекул органических веществ, так и отдельных осколочных ионов, содержащих различные функциональные группы.

2. Эмитировать электроны, обладающие энергией во всем диапазоне от 0 до 10 эВ одновременно. Это обусловлено следующим фактом: в общем случае молекула исследуемого вещества может иметь несколько областей резонансов и, в соответствии с этим, различным образом распадается на осколочные ионы. При наличии в токе электронов широкого диапазона энергий возможно образование максимально ПОЛНОГО, по составу m/z , масс-спектра.

Величина энергий захватываемых электронов до 10 эВ обусловлена тем, что в соответствии с представленным выше материалом, энергии резонансов молекулярных ионов и образования отрицательных ионов исследуемых классов не превышала 10 эВ.

Для выполнения второго свойства катода конструируемого масс-спектрометра потребуется внести изменения в прибор, необходимость которых обусловлена следующим: при ионизации вещества за время прохождения хроматографического пика (1-2 сек) в токе электронов, должны быть представлены энергии всего диапазона: от 0-10 эВ. Для этого частота сканирования по энергиям должна быть больше частоты сканирования по массам. В этом случае хроматографический пик будет стремиться по интенсивности и форме к «идеальному» пику (который получился бы при постоянной энергии), т.к. на протяжении одного скана по массам энергия сканирует несколько раз, и статистические искажения должны быть невелики. Предположительно кривые хроматограмм, сканирования по массам и изменения энергии электронов должны выглядеть так, как представлено на рисунке 49.

Предложенные изменения (дополнения) были внесены в техническое задание на разработку устройства. Данное задание было передано в ЗАО «Хроматэк», где был создан экспериментальный образец.

Устройство для работы с электронами низких энергий (УРЭНЭ) предназначено для подачи переменного напряжения на катод МСД, управления током катода и напряжением электронной линзы. УРЭНЭ предназначено для работы совместно с МСД «Хроматэк».

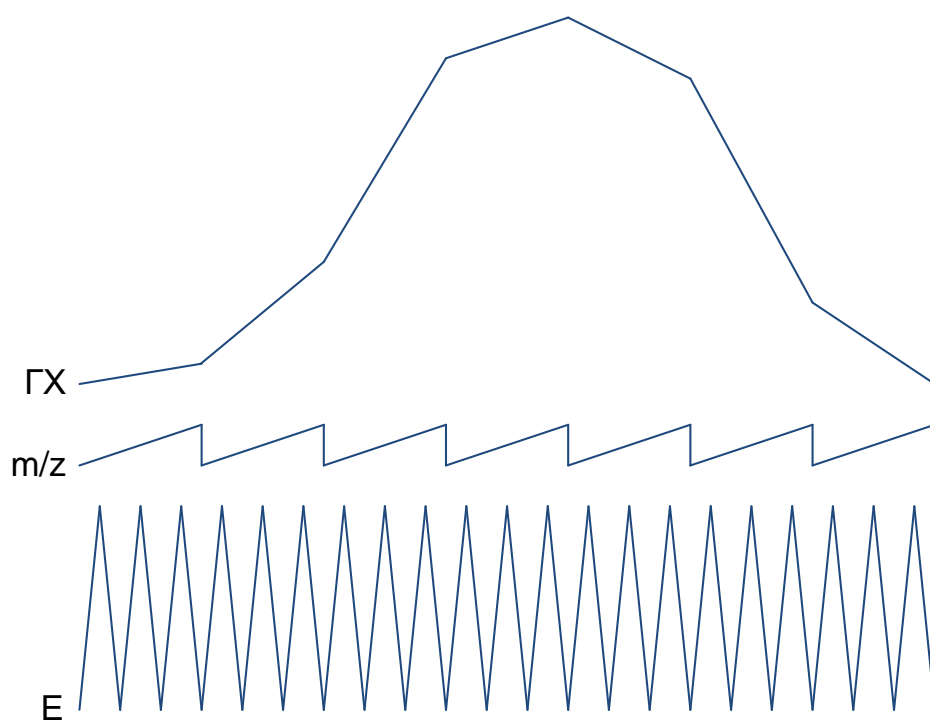


Рисунок 49 – Заданные принципиальные кривые хроматограммы, сканирования по массам и изменения энергии электронов

МСД при этом может работать в 2 режимах:

1. В «стандартном» режиме – управление параметрами производится с контроллера МСД, при этом происходит поддержание постоянной заданной энергии ионизации, заданного тока эмиссии.

2. В «новом» режиме – управление параметрами производится с УРЭНЭ, при этом происходит изменение (сканирование) энергии ионизации, поддерживается заданный ток катода.

Переключение между двумя режимами происходит программируемо.

Таким образом, при создании УРЭНЭ предложено решение: быстрая развертка энергии электронов с частотой не менее 100 Гц. Это позволяет за время регистрации каждого массового пика несколько раз изменять энергию электронов от 0 эВ до 10 эВ и обратно, чтобы в масс-спектр «попали» все отрицательные ионы, образующиеся в разных резонансных областях энергии. Технические характеристики созданного устройства представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Технические характеристики УРЭНЭ

Параметр	Значение
Ток катода, А	0.1-2 с шагом
Энергия ионизации, начальное значение, эВ	0.2-10 с шагом 0.1
Энергия ионизации, конечное значение, эВ	0.2-10 с шагом 0.1
Максимальная частота сканирования энергии ионизации, Гц	750
Индикация тока катода, напряжения катода и тока эмиссии, а также минимального и максимального значения и частоты энергии ионизации	Наличие
Возможность установления фиксированного значения энергии ионизирующих электронов	Наличие

Указанные решения нашли свое отражение в патентах Федерального института промышленной собственности [10, 11].

5.2 Результаты испытаний устройства для работы с электронами низких энергий

В соответствии с техническим заданием, представленным в п. 5.1 настоящей работы, предприятием ЗАО СКБ «Хроматэк» было разработано УРЭНЭ. Данное устройство в составе хромато-масс-спектрометрического комплекса было поставлено на опытную эксплуатацию в «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации (г. Москва). В состав комплекса входили: газовый хроматограф «Кристалл 5000.2», масс-спектрометр квадрупольного типа «Кристалл», УРЭНЭ, устройство прямого ввода пробы. В настоящее время УРЭНЭ поставлено в составе ГХ/МС комплекса для научной работы в Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

При проведении испытаний были получены масс-спектры ОИ органических соединений различных классов. Испытания проводили в режимах,

как хроматографирования пробы, так и через устройство прямого ввода. При проведении испытаний особое внимание было уделено следующим моментам:

- воспроизводимость масс-спектров отрицательных ионов, полученных на масс-спектрометрах различных фирм-производителей;
- получение масс-спектра отрицательных ионов в режиме ионизации электронами с энергией не только фиксированной величины, но и одновременно в диапазоне энергий;
- особенности получения масс-спектров при работе с УРЭНЭ.

Результаты проведенных испытаний представлены в следующих разделах настоящей главы.

5.2.1 Воспроизводимость масс-спектров отрицательных ионов, полученных на квадрупольных масс-спектрометрах различных фирм-производителей

Важной характеристикой масс-спектров является их воспроизводимость, то есть получение одинаковых аналитических данных (масс-спектров) при работе на разных приборах. Хорошая воспроизводимость масс-спектров позволяет использовать аналитические данные и созданные базы данных при работе на различных масс-спектрометрах. Масс-спектры положительных ионов низкого разрешения, полученные на приборах различных типов характеризуются достаточно хорошей воспроизводимостью [215]. Так как до настоящего времени МС ОИ РЗЭ не применялась в аналитических целях на серийных масс-спектрометрах, для дальнейшего развития метода было необходимо проверить межприборную воспроизводимость аналитических данных.

Для этого были приготовлены растворы нескольких соединений, для которых МС ОИ уже были получены ранее на ГХ-МС комплексе («Кристалл 5000.1 – DSQ Thermo»). Такими соединениями были: дибензоксазепин, шифр – «CR» и О-пропилдихлорфосфат.

Результаты проведенных испытаний, результаты проведения поиска по базе данных МС ОИ «Varhbz» представлены на рисунках 50-53.

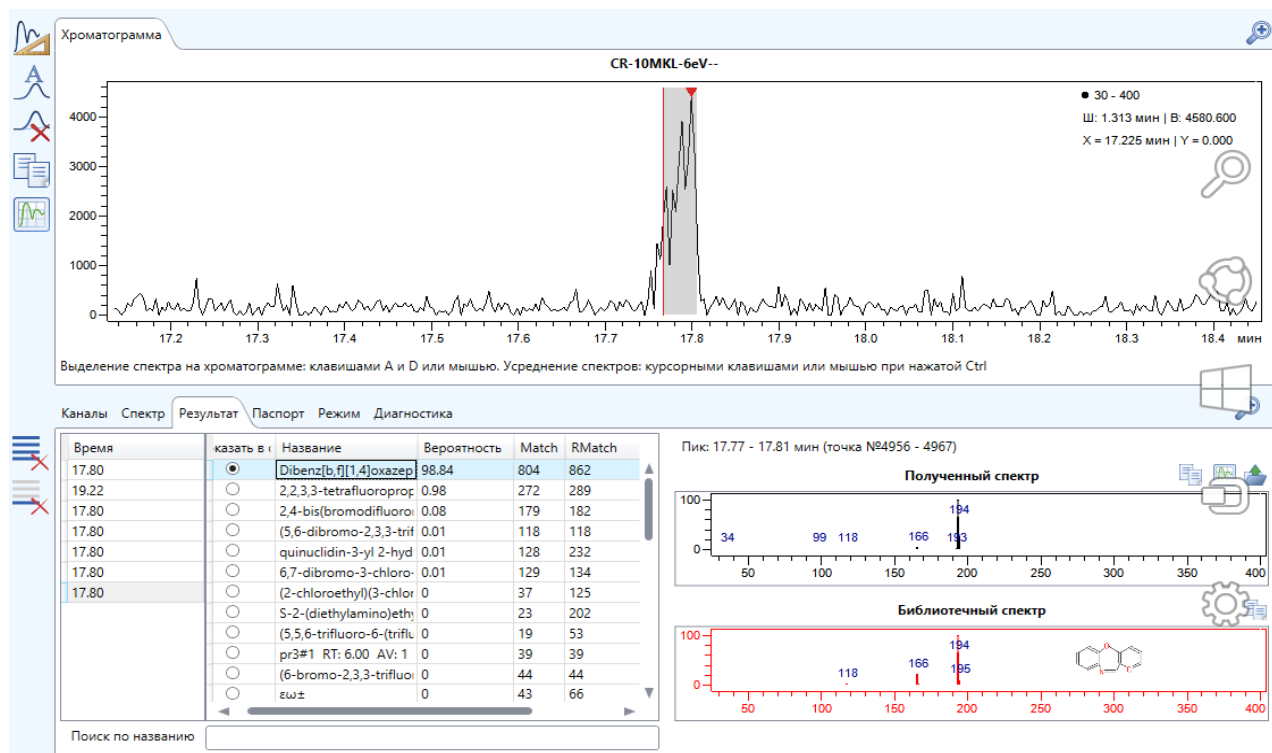


Рисунок 50 – Скан программы «Хроматэк-Спектр» с результатом сравнения масс-спектра ОИ дибензоксазепина со спектральными базами данных

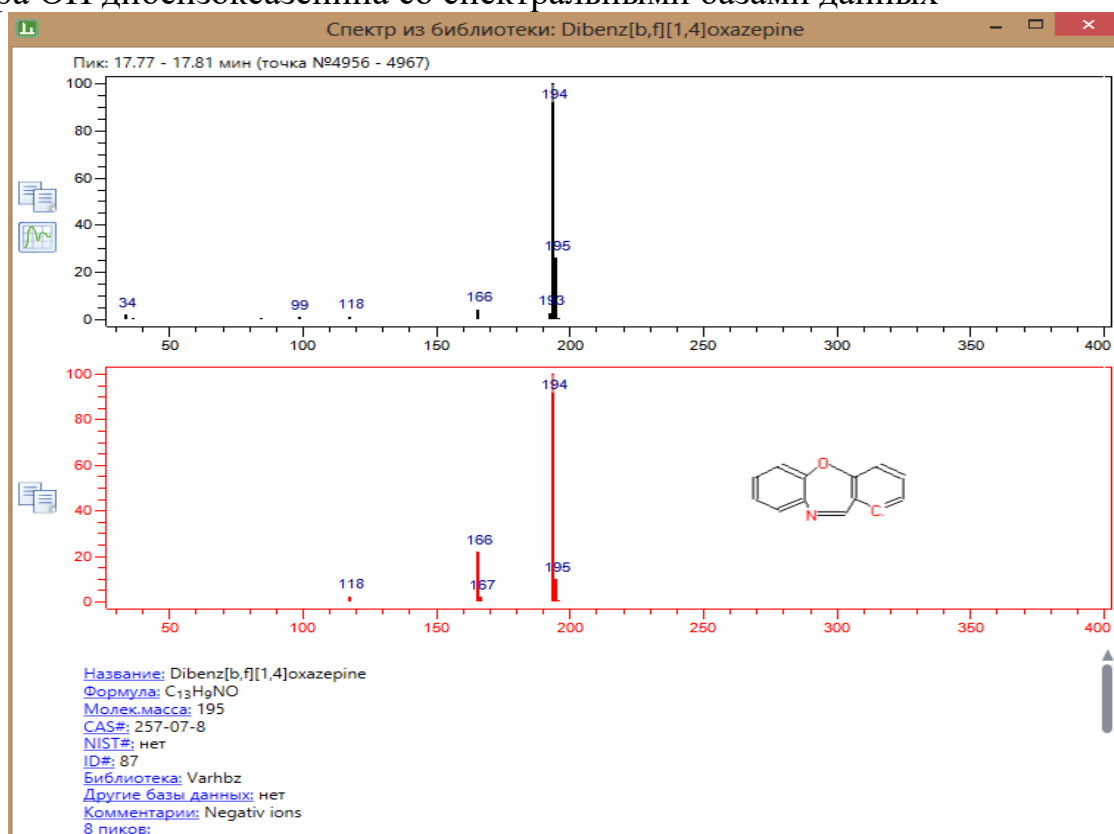


Рисунок 51 – Сравнение экспериментального масс-спектра с библиотекой масс-спектров «Varhbz»

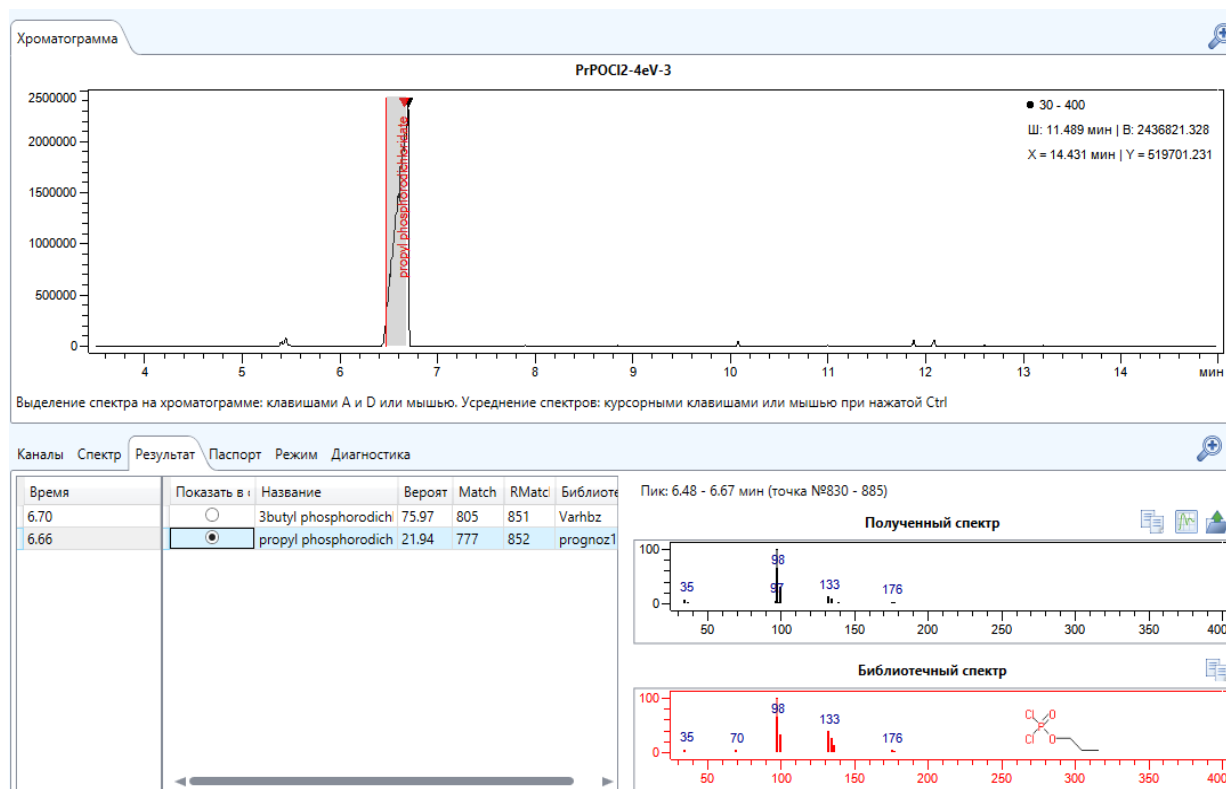


Рисунок 52 – Скан программы «Хроматэк-Спектр» с результатом сравнения МС ОИ О-пропилдихлорфосфата со спектральными базами данных

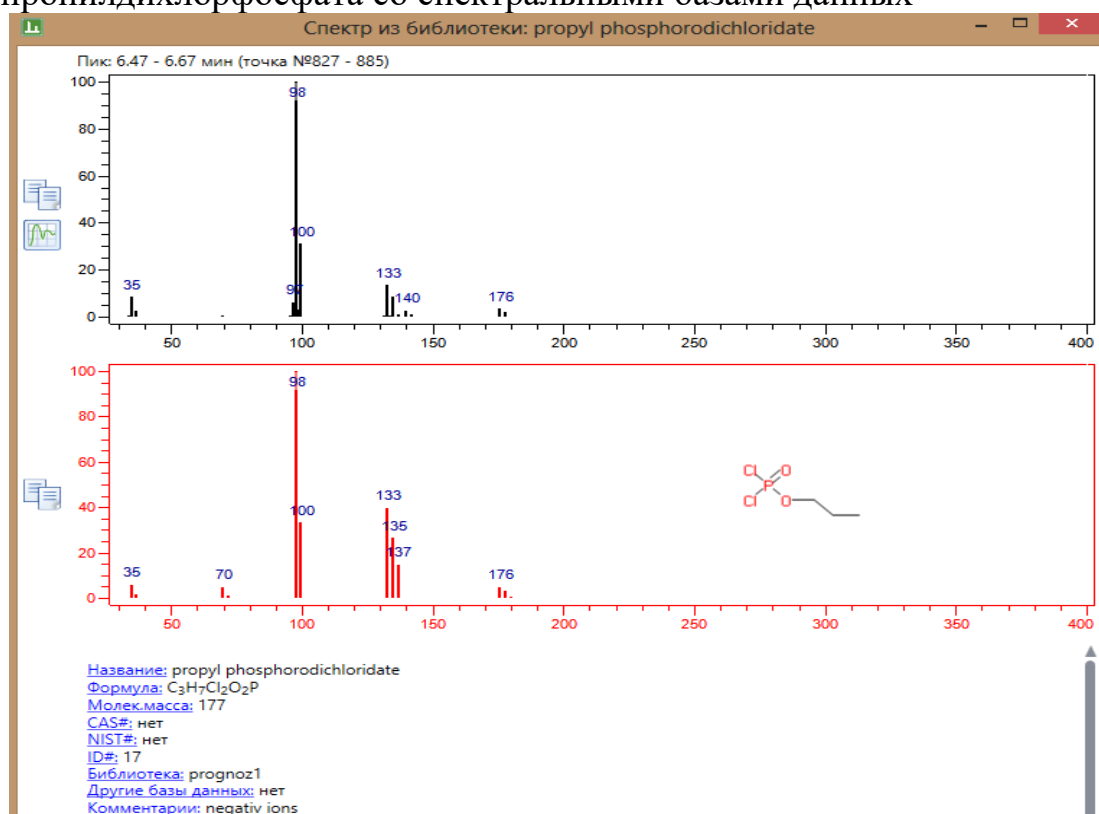


Рисунок 53 – Сравнение экспериментального масс-спектра с библиотекой масс-спектров «Prognos»

На рисунках 50-53 показано, что наиболее вероятными кандидатами при идентификации соединений являются представители созданных экспериментальных и спрогнозированной баз данных МС ОИ «Varhbz» и «Prognoz». Показатели сходимости по прямому и обратному поиску данных соединений находятся в диапазоне от 777 ед. до 862 ед. Данных значений величин сходимости достаточно для надежной идентификации соединений.

Таким образом, на примере нескольких соединений показано, что МС ОИ, полученные на различных масс-спектрометрах: «DSQ Thermo» и «Кристалл», имеют хорошую сходимость. Данный факт позволяет применять созданную коллективом авторов экспериментальную и спрогнозированные базы данных МС ОИ при идентификации исследованных классов на различных масс-спектрометрах.

5.2.2 Адаптация условий анализа при применении устройства для работы с электронами низких энергий

В главе 6.4 настоящей работы представлены особенности получения МС ОИ на серийном квадрупольном масс-спектрометре. Указанные данные представлены на основании выполненных экспериментов при работе с катодом, у которого энергия ионизации в процессе проведения анализа неизменна, фиксирована.

В соответствии с техническим заданием при создании УРЭНЭ была заложена возможность изменения в процессе анализа следующих параметров:

- ток катода;
- энергия ионизации, как фиксированное значение, так и вариация в диапазоне энергий от 0 до 10 эВ;
- скорость сканирования энергии ионизации (скорость изменения энергии ионизации);
- ток эмиссии катода;
- напряжение электронной линзы, "помогающей" эмитировать электроны с катода, особенно при низких энергиях ионизации ≈ 0 эВ.

Управление катодом осуществляется через специально созданную программу, интерфейс которой представлен на рисунке 54.

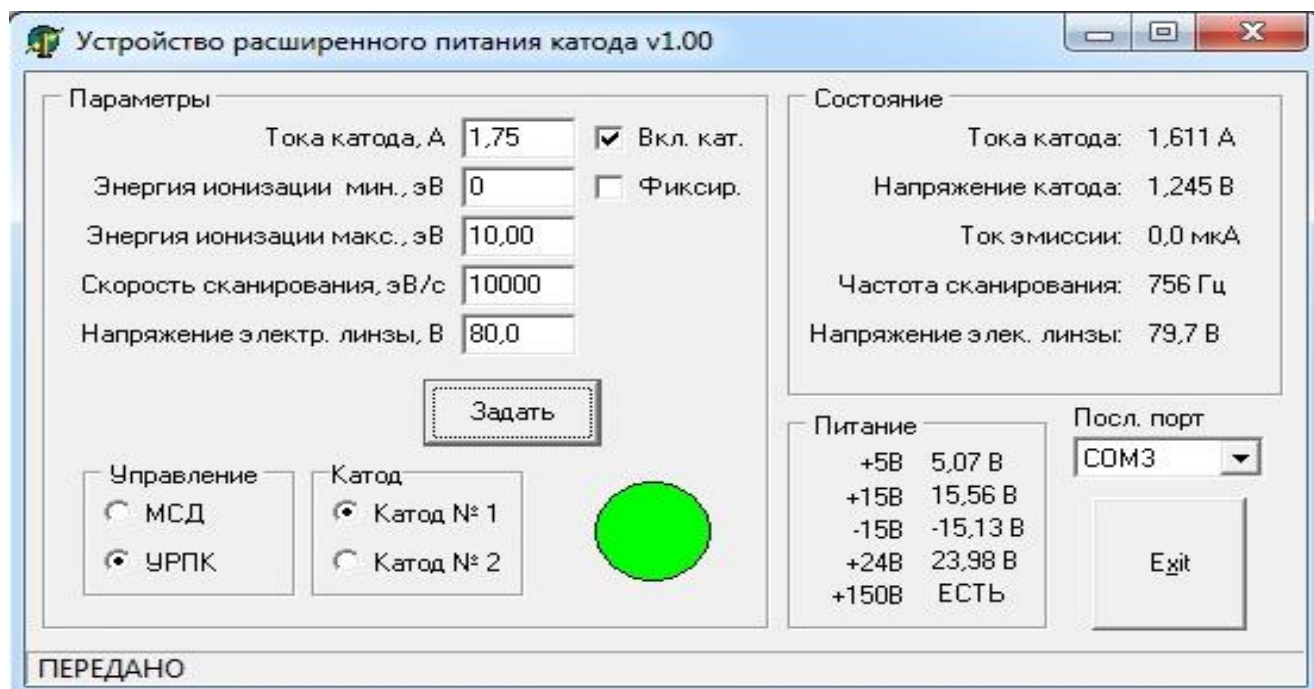


Рисунок 54 – Панель программного управления УРЭНЭ

Для выявления влияющих на чувствительность прибора факторов была проведена серия опытов. Эксперимент проводился с использованием О-пропилдихлорфосфата.

Вначале был получен МС ОИ при «стандартных» величинах УРЭНЭ. Такими являлись: ток катода – 1.75 А, энергия ионизации – 4 эВ (выявленная ранее энергия резонанса для данного класса соединений), скорость сканирования – 200 эВ/сек, напряжение электронной линзы – 50 В, ток эмиссии – 100 А. Значения тока катода и напряжение на электронной линзе изменялось с таким учетом, чтобы ток эмиссии был не менее 100 мкА. Далее поочередно проводились эксперименты с изменением лишь одной величины и фиксировалось изменение интенсивности сигнала по полному ионному току и изменение масс-спектра.

Было выявлено, что увеличение тока эмиссии с 100 мкА до 300 мкА не влияет на качество масс-спектра и интенсивность сигнала по полному ионному току. Снижение данной характеристики менее 100 мкА до 0 резко уменьшает интенсивность пиков регистрируемых ионов.

Увеличение скорости сканирования до 1000 эВ/с приводит к повышению сигнала по ТИС. Дальнейшее повышение данной величины влияния на МС и ТИС не оказывает.

Наиболее интересным является эксперимент по выявлению энергий резонансов и получению МС ОИ при вариации энергий захватываемых электронов в диапазоне от 0-10 эВ. Установлено, что при резонансном захвате электронов с диапазоном энергий от 0-10 эВ по сравнению с диапазоном от 0-0.5 эВ сигнал по ТИС более интенсивен в первом случае. Но при захвате электронов с диапазоном энергий от 0-0.5 эВ, масс-спектр соединения изменяется (по составу ионов и относительным интенсивностям пиков в масс-спектре) и может дать новую аналитическую информацию. Более подробно об этом эффекте будет рассказано в гл. 5.3.

Обобщая данные по выявлению условий анализа, влияющих на чувствительность прибора, можно сказать, что наибольшее влияние на интенсивность сигнала оказывают: скорость сканирования энергии электронов, диапазон энергии захватываемых электронов. Сочетание оптимальных условий позволило увеличить интенсивность регистрируемого сигнала с 2500000 ед. до 10000000 ед., то есть в 4 раза.

5.3 Масс-спектры отрицательных ионов, полученные при работе с устройством для работы с электронами низких энергий

На рисунке 55 представлена хроматограмма О-пропилдихлорфосфата, полученная в условиях резонансного захвата с энергией, изменяющейся в диапазоне от 0–10 эВ со скоростью сканирования энергии 1000 эВ/сек. Хроматографический пик соединения в данном режиме «распался» на 10 хроматографических пиков с единым основанием. Масс-спектры на вершинах хроматографических пиков и у их основания отличаются друг от друга и представлены на рисунках 56, 57.

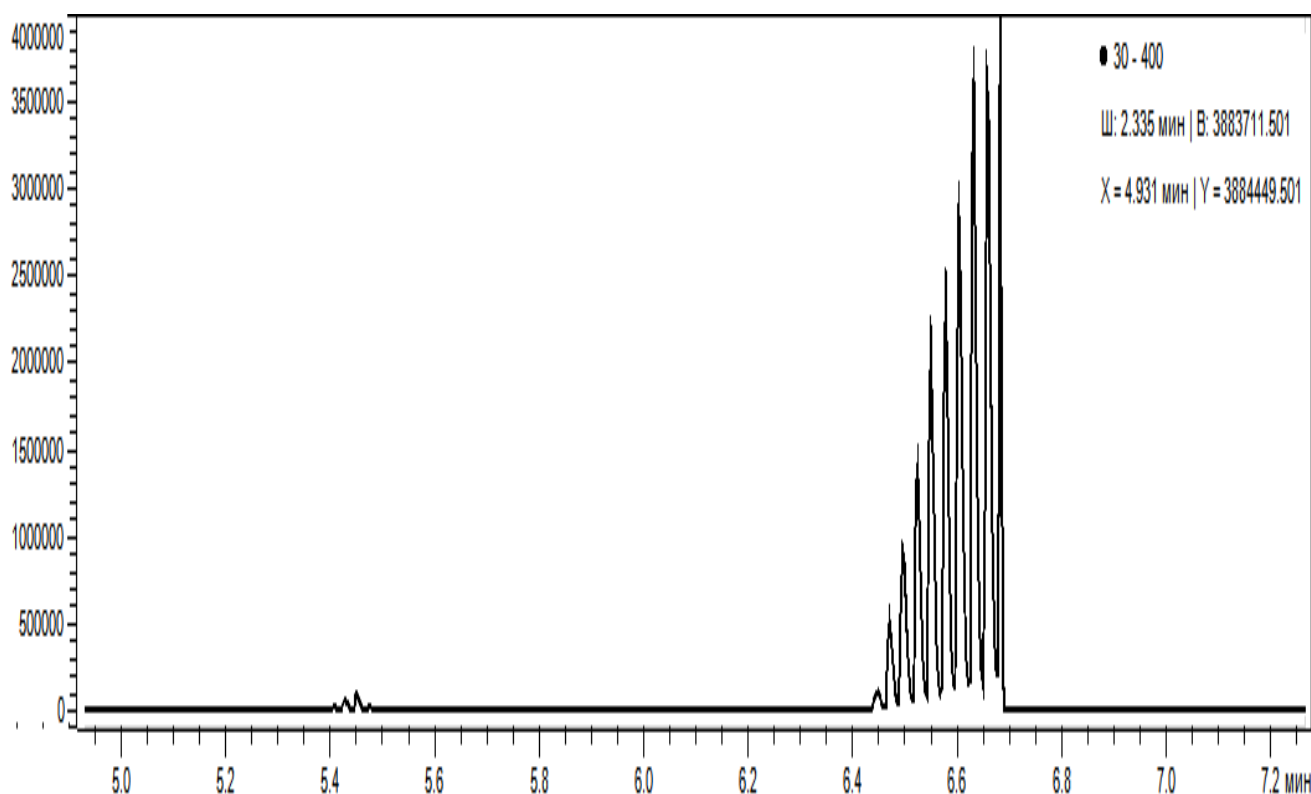


Рисунок 55 – Хроматограмма по полному ионному току О-пропилдихлорфосфата с ЭЗЭ, изменяющейся в диапазоне от 0–10 эВ со скоростью сканирования энергии 1000 эВ/сек [244]

После подробного изучения данного факта и проведения подтверждающих экспериментов (получение масс-спектров ОИ при фиксированных энергиях электронов со значением 0 и 10 эВ) можно констатировать:

- масс-спектр ОИ на вершине хроматографических пиков соответствует масс-спектру ОИ, полученному при фиксированной ЭЗЭ равной 10 эВ (рисунок 56);

- ионы образующие МС ОИ в основании хроматографического пика, образованы при энергии захватываемых электронов, приближающейся к 0 эВ (рисунок 57);

- интегрированный МС ОИ (т.е. масс-спектр на всей ширине хроматографического пика) хорошо сопоставим с МС, внесенными в базы данных «Varhbz» и «Prognoz», и занимает первое место при проведении процедуры поиска и сравнения с БД МС;

— одной из вероятных причин появления субструктур является недостаточно высокая частота варьирования энергии электронов.

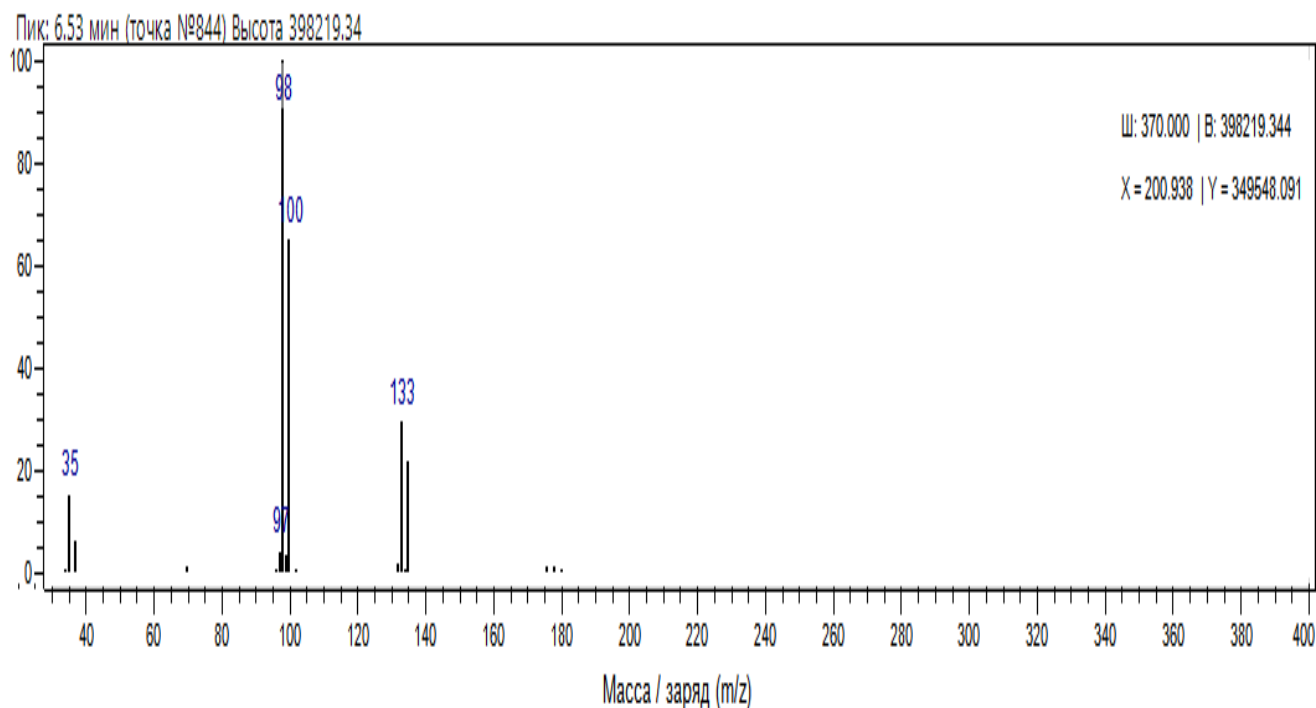


Рисунок 56 – Масс-спектр отрицательных ионов О-пропилдихлорфосфата при ЭЗЭ 10 эВ [244]

Различие в масс-спектрах объясняется следующим. При низкой энергии ионизации, привносимой электронами в молекулу, энергии недостаточно для интенсивной фрагментации. Поэтому при энергии ионизации, близкой к 0 эВ в масс-спектре наблюдается интенсивный сигнал молекулярного анион-радикала с m/z 176 (рисунок 57).

Происходит в основном процесс элиминирования атома водорода из молекулы О-пропилдихлорфосфата. Другие процессы фрагментации, как-то: отщепление молекулы хлороводорода и выброс О-алкильного радикала также присутствуют. Но в целом интенсивность ионообразования при энергии ионизации, близкой к нулевой, значительно ниже, чем при энергии 10 эВ. Об этом свидетельствует высота хроматографического пика равная 398219,344 ед. при 10 эВ и 45510 ед. при 0 эВ. Намного более высокий вклад ионов при энергии захватываемых электронов 10 эВ обуславливает «узнаваемость» масс-спектра и соответствие его масс-спектрам из баз данных, с высокими показателями

сходимости при проведении процедуры автоматического поиска и сравнения по алгоритмам NIST Identity и Similarity. При энергии электронов 5 эВ (в середине между основанием и вершиной хроматографического пика) масс-спектр соответствует масс-спектру, полученному при 10 эВ.

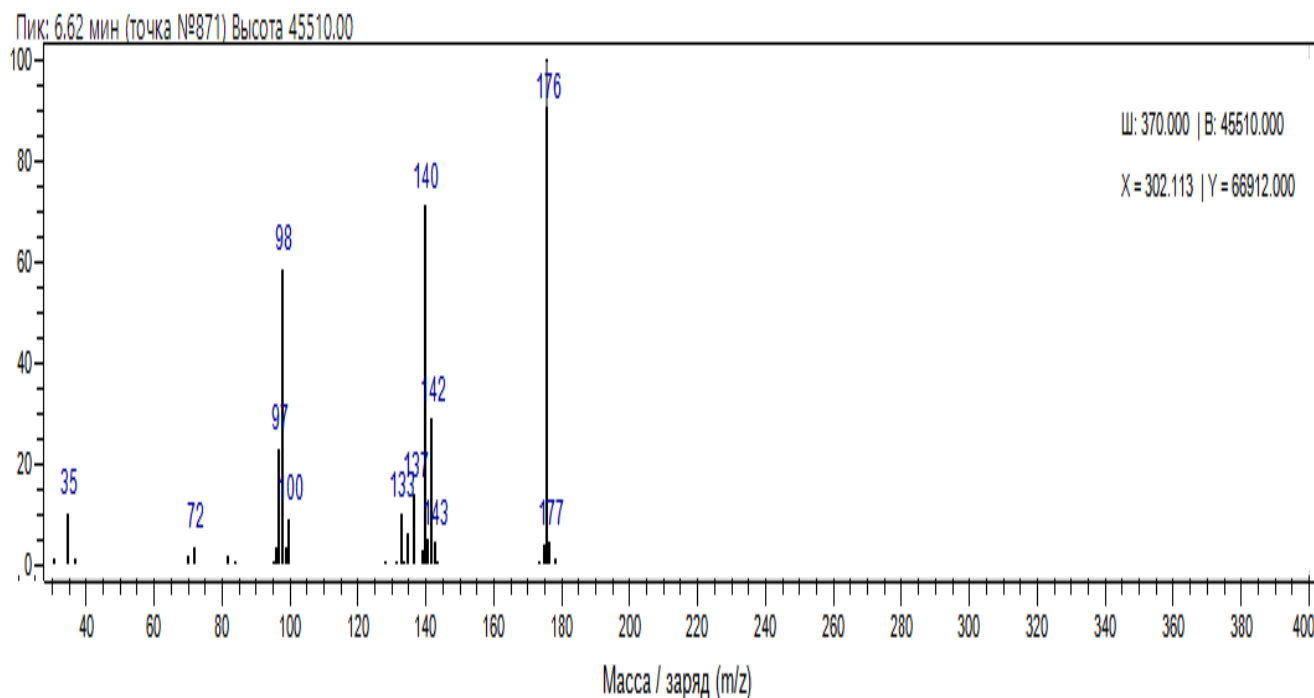


Рисунок 57 – Масс-спектр отрицательных ионов О-пропилдихлорфосфата при ЭЗЭ близкой к 0 эВ [244]

Необходимо и важно отметить, что пик с массой 176 Да, интенсивность которого максимальна в масс-спектре при 0 эВ, принадлежит пику молекулярного иона и может является подтверждением молекулярной массы соединения. Обращает на себя внимание факт отсутствия в масс-спектре мультиплетных пиков у сигнала родительского иона с m/z 176 Да, обусловленных наличием двух атомов хлора в молекуле соединения. Для подтверждения этих данных эксперименты в аналогичных условиях с этим веществом проводились еще 5 раз. Получены сходные результаты. Объяснение данного явления, на наш взгляд, следующее: сочетание влияния изотопного эффекта при образовании отрицательных ионов [83]. Этот эффект выражается в том, что соотношение интенсивностей пиков от разных изотопов одного и того же элемента в масс-

спектрах ОИ РЗЭ зависит от энергии ионизации и «непопадание» в резонанс частоты изменения энергии электронов и скорости сканирования по массам прибора, что опять же связано с недостаточной частотой циклического сканирования энергии электронов.

Таким образом, высказанное в настоящей работе предложение о необходимости варьирования энергии захватываемых электронов для получения максимальной аналитической информации, одновременной регистрации ионов, имеющих разную энергию резонансов, определения молекулярной массы соединений, подтвердилось экспериментальными данными.

5.4 Значение величины сигнал/шум в масс-спектрах положительных и отрицательных ионов

Одной из наиболее значимых характеристик аналитических методов является их чувствительность. Чувствительность приборов определяется величиной отношения сигнал/шум по какому-либо веществу реперу (например, октафторнафталину). Для этого определяется интенсивность сигнала по наиболее интенсивному пику вещества-репера и производится деление полученной величины на интенсивность шума на линии фона. В программе обработки масс-спектров «Хроматэк-Спектр», поставляемой вместе с масс-спектрометрическим оборудованием ЗАО СКБ «Хроматэк», интегрирована программа определения величины сигнал/шум. Для всестороннего исследования МС ОИ, оценки их возможности использования при идентификации органических веществ необходимо дать оценку и такой важной характеристики масс-спектров как величина сигнал/шум. Для этого проводились вычисления указанной величины для нескольких соединений при регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Вычисление производилось по максимальным в масс-спектре пикам ионов.

На рисунке 58 представлены результаты вычисления величины сигнал/шум вещества дибензоксазепина, шифр – «CR». Наиболее интенсивный пик в МС ПИ

имеет величину m/z 195 Да. Отношение интенсивности данного пика к величине шума составляет 6127 ед.

Для этого же соединения, но при регистрации отрицательных ионов, наиболее интенсивный пик в МС имеет массу 194 Да, и, соответственно, величина сигнал/шум равна 426 ед. (рисунок 59).

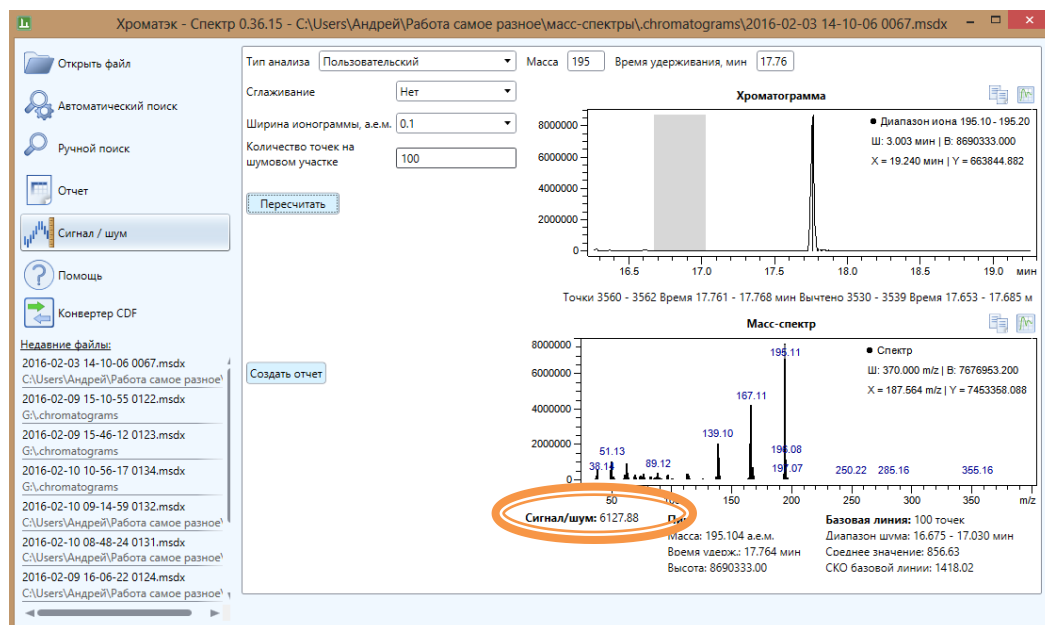


Рисунок 58 – Результаты расчетов величины S/N вещества «CR» при регистрации положительных ионов

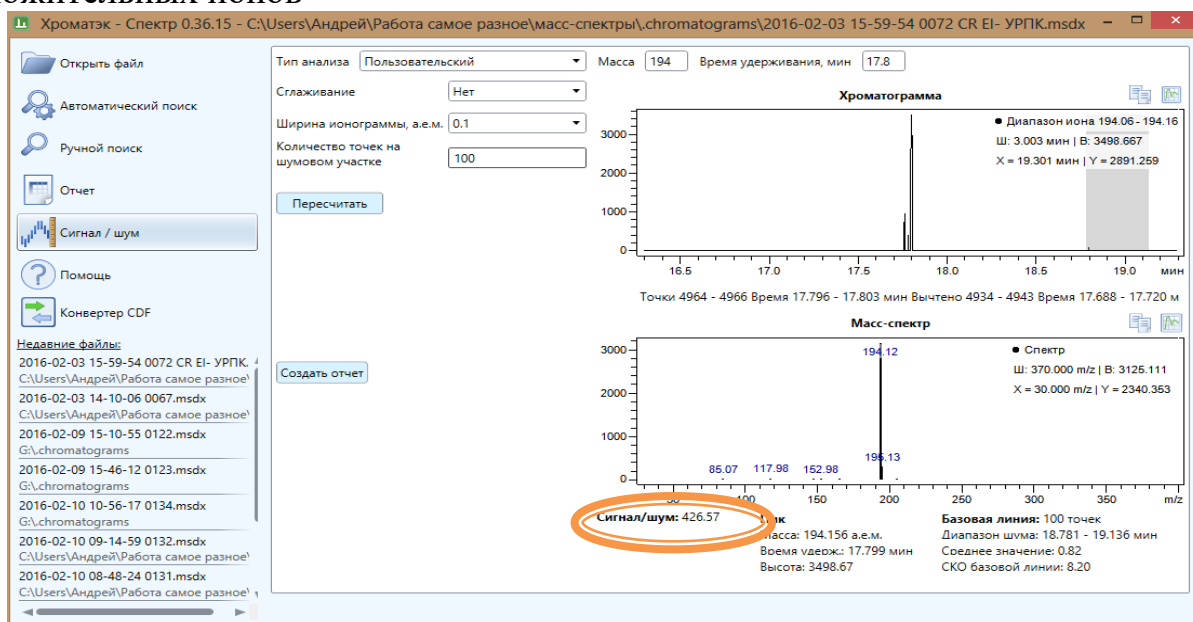


Рисунок 59 – Результаты расчетов величины S/N вещества «CR» при регистрации отрицательных ионов

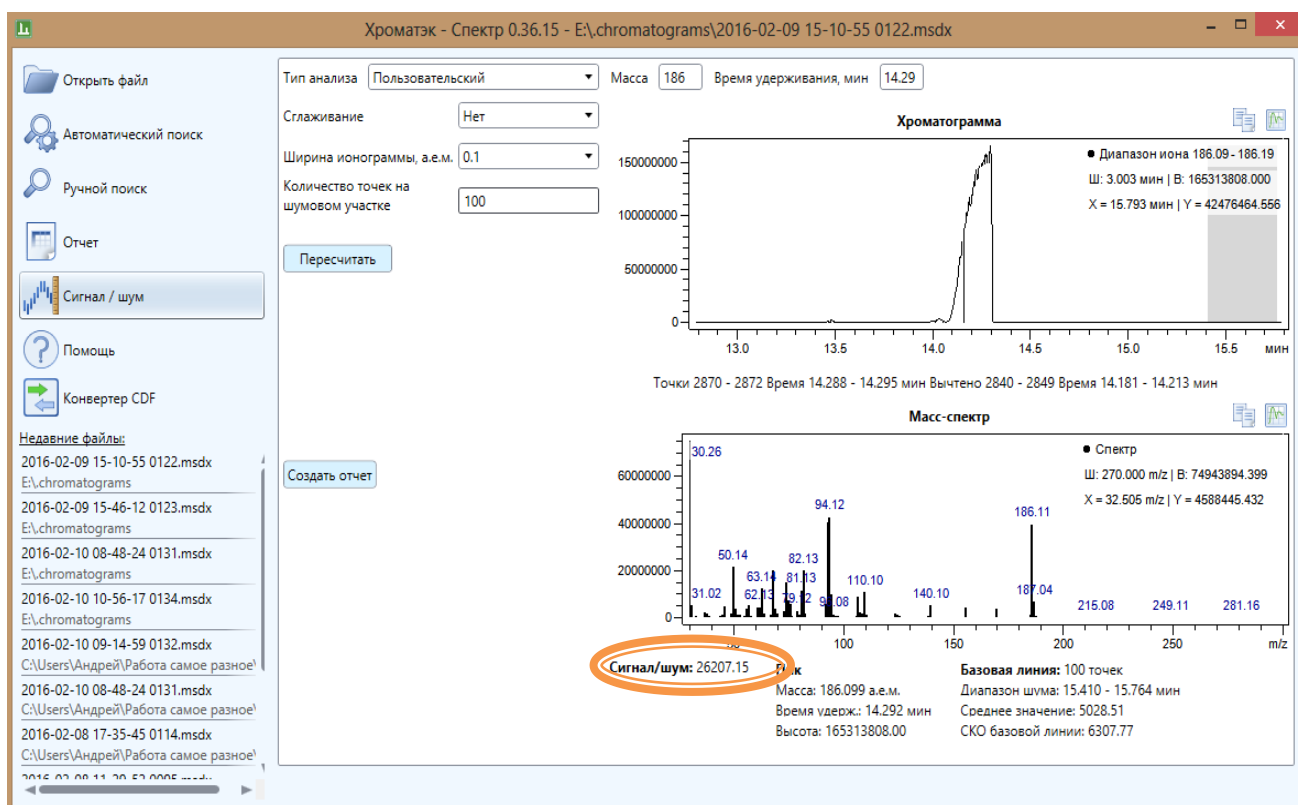


Рисунок 60 – Результаты расчетов величины S/N 1-фтор-2,4-динитробензола при регистрации положительных ионов

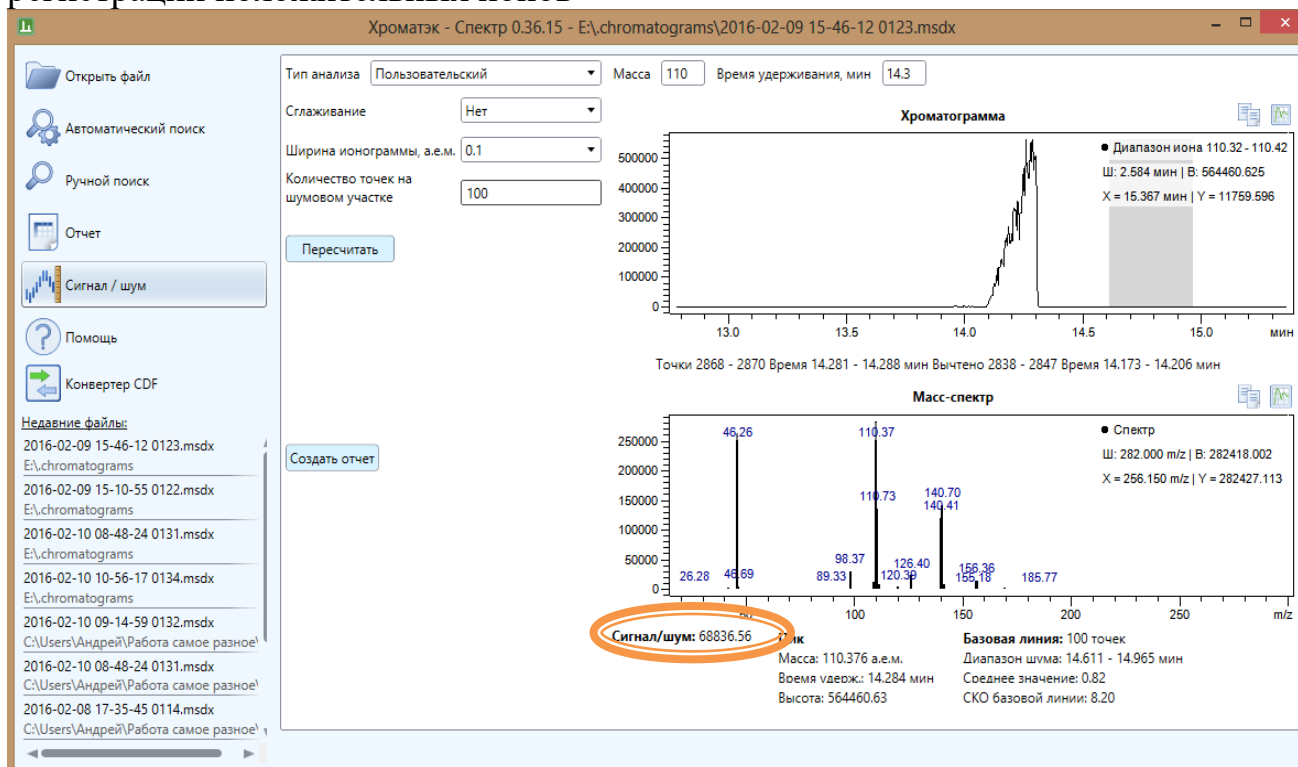


Рисунок 61 – Результаты расчетов величины S/N 1-фтор-2,4-динитробензола при регистрации отрицательных ионов

По сходному алгоритму проводился расчет величины сигнал/шум для других соединений: 1-фтор-2,4-динитробензола и О-пропилдихлорфосфата.

Для 1-фтор-2,4-динитробензола S/N равна 26207 ед. и 68836 ед., для положительных и отрицательных ионов, соответственно (рисунки 60, 61).

Для О-пропилдихлорфосфата величина сигнал/шум составила 137044 ед. (по пику иона с массой 135 Да) и 784316 ед. (по пику иона с массой 98 Да), для положительных ионов и отрицательных ионов, соответственно.

Представленные данные косвенно подтверждают сделанный в разделе 4.2 вывод, что при определении электроноакцепторных соединений, метод МС ОИ РЗЭ является значительно более чувствительным, чем МС ЭИ ПИ.

Выводы по 5 главе

На основании полученных в работе данных, было разработано техническое задание на создание устройства для работы с электронами низких энергий, предназначенного для модификации масс-спектрометра при работе в режиме генерации и регистрации отрицательных ионов, образованных при малых энергиях ионизации, до 10 эВ. По результатам проведенных испытаний УРЭНЭ показано:

- эмитирование катодом масс-спектрометра электронов, обладающих различными энергиями, как фиксированных значений, так и меняющихся в определенном диапазоне энергий, существенно расширяет возможности метода МС ОИ РЗЭ;

- определены оптимальные режимы работы УРЭНЭ, применение которых позволяет повысить чувствительность метода МС ОИ РЗЭ. Основными характеристиками, влияющими на чувствительность метода, являются: скорость сканирования энергии электронов, диапазон энергии ионизации. Сочетание оптимальных условий проведения анализа позволило увеличить интенсивность регистрируемого сигнала более чем в 4 раза, и тем самым повысить чувствительность прибора;

– экспериментально подтверждено, что масс-спектры отрицательных ионов обладают хорошей межприборной воспроизводимостью, что позволяет использовать созданные в работе базы данных масс-спектров ОИ «Varhbz» и «Prognoz» при идентификации исследованных органических веществ на квадрупольных масс-спектрометрах различных производителей;

– при резонансном захвате электронов с диапазонами энергий от 0 до 10 эВ с высокой частотой изменения энергий (до 100 Гц) молекулами исследуемого вещества в масс-спектре ОИ регистрируются интенсивные пики молекулярных ионов. Это позволяет определять молекулярную массу соединений без применения дополнительного аналитического метода, например метода МС ХИ. Также показано, что применение УРЭНЭ позволяет выявлять электроноакцепторные функциональные группы, которые, как правило, при работе методом МС ЭИ ПИ не фиксируются;

– представленные первые результаты испытаний можно считать успешными и обнадеживающими в плане перспектив развития предложенного метода[245]. Важным результатом настоящей работы является выявление недостатков разработанного устройства УРЭНЭ, для которого требуется усовершенствование с целью повышения частоты изменения ЭЗЭ, а также синхронизация этого параметра на аппаратном уровне со скоростью сканирования масс-спектра. Кроме того, необходимо проведение дополнительной методической работы и новых испытаний;

– получены экспериментальные данные, подтверждающие, что универсальная методика рутинного анализа методом МС ОИ РЗЭ, пригодная для изучения любого неизвестного вещества, обеспечивающая приемлемое время эксперимента и позволяющая извлекать максимальную структурную информацию, должна быть основана на усреднении масс-спектров по всей ширине хроматографического пика в условиях ионизации с энергией захватываемых электронов, изменяющейся в диапазоне от 0–10 эВ со скоростью 1000 эВ/сек.

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА СЕРИЙНОМ ГХ/МС КОМПЛЕКСЕ

В данной главе представлены способы аналитического использования метода МС ОИ РЗЭ для получения дополнительной информации о структурах соединений. Также в главе обобщены особенности проведения анализа методом масс-спектрометрии отрицательных ионов при получении аналитических данных на серийном одностадийном масс-спектрометре квадрупольного типа.

6.1 Возможность различения изомеров соединений методом масс-спектрометрии отрицательных ионов

Теоретическое обоснование возможности различения изомеров соединений при проведении анализа методом МС ОИ РЗЭ было представлено в обзорных работах [8, 77, 82], а практическое подтверждение этому – на примерах: изомеров динитробензола (ЭМ прямой ввод) [208], хлор и бромэтиленов (ГХ/МС/ЭМ) [128], полихлорированных диоксинов (ECNIMS, ГХ/ЭММС, с ХИ метаном) [143] полиароматических кислот (ГХ/МС ХИОИ) [122] и в ряде других работ. При выполнении данной работы возможность различения изомеров также получило подтверждение. Ранее, в подразделе 3.5, были представлены различия в масс-спектрах ОИ изомеров нитротолуола. Другим примером практического различения изомеров методом МС ОИ РЗЭ являются масс-спектры α , β -люизита. Каждое из этих веществ может существовать в виде нескольких изомеров, отличающихся друг от друга токсичностью и не различимых друг от друга классическим масс-спектрометрическим методом.

На рисунке 62а представлена хроматограмма технической смеси, на которой присутствуют несколько пиков, отвечающих различным изомерам. Для подтверждения вероятных изомерных форм, оценки некоторых структурных и термохимических параметров молекул, их нейтральных и заряженных

фрагментов, образуемых при фрагментации изомеров α - и β -люизитов, были проведены квантово-химические расчеты.

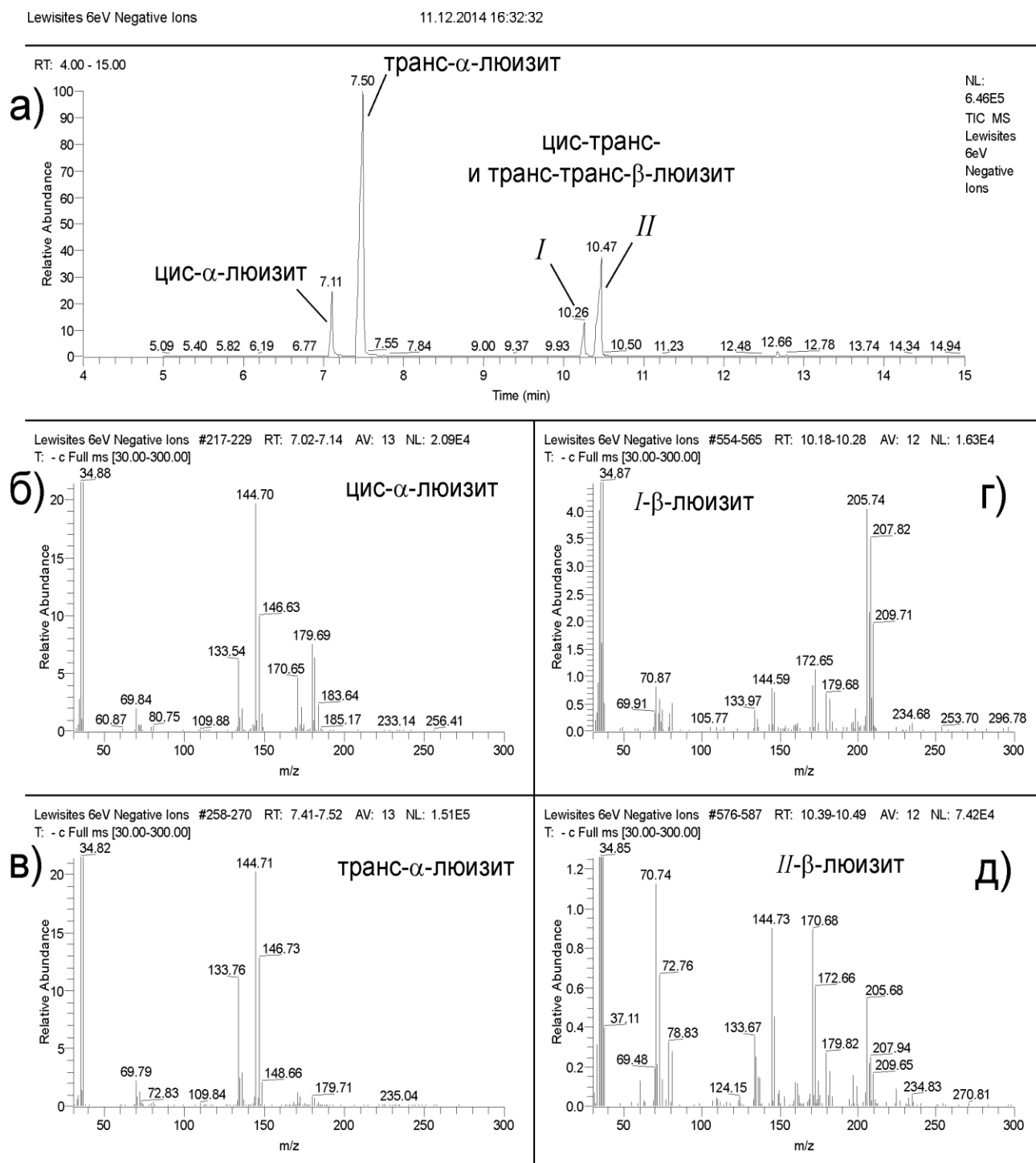


Рисунок 62 – Хроматограмма технической смеси люизита (а) и масс-спектры отрицательных ионов стереоизомеров α - и β -люизита[201]

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программного пакета Firefly [246] методом функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-311+G(d,p), включающего

диффузные орбитали, важные для адекватного описания анионов [247]. Расчет полных энергий E_{tot} нейтральных и заряженных структур проводили с оптимизацией геометрии. Соответствие полученных структур минимумам на поверхности потенциальной энергии проверяли с помощью колебательных расчетов по отсутствию мнимых значений частот. Адиабатические энергии ионизации (IE) и электронного сродства молекул и радикалов (EA) вычисляли по разности полных энергий (E_{tot}) оптимизированных нейтральных и соответствующих им отрицательно или положительно заряженных частиц.

$$EA_a = E_{tot}(A) - E_{tot}(A^-) \quad (2)$$

$$IE_a = E_{tot}(A^+) - E_{tot}(A) \quad (3)$$

При расчете вертикальной энергии ионизации IE_a оптимизацию геометрии катиона не проводили.

Энергию появления (AE) ионов A^- при захвате электронов молекулой AB оценивали по уравнению энергетического баланса реакции мономолекулярного распада отрицательных ионов [248].

$$AE(A^-/AB) = BDE(A-B) - EA(A^\bullet) \quad (4)$$

Здесь энергии гомолитического разрыва связей $BDE(A-B)$ и электронного сродства $EA(A^\bullet)$ могут быть выражены через энтальпии образования.

$$BDE(A-B) = \Delta H_f(A^\bullet) + \Delta H_f(B^\bullet) - \Delta H_f(AB) \quad (5)$$

$$EA(A^\bullet) = \Delta H_f(A^\bullet) - \Delta H_f(A^-) \quad (6)$$

Тогда уравнение 4, переписанное с подстановкой значений энтальпии (ΔH_f), позволяет вычислить тепловой эффект (ΔH_r) процесса диссоциативного захвата электрона.

$$\Delta H_r(AB + \bar{e} \rightarrow A^- + B^\bullet) = \Delta H_f(A^-) + \Delta H_f(B^\bullet) - \Delta H_f(AB) \quad (7)$$

Уравнение (7) по сравнению с уравнением (4) с удобно тем, что по нему можно рассчитывать тепловые эффекты не только реакций простого разрыва связей, но и процессов образования отрицательных ионов в результате перегруппировок. Для оценок значений (BDE) и (ΔH_f) по уравнениям (5) и (7) в качестве ΔH_f использовали теоретически рассчитанные значения E_{tot} соответствующих частиц.

В таблицах 10 и 11 приведены рассчитанные структурные и энергетические характеристики наиболее стабильных конформеров изомеров α - и β -люизитов, а также энергии гомолитического разрыва связей в цис- и транс-изомерах α -люизита. Представленные данные о геометрической структуре и энергетической стабильности изомеров и конформеров α -люизита в целом не противоречат результатам теоретических исследований методами *ab initio* [249], в то время как ряд энергетических характеристик отличаются от результатов полуэмпирических расчетов MNDO, проведенных в работе [250]. Из табл. 10 видно, что геминальный изомер α -люизита [251] гораздо менее энергетически стабилен (на 0.12 эВ), чем цис- и транс-стереоизомеры. Самым стабильным является транс-изомер. Возможно, что именно по этой причине при синтезе он оказывается преобладающим продуктом. Подтверждением этому является максимальный по интенсивности его пик на хроматограмме технического продукта (рисунок 62а); немного менее стабильный цис-изомер на хроматограмме представлен менее интенсивным пиком.

В полном согласии с результатами работы [250], среди изомеров β -люизита цис-цис-изомер по нашим данным гораздо менее стабилен, чем транс-транс- и цис-транс-изомеры (см. табл. 10), и, вероятно, именно этим последним двум изомерам и соответствуют наблюдаемые более интенсивные хроматографические пики I и II (рисунок 62а).

Таблица 10 – Результаты квантово-химических расчетов структурных и энергетических параметров изомеров α - и β -люизита методом B3LYP//6-311+G(d,p) [201]

Соединение	Структура*	Относительная энтальпия образования, эВ**	Адиабатическое электронное сродство E_{Aa} , эВ	Адиабатическая /вертикальная энергия ионизации, эВ
Цис- α -люизит		+0.04	1.94	9.28 / 9.99
Транс- α -люизит		0	2.25	9.46 / 10.05
Геминальный α -люизит		+0.12	2.00	9.73 / 9.94
Цис-цис- β -люизит		+0.12	1.55	9.08 / 9.43
Цис-транс- β -люизит		+0.05	1.55	8.71 / 9.37
Транс-транс- β -люизит		0	1.58	9.18 / 9.48

*Все изображенные (наиболее стабильные) структуры, кроме геминального α -люизита и цис-транс- β -люизита, симметричны относительно плоскости As–C–C. Длины межатомных связей приведены в ангстремах с точностью до трех значащих цифр после запятой, углы – в градусах с точностью до двух знаков.

**Разница между расчетными полными энергиями нейтральных молекул, и энергией наиболее стабильного изомера, принятой за точку отсчета "0 эВ" (отдельно для α - и β -люизитов).

Отметим, что однозначное отнесение структур *I* и *II* к конкретным стереоизомерам β -люизита в отсутствие литературных данных о температурах кипения вызывает затруднения.

Таблица 11 – Результаты расчетов B3LYP/6-311+G(d,p) энергий гомолитического разрыва связей BDE в цис- и транс-изомерах α -люизита и электронное сродство фрагментов EA_a [201]

Связь	Энергия связи, эВ		Нейтральный фрагмент молекулы	Электронное сродство фрагмента, эВ
	цис	транс		
C–Cl	4.53	4.52	$\cdot\text{CH}=\text{CHAsCl}_2$	2.4
As–Cl	3.61	3.64	$\text{ClCH}=\text{CHAs}\cdot\text{Cl}$	1.9
CCl–H	4.76	4.82	$\cdot\text{AsCl}_2$	1.9
C _{As} –H	4.81	4.89	AsCl ₃	2.2
As–C	2.89	2.87	Cl	3.7

Индивидуальные масс-спектры ПИ стереоизомеров α - и β -люизита (рисунок 63) соответствуют представленным в источниках [190, 252] и практически неразличимы между собой как по массовым числам, так и по относительным интенсивностям пиков ионов. В масс-спектрах ПИ изомеров α -люизита присутствуют интенсивные пики молекулярных ионов (M^+) с характерным для хлорсодержащих соединений изотопным распределением (основной изотопный пик при m/z 206 Да) [190]. Однако, попытки различить изомеры по масс-спектрам ПИ при энергии электронов, близкой к энергии ионизации молекул ("низковольтных" масс-спектров [165]) к положительному результату не привели.

Возможно потому, что энергии ионизации молекул обоих изомеров отличаются незначительно, как и энергии разрыва идентичных межатомных связей (см. табл. 10 и 11).

Природная распространенность изотопов хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl в соотношении 3 к 1 позволяет без особых трудностей идентифицировать элементный состав фрагментных ионов по наличию групп характеристичных мультиплетных пиков. Предполагаемая схема фрагментации положительных молекулярных ионов α -люизита была представлена в разделе 3.6 (рисунок 32). Разнообразная фрагментация ПИ обусловлена как процессами простого разрыва межатомных связей, так и перегруппировочными процессами миграции атомов хлора; нельзя также исключить и процессы последовательного распада. Согласно данным

наших исследований [201]: «Масс-спектры ПИ обоих изомеров α -люизита характеризуются наличием пиков ионов с m/z 180 Да, образованных разрывом связи As–C при миграции атома Cl к атому As и образованием ионов AsCl_3^+ ; отщеплением одного из атомов Cl от молекулярного иона и образованием ионов $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ с массой m/z 171 Да. Для последних установить, какой именно из атомов Cl элиминируется от молекулярного иона невозможно, так как для обоих изомеров интенсивности пиков ионов с m/z 171 Да различаются незначительно».

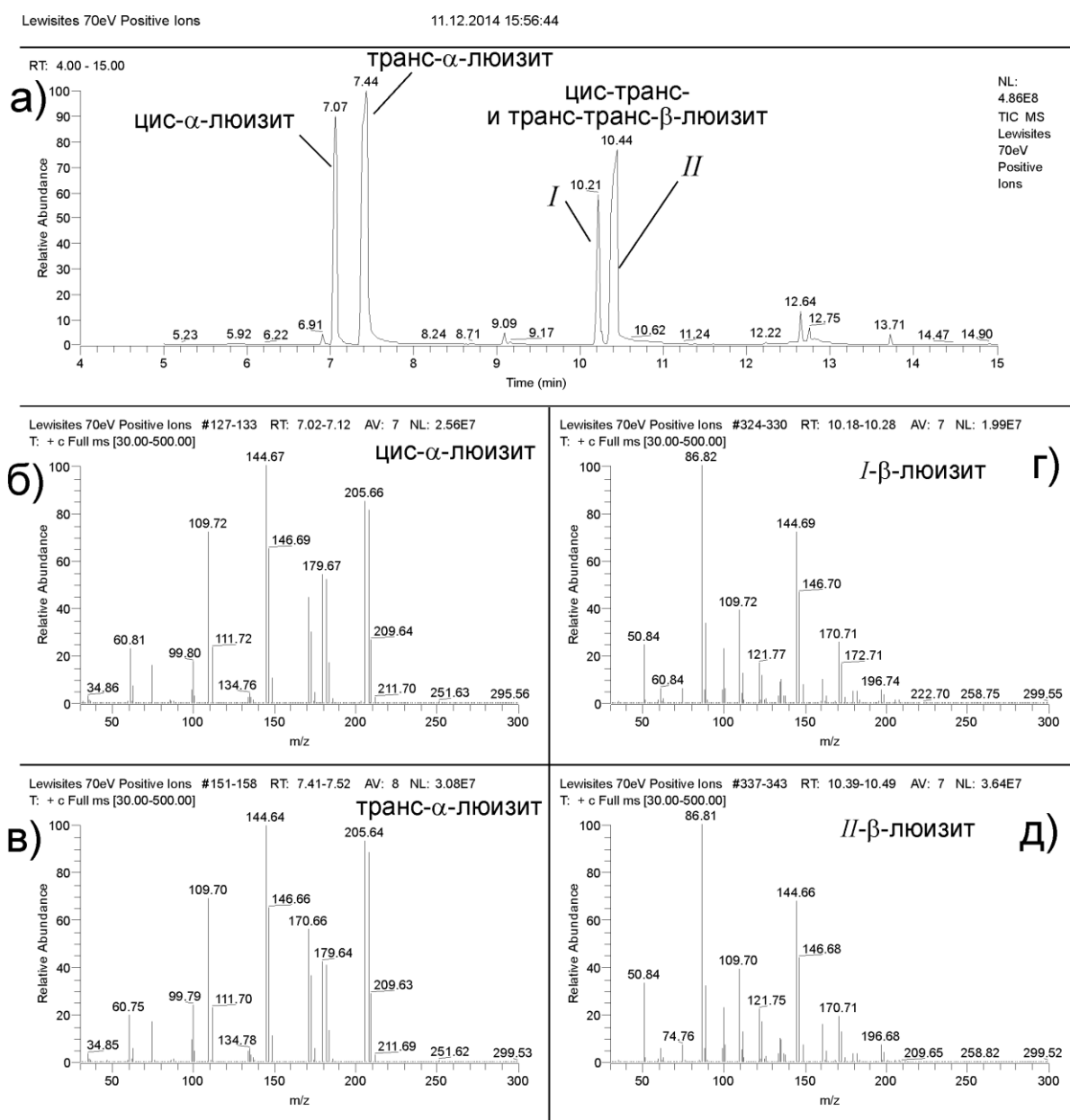


Рисунок 63 – Хроматограмма по полному ионному току (а) и масс-спектры ПИ стереоизомеров α -люизита (б, в) и β -люизита (г, д)

Однако, если исходить из данных квантово-химических расчетов, распад с разрывом одной из связей As–Cl является предпочтительным, так как суммарная энтальпия образования соответствующих продуктов составляет меньшую величину, чем при диссоциации связи C–Cl. Данные, приведенные в табл. 11, также указывают на предпочтительный разрыв менее прочной связи As–Cl, чем C–Cl. Фрагментация молекулярных ПИ приводит также к образованию относительно «легких» ионов с m/z 145 (AsCl_2^+), 110 (AsCl^+), 100 (AsC_2H^+), 75 (As^+) и 61 Да ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^+$), для которых нейтральные контрфрагменты вполне могут представлять собой перегруппировочные радикальные (с открытой электронной оболочкой) или молекулярные (с закрытой оболочкой) образования с энергетически выгодной структурой [165].

Все вышеуказанные пики фрагментных ионов α -люизита характерны и для масс-спектров обоих изомеров β -люизита. При этом интенсивности этих пиков соотносятся практически в тех же пропорциях, за единственным исключением – пика ионов AsCl_3^+ (m/z 180 Да), для которых вероятность перегруппировки с одновременной миграцией двух атомов хлора крайне мала. Более того, похожими оказываются и некоторые другие каналы фрагментации, как, например, отщепление атома Cl с образованием ионов $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ с m/z 197 Да, и разрыв связи мышьяк-углерод с образованием осколочных ионов AsCl_2^+ или комплементарных с ними ионов с m/z 87 Да, пики которых в масс-спектрах максимально интенсивны. Другие пики отвечают элиминированию атома водорода с двумя атомами Cl (m/z 161 Да), отщеплению фрагмента AsCl с перегруппировочным образованием остаточных ионов с m/z 122 Да, избавлению молекулярных ионов от всех гетероатомов с перегруппировочным образованием углеводородных ионов с m/z 51 Да, а также другим менее интенсивным процессам.

Подводя итоги обсуждения фрагментации ПИ, следует подчеркнуть, что в условиях «жесткой» ионизации электронами при энергии 70 эВ структурные различия стереоизомеров сглаживаются, из-за чего их масс-спектры оказываются практически неразличимыми.

Отрицательные же ионы образуются при резонансном присоединении к молекулам свободных электронов низких энергий, как правило, в диапазоне 0 – 15 эВ, при этом внутренняя энергия первоначально образующихся молекулярных ионов не столь велика, чтобы привести их к глубокому распаду. Наличие процесса автоотщепления электрона, конкурирующего с процессами фрагментации, а также наложение особых правил отбора по симметрии электронных состояний ОИ – все это обуславливает, как правило, малолинейчатость и характеристичность масс-спектров ОИ, в том числе и по отношению к изомерам соединений [8]. Масс-спектры ОИ стереоизомеров α -, и β -люизита (рисунок 62, б-д), полученные нами значительно отличаются как друг от друга, так и от соответствующих масс-спектров ПИ (рисунок 63, б-д).

Вместе с идентичными пиками ОИ, присутствующими в масс-спектрах обоих изомеров α -люизита, с m/z 70 (Cl_2^-), 134 (C_2AsCl^- , т.е. $[\text{M}-2\text{H}-2\text{Cl}]^-$) и 145 Да (AsCl_2^-) (рисунок 62 б, в), в масс-спектре цис-изомера зарегистрированы пики с массовыми числами 180 Да (AsCl_3^-) и 171 Да ($\text{C}_2\text{H}_2\text{AsCl}_2^-$, т.е. $[\text{M}-\text{Cl}]^-$) с интенсивностью 40 и 25%, соответственно, относительно базового пика с m/z 145 Да (рисунок 62б). В то же время в масс-спектре транс-изомера интенсивность аналогичных пиков составляет не более 3% (рисунок 62в). Предполагаемая схема фрагментации ОИ α -люизита была представлена в разделе 3.6 на рисунке 33.

Не менее существенные различия можно увидеть и в масс-спектрах ОИ стереоизомеров β -люизита (рисунок 62г и 62д), где при переходе от одного изомера к другому наиболее значимые пики принадлежат ионам идентичного состава, но соотношения интенсивностей варьируются в более широких пределах. Дополнительно к этому наблюдается интенсивный перегруппировочный пик m/z 206 Да, соответствующий молекулярной массе α -люизита, при этом аналогичный пик в масс-спектрах изомеров самого α -люизита отсутствует (см. рис 62б и 62в).

В работе [201] указывалось, что пики молекулярных ОИ, как правило, проявляются в масс-спектрах РЗЭ в виде узких резонансных пиков в области

тепловых энергий электронов (≥ 0 эВ). Они характерны только для молекул с положительным адиабатическим электронным сродством, способных «удерживать» захваченный экстра-электрон в течение времени, достаточного для регистрации масс-спектра. Нередко, долгоживущие молекулярные ОИ органических соединений наблюдаются и в более высокоэнергетических областях вплоть до 3–4 эВ [109, 253–255]. Тем не менее, по нашим данным, для изомеров α - и β -люизита молекулярные пики (m/z 206 и 232 Да, соответственно) в масс-спектрах ОИ не зарегистрированы. Экспериментальные данные о величинах электронного сродства люизитов в доступной литературе найти не удалось, но результаты проведенных нами квантово-химических расчетов для всех исследованных люизитов свидетельствуют о достаточно высоких значениях E_{A_a} (табл. 10).

Причиной отсутствия молекулярных ОИ в масс-спектрах соединений может быть высокая скорость процесса их фрагментации. Согласно одному из правил образования ОИ РЗЭ [81], в масс-спектрах ОИ преимущественно должны наблюдаться ионы, нейтральные аналоги которых обладают высоким сродством к электрону. Действительно, судя по расчетным данным, приведенным в табл. 11, для всех наблюдаемых в масс-спектрах ионов электронное сродство их нейтральных предшественников положительно. Среди них атом хлора обладает значительной величиной $E_{A_a}=3.61$ эВ, и, соответственно, пики ионов Cl^- в масс-спектрах ОИ исследованных соединений, как уже отмечалось выше, по интенсивности максимальны (рисунок 62). Более того, канал фрагментации с отщеплением Cl^- энергетически выгоден и может иметь место даже при тепловых энергиях захватываемых электронов, т.е. в той энергетической области, в которой обычно и наблюдаются молекулярные ОИ. Так, энтальпия реакции для изомеров α -люизита



составляет отрицательную величину. Это означает, что отщепление ионов Cl^- из положения при атоме As не требует привнесения захватываемым электроном

какой бы то ни было энергии, а происходит, наоборот, даже с выделением энергии (экзотермично). Очевидно, этот простой разрыв связи происходит за очень короткое время, сравнимое с характерным периодом межатомных колебаний (10^{-12} с) и разрушает молекулярные ионы задолго до их регистрации (для этого требуется примерно 10^{-5} с).

Различия в интенсивностях выхода характеристичных фрагментных ОИ также требуют объяснения. Расчеты, проведенные для реакции образования аниона трихлорида мышьяка AsCl_3^- из цис- и транс- α -люизита перегруппировочным высвобождением молекулы ацетилен, свидетельствуют об еще большей экзотермичности процесса, нежели для Cl^-

$$\Delta H_f(\text{ClC}_2\text{H}_2\text{AsCl}_2 + e \rightarrow \text{AsCl}_3^- + \text{C}_2\text{H}_2) \approx -1.5 \text{ эВ} [201]$$

Однако, эта перегруппировка требует миграции атома Cl от концевой атома C к атому As, что для транс-изомера, очевидно, должно быть в сильно затруднено в силу стерически неблагоприятного расположения атома Cl и группы AsCl_2 по разные стороны связи $\text{C}=\text{C}$. Поэтому в масс-спектре ОИ транс- α -люизита пик с m/z 180 Да имеет малую интенсивность.

Образование иона $[\text{M}-\text{Cl}]^-$ с m/z 171 Да из цис- α -люизита и почти полное отсутствие такового для транс-изомера объяснить простым разрывом наиболее слабой связи $\text{As}-\text{Cl}$ невозможно. Действительно, теплоты соответствующей реакции фрагментации для обоих изомеров практически совпадают:

$$\Delta H_f(\text{ClC}_2\text{H}_2\text{AsCl}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{ClC}_2\text{H}_2\text{AsCl}^- + \text{Cl}) \approx 1.66 \text{ эВ (для цис)}$$

$$\text{и } \approx 1.76 \text{ эВ (для транс-изомера).}$$

Однако, теоретические расчеты показывают, что в случае *цис*-изомера возможна реализация циклической анионной структуры, изображенной на рисунке 64, образование которой более энергетически выгодно:

$$\Delta H_f(\text{ClC}_2\text{H}_2\text{AsCl}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{CHCHAsCl}_2^- + \text{Cl}) \approx 1.28 \text{ эВ.}$$

Для *транс*-изомера образование данной структуры, очевидно, осложнено жесткостью двойной связи $\text{C}=\text{C}$ относительно кручения.

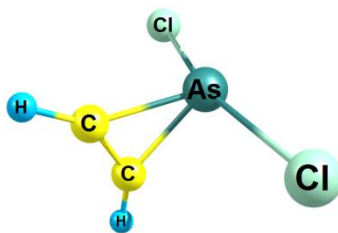


Рисунок 64 – Возможная анионная структура $[M-Cl]^-$ из цис- α -люизита[201]

Аналогичные рассуждения можно применить и для объяснения индивидуальных особенностей масс-спектров ОИ изомеров β -люизита. В данном случае стерические затруднения могут сыграть роль и при перегруппировочных процессах, связанных с миграцией атомов хлора между хлорвинильными лигандами в зависимости от взаимной пространственной ориентации последних (цис-цис, цис-транс и транс-транс).

Таким образом, на примере технической смеси люизита подтверждена возможность различения его изомеров при исследовании на серийном квадрупольном масс-спектрометре при обычном анализе. Напомним, что масс-спектры положительных ионов электронной ионизации указанных изомеров α - и β -люизитов практически идентичны, что делает проблематичной их идентификацию.

Различия в интенсивностях образования характеристичных отрицательных ионов обусловлены стерическими факторами, благоприятствующими перегруппировочным процессам в цис-изомере и подавляющими их в транс-изомере. Для α -люизита такими являются пики, принадлежащие ионам с массами 171 и 180 Да. У цис-изомера интенсивность данных пиков значительно превосходит аналогичные пики транс-изомера. Указанные различия позволяют уверенно различать изомеры α -люизита, имеющие разную токсичность [256], что имеет важное практическое значение.

Существенные различия в масс-спектрах отрицательных ионов РЗЭ (№№ 103-107 Приложение А) шести изомеров тринитротолуола показаны в

работах [257] [258], что является дополнительным подтверждением эффективности метода МС ИО РЗЭ при различении изомеров органических соединений.

6.2 Определение молекулярной массы исследуемых соединений на основании данных двух методов: масс-спектрометрии электронной ионизации и масс-спектрометрии отрицательных ионов

Для идентификации низкомолекулярных органических соединений до сих пор наиболее распространенным является метод масс-спектрометрии в сочетании с газовой хроматографией (ГХ/МС), обладающий высоким быстродействием, чувствительностью и селективностью [259]. Наличие обширных библиотек, включающих хроматографические и масс-спектральные характеристики более 500 тысяч органических соединений, позволяет эффективно использовать метод ГХ/МС ЭИ ПИ при автоматизированном скрининге. Известно, что масс-спектр, содержащий пик молекулярного иона, значительно упрощает процесс идентификации. Однако, масс-спектры, имеющиеся в библиотеках, измерены при ионизации электронами с энергией 70 эВ, при которой молекулярные ионы эффективно фрагментируют и зачастую не доживают до момента масс-спектрометрической регистрации. Так, в работе [2] показано, что при ионизации электронами в стандартных условиях (70 эВ) пик молекулярных ионов M^+ с аналитически значимой интенсивностью (не менее 5% по отношению к интенсивности основного пика) регистрируется лишь для 37% известных низкомолекулярных соединений.

Фосфорсодержащие органические вещества (ФСОВ) имеют разнообразные сферы применения – от боевых отравляющих веществ, пестицидов до пищевых добавок [188, 189]. Для идентификации фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) в настоящее время разработано большое количество методик, использующих различные физико-химические методы анализа [260].

К сожалению, для большинства ФСОВ молекулярные ионы в масс-спектрах ЭИ ПИ не наблюдаются. Для тетраалкилпирофосфатов (пищевых добавок) таких методик существенно меньше. В то же время, для надежной идентификации

целевого соединения в наиболее важных случаях, например, установления фактов применения отравляющих веществ, при проведении анализа требуются привлечение, как минимум, двух независимых методов [261].

В этой связи, для осуществления надежной идентификации необходимы подтверждающие методы, которые бы позволяли получить информацию о молекулярной массе целевого соединения. В качестве таких методов традиционно применяют метод высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС), а также метод газовой хромато-масс-спектрометрии с химической ионизацией (ГХ/МС-ХИ) с регистрацией ПИ или ОИ [262].

Процесс ионообразования при ХИ осуществляется в результате ионно-молекулярных реакций анализируемого вещества с газом-реагентом, вводимым в источник ионов. На рисунок 65 в качестве примера представлены схемы ионно-молекулярных реакций, происходящих при химической ионизации О-изопропилметилфторфосфоната метаном [262]. Установить молекулярную массу исследуемого соединения позволяет регистрация пиков "квазимолекулярных" ионов – ионов-аддуктов $[M+H]^+$ (протонированных молекул) при положительной ХИ, или – в случае отрицательной ХИ – фрагментных ионов $[M-H]^-$ (депротонированных молекул), отличающихся по массе от ожидаемых молекулярных ионов всего на 1 Да. Данный метод относится к «мягким» методам ионизации: поскольку избыточная энергия родительских ионов не превышает 5 эВ, фрагментация, как правило, оказывается незначительной. Масс-спектры ХИ зачастую представлены только единственным пиком квазимолекулярных ионов [181], т.е. тоже оказываются недостаточно информативными для установления структуры соединения. Кроме того, данный метод требует использования дополнительного дорогостоящего и ресурсоемкого оборудования, которое поставляется производителями комплексов ГХ/МС опционально и доступно не во всех аналитических лабораториях. Особенно это актуально для появившихся в последнее время мобильных хромато-масс-спектрометров, основанных на методе ГХ/МС ЭИ ПИ, в которых опция ХИ вовсе не предусмотрена.

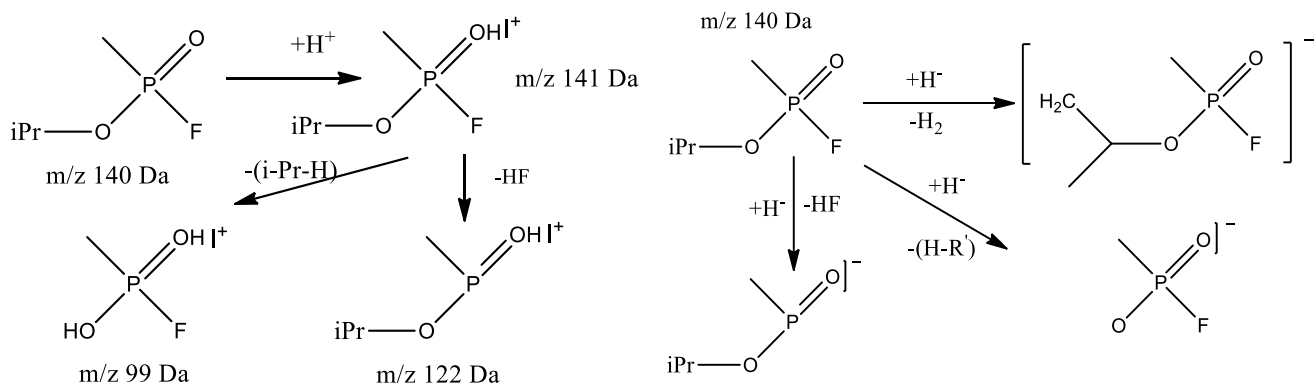


Рисунок 65 – Схема фрагментации положительно заряженных (слева) и отрицательно заряженных (справа) ионов О-изопропилметилфторфосфоната при химической ионизации метаном [262].

Для преодоления этих трудностей в рамках метода ГХ/МС ЭИ ПИ ранее было предложено применение импульсного режима химической ионизации (ИХИ) [263]. Способ ИХИ заключается в следующем: в испаритель хроматографа вводится анализируемая проба, затем в рассчитанный по формуле (8) момент времени t инжектируется вещество-инициатор в концентрации 1000:1 по отношению к анализируемому соединению.

$$t = t_a - t_{ic} \quad (8)$$

где t_a и t_{ic} – время газохроматографического удерживания анализируемого вещества и вещества-инициатора, соответственно.

Проведенные эксперименты показали, что для О-изопропилметилфторфосфоната приемлемыми веществами-инициаторами могут быть этанол, ацетонитрил, диэтиламин. Применение всех этих инициаторов для импульсной химической ионизации в рамках стандартного комплекса ГХ/МС ЭИ ПИ позволило авторам [263] зарегистрировать квазимолекулярные ионы $[\text{M}+\text{H}]^+$ О-изопропилметилфторфосфоната с m/z 141 Да (см. рисунок 65). Недостатком данного способа является необходимость проведения предварительных экспериментов по определению t_a и t_{ic} . Наряду с этим требуется тщательный подбор веществ-инициаторов и их эффективных концентраций, что еще более повышает трудоемкость анализа.

В качестве альтернативного подхода в настоящей работе для определения молекулярной массы ФСОВ предлагается применить метод масс-спектрометрии

отрицательных ионов резонансного захвата электронов.

В главе 3 были представлены масс-спектры ОИ РЗЭ некоторых представителей ФСОВ: О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфоната (рисунок 22); О-изопропилметилфторфосфоната (рисунок 21). В масс-спектрах ОИ указанных соединений присутствуют пики депротонированных молекул с интенсивностью до 5% от максимального пика в масс-спектре (раздел 3.3).

В данной главе дополнительно представлены масс-спектры ПИ (рисунок 66) и ОИ РЗЭ (рисунок 67) нескольких ФСОВ: О,О-диэтил-О-(2-изопропил-4-метилпиримидил-6)тиофосфата (диазинон, действующее вещество пестицидов; номинальная молекулярная масса 304 Да) (**1**); ди-О-пропилфосфоната ((**2**); 180 Да), О-пропилдихлорфосфата ((**3**); 176 Да) и ди-О-этилпирофосфоната ((**4**); 230 Да).

Если в масс-спектре положительных ионов диазинона **1** (рисунок 66) наблюдается интенсивный пик молекулярных ионов с m/z 304 Да, то для остальных соединений **2–4** значимых пиков, позволяющих идентифицировать их молекулярную массу, не наблюдается. В масс-спектрах же отрицательных ионов (рисунок 67) наблюдается обратная картина: для диазинона ожидаемый пик молекулярных ОИ отсутствует, в то время как для трех остальных соединений отчетливо проявляется либо пик дегидрированных ОИ $[M-H]^-$ (для соединений **2** и **4**), либо пик молекулярных ионов M^- (соединение **3**).

Эти пики при идентификации соединений вполне могут быть приняты в качестве надежных масс-спектральных дескрипторов молекулярной массы в случае отсутствия таковых в классических масс-спектрах положительных ионов. Представленные данные, демонстрируют одно из возможных практических приложения метода ОИ РЗЭ, сформулированное в работе [8]: «Пик M^+ далеко не всегда бывает интенсивным в масс-спектрах при ионизации электронами и нередко отсутствует. Опыт показал, что, когда в масс-спектре положительных ионов пик M^+ отсутствует, то в масс-спектре ОИ регистрируется либо M^- либо $(M-H)^-$ ».

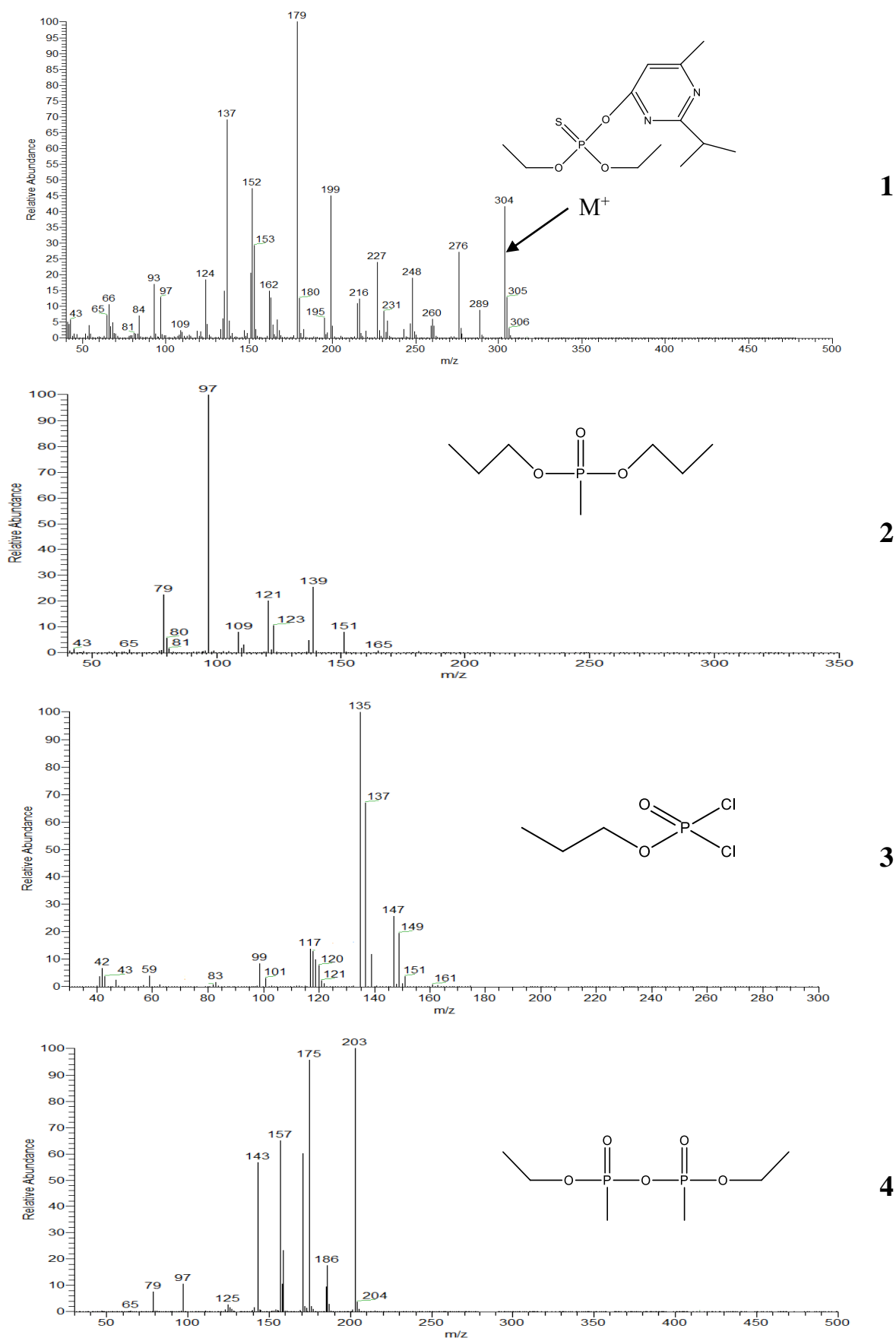
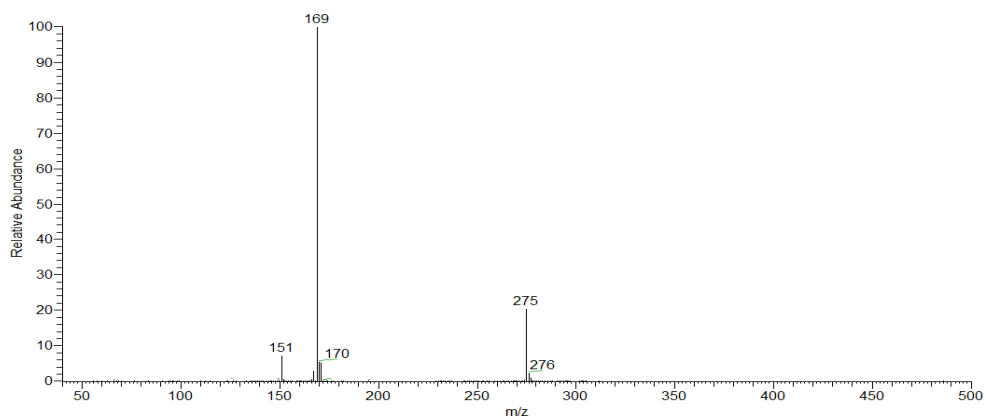
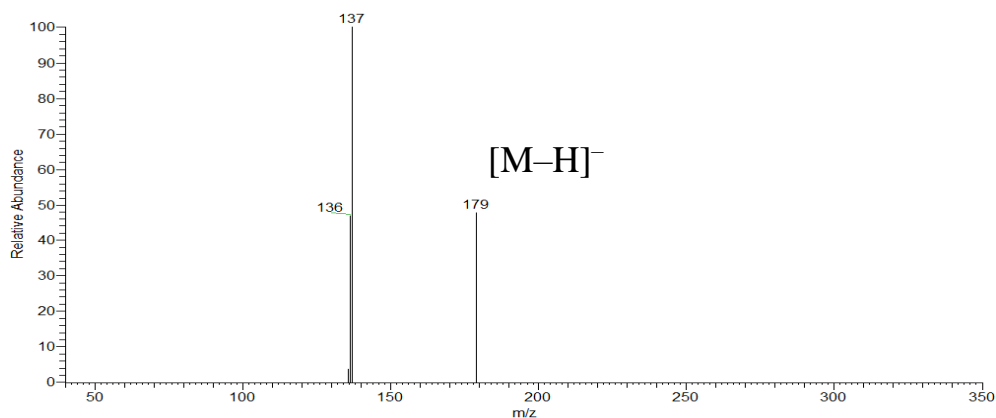


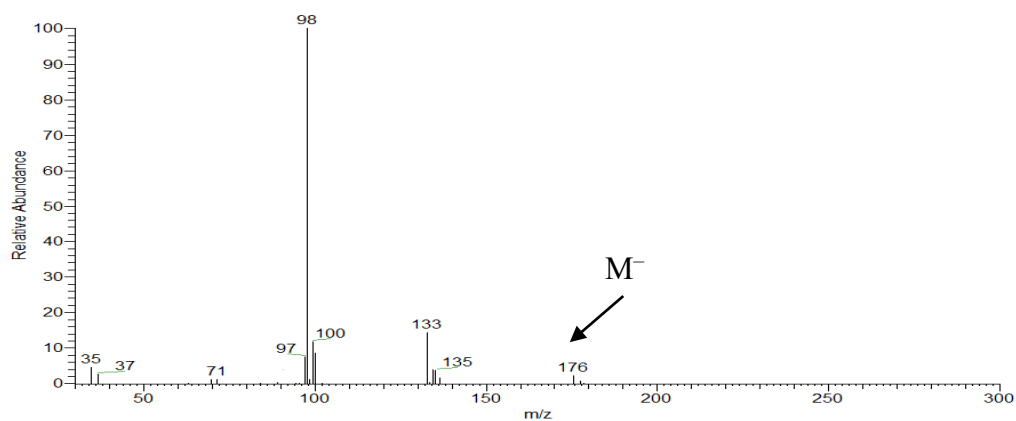
Рисунок 66 – Масс-спектры положительных ионов диазинона (1), О,О-дипропилметилфосфоната (2); О-пропилдихлорфосфата (3), и О,О-диэтилдиметилпирофосфоната (4)



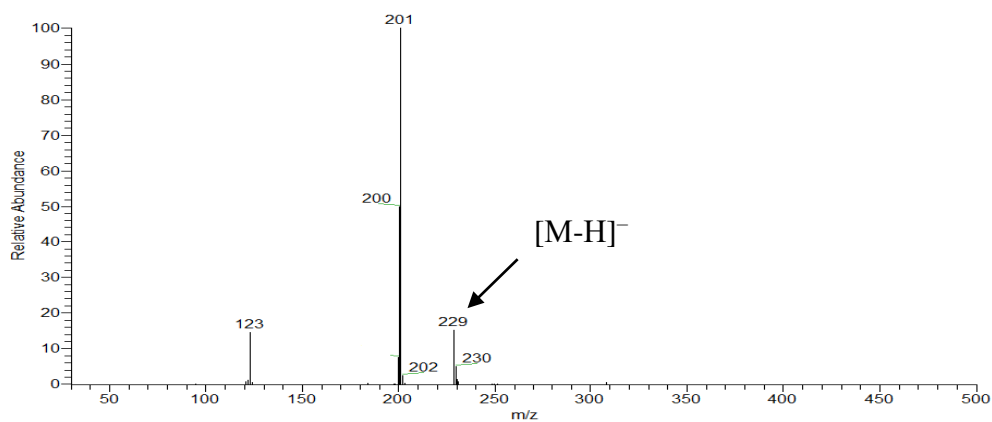
1



2



3



4

Рисунок 67 – Масс-спектры отрицательных ионов диазинона (1), О,О-дипропилметилфосфоната (2); О-пропилдихлорфосфата (3), и О,О-диэтилдиметилпирофосфоната (4)

Таким образом, в данном подразделе подтверждена возможность практического применения метода МС ОИ РЗЭ для установления молекулярной массы фосфорсодержащих органических веществ путем регистрации молекулярных M^- , или же депротонированных ионов $[M-H]^-$. Взаимодополняемая информация о молекулярной массе и фрагментном составе соединений, получаемая на одном и том же хроматомасс-спектрометрическом приборе при совместном использовании данных двух масс-спектрометрических методов с регистрацией ионов противоположного знака, представляет возможности для надежной идентификации соединения в составе анализируемых сложных проб без привлечения дополнительного оборудования.

6.3 Получение дополнительной аналитической информации о структуре соединения

При идентификации органических веществ в сложных пробах появление дополнительной информации о структуре соединений помогает повысить достоверность идентификации. Получение дополнительных данных не должно быть связано с большими временными, материальными и трудозатратами. В этом разделе будут представлены примеры использования метода МС ОИ РЗЭ для получения дополнительных данных о структуре соединений.

6.3.1 Определение атомов галогенов и других электроноакцепторных фрагментов исследуемых молекул

В соответствии с правилами образования ОИ [8, 81]: «В масс-спектре образуются, регистрируются и обладают наибольшей интенсивностью частицы (фрагменты, ионы) величина сродства к электрону которых обладает положительной величиной». Положительными значениями величины энергии сродства к электрону обладают функциональные группы: CF_3 , NO_2 , CN и др.,

которые являются структурными фрагментами больших классов органических веществ. Поэтому применение метода МС ОИ РЗЭ при идентификации таких классов является необходимым, так как позволяет получить новую (или дополнительную) информацию о структуре соединений.

Ниже показано, что в масс-спектрах отрицательных ионов практически всегда должны быть зафиксированы пики ионов, отвечающих фрагментам с положительным значением энергии сродства к электрону различных электроноакцепторных групп. В масс-спектрах положительных ионов подобные ионы фиксируются редко, поскольку в процессе фрагментации они, как правило, элиминируются в виде нейтральных осколков.

Так, на примере 1-фтор-2,4-динитробензола (рисунок 68) нами показано, что пики ионов, соответствующие электроноакцепторным группам, например NO_2 , в масс-спектрах отрицательных ионов имеют на порядок более высокую относительную интенсивность, чем в МС ПИ.

Аналогичные данные были получены и при изучении 1-фтор-4-нитробензола и 4-нитрохлорбензола.

В работе [164] представлены данные об основных осколочных ионах, регистрируемых в МС ПИ, а также о наиболее часто элиминируемых частицах. Они свидетельствуют о том, что иону с массой 46 Да могут соответствовать структуры: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_2S , NO_2 и только NO_2 -группа в соответствии с данными работ [264-266] имеет положительную величину энергии сродства к электрону и может быть зарегистрирована в МС ОИ. То есть пик, принадлежащий иону с массой 46 Да (см. рисунок 68 (справа)) можно уверенно отождествить с нитрогруппой.

Еще одним примером «проявления» электроноакцепторных частиц при применении метода МС ОИ РЗЭ является значительный по интенсивности (более 40% от максимального) в масс-спектре отрицательных ионов пик, принадлежащий группе $[\text{C}_3\text{F}_6]^-$ с массой 150 Да (рисунок 69), практически не встречающийся в масс-спектрах электронной ионизации с регистрацией положительных ионов (рисунок 70). Например, при идентификации

1-(бензилсульфонилметил)-5,5,6трифтор-6-(трифторметил)-7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-2-ена.

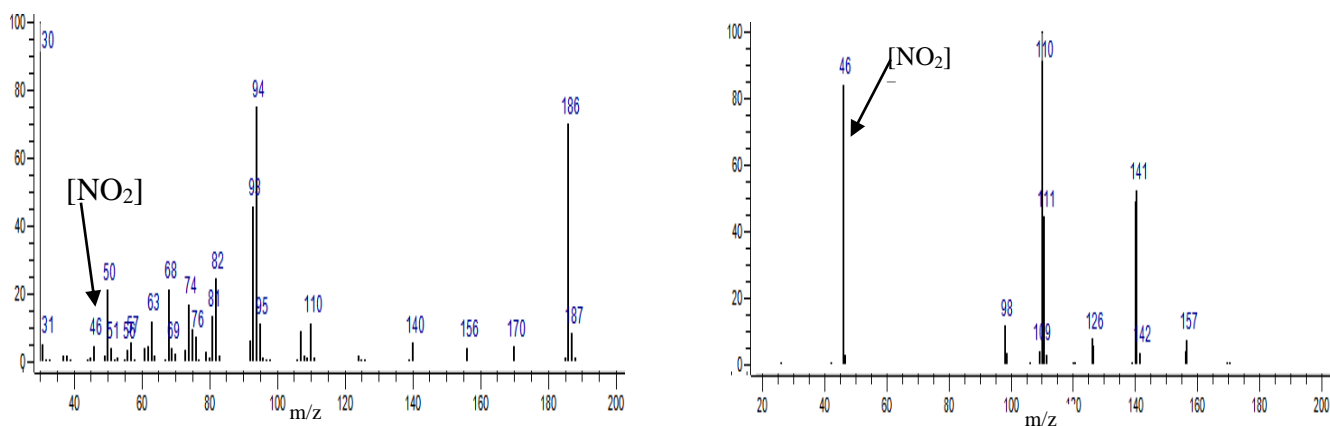


Рисунок 68 – Масс-спектры положительных (слева) и отрицательных (справа) ионов 1-фтор-2,4-динитробензола, полученные при энергиях 70 эВ и 3 эВ, соответственно [267]

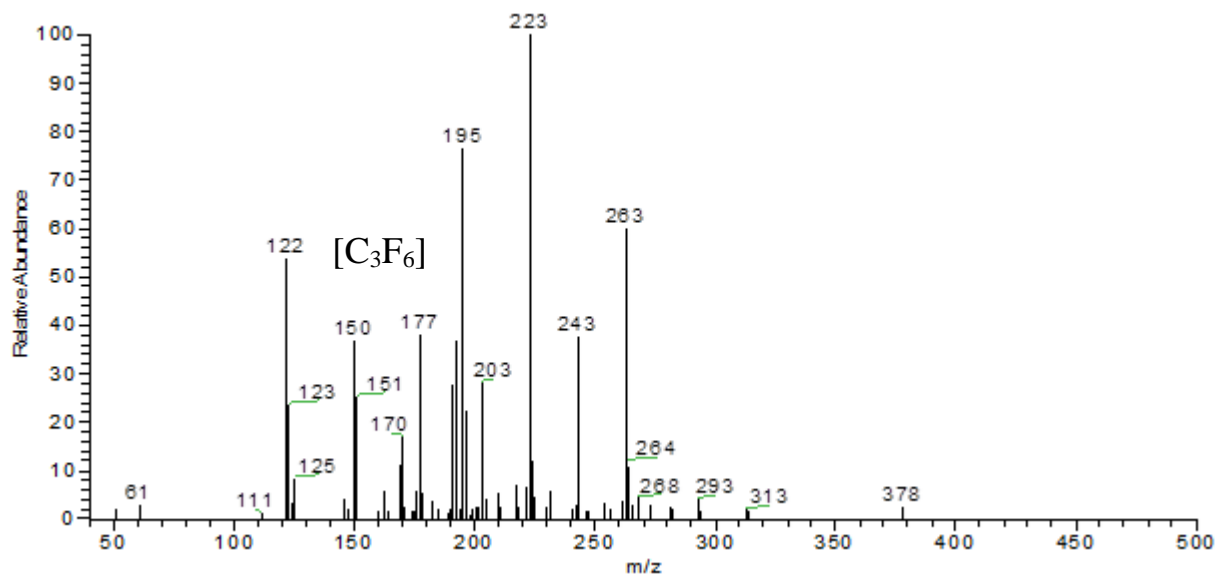


Рисунок 69 – Масс-спектр отрицательных ионов 1-(бензилсульфонилметил)-5,5,6трифтор-6-(трифторметил)-7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-2-ена

Установление функциональных групп органических соединений по данным масс-спектров положительных ионов не всегда простая задача. Рассмотрим группу нитроалканов с общей формулой $(C_nH_{2n+1})NO_2$. Пик характеристических ионов $[NO_2]^+$ (m/z 46) в масс-спектрах данных соединений очень мал. По этой причине отнесение вещества к классу нитросоединений по данным только МС ЭИ ПИ весьма затруднительно. В масс-спектре положительных ионов 1-нитропентана

CAS #628-05-7, №238162 [190] пики ионов $[\text{NO}_2]^+$ и $[\text{NO}]^+$ (m/z 30 Да) очень слабы (1.7 и 5.5%, соответственно), и не позволяют надежно провести отнесение к классу нитросоединений, в то время как использование МС ОИ РЗЭ позволяет сделать это легко и надежно.

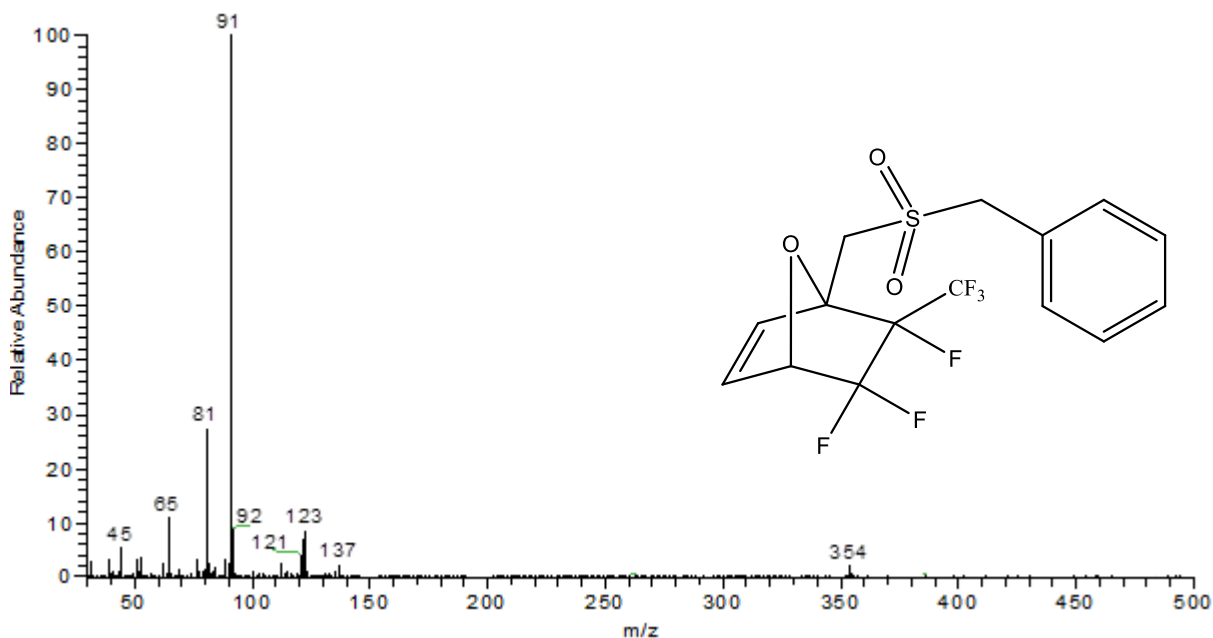


Рисунок – 70 Масс-спектр положительных ионов 1-(бензилсульфонилметил)-5,5,6-трифтор-6-(трифторметил)-7-окса-бицикло[2.2.1]гепт-2-ена

На следующем примере показано, что данные, получаемые методами МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ хорошо взаимодополняют друг друга.

Представленная разными цветами молекула О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната (см. рисунок 71), масс-спектры и схемы фрагментации положительных (см. рисунок 72) и отрицательных ионов (см. рисунок 73) наглядно демонстрируют, что m/z регистрируемых фрагментов различны.

В МС ПИ соединения (см. рисунок 72) представлено всего 4 пика. Пик с массой 386 Да и интенсивностью $\approx 30\%$ от максимального принадлежит молекулярному иону. Максимальной интенсивностью обладает пик иона с m/z 155 Да. Он образован разрывом связи сера-кислород, с сохранением заряда на серосодержащем фрагменте. Пики ионов с m/z 91 и 65 Да являются характерными для органических соединений, имеющих в своей структуре ароматическое кольцо.

По масс-спектру положительных ионов (см. рисунок 72) можно сделать следующие предположения:

- молекулярная масса вещества равняется 386 Да (максимальный по массе зарегистрированный пик в МС ПИ);
- соединение имеет в своей структуре бензил-ион C_7H_7 (характерные ионы с m/z 91, 65 Да);
- у иона с массой 155 Да имеются изотопные пики +2 Да с интенсивностью $\approx 9\%$ от интенсивности 155 иона. Такие характерные изотопные пики возможны при наличии в структуре соединения гетероатомов в следующих сочетаниях: атом серы и два атома кислорода, два атома серы, два атома кремния, атом кремния и атом серы;
- разница фрагментных ионов с m/z 155 и 91 Да составляет 64 Да. Это позволяет предполагать наличие в 155 ионе или двух атомов серы или атома серы с двумя атомами кислорода, исключая атомы кремния;
- у иона с m/z 386 Да имеется изотопный пик +1 Да с интенсивностью более 13 % от «родительского» иона, что свидетельствует о наличии в структуре соединения минимум 12 и максимум 14 атомов углерода.

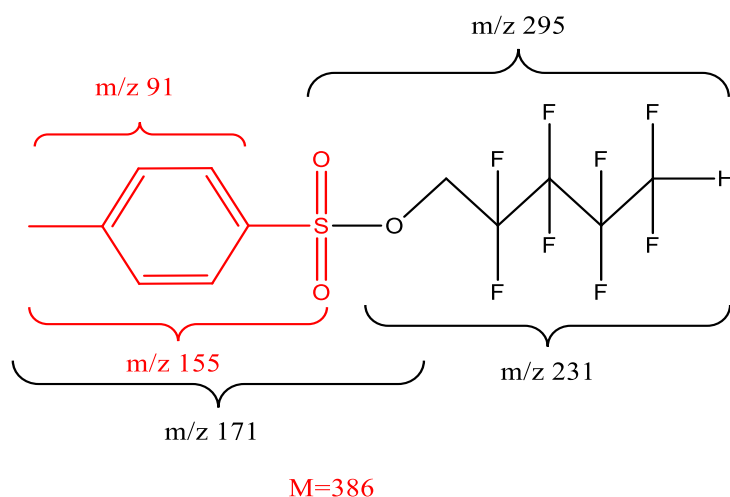


Рисунок 71 – Образующиеся положительные (красные) и отрицательные (черные) ионы О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната [267]

Масс-спектр отрицательных ионов (см. рисунок 73) данного соединения содержит 4 интенсивных пика с m/z 295, 231, 171, 154 Да. Пика

предположительного молекулярного иона с m/z 386 Да не зарегистрировано. Также в МС ОИ зарегистрированы пики ионов с m/z 231, 211, 191, 171 Да, образованных последовательным элиминированием молекул фтороводорода от иона III (см. рисунок 73). По количеству значимых пиков МС ОИ существенно превосходит МС ПИ.

По масс-спектру отрицательных ионов можно сделать следующие предположения:

– максимальный по массе пик имеет m/z 295 Да, что на 91 ед. меньше, чем масса предполагаемого молекулярного иона с массой 386. Можно предположить, что ион с массой 295 Да образован отщеплением группы C_7H_7 от молекулярного иона;

– подтверждением молекулярной массы в 386 Да является то, что это сумма двух ионов с массами 231 Да (ОИ) и 155 Да (ПИ);

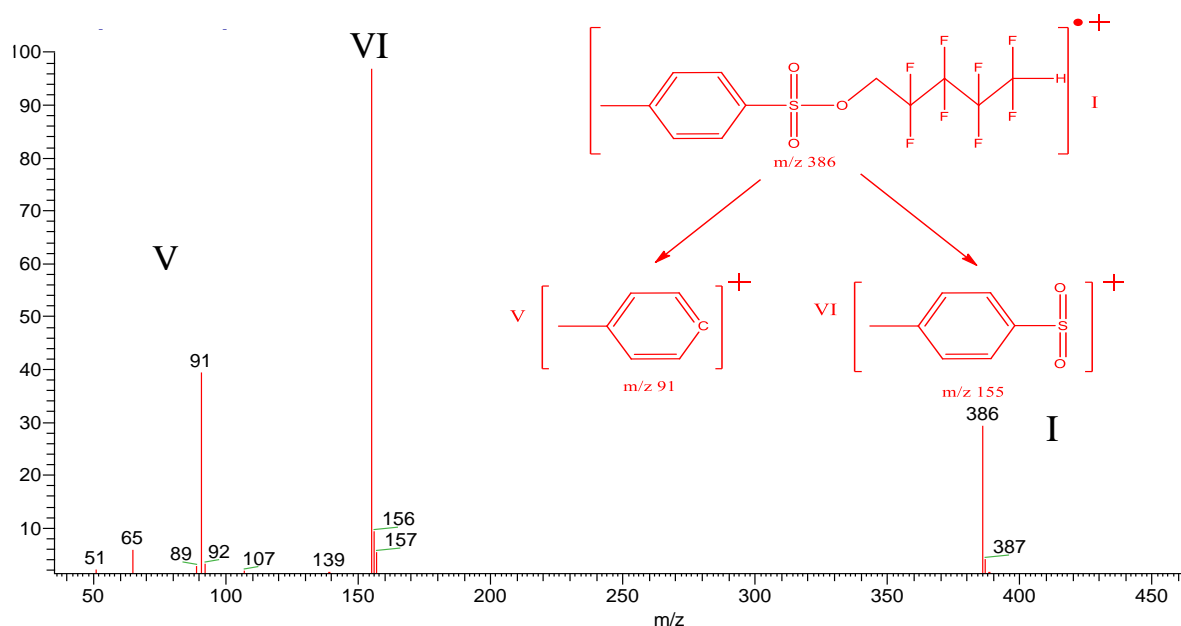


Рисунок 72 – Масс-спектр и предположительная схема фрагментации ПИ О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната [267]

– разница между ионами 295 и 231 составляет 64 Да, что подтверждает наличие в структуре соединения или двух атомов серы или атома серы и двух атомов кислорода;

– в структуре соединения имеется как минимум 3 атома фтора и 3 атома водорода (не принадлежащие бензил-иону) (разница в 20 Да между ионами 231, 211, 191, 171 Да).

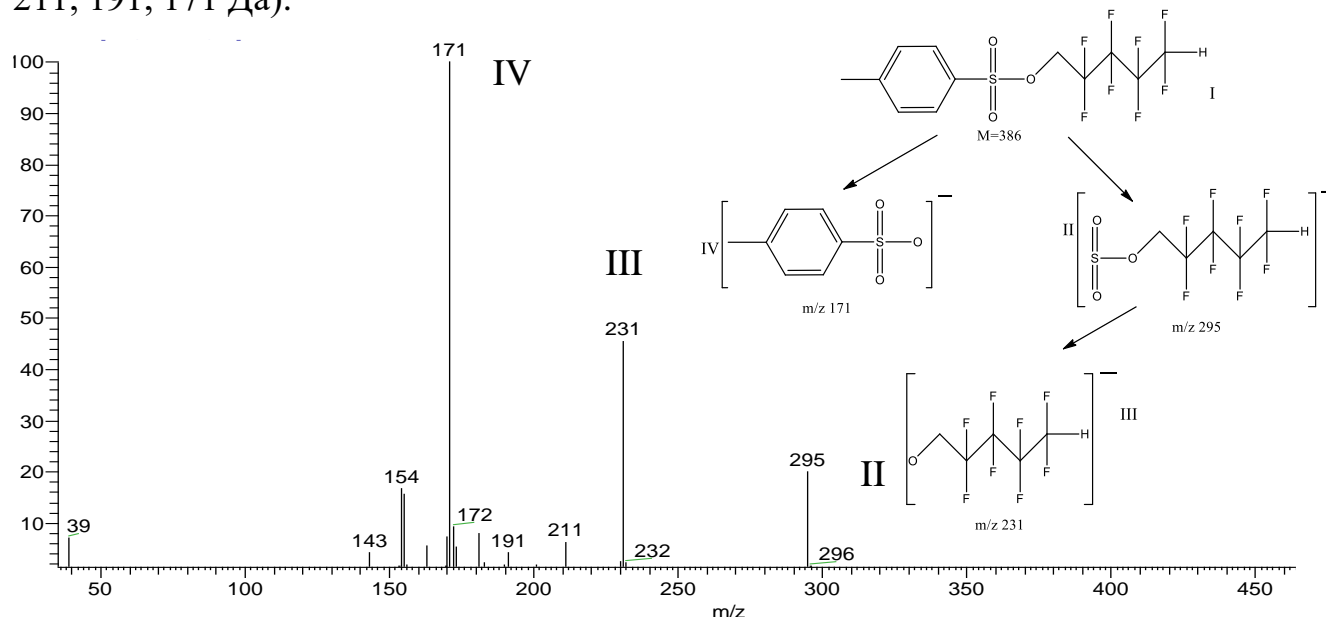


Рисунок 73 – Масс-спектр и предполагаемая схема фрагментации ОИ О-2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-4-метил-бензилсульфоната [267]

Таким образом, совместное использование данных двух методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ позволяет получать взаимодополняющую аналитическую информацию о структуре соединений.

Учитывая, что реализация обоих методов происходит на одном приборе, данное сочетание аналитических методов имеет преимущество перед другими вариантами получения исходной информации при проведении структурно-группового анализа.

6.3.2 Установление количества атомов углерода в О-алкильных радикалах. Способ идентификации V-газов

Эфиры фосфорных кислот могут являться как прекурсорами, так и продуктами превращения токсичных фосфорорганических соединений (Список 1А Конвенции), и должны быть надежно идентифицированы в различных пробах. Одной из проблем при идентификации данных соединений является установление

длины и строения алкоксильных радикалов, в большей мере определяющей токсичность веществ и их физико-химические свойства [268]. Несмотря на некоторые успешные попытки определить эти характеристики методом МС ЭИ ПИ это довольно затруднительно даже для моноэфиров [222]. Особенные трудности возникают при идентификации ди- и триэфиров фосфорных кислот с различными алкильными радикалами в молекуле у атомов кислорода. В данном случае применение «классической» масс-спектрометрии может быть даже эффективнее, чем метод ЯМР ^{13}C [269]. Тем не менее, задача по определению числа атомов в О-алкильных радикалах эфиров фосфорных кислот даже с использованием нескольких спектральных методов (ЯМР, ИК-спектроскопии, МС ЭИ ПИ) и ГХ общего решения не имеет. Метод МС ОИ РЗЭ в сочетании с МС ЭИ ПИ позволяет эффективно решать эту задачу.

Для начала рассмотрим фрагментацию ПИ эфиров фосфорных кислот. В ряде работ очень подробно рассматриваются такие процессы:

1. Последовательное отщепление О-алкильных радикалов, сопровождаемое миграцией одного/двух атомов водорода (так называемая перегруппировка «Мак-Лафферти+1» [181]) к фосфорсодержащему фрагменту. Количество таких стадий соответствует количеству О-алкильных радикалов в молекуле [269].

2. Разрыв связи О-С, с отщеплением от молекулярного иона алкенового катион-радикала $(\text{R-H})^{+\bullet}$ [270]. Так называемый «алкеновый субспектр» состоящий из пика этого катион-радикала и пиков, принадлежащих продуктам его распада, теоретически содержит информацию о количестве атомов углерода в О-алкильном радикале и его строении [271]. Для моноэфиров получение такой информации в ряде случаев действительно возможно. Если же в молекуле присутствует два, три или четыре (для пиродифосфатов) О-алкильных радикала, то установление количества атомов углерода методом МС ЭИ ПИ не решаемая задача.

Фрагментация ОИ эфиров фосфорных кислот (фосфатов, фосфонатов, пиродифосфатов) была рассмотрена в главе 3. Основным и главенствующим

процессом является разрыв связи О-С с сохранением отрицательного заряда на фосфорсодержащем фрагменте.

Используя данные о направлениях фрагментации положительных и отрицательных ионов эфиров фосфорных кислот, предлагается следующий способ идентификации данных соединений.

На первом этапе проводится анализ методом МС ЭИ ПИ. По данным этого метода по наличию характерных пиков ионов возможно установление групповой принадлежности эфиров фосфорных кислот. Так, характерным пиком для О,О-диалкилхлорфосфатов является максимальный пик в масс-спектре с m/z 117 Да и характерным изотопным пиком в соотношении 3:1, обусловленный наличием атома хлора в структуре фрагмента. Для О-алкилметилфторфосфонатов характерными, определяющими подгруппу будут являться пики с m/z 47 (P=O), 99 и 81 Да. Для О-алкилэтилфторфосфонатов 47, 113 Да, 84 и 95 Да[182].

Затем проводится анализ методом МС ОИ РЗЭ.

По масс-спектрам ОИ возможно получение информации по нескольким признакам.

Во-первых, в случае если в масс-спектре ОИ будут присутствовать интенсивные пики ионов на 2 Да меньше, чем у главных пиков в масс-спектрах ПИ, то соединение можно уверенно отнести к подгруппе О-алкилалкилфторфосфонатов (см. табл. 12).

Таблица 12 – Главные пики О-алкилалкилфторфосфонатов при регистрации положительных и отрицательных ионов[182]

R	m/z (МС ЭИ ПИ)	m/z (МС ОИ РЗЭ)
CH ₃	99	97
C ₂ H ₅	113	111
C ₃ H ₇	127	125
CH(CH ₃) ₂	127	125

Для О-алкилдихлорфосфатов также могут быть использованы различия фрагментации положительных и отрицательных ионов и наличие интенсивных пиков ионов с разницей в 2 Да. В масс-спектре ПИ этих соединений наблюдается интенсивный ион с m/z 135 Да $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{OH})_2]^+$. В масс-спектре ОИ будет присутствовать ион с m/z 133 Да $[\text{Cl}_2\text{PO}_2]^-$. Аналогичный подход может быть использован для О-алкилдифторфосфатов, О-алкилдиодфосфатов, О-алкилдицианфосфатов, О-алкилалкилцианфосфонатов и других аналогичных соединений.

Во-вторых, отнесение к подклассу по характерным ОИ, с массовым числом соответствующей гомологической группы [193]. Так, для О,О-диалкилхлорфосфатов наиболее интенсивные пики будут соответствовать третьей гомологической группе, для тетраалкилпирофосфатов – девятой гомологической группе [191].

В-третьих, зная конечные продукты фрагментации положительных и отрицательных ионов, возможно в ряде случаев установить количество атомов углерода в алкильных радикалах. Покажем такую возможность на примере тетраалкилпирофосфатов. В ходе многостадийного получения одного из триалкилфосфатов (см. схему 1) использовались три спирта: этиловый, бутиловый, пропиловый. Масс-спектр ОИ «неизвестного» пирофосфата приведен на рисунке 74.

В масс-спектре наблюдаются три интенсивных пика с m/z 317, 303 и 289 Да, принадлежащих к девятой гомологической группе, что подтверждает принадлежность исследуемого соединения к классу пирофосфатов. Наличие в спектре этих трех пиков (элиминирование каждого типа радикалов) свидетельствует также о том, что в молекуле пирофосфата имеются все три разновидности возможных алкильных радикалов: этильный, пропильный и бутильный. Вопрос состоит в том, какое количество каждого из этих радикалов входит в состав молекулы.

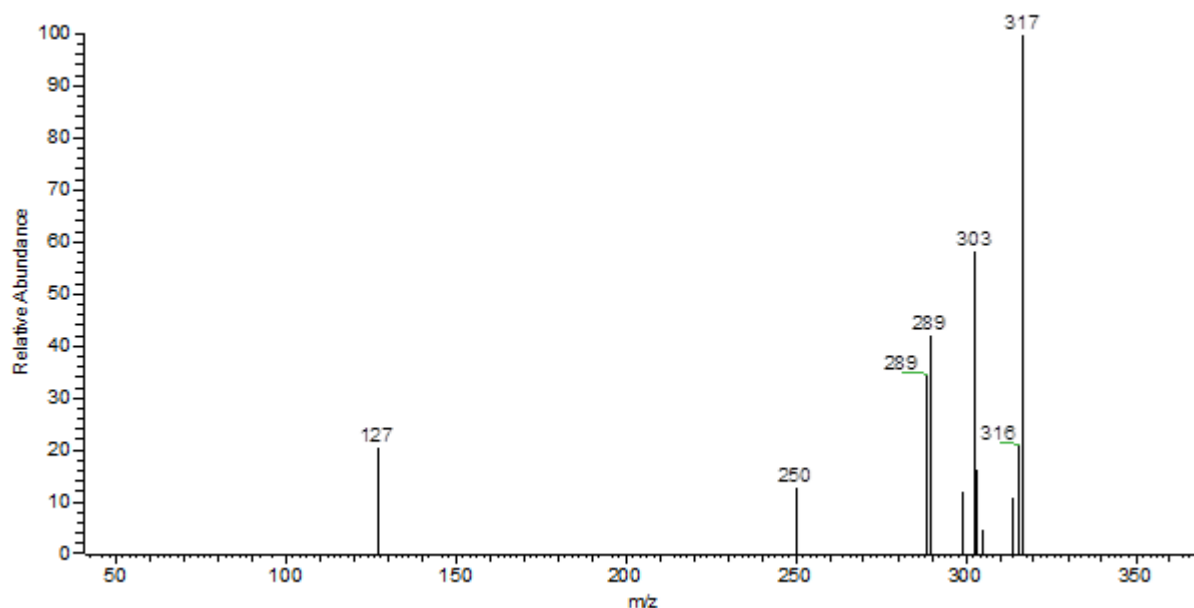
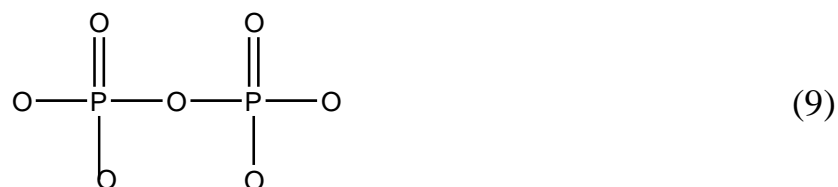


Рисунок 74 – Масс-спектр ОИ «неизвестного» пирогосфата

Предположим, что в результате фрагментации от молекулярного отрицательного иона пирогосфата отщепились все радикалы. Образующаяся гипотетическая структура имеет следующую формулу:



Масса этой гипотетической структуры (ядра) равна 174 Да.

Согласно главному правилу фрагментации эфиров фосфорных кислот в режиме ОИ РЗЭ массовое число пика с m/z 317 (рисунок 74) соответствует отщеплению от молекулярного иона радикала с наименьшей массой, т.е. этильного[182]. Если вычесть из него массу ядра, т.е. $317-174$, получаем 143. Это суммарная масса трех алкильных радикалов, которые остаются в молекуле после отрыва этильного радикала. Возможных комбинаций этих радикалов не так уж много. Первый вариант: один этильный, два бутильных радикала ($29+57+57=143$). Данный вариант необходимо исключить, так как в молекуле имеются три разновидности радикалов, что однозначно подтверждается масс-спектром (рисунок 74).

Остается второй вариант: два пропильных и один бутильный радикал. Сумма их массовых чисел также равна 143. Таким образом, на рисунке 74 представлен масс-спектр ОИ РЗЭ О-этил,О-бутил,О,О-дипропилпирофосфата, а на рисунке 75 масс-спектр ЭИ ПИ этого соединения.

Масс-спектр ЭИ ПИ полностью подтверждает установленную нами структуру пирофосфата. В соответствии с правилом выброса максимального радикала один из ионов должен иметь массовое число, равное $346 - 55 = 291$ Да. Интенсивность этого пика в экспериментальном спектре составляет 8%. Альтернативное направление (отщепление пропильного радикала с миграцией к фосфорсодержащему фрагменту двух протонов) происходит намного слабее, несмотря на наличие в молекуле двух пропильных радикалов. Интенсивность соответствующего пика (m/z 305 Да) составляет лишь два процента. Далее в масс-спектре обнаруживаются интенсивные ожидаемые пики с m/z 249 Да, 207 Да и, наконец, характеристические пики пирофосфатов m/z 179 Да и m/z 161 Да[191].

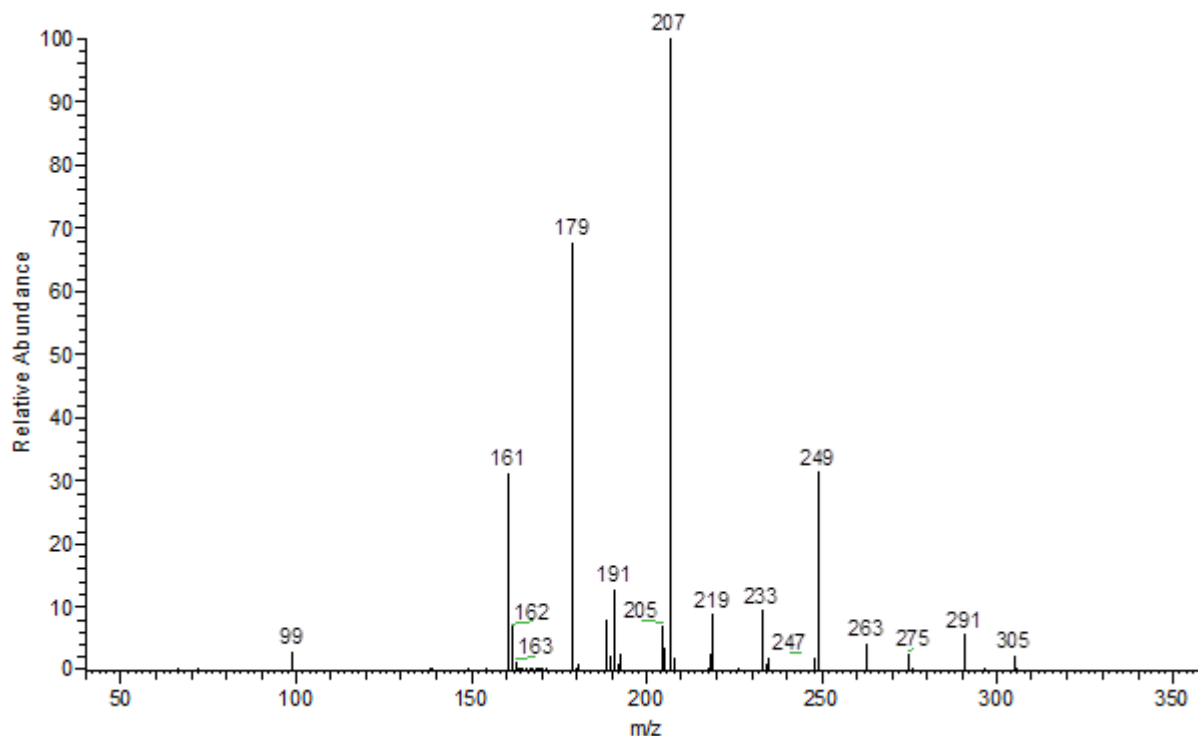


Рисунок 75 – Масс-спектр ЭИ ПИ О-этил,О-бутил,О,О-дипропилпирофосфата

То есть на заключительном этапе идентификации необходимо обращение к МС ЭИ ПИ для дополнительного подтверждения найденной структуры.

В приведенном выше примере определение алкильных радикалов в молекуле образующегося О-этил,О-бутил,О,О-дипропилпирофосфата весьма облегчалось тем обстоятельством, что были известны спирты, которые использовались на всех стадиях реакции (схема 1).

Рассмотрим пример и покажем важность аналитического применения МС ОИ РЗЭ для групповой идентификации и определения набора алкильных радикалов в молекуле пирофосфата и без таких дополнительных данных. На рисунок 76 приведен масс-спектр ОИ РЗЭ одного из исследованных нами пирофосфатов, который также будем рассматривать как «неизвестное» соединение.

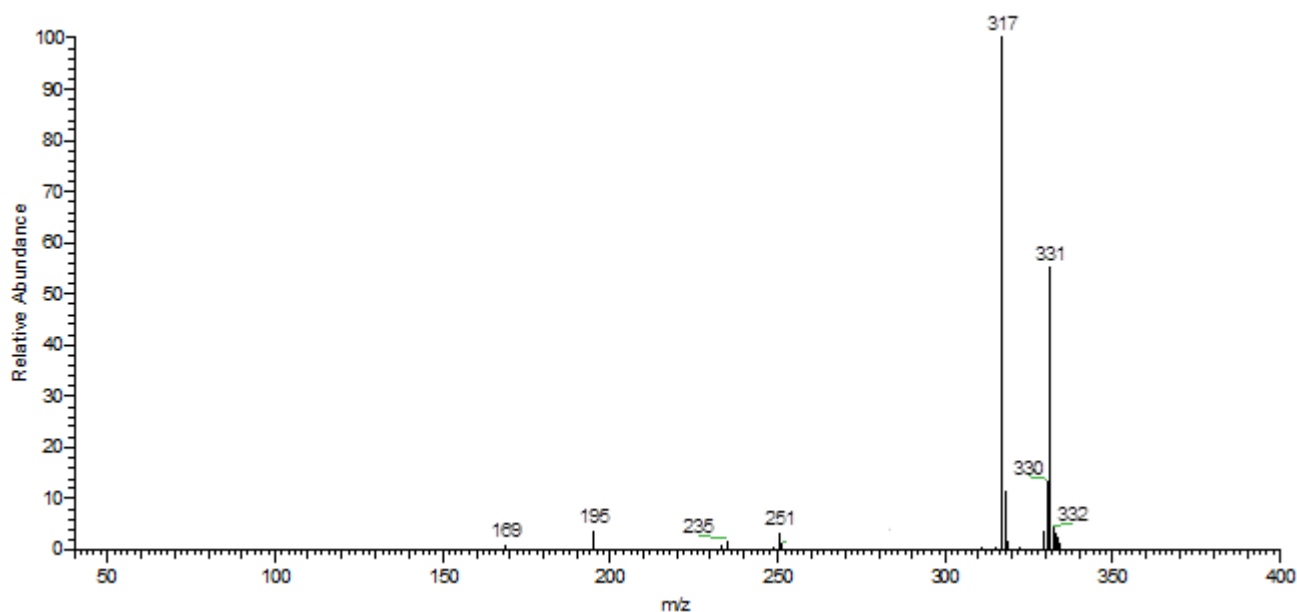


Рисунок 76 – МС ОИ РЗЭ «неизвестного» О,О-дибутил,О,О-дипропилпирофосфата

Так как в масс-спектре ОИ имеется два интенсивных пика, относящихся к девятой гомологической группе, с высокой вероятностью можно говорить о том, что исследуемое соединение является пирофосфатом. Число этих пиков говорит о том, что в молекуле пирофосфата имеются алкильные радикалы только двух видов. Разность между массовым числом максимального пика и массой «ядра» (формула 9) составляет $331 - 174 = 157$ Да.

Это суммарная масса трех алкильных радикалов, которые остаются в молекуле после отрыва одного наименьшего радикала. Возможных вариантов для подбора немного.

Поскольку 157 на три без остатка не делится, то делаем вывод, что из оставшихся трех радикалов два одинаковых, а один имеет другое число углеродных атомов.

Первый вариант: два этильных, один гептильный радикал ($58+99 = 157$).
Второй вариант: два бутильных и один пропильный радикал ($114+43 = 157$).
Третий вариант: два пропильных, один пентильный радикал ($86+71 = 157$).

Первый и третий варианты исключаются, так как по данным масс-спектра ОИ РЗЭ (рисунок 76) разность между массами радикалов, принадлежащих к различным разновидностям, в молекуле исследуемого пирофосфата равна 14 Да. Из совокупности спектральных данных однозначно делаем вывод, что «неизвестное» соединение – это О,О-дибутил,О,О-дипропилпирофосфат.

Способ идентификации V-газов.

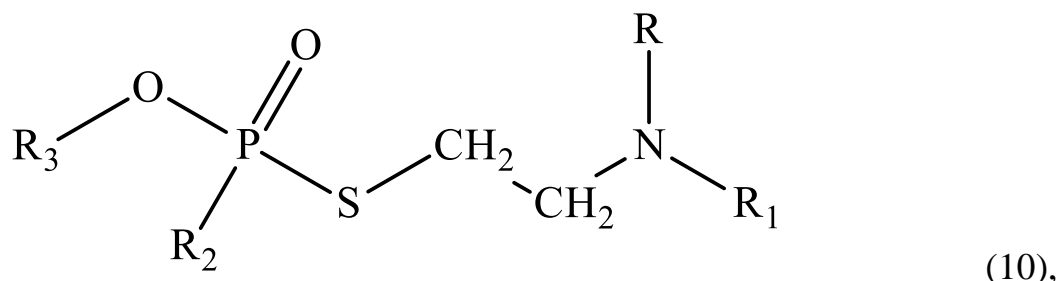
Еще одним примером эффективного использования МС ОИ РЗЭ для получения новой структурной информации является разработанный под руководством автора способ идентификации V-газов [16].

О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонаты (V-газы) внесены в список 1А Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении (далее Конвенция)[272], два из которых О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфонат (VX) и О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфонат (VR) являются наиболее токсичными боевыми отравляющими веществами.

Ввиду очень высокой токсичности в Конвенции запись о подлежащих полному запрету соединениях группы V-газов представлена в следующей предельно расширенной редакции [272]: «О-алкил (*H* или $\leq C_{10}$, включая циклоалкил)-S-2-диалкил (*Me*, *Et*, *n-Pr* или *i-Pr*)-аминоэтилалкил (*Me*, *Et*, *n-Pr* или *i-Pr*) тиофосфонаты и соответствующие алкилированные или протонированные

соли» и объединяет более 200 тысяч потенциально возможных соединений, каждое из которых, согласно требованиям Конвенции, подлежит однозначной идентификации в ходе аналитического контроля за ее исполнением.

Молекулярная структура V-газов соответствует общей формуле 10:



где R, R₁, R₂, R₃ алкильные радикалы с числом углеродных атомов от 1 до 3 для R, R₁, R₂; и от 1 до 10 для R₃, причем последний может быть как линейного, так и циклического строения.

Считается, что информация о молекулярной структуре высокотоксичных V-газов, получаемая по масс-спектрам ПИ электронной ионизации, довольно скудна. В частности, большие затруднения вызывает определение молекулярной массы, а также строения радикала, непосредственно связанного с атомом фосфора. По масс-спектрам электронной ионизации можно быстро и с высокой надежностью осуществлять групповую идентификацию V-газов. Для этого используется разработанный способ на основе обобщенных масс-спектральных образов четырех групп рассматриваемого класса, отличающихся радикалами у атома азота (R, R' = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇) [223]. С использованием данного способа и с помощью стандартной автоматизированной процедуры, используемой в информационно-поисковой системе NIST [190], возможно установление принадлежности исследуемого вещества к рассматриваемому классу в целом и к одной из указанных групп в частности.

Еще одним источником аналитических данных, используемым для установления структуры соединений методом ГХ/МС, являются индексы газохроматографического удерживания (ИУ). Совместно применяя данные групповой идентификации и ИУ, можно в несколько раз сузить круг претендентов исследуемой группы. Однако, сведений об ИУ для исследуемой группы в базе

данных E-OCAD v.16 даже меньше, чем данных по масс-спектрам: 450 ИУ для 344 соединений [273]. Кроме того, близость ИУ для десятков веществ класса V-газов с одной и той же молекулярной массой, но разным строением молекулы и значительные ошибки в их определении (10-15 единиц индекса при использовании неполярных фаз), как правило, не позволяют провести однозначную идентификацию.

Однозначная идентификация V-газов возможна разработанным нами способом, заключающимся в совместном применении данных масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов.

Масс-спектры отрицательных ионов, предположительные схемы фрагментации О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфоната (VX) были представлены в разделе 3.2 на рисунках 22,23, а для О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфоната (VR) представлены масс-спектры ПИ на рисунке 77, масс-спектры отрицательных ионов (рисунок 78), схема фрагментации рисунок 79, соответственно [187].

Сравнивая направления фрагментации положительных и отрицательных молекулярных ионов V-газов (рисунки 23,79) можно говорить о том, что их масс-спектры взаимно дополняют друг друга.

Так, в обоих случаях происходит разрыв связи между атомами серы и углерода. При регистрации ПИ образуется второй по интенсивности ион V (рисунок 23, 77), а при регистрации отрицательных ионов - основной ион II (рисунок 22, 78). Наблюдаемые процессы вполне объяснимы. Азотсодержащий фрагмент V обладает электронодонорными свойствами и стремится приобрести положительный заряд, а фосфор и кислородсодержащий фрагмент II, в состав которого входят два высокоотрицательных кислородных атома, наоборот, стремится присоединить электрон.

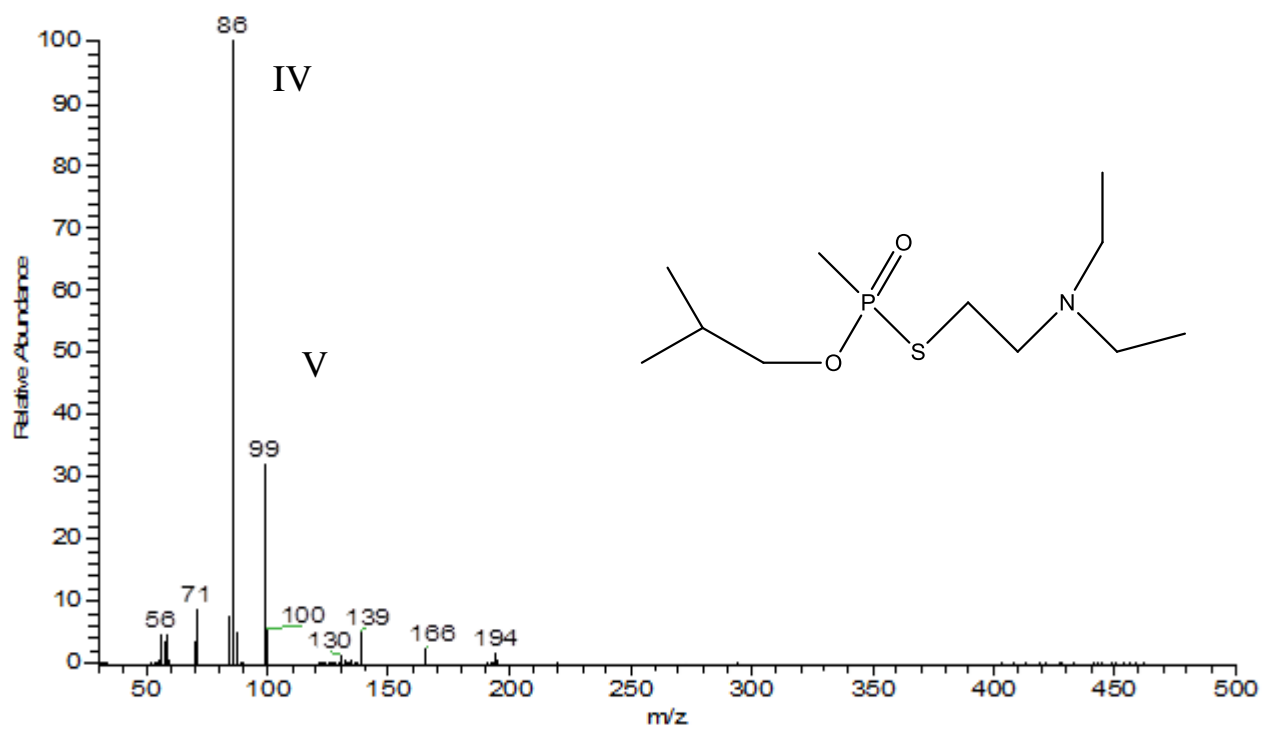


Рисунок 77 – Масс-спектр электронной ионизации положительных ионов VR

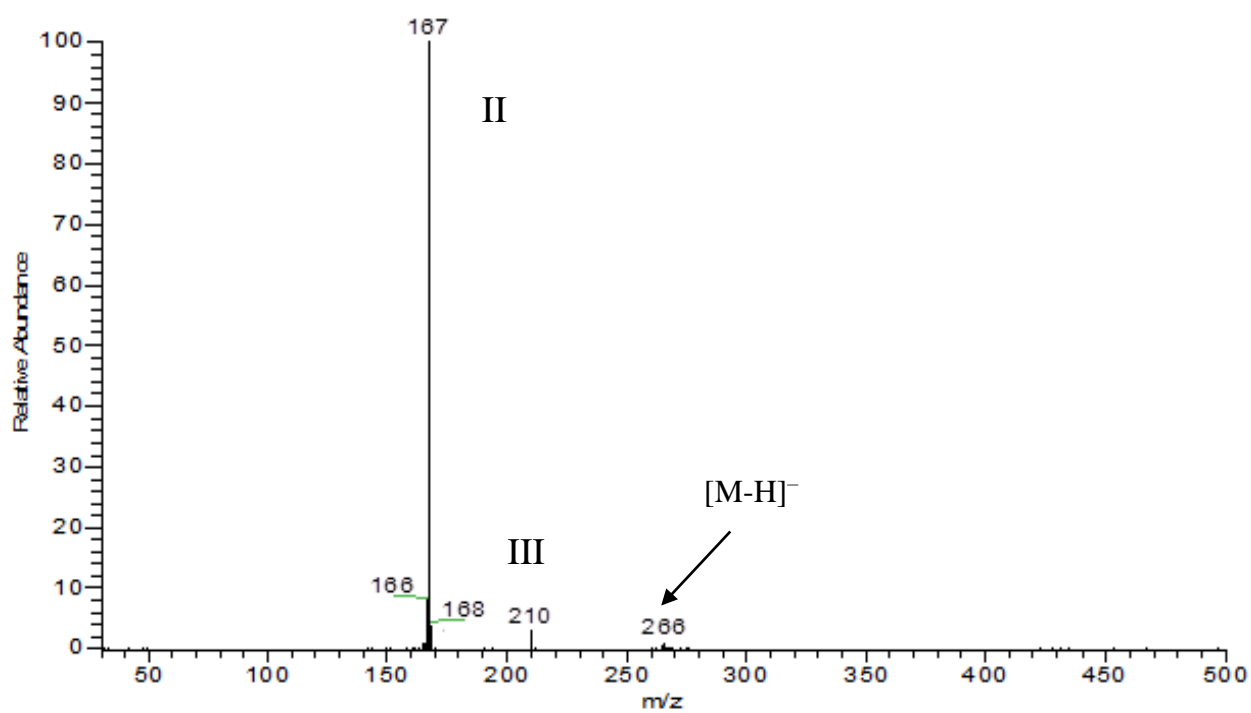


Рисунок 78 – Масс-спектр отрицательных ионов VR, при ЭЗЭ 4 эВ

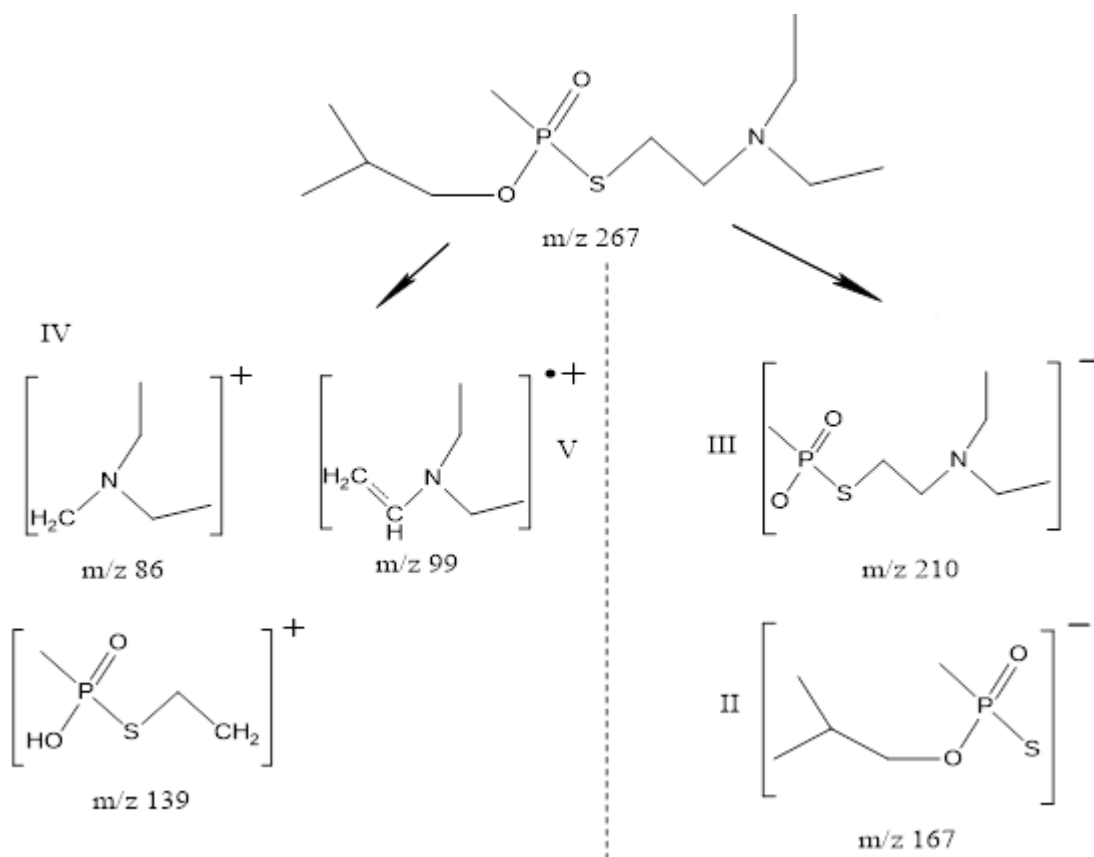


Рисунок 79 – Предположительные схемы фрагментации положительных (слева) и отрицательных (справа) ионов вещества VR [187]

Отсюда следует, что молекулярная масса вещества (MW) может быть рассчитана по формуле 11:

$$m/z_{\text{II}} + m/z_{\text{V}} + 1 = \text{MW}, \quad (11)$$

где m/z_{II} – массовое число иона II, в масс-спектрах ОИ,
 m/z_{V} – массовое число иона V, в масс-спектрах ПИ.

Получается, что молекулярная масса для О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтио- фосфоната (VX): $139+127+1=267$, и для О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтио-фосфоната (VR): $167+99+1=267$, что соответствует действительности.

Мы считаем, что такой способ установления молекулярной массы значительно рациональнее, чем использование в этих целях масс-спектрометрии с химической ионизацией, так как спектры ПИ и ОИ возможно получать на одном приборе с хорошей воспроизводимостью. Это делает возможным создание в

перспективе библиотек масс-спектров органических соединений, полученных при низких фиксированных значениях энергии ионизации электронами с регистрацией отрицательных ионов. Дополнительным подтверждением молекулярной массы соединений является наличие в МС ОИ пика, принадлежащего депротонированным молекулам с m/z 266 Да (рисунки 22, 78).

Кроме того, по спектрам ОИ возможно определение такой весьма важной и очень трудно устанавливаемой характеристики V-газов, как число углеродных атомов в О-алкильном радикале. Как видно из рисунков 22 и 78, в масс-спектрах отрицательных ионов вторым по интенсивности пиком является пик III, который согласно классификации Иоффе и Зенкевича относится к 0 гомологической группе [193] (остаток при делении массового числа на 14 равен 0). Этот пик находится в области тяжелых масс относительно основного пика II. Соответствующий ион (см. схемы на рисунках 23 и 79), образуется при отрыве от молекулярного иона О-алкильного радикала. Отсюда следует, что число атомов углерода в этом радикале можно установить по формуле (12):

$$(MW - m/z_{III} - 1)/14 \quad (12)$$

где MW-молекулярная масса вещества, найденная по формуле (11),
 m/z_{III} – массовое число иона III.

То есть, количество атомов углерода в О-алкильном радикале для О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфоната рассчитывается и равно: $(267-238-1)/14=2$ и для О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфоната: $(267-210-1)/14=4$.

Что касается определения числа углеродных атомов в радикале R_2 (формулы 10), связанном с атомом фосфора, то с учетом знания общей структурной формулы, числа углеродных атомов в радикалах R_3 , R , R_1 и молекулярной массы вещества расчет этой величины представляет собой простую арифметическую процедуру.

Таким образом, в данной части работы на примере двух представителей веществ группы V-газов – VX и VR – экспериментально показана высокая эффективность совместного применения масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов в условиях ионизации электронами для установления таких важных и трудно определяемых структурных характеристик рассматриваемых веществ, как молекулярная масса и число углеродных атомов в О-алкильном радикале и радикале, связанном с атомом фосфора.

6.3.3 Способ идентификации органических соединений на основании данных методов: газовой хроматографии, масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов

При выполнении настоящей работы под руководством автора был разработан способ идентификации органических соединений на основе совместного использования методов газовой хроматографии, масс-спектрометрии электронной ионизации при регистрации положительных ионов и масс-спектрометрии отрицательных ионов [15]. Указанное изобретение относится к исследованию или анализу полуплетучих органических соединений, путем измерения их физических свойств с использованием метода масс-спектрометрии и масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, в том числе в сочетании с методом хроматографии.

Предложено использовать возможности коммерческого газохроматографического комплекса для проведения анализа классическим способом в комбинации с методом МС ОИ РЗЭ. Для этого в настройках прибора устанавливается режим регистрации отрицательных ионов и вручную регулируется энергия захватываемых электронов.

Для идентификации органических соединений оператором хроматомасс-спектрометрического комплекса последовательно проводятся анализы с регистрацией положительных ионов (при стандартной энергии ионизации 70 эВ)

и затем отрицательных ионов при выбранных энергиях ионизации в диапазоне от 0 до 15 эВ.

Таким образом, используя один аналитический прибор, получается аналитическая информация от трех разных аналитических методов, взаимно дополняющих друг друга (табл. 13).

Хроматографический метод используется для разделения смеси веществ и установления индексов удерживания, помогающих в установлении структуры соединения. Установление структуры хроматографически выделенного соединения происходит в несколько этапов.

Таблица 13 – Аналитическая информация, полученная методами МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ [15]

№ п.п.	Наименование соединения	MW	m/z ПИ, Да	m/z ОИ, Да	ЭЗЭ	Наличие пика молекулярных ионов	
						ПИ	ОИ
1	бис-(2-гидроксиэтил)дисульфид	154	92, 154, 45, 79, 64, 110	76, 109	6 эВ	+	—
2	бис-(2-гидроксиэтилтио)-метан	168	61, 91, 124, 45, 150, 168, 79	76, 122	6 эВ	+	—
3	1,2-бис-(2-гидроксиэтилтио)-этан	182	61, 105, 45, 138, 91, 164, 182	77, 137	6 эВ	+	—
4	1,3-бис-(2-гидроксиэтилтио)-пропан	196	151, 107, 61, 45, 178, 73, 87, 133, 196	77, 151	6 эВ	+	—
5	1,4-бис-(2-гидроксиэтилтио)-бутан	210	101, 61, 147, 91, 69, 41, 129, 179	77, 136, 102, 155, 169	6 эВ	—	—

№ п.п.	Наименование соединения	MW	m/z ПИ, Да	m/z ОИ, Да	ЭЗЭ	Наличие пика молекулярных ионов	
						ПИ	ОИ
6	1,5-бис-(2- гидроксиэтилтио) -пентан	224	32, 101, 147, 129, 69, 91, 61, 179, 206	77, 179, 103, 223, 59, 47	6 эВ	—	+
7	диизопропил- фторфосфат	184	101, 127, 43, 69, 141, 169, 81	141, 99	4 эВ	—	—
8	триизопропилфос- фат	224	99, 125, 141, 167, 183, 209, 225	181, 139	4 эВ	+	—
9	изопропил- метилфторфосфон ат	140	99, 125, 81, 79, 43, 47	139, 97	4 эВ	—	+
10	диизопропил- метилфосфонат	180	97, 123, 139, 165, 79, 43	137, 95, 179, 165	4 эВ	—	+
11	2-хлорэтил 3- хлорпропилсульф ид	172	109, 172, 123, 63, 137, 96, 41, 87	35, 71	4, 9 эВ	+	—
14	бис-(2- хлорэтил)дисульф ид	190	190, 78, 63, 128, 155, 92	35, 73, 94, 133	9 эВ	+	—
13	диизопропилхлор фосфат	200	143, 117, 86, 185, 43, 58	157, 127	4 эВ	—	—
14	этил- дихлорфосфат	163	135, 147, 117, 99, 163	98, 133, 83, 70, 35	4 эВ	+	—
15	Диэтил- хлорфосфат	173	117, 145, 99, 81, 45, 173, 129	143, 79, 35	4 эВ	+	—

По зарегистрированному при стандартной энергии электронов (70 эВ) масс-спектру положительных ионов проводится идентификация структуры вещества

путем сравнения полученных результатов с данными библиотеки: NIST [190]. При этом выявляются пики ионов максимальной массы (в единицах отношения массы иона к его заряду m/z); по характерному изотопному распределению пиков устанавливается наличие в структуре вещества атомов хлора, брома, серы, кремния; по наличию характеристичных пиков фрагментных ионов (табл. 14) и/или по характерной величине интервалов $\Delta m/z$ между пиками делается вывод о наличии в структуре молекул определенных атомов или функциональных групп.

Таблица 14 – Фрагмент таблицы величины m/z , состава и структуры фрагментных ионов, характерных для распада органических соединений [164]

m/z	Состав (структура) иона	Соединения, для которых характерны данные ионы
15	CH_3	Алкилпроизводные
16	O	Кислородсодержащие соединения
	NH_2	Азотсодержащие соединения
	CH_4	Алкилпроизводные
17	OH	Кислородсодержащие соединения
18	H_2O	Кислородсодержащие соединения
	NH_4	Амины
19	F	Фторсодержащие соединения
	H_3O	Полиолы
20	Ar	Аргон (двухзарядный ион)
	HF	Алкилфториды
26	C_2H_2	Ароматические соединения
	CN	Азотсодержащие ароматические соединения
27	C_2H_3	Ароматические соединения
	HCN	Азотсодержащие ароматические соединения
28	CO	Ангидриды, циклические кетоны
	N_2	Азот (воздух)
	CH_2N	Алкиламины, этиленимины
	C_2H_4	Алкилпроизводные
29	C_2H_5	Алкилпроизводные
	CHO	Ароматические альдегиды, фенолы
	SiH	Кремнийорганические соединения
30	CH_2O	Метоксипроизводные
	CH_2NH_2	Амины
	NO	Нитросоединения

Отдельным этапом является хромато-масс-спектрометрический анализ пробы в режиме регистрации отрицательных ионов при энергии захватываемых

электронов от 0-15 эВ, который может быть проведен как до, так и после обычного анализа в режиме ПИ. Идентификация по масс-спектру отрицательных ионов проводится по аналогичной схеме. По хроматограмме рассчитываются индексы удерживания соединения. На заключительном этапе проводится сравнительный анализ масс-спектров ПИ и ОИ: по наибольшему значению m/z наблюдаемых пиков делается вывод о молекулярной массе соединения, а по характеристичным пикам фрагментных ионов и их изотопному распределению устанавливается брутто-формула и присутствие тех или иных функциональных групп и их последовательность в структуре соединения. Происходит сравнение полученных результатов с данными библиотек: масс-спектров положительных ионов [190] и созданной авторами библиотеки масс-спектров отрицательных ионов, содержащей более 80 масс-спектров исследованных соединений [12].

Таким образом, после сопоставления данных трех методов происходит установление структуры исследуемых соединений. В случае возникновения затруднений, делается повторный анализ в режиме МС ОИ РЗЭ при другой энергии электронов в диапазоне 0 - 15 эВ. Пики молекулярных ОИ, как правило, проявляются при энергии, близкой к 0 эВ.

6.4 Особенности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов при работе на серийном одностадийном масс-спектрометре квадрупольного типа

В отличие от ранее выполненных работ, где исследователи получали трехмерный масс-спектр: интенсивность (I), m/z , энергия ионизации (E), нами предложено исследовать МС ОИ в двумерном виде: m/z (отношение массы к заряду) – I (интенсивность), что позволяет получать новую аналитическую информацию, без больших временных затрат оператора на создание трехмерного масс-спектра. Получение трехмерных масс-спектров (m/z – I – E (энергия ионизации)) в режиме реального времени, в будущем, при наличии программного обеспечения и технической возможности, позволит в значительной степени

расширить возможности метода МС ОИ, создавать базы данных трехмерных масс-спектров и тем самым повышать надежность и достоверность идентификации.

При выполнении экспериментов по получению и регистрации МС ОИ на квадрупольном масс-спектрометре были выявлены следующие особенности, которые необходимо знать для эффективной работы указанным методом:

1. Для успешной работы с ОИ при малых энергиях ионизации и сохранности катода нами необходимо провести незначительные доработки, подробно описанные в подразделе 2.2 настоящей работы. Для внесения изменений в схему прибора необходимо провести предварительные измерения, а именно: определить силу тока и напряжение, подаваемые на катод в штатном режиме, при разных режимах работы. После этого необходимо рассчитать величину сопротивления катода (или найти в техническом описании) и найти необходимые резисторы. Исходя из полученных данных, проводится подбор лабораторного источника питания, позволяющего осуществить питание катода по отдельной схеме с требуемыми величинами напряжения и силы тока в стабильном режиме, без изменения заданных величин в процессе работы. Все эти действия достаточно легко выполнимы, но, тем не менее, требуют некоторых затрат времени и средств.

2. Интенсивность сигнала по полному ионному току при регистрации отрицательных ионов в квадрупольном масс-спектрометре на 1-2 порядка ниже, чем при регистрации положительных ионов. Однако и уровень фонового сигнала также существенно ниже, что позволяет регистрировать и выделять пики с малой интенсивностью.

3. При регистрации МС ПИ исследователь, как правило, анализирует, сравнивает масс-спектр, зарегистрированный на вершине хроматографического пика. Особенностью работы с МС ОИ, для получения более качественного масс-спектра, является необходимость получения интегрированного масс-спектра, зарегистрированного на всей временной протяженности хроматографического пика.

4. В ходе многочисленных экспериментов установлено, что времена газохроматографического удерживания соединений, зарегистрированные по МС ОИ, увеличиваются на 4-5 сотых, по сравнению с хроматограммами, построенными по масс-спектрам положительных ионов. Данное утверждение наглядно продемонстрировано при сравнении хроматограмм, построенных при регистрации положительных и отрицательных ионов технической смеси люизита (рисунок 80).

5. Для эффективной работы методом МС ОИ РЗЭ необходимо создание баз данных МС ОИ, что достаточно легко выполнимо, так как процесс создания «домашних» библиотек не требует больших временных затрат.

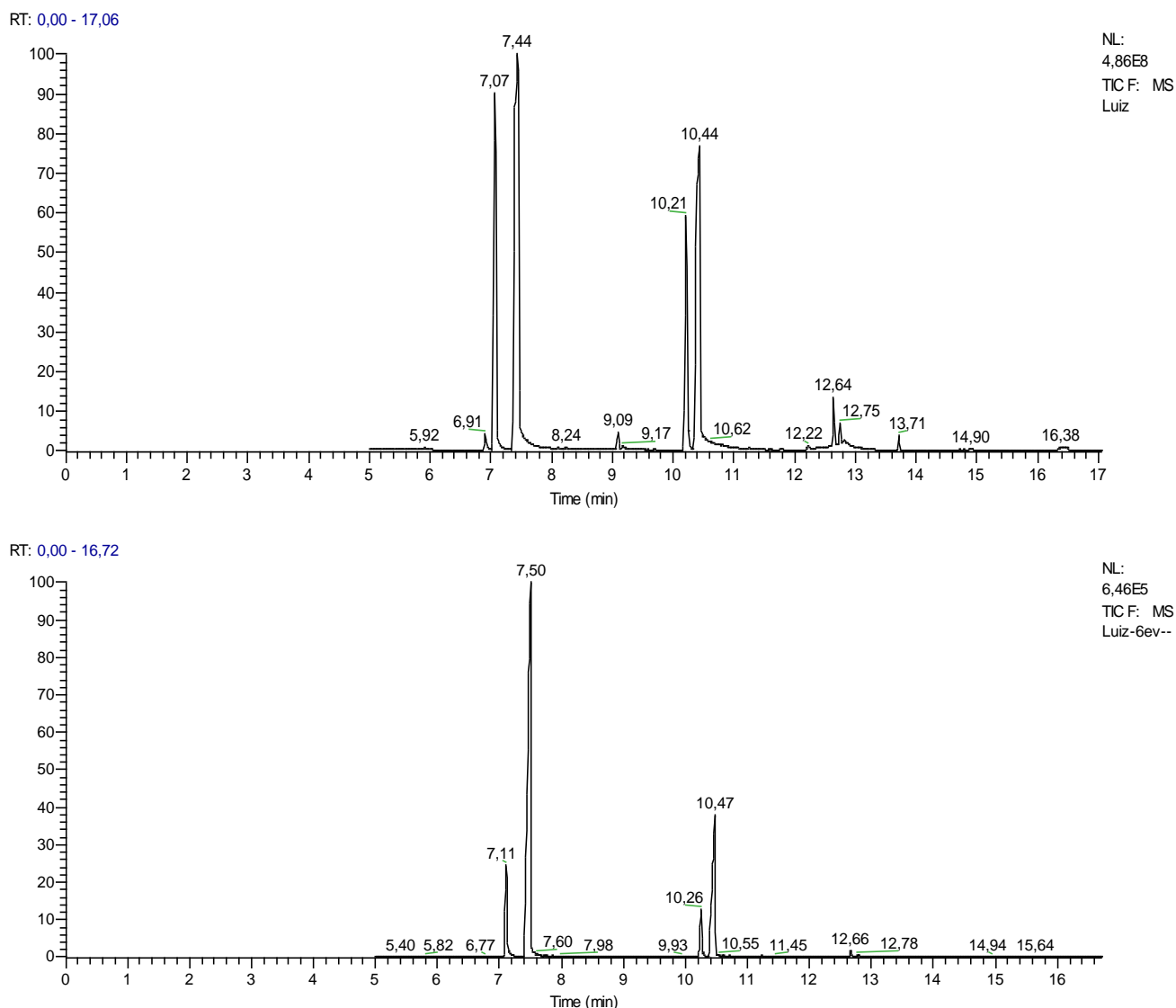


Рисунок 80 – Хроматограмма технической смеси люизита по полному ионному току при регистрации: сверху - положительных, снизу- отрицательных ионов

6. Как уже не раз упоминалось, важной характеристикой при работе с ОИ является определение энергии резонанса. Перед проведением эксперимента методом МС ОИ РЗЭ необходимо уточнять в справочной литературе или научных публикациях энергии резонансов исследуемых веществ. Эти данные необходимы для получения максимально полного и интенсивного масс-спектра. В случае, если такая информация отсутствует, то проведенная автором работа доказывает, что для групп соединений (гомологов, имеющих похожее строение) такая характеристика может быть определена по одному-двум представителям класса. Так, например, для фосфорсодержащих соединений: моно- и ди- замещенных фосфатов, фосфонатов, представителей V-газов, энергия резонанса находится в области ≈ 4 эВ, для дитиодигликолей ≈ 7 эВ (см. гл.3).

Выводы по 6 главе

Таким образом, в данной главе показаны различные примеры и способы применения метода МС ОИ РЗЭ, как расширяющего и дополняющего данные МС ЭИ ПИ. Такими примерами и способами являются:

- возможность различения изомеров органических соединений;
- определение молекулярной массы соединений по экспериментальным данным двух методов МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ;
- показана возможность получения дополнительной аналитической, отличной от данных МС ЭИ ПИ, информации о структуре соединений: электроноакцепторных групп, атомов галогенов, количества атомов углерода в алкильных радикалах;
- разработан способ идентификации V-газов, позволяющий устанавливать структуры таких важных и трудно определяемых структурных характеристик рассматриваемых веществ, как молекулярная масса и число углеродных атомов в О-алкильном радикале и радикале, связанном с атомом фосфора. Ранее это было возможно применением метода масс-спектрометрии с химической ионизацией, но не для всей гомологической группы V-газов;

– определены особенности использования метода МС ОИ РЗЭ на ГХ/МС комплексе с квадрупольным анализатором.

Мы считаем, что в целом материал данной главы убедительно доказывает необходимость привлечения метода масс-спектрометрии отрицательных ионов для решения аналитических задач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально обосновано применение метода МС ОИ РЗЭ для анализа широкого ряда органических соединений на серийных квадрупольных масс-спектрометрах и целесообразность внедрения метода в практику аналитических лабораторий, тем самым достигнута цель исследования. На серийном квадрупольном ГХ/МС с применением метода МС ОИ РЗЭ разработаны новые способы идентификации низкомолекулярных соединений различных классов. Показано, что метод МС ОИ РЗЭ, целесообразно, в частности, применять для идентификации электроноакцепторных соединений, а также для взаимного дополнения данных метода МС ЭИ ПИ, так как комплементарное использование данных двух методов существенно повышает достоверность идентификации.

В сравнении с существующими методиками разработанные способы применения метода МС ОИ РЗЭ и алгоритмы идентификации позволили снизить количество применяемых аналитических приборов, существенно уменьшить финансовые затраты на их покупку и техническое обслуживание, используемые расходные материалы.

Созданные при выполнении работы базы данных экспериментально полученных и рассчитанных масс-спектров отрицательных ионов исследованных соединений, имеют высокие показатели сходимости, позволяют значительно сократить время, затрачиваемое на процесс идентификации исследованных соединений, повысить вероятность правильного результата.

Выводы:

1. Разработан способ регистрации двумерных масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов на квадрупольном хромато-масс-спектрометре, охватывающий все резонансные области исследуемых веществ, позволяющий проводить массовый (рутинный) анализ методом МС ОИ РЗЭ в широких рядах органических соединений и рекомендуемый для включения в повсеместную практику аналитических лабораторий, обладающий хорошими

показателями межэкспериментальной сходимости и межприборной воспроизводимости, преимуществами практического применения, простотой приборного обеспечения.

2. Установлены и обобщены процессы фрагментации молекулярных отрицательных ионов, полученных при резонансном захвате электронов низких энергий, ранее неизученных на квадрупольном масс-спектрометре методом МС ОИ РЗЭ классов органических соединений: дитиодигликолей, фосфатов, фосфонатов, пирофосфатов, хлорфенолов, нитротолуолов и отдельных соединений других классов (более 100 веществ). Создана база данных экспериментальных масс-спектров отрицательных ионов (БД МС ОИ) органических веществ, содержащая более 100 записей.

3. Разработаны способы: идентификации V-газов, позволяющий устанавливать структуры О-алкильного и Р-алкильного радикалов данных соединений; определения числа углеродных атомов в каждой О-алкильной цепи в молекулах полиэфиров фосфорных кислот: $(\text{XP}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}'))$, $\text{P}(\text{O})(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$, где $\text{X} = \text{Cl}$, алкильный радикал; R , R' , R'' - алкильные радикалы; а также в молекулах тетраалкилпирофосфатов.

4. Разработан алгоритм прогнозирования МС ОИ фосфорсодержащих соединений: гомологов О-алкилалкилфторфосфонатов, V-газов, а также хлорфосфатов, созданные по данному алгоритму базы данных спрогнозированных МС ОИ. При сравнении экспериментальных масс-спектров ОИ с рассчитанными масс-спектрами по алгоритмам сравнения Identity и Similarity показатели прямого и обратного поиска находятся в пределах от 750 до 990 единиц. Показано, что результаты квантово-химических расчетов термодинамических параметров молекул и энергий диссоциативных реакций при резонансном захвате электрона не противоречат экспериментальным данным.

5. Практически показаны преимущества применения метода МС ОИ РЗЭ, которые заключаются:

- в получении дополнительной аналитической информации о структуре соединений, включая наличие функциональных групп, атомов галогенов, а также их расположения в структуре соединения;

- в возможности различения изомеров органических соединений;

- в регистрации и установлении пика молекулярных (депротонированных молекулярных) ионов, различных классов органических соединений и отдельных веществ, например: О-алкилалкилфторфосфонатов, О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов, хлорацетофенона, дибензоксазипина и др.;

- в повышенной, по сравнению с «классической» масс-спектрометрией электронной ионизации с регистрацией положительных ионов, чувствительности к электроноакцепторным соединениям.

6. Экспериментально подтверждено, что МС ОИ обладают хорошей сходимостью, межприборной воспроизводимостью, что позволяет использовать созданные в работе базы данных масс-спектров «Varhbz» и «Prognoz» при идентификации органических веществ. Установлен предел идентификации ТНТ методом МС ОИ РЗЭ составляющий 5 нг.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БД МС – базы данных масс-спектров

ВВ – взрывчатые вещества

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ – газовая хроматография

ГХ/МС – газовый хроматограф масс-спектрометр

ЗАО «СКБ Хроматэк» – закрытое акционерное общество «Специальное конструкторское бюро Хроматэк»

КЭВ – кривые эффективного выхода

МСД – масс-селективный детектор

МС ПИ – масс-спектр положительных ионов

МС ОИ РЗЭ – масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов

МС ОИ – масс-спектр отрицательных ионов

МС ХИ – масс-спектрометрия с химической ионизацией

МС ЭИ ПИ – масс-спектрометрия электронной ионизации с регистрацией положительных ионов

РЗЭ – резонансный захват электрона

ТНТ – тринитротолуол

УРЭНЭ – устройство для работы с электронами низких энергий

ФСОВ – фосфорсодержащие органические вещества

ЭМ – электронный монохроматор

ЭЗЭ – энергия захватываемых электронов

S/N – величина отношения интенсивностей уровня сигнала к уровню шума

TIC – total ion current (полный ионный ток)

SIM – select ion monitoring (регистрация выбранных ионов)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды // М.: Техносфера, 2013, с. 631.
2. *Самохин А.С., Ревельский И.А.* Интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектрах электронной ионизации // Масс-спектрометрия, 2012, 9(1), с. 58-60.
3. *Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В.* Отечественная история создания и развития физических методов химии в идеях и лицах. Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов // История науки и техники, 2011, №3, с. 11-25.
4. *Compton R.N., Christophorou L.G., Hurst G.S., Reinhardt P.W.* Nondissociative Electron Capture in Complex Molecules and Negative-Ion Lifetimes // The Journal of Chemical Physics, 1966, 45(12), p. 4634-4639.
5. *Franklin J.L., Harland P.W.* Gaseous Negative Ions // Annual Review of Physical Chemistry, 1974, 25(1), p. 485-526.
6. *Bowie J.H.* The formation and fragmentation of negative ions derived from organic molecules // Mass Spectrometry Reviews, 1984, 3(2), p. 161-207.
7. *Bowie J.H., Stapleton B.J.* Electron impact studies. C. Doubly charged negative ions // Journal of the American Chemical Society, 1976, 98(21), p. 6480-6483.
8. *Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов (учебный обзор) // Масс-спектрометрия. – 2006. – Т.3, – №1, с. 11-32.
9. *Laramée J.A., Cody R.B., Deinzer M.L.,* Discrete Energy Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers and O.D. Sparkman, Editors. 2000, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, p. 11651-11679.
10. *Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Домрачев А.Ю., Мальцев А.В., Васильев В.Ю.* Способ ионизации вещества электронами при работе на масс-спектрометре // Патент на изобретение №2664713 от 22.08.2018 г., 2018.
11. *Терентьев А.Г., Брусенин А.А., Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф.* Устройство питания катода масс-спектрометра переменным током для периодической вариации энергии эмитируемых электронов при регистрации масс-спектров отрицательных ионов // Патент на полезную модель № 188483 от 16.04.2019 г., 2019.
12. *Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Морозик Ю.И., Иванова М.В., Тихомиров Л.А., Рыбальченко И.В.* База данных масс-спектров отрицательных ионов токсичных химикатов (varhbz). // Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2015621486 от 24 сентября 2015 г., 2015.
13. *Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Тихомиров Л.А., Рыбальченко И.В.* Прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов соединений: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов «PRONEGMS1.0» // Свидетельство о

- государственной регистрации программы для ЭВМ №2016661049 от 28 сентября 2016 г., 2016.
14. *Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Морозик Ю.И., Иванова М.В., Тихомиров Л.А., Рыбальченко И.В.* База данных спрогнозированных масс-спектров отрицательных ионов соединений групп: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов «LibNegMS1.0» // Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2016621328 от 28 сентября 2016 г., 2016.
 15. *Терентьев А.Г., Иванова М.В., Хатымов Р.В., Рыбальченко И.В., Дудкин А.В., Дьячков А.В.* Способ идентификации органических соединений методом хромато-масс-спектрометрии // Патент на изобретение №25599900, от 27 августа 2016 г., 2016.
 16. *Терентьев А.Г., Иванова М.В., Дудкин А.В., Морозик Ю.И., Рыбальченко А.В.* Масс-спектрометрическая идентификация соединений ряда V-газов // Патент на изобретение №2616595 от 18.04.2017 г, 2017.
 17. *Терентьев А.Г., Иванова М.В., Хатымов Р.В., Дудкин А.В.* Устройство для сохранения катода масс-спектрометра при работе с малыми энергиями ионизации // Патент на полезную модель № 158407, от 8 декабря 2015 г., 2015.
 18. *Dempster A.J.* Positive ray analysis of lithium and magnesium // *Physical Reviews*, 18, (6). p. 1921 – 422 p.
 19. *Munson M.S., Field F.H.* Chemical ionization mass spectrometry. I. General introduction // *Journal American Chemical Society*, 1966, 88, (12) p. 2621 – 2630.
 20. *Aleksandrov M.L., Gall L.N., Krasnov V.N., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A.* Ion extraction from solutions at atmospheric pressures: a mass spectrometric method of analysis of bioorganic compounds // *Doklady Akademii Nauk SSSR.* , 1984, 277 (2), p. 379-383.
 21. *Yamashita M., Fenn J.B.* Electrospray ion source: another variation on the free-jet theme // *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88 (20), p. 4451-4459.
 22. *Karas M., Hillenkamp F.* Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10 000 Daltons // *Analytical Chemistry*, 1988, 60, p. 2299-2301.
 23. *Paul W., Stianwedel H.* Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. // *Z. Naturforsch.*, 1953, A.8, p. 448-450.
 24. *Wolff M.M., Stephens W.E.* A pulsed mass spectrometer with time dispersion // *The review of Scientific Instruments*, 1953, 24 (8), p. 616-617.
 25. *Benninghoven A.* Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) // *Angewandte Chemie International Edition*, 1994, 33, p. 1023-1043.
 26. *Touboul D., Kollmer F., Niehuis E., Brunelle A., Laprevot O.* Improvement of biological time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging with a bismuth cluster ion source // *Journal of the American Society of Mass Spectrometry*, 2005, 16, p. 1608-1618.

27. Illenberger E., Momigny J., eds. Gaseous molecular ions: an introduction to elementary processes induced by ionization. Topics in physical chemistry; Vol. 2. 1992, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 344.
28. Allan M. Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1989, 48(2), p. 219-351.
29. Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Pshenichnyuk S.A., Papp P., Danko M., Lacko M., Blaško J., Matejčík Š., Modelli A. Dissociative electron attachment to 2,4,6-trichloroanisole and 2,4,6-tribromoanisole molecules // The Journal of Chemical Physics, 2017, 147(23), p. 234-302.
30. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Elkin Y.N., Pelageev D.N., Koltsova E.A., Modelli A. Electron attachment to some naphthoquinone derivatives: long-lived molecular anion formation // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2014, 28(14), p. 1580-1590.
31. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Rakhmeyer R.G., Tuktarov R.F., Zaitsev N.L., Vorob'ev A.S., Kočíšek J., Fedor J., Modelli A. 4-Bromobiphenyl: Long-lived molecular anion formation and competition between electron detachment and dissociation // The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(11), p. 114-304.
32. Ponomarev D., Takhistov V. Thermochemistry of organic and heteroorganic species. Part XIX. Structural aspects and thermochemical approach to isomerization and fragmentation of negative ions: Skeletal rearrangements, molecular ion and artifacts // Journal of Molecular Structure, 2006, 784(1), p. 198-213.
33. Asfandiarov N.L., Fal'ko V.S., Fokin A.I., Khvostenko O.G., Lomakin G.S., Lukin V.G., Nafikova E.P. Frozen shell approximation violation in negative ion formation from halogenated benzenes via dissociative attachment // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2000, 14(4), p. 274-279.
34. Asfandiarov N.L., Fal'ko V.S., Lukin V.G., Nafikova E.P., Pshenichnyuk S.A., Fokin A.I., Lomakin G.S., Chizhov Y.V. Violation of frozen shell approximation in dissociative electron capture by halogenated anthraquinones // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2001, 15(19), p. 1869-1878.
35. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Fokin A.I., Nafikova E.P. Temperature dependence of mean autodetachment lifetime of molecular negative ion of p-benzoquinone molecule // Chemical Physics, 2004, 298(1), p. 263-266.
36. Todd J.F.J. Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy (including an appendix of terms used in vacuum technology). (Recommendations 1991) // Pure and Applied Chemistry, 1991, 63(10), p. 1541.
37. Murray K.K., Boyd R.K., Eberlin M.N., Langley G.J., Li L., Naito Y. Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013) // Pure and Applied Chemistry, 2013, 85(7), p. 1515.
38. Dakternieks D.R., Fraser I.W., Garnett J.L., Gregor I.K. Application of secondary-electron capture negative-ion (SECNI) mass spectrometry to the analysis of metal-organic compounds // Part V, Org. Mass Spectrom., 1975, 9, 1047 // Talanta, 1976, 23(10), p. 701-704.

39. *Dougherty R.C., Weisenberger C.R.* Negative ion mass spectra of benzene, naphthalene, and anthracene. A new technique for obtaining relatively intense and reproducible negative ion mass spectra // *Journal of the American Chemical Society*, 1968, 90(23), p. 6570-6571.
40. *Jensen K.R., Voorhees K.J.* Analytical applications of electron monochromator-mass spectrometry // *Mass Spectrometry Reviews*, 2015, 34(1), p. 24-42.
41. *Laramée J.A., Kocher C.A., Deinzer M.L.* Application of a trochoidal electron monochromator/mass spectrometer system to the study of environmental chemicals // *Analytical Chemistry*, 1992, 64(20), p. 2316-2322.
42. *Correa S.N., Jesus M., Mina N., Castro M.E., Blanco A., Hernandez-Rivera S.P., Cody R.B., Laramée J.A.* Improved detection of landmine components: Using TEEM-GC-MS for detection of TNT and RDX in soil and other complex matrices, in *Proc. SPIE 5089 "Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets VIII" (AeroSense, 11 September 2003)*. 2003 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Orlando, Florida, United States. p. 1001-1011.
43. *Havey C.D., Eberhart M., Jones T., Voorhees K.J., Laramée J.A., Cody R.B., Clougherty D.P.* Theory and Application of Dissociative Electron Capture in Molecular Identification // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(13), p. 4413-4418.
44. *Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Morré J., Barofsky D.F., Deinzer M.L., Gonin M., Egan T.F., Führer K.* A Resonant Electron Capture Time-of-Flight MS with Trochoidal Electron Monochromator // *Analytical Chemistry*, 2003, 75(13), p. 3001-3009.
45. *Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Ji H., Figard B., Morré J., Egan T.F., Barofsky D.F., Deinzer M.L.* A Gas Chromatograph/Resonant Electron Capture-TOF Mass Spectrometer for Four Dimensions of Negative Ion Analytical Information // *Analytical Chemistry*, 2004, 76(10), p. 2951-2957.
46. *Vasil'ev Y.V., Voinov V.G., Barofsky D.F., Deinzer M.L.* Absolute dissociative electron attachment cross-sections of chloro- and bromo-ethylenes // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 277(1), p. 142-150.
47. *Щукин П.В., Муфтахов М.В.* Резонансный захват электронов молекулами глюкозы и фруктозы // *Масс-спектрометрия*, 2018, 15(1), с. 59-63.
48. *Voinov V.G.*, Resonance electron capture mass spectrometry, in *New Advances in Analytical Chemistry*, Atta-ur-Rahman, Editor. 2000, Harwood Academic Publishers. p. 253-296.
49. *Wei J., Liu S., Fedoreyev S.A., Voinov V.G.* A study of resonance electron capture ionization on a quadrupole tandem mass spectrometer // *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 2000(14), p. 1689-1694.
50. *Voinov V.G., Claeys M.* Charge-remote fragmentation of fatty acid molecular anions: examination by using resonance electron capture mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 198(1), p. 23-32.

51. *Yinon J., Boettger H.G., Weber W.P.* Negative ion mass spectrometry. New analytical method for detection of trinitrotoluene // *Analytical Chemistry*, 1972, 44(13), p. 2235-2237.
52. *Sulzer P., Mauracher A., Denifl S., Zappa F., Ptasińska S., Rondino F., Scheier P., Märk T.D.* Dissociative electron attachment to nitroaromatic compounds – resonances as fingerprints for isomers // *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, 88, p. 12.
53. *Лукин В.Г.*, Автоматизация масс-спектрометрического эксперимента при исследовании отрицательных ионов резонансного захвата электронов. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук 1992, Уфа: Отдел физики БНЦ УрО АН СССР. 75 с.
54. *Хатымов Р.В.*, Резонансное образование отрицательных ионов молекулами дибензо-пара-диоксина, некоторых родственных соединений и их распад. / Дисс. канд. физ.-мат. наук. 2002, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 167 с.
55. *J.A. Laramee V. Berkout, M.L.Deinzer* Electron Monochromator-Mass Spectrometer Instrument for Negative Ion Analysis of Electronegative Compounds // *Mass Spectrometry Reviews*, 1996, 15, p. 15-42.
56. *Лукин В.Г., Фалько В.С., Вязовкин Д.Е.* Автоматизированный масс-спектрометр МИ-1201В в режиме резонансного захвата электронов // *Автометрия*, 1992(1), с. 11-115.
57. *Полукаров А.Д., Горемыкин А.М., Елькин Ю.Н., Воинов В.Г., Васильев Б.К.* Модификация серийного масс-спектрометра для регистрации масс-спектров резонансного захвата электронов // *Приборы и техника эксперимента*, 1988, №2(2), с. 142-145.
58. *Елькин Ю.Н., Воинов В.Г., Высоцкий М.В., Светашев В.И.* Анализ жирных кислот методом масс-спектрометрии диссоциативного захвата электронов // *Биоорганическая химия*, 1985, 11(5), с. 674-676.
59. *Бучельникова И.С.* Отрицательные ионы // *Успехи физических наук*. 1958. – Т. 65. – №3, с. 351-385.
60. *Xuan C.-J., Wang X.-D., Xia L., Wu B., Li H., Tian S.-X.* Dissociative Electron Attachment to 1,2-Dichlorobenzene using Mass Spectrometry with Phosphor Screen // *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2014, 27(6), p. 628-630.
61. *Abouaf R., Paineau R., Fiquet-Fayard F.* Dissociative attachment in NO₂ and CO₂ // *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1976, 9(2), p. 303-314.
62. *Denifl S., Ptasińska S., Sonnweber B., Scheier P., Liu D., Hagelberg F., Mack J., Scott L.T., Märk T.D.* Free-electron attachment to coronene and corannulene in the gas phase // *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(10), p. 104-308.
63. *Krishnakumar E., Nagesha K.* Dissociative attachment of electrons to CS₂ // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1992, 25(7), p. 1645-1660.
64. *Bowie J.H.* Twenty-five years of negative-ion studies at Adelaide // *Organic Mass Spectrometry*, 1993, 28(12), p. 1407-1413.

65. *Melton C.E.*, Negative Ion Mass Spectra, in *Mass Spectrometry of Organic Ions* F.W. McLafferty, Editor. 1963, Academic Press: New York, London. p. 163-205.
66. *Dillard J.G.* Negative ion mass spectrometry // *Chemical Reviews*, 1973, 73(6), p. 589-643.
67. *Stan H.-J., Kellner G.* Negative chemical ionization mass spectrometry of organophosphorus pesticides // *Biomedical Mass Spectrometry*, 1982, 9(11), p. 483-492.
68. *Stemmler E.A., Hites R.A.*, Electron capture negative ion mass spectra of environmental contaminants and related compounds. 1988: VCH Publishers. 390.
69. *Hites R.A.* Mass spectrometry and the environmental sciences // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1992, 118-119, p. 369-380.
70. *Ong V.S., Hites R.A.* Electron capture mass spectrometry of organic environmental contaminants // *Mass Spectrometry Reviews*, 1994, 13(3), p. 259-283.
71. *Knighton W.B., Sears L.J., Grimsrud E.P.* High-pressure electron capture mass spectrometry // *Mass Spectrometry Reviews*, 1995, 14(4-5), p. 327-343.
72. *Giese R.W.* Electron-capture mass spectrometry: recent advances // *Journal of Chromatography A*, 2000, 892(1), p. 329-346.
73. *Leis H.J., Fauler G., Rechberger G.N., Windischhofer W.* Electron-Capture Mass Spectrometry: A Powerful Tool in Biomedical Trace Level Analysis // *Current Medicinal Chemistry*, 2004, 11(12), p. 1585-1594.
74. *Bowie J.H.* Recent advances in negative ion mass spectrometry // *Environmental Health Perspectives*, 1980, 36, p. 89-95.
75. *Bowie J.H.*, The fragmentations of (M-H)⁻ ions derived from organic compounds. An aid to structure determination., in *Experimental Mass Spectrometry*, D.H. Russell, Editor. 1994, Springer Science+Business Media New York p. 1-38.
76. *Dua S., Bowie J.H.*, Negative Ion Mass Spectrometry, Methods, in *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (3d edition), J.C. Lindon, Editor. 2017, Academic Press: Amsterdam. p. 59-65.
77. *Laramée J.A., Mazurkiewicz P., Berkout V., Deinzer M.L.* Electron monochromator-mass spectrometer instrument for negative ion analysis of electronegative compounds // *Mass Spectrometry Reviews*, 1996, 15(1), p. 15-42.
78. *Vasil'ev Y.V., Figard B., Deinzer M.L.*, Resonance electron-capture mass spectrometry, in *The Encyclopedia of Mass Spectrometry 1st Edition Volume 6: Ionization Methods*, M. Gross and L.R. Caprioli, Editors. 2006, Elsevier Science.
79. *Аминев И.Х., Хвостенко В.И., Юрьев В.П., Толстиков Г.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов конденсированных ароматических углеводородов и дифенила // *Известия АН СССР. Серия химическая*, 1973, №8, с. 1885-1886.
80. *Хвостенко В.И., Фурлей И.И., Мазунов В.А., Рафииков С.Р.* Автоионизационные состояния отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов молекулами. // *Доклады АН СССР*, 1973, 213(6), с. 1364-1367.

81. *Хвостенко В.И., Рафиков С.Р.* Основные правила образования отрицательных ионов при диссоциативном захвате электронов многоатомными молекулами // Доклады Академии наук СССР, 1975, 220(4), с. 892-894.
82. *Хвостенко В.И., Толстиков Г.А.* Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в органической химии // Успехи химии, 1976, 45(2), с. 251-279.
83. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. 1981, Москва: Наука. 159 с.
84. *Khvostenko V.I., Kostyanovskiy R.G., Fal'ko V.S., Furlei I.I., Leplyanin G.V., Takhistov V.V.* Non-dissociative electron capture by the molecules of some organic compounds // Khimiya Vysokikh Energiy, 1977, 11(5).
85. *Compton R.N., Christophorou L.G., Huebner R.H.* Temporary negative ion resonances in benzene and benzene derivatives // Physics Letters, 1966, 23(11), p. 656-658.
86. *Christophorou L.G.*, The Lifetimes of Metastable Negative Ions, in Advances in Electronics and Electron Physics, L. Marton, Editor. 1978, Academic Press. p. 55-129.
87. *Погуляй А.В.*, Математическое моделирование в интерпретации резонансных состояний отрицательных ионов. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 1990, Уфа: Отдел физики БНЦ УрО АН СССР. 182 с.
88. *Воробьев А.С.*, Резонансный захват электронов молекулами в области энергий ультрафиолетового оптического возбуждения : Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 1990, Уфа: Отдел физики БНЦ УрО АН СССР. 110 с.
89. *Васильев Ю.В.*, Механизм недиссоциативного резонансного захвата тепловых и надтепловых электронов молекулами азобензола и его замещенных. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 1991, Уфа. 150 с.
90. *Мазунов В.А.*, Образование и распад отрицательных ионов многоатомных молекул в газовой фазе : масс-спектрометрия резонансного захвата электронов. / Дисс. ... докт. физ.-мат. наук 1992, Уфа. 410 с.
91. *Туктаров Р.Ф.*, Резонансный захват электронов молекулами фуллерена C_{60} и его фторпроизводных. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 1998, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 122 с.
92. *Абзалимов Р.Р.*, Образование и распад положительных и отрицательных ионов молекул фуллеренов, гидрофуллеренов и азафуллеренов. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 2002, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 187 с.
93. *Нафикова Е.П.*, Интерпретация резонансов формы в сечении захвата низкоэнергетичных электронов многоатомными молекулами./ Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 2004, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 123 с.
94. *Хвостенко О.Г.*, Спектроскопические состояния отрицательных молекулярных ионов, образующихся при резонансном захвате электронов молекулами./ Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. 2005, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 302 с.

95. *Щукин П.В.*, Предиссоциативные процессы в газофазных отрицательных ионах. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 2006, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 147 с.
96. *Туймедов Г.М.*, Механизм образования долгоживущих отрицательных молекулярных ионов при надтепловых энергиях электронов. / Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 2007, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 169 с.
97. *Асфандиаров Н.Л.*, Конкуренция диссоциации и автоотщепления электрона в процессах распада отрицательных ионов. / Дисс... докт. физ.-мат. наук. 2010, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 252 с.
98. *Цеплина С.Н.*, Трансформация спектроскопических состояний электронно-возбужденных молекул в процессах синглет-триплетной интеркомбинационной конверсии. // Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. 2014, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 176 с.
99. *Пшеничнюк С.А.*, Резонансный захват электронов молекулами органических соединений: эксперимент, фундаментальные аспекты и возможные приложения в молекулярной электронике и биохимии. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. 2017, Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 340 с.
100. *Бурмистров Е.А.*, Масс-спектрометрия отрицательных ионов соединений ряда ацетилен, бензола и циклопропана. / Дисс. ... канд. хим. наук. 1990: Институт химии БНЦ УрО АН СССР. 140 с.
101. *Вырыпаев Е.М.*, Масс-спектрометрия некоторых синтетических аналогов серосодержащих карбамидных алкалоидов. / Дисс. ... канд. хим. наук. 1998, Уфа: ИОХ УНЦ РАН. 150 с.
102. *Шмаков В.С.*, Масс-спектрометрия отрицательных ионов природных сероорганических соединений. / Дисс. ... докт. хим. наук. 2000, Уфа: ИОХ УНЦ РАН. 299 с.
103. *Пихтовников С.В.*, Резонансный захват электронов молекулами некоторых замещенных алкениланилинов и урацилов. / Дисс. ... канд. хим. наук. 2004, Уфа: ИОХ УНЦ РАН. 138 с.
104. *Мавродиев В.К.*, Образование газофазных отрицательных ионов молекулами органических соединений и π -комплексами переходных металлов IV периода. / Дисс. ... докт. хим. наук. 2005, Уфа: ИОХ УНЦ РАН. 256 с.
105. *Абдуллин М.Ф.*, Резонансный захват электронов молекулами фталимидсодержащих сульфониевых илидов и α -дiazокетон. / Дисс. ... канд. хим. наук. 2008, Уфа: ИОХ УНЦ РАН. 135 с.
106. *Mishra S.P., Symons M.C.R.* Mechanism for electron' capture processes // Discuss. Faraday Soc., 1977, 63, p. 175–188 с.
107. *Муфтахов М.В.* Предиссоциация и перегруппировочная фрагментация отрицательных ионов, образовавшихся резонансным захватом электронов многоатомными молекулами. / Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. 2012, РАН УНЦ ИФМК, г. Уфа, 2012, 282 с.
108. *Пономарев О.А., Мазунов В.А.* Время жизни отрицательных молекулярных ионов, образующихся в нескольких резонансах при надтепловых энергиях // Известия АН СССР. Сер. хим., 1986, 2, с. 347-352.

109. *Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Муфтахов М.В.* Время жизни молекулярных отрицательных ионов тетрацена и пентацена относительно автоотщепления электрона // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2011, 93(8), с. 482-487.
110. *Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Щукин П.В., Муфтахов М.В.* Диссоциативный распад отрицательных ионов фторфуллеренов: статистический подход // Башкирский химический журнал, 2010, 17(1), с. 16-19.
111. *Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Щукин П.В., Мазунов В.А.* Особенности резонансного присоединения электронов молекулами хлордибензодиоксинов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2004, №4, с. 703-706.
112. *Budzikiewicz H.* Mass Spectrometry of Negative Ions // *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1981, 20(8), p. 624-637.
113. *Onak T., Howard J., Brown C.* Negative-ion mass spectrometry of closo-carboranes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 76-79.
114. *Satoru T., Akira Y., Michihiro K.* Measurement of Negative Ions Formed by Electron Impact. V. Negative Ion Mass Spectra and Ionization Efficiency Curves of Negative Ions of m/e 16, 25 and 41 from Tetrahydrofuran // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1969, 42(11), p. 3115-3118.
115. *Yamaoka H., Shiga T., Hayashi K., Okamura S., Sugiura T.* Mass-spectrometric study in the radiation-induced polymerization of nitroethylene // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1967, 5(4), p. 329-331.
116. *Мазунов В.А., Хвостенко В.И.* Работа с отрицательными ионами на промышленных масс-спектрометрах // Приборы и техника эксперимента, 1969, 4, с. 224-225.
117. *Yinon J., Boettger H.G.* Modification of a high resolution mass spectrometer for negative ionization // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1972, 10(2), p. 161-168.
118. *Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Фалько В.С., Хвостенко О.Г., Чанбарисов В.Ш.* Долгоживущие молекулярные анионы. Масс-спектрометрическое исследование недиссоциативного захвата электронов нетепловых энергий. // *Химическая физика*, 1982, №7, с. 915-921.
119. *Ерастов А.С., Назаров И.С., Абдуллин М.Ф.* Автоматизация получения данных на масс-спектрометре МИ-1201 // *Известия Уфимского научного центра РАН*, 2020, №1, с. 85-88.
120. *Муфтахов М.В., Васильев Ю.В., Назиров Э.Р., Мазунов В.А.* Электронный монохроматор для источника отрицательных ионов масс-спектрометра МИ-2101 // *Приборы и техника эксперимента*, 1989(2), с. 166-168.
121. *Rosa A., Barszczewska W., Nandi D., Ashok V., Kumar S.V.K., Krishnakumar E., Brüning F., Illenberger E.* Unusual temperature dependence in dissociative electron attachment to 1,4-chlorobromobenzene // *Chemical Physics Letters*, 2001, 342(5), p. 536-544.

122. *Daishima S., Iida Y., Shibata A., Kanda F.* Evaluation of Methane Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Related Compounds // *Organic Mass Spectrometry*, 1992, 27, p. 571-577.
123. *Voon S.O., Hites R.A.* Why Are Electron Capture Negative Ion Mass Spectra Not Reproducible? An Ion Source Problem // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1993, 4, p. 270-277.
124. *Stemmler E.A., Hites R.A.* A systematic study of instrumental parameters affecting electron capture negative ion mass spectra // *Biomedical & Environmental Mass Spectrometry*, 1988, 15(12), p. 659-667.
125. *Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Ji H., Figard B., Morre' J., Egan T.F., Barofsky D.F., Deinzer M.L.* A Gas Chromatograph/Resonant Electron Capture-TOF Mass Spectrometer for Four Dimensions of Negative Ion Analytical Information // *Analytical Chemistry*, 2004, 76(10), p. 2951-2957.
126. *Mauracher A., Denifl S., Edtbauer A., Hager M., Probst M., Echt O., Märk T.D., Scheier P., Field T.A., Graupner K.* Metastable anions of dinitrobenzene: resonances for electron attachment and kinetic energy release // *The Journal of chemical physics*, 2010, 133(24), p. 244-302.
127. *Giese R.W.* Review Electron-capture mass spectrometry: recent advances // *Journal of Chromatography*, 2000, A(892), p. 329-346.
128. *Vasil'ev Y.V., Voinov V.G., Barofsky D.F., Deinzer M.L.* Absolute dissociative electron attachment cross-sections of chloro- and bromo-ethylenes // *Int. J. of Mass Spectr.*, 2008(277), p. 142-150.
129. *Mirsaleh-Kohan N., Robertson W.D., Compton R.N.* Electron ionization time-of-flight mass spectrometry: Historical review and current applications // *Mass Spectrometry Reviews*, 2008, 27(3), p. 237-285.
130. *Aplin R.T., Budzikiewicz H., Djerassi C.* "Mass spectrometry in structural and stereochemical problem. LXXIII. The negative ion mass spectra of some simple organic compounds" // *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, p. 3180-3186.
131. *Melton C.E., Rudolph P.S.* Negative Ion Mass Spectra of Hydrocarbons and Alcohols // *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 31(6), p. 1485-1488.
132. *Имашев У.Б., Хвостенко В.И., Лукин В.Г., Везиров Р.Р., Хайрудинов И.Р., Туктаров Р.Ф., Мазунов В.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов для анализа нефти и нефтепродуктов. Определение полисульфидов // *Журнал аналитической химии*, 1998, 53(8), с. 886-890.
133. *Муфтахов М.В., Мазунов В.А., Тахистов В.В.* Энергетика резонансного диссоциативного захвата электронов молекулами пятичленных гетероциклических соединений // *Известия РАН. Сер. хим.*, 1994, 6, с. 1052-1056.
134. *Васильев Ю.В., Мазунов В.А.* Резонансный захват электронов молекулами замещенных азобензола // *Химическая физика*, 1991, 10(2), с. 170-178.
135. *Vasil'ev Y.V., Tuktarov R.F., Mazunov V.A.* Resonant Electron Capture Mass Spectra of Fullerenes C₆₀ and C₇₀ // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1997, 11(7), p. 757-761.

136. *Хатымов Р.В., Муфтахов М.В., Щукин П.В., Мазунов В.А.* Структура отрицательных ионов, образующихся при диссоциативном захвате электронов молекулами моноклорфенолов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2003, №9, с. 1870.
137. *Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Погуляй А.В., Муфтахов М.В.* Фрагментация отрицательных ионов трифторметилпроизводных C₆₀ // Химическая физика, 2009, 28(10), с. 35-42.
138. *Khatymov R.V., Shchukin P.V., Tuktarov R.F., Muftakhov M.V., Markov V.Y., Goldt I.V.* Metastable dissociative decay of fluorofullerene negative ions // International Journal of Mass Spectrometry, 2011, 303(1), p. 55-62.
139. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* Resonant dissociative electron capture by simple tripeptides // Russian Chemical Bulletin, 2014, 63(3), p. 642-650.
140. *Муфтахов М.В., Щукин П.В.* Резонансный диссоциативный захват электронов молекулами простейших аминокислот и дипептидов // Известия академии наук. Серия Химическая, 2010, №5(5), с. 875-889.
141. *Щукин П.В., Муфтахов М.В., Хатымов Р.В.* Диссоциативный захват электронов тепловых энергий молекулами рибозы и дезоксирибозы // Масс-спектрометрия, 2013, 10(3), с. 158-166.
142. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Tuktarov R.F., Shchukin P.V., Khatymova L.Z., Pancras E., Terentyev, A.G., Petrov, N.I.* Resonant electron captures by polycyclic aromatic hydrocarbon molecules: effects of aza-substitution // The Journal of Chemical Physics, 2024, 160, p. 1-16.
143. *Laramée J.A., Cody R.B., Deinzer M.L.* Discrete Energy Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry // Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.), 2000, p. 11651–11679.
144. *S.N. Correa, N.Mina, Miguel E. C.A.Blanco, Samuel P. Hernández-Rivera, Robert B. Cody and James A. Laramée* Improved detection of landmine components: using teem-gc-ms for detection of tnt and rdx in soil and other complex matrices // Current Medicinal Chemistry, 2004(11), p. 1585-1594.
145. *F. Ferreira, Da Silva P.S., S. Denifl, T.D. Mørk, P. Limzo-Vieira, P. Scheier* Semtex 1A and H negative ion resonances for explosives' detection // Int. J. of Mass Spectr., 2012(309), p. 39-43.
146. *Jensen K.R., Voorhees K.J.* Analytical applications of electron monochromator-mass spectrometry // Mass Spectrometry Reviews, 2013, p. 1-19.
147. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* Negative ions, molecular electron affinity and orbital structure of cata-condensed polycyclic aromatic hydrocarbons // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2017, 31(20), p. 1729-1741.
148. *Мазунов В.А., Некрасов Ю.С., Хвостенко В.И., Станко В.И.* Исследование анион-радикалов карборанов-12 в газовой фазе методом масс-спектрометрии резонансного захвата электронов // Известия академии наук СССР. Серия Химическая, 1983, №1, с. 223-225.

149. *Tobita S., Meinke M., Illenberger E., Christophorou L.G., Baumgärtel H., Leach S.* Polycyclic aromatic hydrocarbons: negative ion formation following low energy (0–15 eV) electron impact // *Chemical Physics*, 1992, 161(3), p. 501-508.
150. *Palii S.P., Vasil'ev Y.V., Asfandiarov N.L., Indrichan K.M., Gerbelev N.V., Mazunov V.A., Dobrov A.A.* Specific features of the resonance capture of electrons by some isomeric macrocyclic nickel(II) complexes // *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*, 1996, 22(7), p. 502-506.
151. *Pshenichnyuk S.A., Fabrikant I.I., Modelli A., Ptasinska S., Komolov A.S.* Resonance electron interaction with five-membered heterocyclic compounds: Vibrational Feshbach resonances and hydrogen-atom stripping // *Physical Review A*, 2019, 100(1), p. 012708.
152. *Пшеничнюк С.А., Кухто А.В., Кухто И.Н., Асфандиаров Н.Л.* Резонансный захват электронов органическими электроактивными молекулами // *Химическая физика*, 2010, 29(11), с. 82–96.
153. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* Resonant electron capture by kinetin and 6-benzylaminopurine molecules // *Chemical Physics Letters*, 2020, 739, p. 136967.
154. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A.* Resonance electron attachment to plant hormones and its likely connection with biochemical processes // *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(3), p. 034313.
155. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Nafikova E.P., Vorob'ev A.S., Elkin Y.N., Modelli A., Komolov A.S.* Dissociative electron attachment to some spinochromes: Fragment anion formation // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, 412, p. 26-37.
156. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A.* Electron attachment to antipyretics: Possible implications of their metabolic pathways // *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(23), p. 234307.
157. *Муфтахов М.В., Щукин П.В., Хатымов Р.В.* Резонансный захват электронов молекулами оротовой кислоты // *Журнал физической химии*, 2017, 91(9), с. 1534-1541.
158. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Fal'ko V.S., Wnorowska J., Wnorowski K., Szamrej-Foryś I.* Electron capture negative ion mass spectra of some freon derivatives // *Nukleonika*, 2003, 48(2), p. 83-88.
159. *Barszczewska W., Kopyra J., Wnorowska J., Foryś M., Szamrej I., Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Fal'ko V.S.* Thermal electron capture by some halopropanes // *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76(6), p. 1017-1025.
160. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Vorob'ev A.S., Asfandiarov N.L., Nafikova E.P., Rakhmeyer R.G., Galeev R.V., Komolov A.S.* Fragmentation of chlorpyrifos by thermal electron attachment: a likely relation to its metabolism and toxicity // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(34), p. 22272-22283.
161. *Baldwin R., Bethem R.A., Boyd R.K., Budde W.L., Cairns T., Gibbons R.D., Henion J.D., Kaiser M.A., Lewis D.L., Matusik J.E., Sphon J.A., Stephany R.W., Trubey R.K.* A reportorial account of the Workshop has been published previously // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1997(8), p. 1180.

162. *Bethem R.A., Boyd R.K.* Mass spectrometry in trace analysis // J. Am. Soc. Mass Spectrom., 1998(9), p. 643-648.
163. *Bethem R.A., Boison J., Gale J., Heller D., Lehotay S., Loo J., Musser S., Price P., Stein S.* Establishing the fitness for purpose of mass spectrometric methods // J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2003(14), p. 528.
164. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии // М. : Бином, 2015(Изд. 2-е дополненное), с. 493.
165. *Тахистов В.В., Пономарев Д.А.* Органическая масс-спектрометрия // СПб.: ВВМ, 2005, с. 344.
166. *Терентьев А.Г., Гуцалюк М.В., Каюков А.П., Дикун А.В., Дьячков А.В.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов // Материалы международной научно-практической конференции «Регионы в условиях неустойчивого развития». Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова. Шарья: КГУ., 2009, 1, с. 217-219.
167. *Lorquet J.C.* Landmarks in the theory of mass spectra // International Journal of Mass Spectrometry, 2000, 200(1), p. 43-56.
168. *Тахистов В.В.*, Органическая масс-спектрометрия. 1990: Ленинград: Наука. 220 с.
169. *O'Malley T.F.* Theory of Dissociative Attachment // Phys. Rev., 1966, 150, p. 14.
170. *Bardsley J.N., Mandl F.* Resonant scattering of electrons by molecules // Reports on Progress in Physics, 1968, 31(2), p. 471-531.
171. *Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Асфандиаров Н.Л., Хвостенко В.И., Денисенко С.Н., Шустов Г.В., Костяновский Р.Г.* Электронные состояния и диссоциация отрицательных ионов // Химическая физика, 1985, 4, с. 1366-1373.
172. *Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Yakushchenko I.K., Yarmolenko O.V., Pankratyev E.Y.* A unified statistical RRKM approach to the fragmentation and autoneutralization of metastable molecular negative ions of hexaazatrinaphthylenes // Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(5), p. 3073-3088.
173. *Wei J., Liu S., Fedoreyev S.A., Voinov V.G.* A study of resonance electron capture ionization on a quadrupole tandem mass spectrometer // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2000, 14(18), p. 1689-1694.
174. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A.* Phenol, chlorobenzene and chlorophenol isomers: resonant states and dissociative electron attachment // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003, 17(20), p. 2327-2336.
175. *Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Mazunov V.A.* Mechanism of negative ion formation from phenol and para-chlorophenol by interaction with free electrons // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2000, 14(16), p. 1468-1473.
176. *M.A. CrespiN S.C., M. Gallego, M. Valcárcel.* Discrimination of structural isomers of chlorinated phenols in waters using gas chromatography-mass spectrometry in the negative chemical ionization mode // J. Chromatogr., 1999, 830, p. 165-174.

177. *Иванова М.В., Хатымов Р.В., Терентьев А.Г.* Сравнение результатов регистрации отрицательных ионов, полученных на различных масс-спектрометрах // Сб. ст. «Физика молекул и кристаллов». Уфа, 2014(2), с. 108 - 115.
178. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Schukin P.V., Mazunov V.A.* On the structure of negative ions formed by dissociative electron attachment by monochlorophenol molecules // *Russian Chemical Bulletin*, 2003, 52(9), p. 1974-1981.
179. *Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Иванова М.В.* Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе // *Известия Уфимского научного центра РАН*, 2014, №3(3), с. 86-90.
180. *Kirby A.J., Warren S.G.* The Organic Chemistry of Phosphorus Hardcover // Elsevier, Amsterdam, chapter 7, 10 and 11. // 1967. p. 416.
181. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии // М. : Бином, 2003, с. 493.
182. *Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Иванова М.В., Дудкин А.В.* Идентификация и установление молекулярной структуры эфиров фосфорных кислот путем совместного применения масс-спектров электронной ионизации с регистрацией положительных и отрицательных ионов // *Журнал аналитической химии*, 2020, 75(2), с. 132-144.
183. *Ellison D.H.* Handbook of chemical and biological warfare agents // Taylor & Francis Group, LLC, USA, 2008, p. 800.
184. *Ge. 92-61926 P.* The Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction // 1993, p. 133.
185. *Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Лёгков М.А., Дудкин А.В., Рыбальченко И.В.* Интерпретация и прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов некоторых групп фосфорсодержащих элементоорганических соединений // *Масс-спектрометрия*, 2016, 13(3), с. 193-202.
186. *Лебедев А.Т., Лебедев К.С., Мясоедов Б.Ф., Рыбальченко И.В., Сигейкин Г.И., Суворкин В.Н.* Масс-спектрометрическая идентификация высокотоксичных алкилфторфосфонатов // *Масс-спектрометрия*, 2006, 3(4), с. 277-283.
187. *Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Рыбальченко И.В., Дудкин А.В., Смирнов А.О., Галяев Г.В.* Определение структурных характеристик О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации // *Масс-спектрометрия*, 2015, 12(4), с. 259-267.
188. *Мельников Н.Н.* Пестициды. Химия, технология и применение. // М.: Химия, 1987, с. 712.
189. <https://Foodandhealth.Ru/Dobavki/Pirofosfaty-E450> Э.Р. Использование пирофосфатов в пищевой промышленности // дата обращения: 26.03.2019.
190. *Nist Mass Spectral Library.* National Institute of Standards and Technology // 2014.

191. Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Дудкин А.В. Групповая идентификация и определение числа атомов углерода в алкильных фрагментах тетраалкилпирофосфатов по масс-спектрам положительных и отрицательных ионов резонансного захвата электронов // Журнал общей химии, 2020, 90(5), с. 751-759.
192. Б.В. Иоффе Применение масс-спектров ионных серий для идентификации органических соединений // Журн.орг. химии, 1996, 32(5), с. 653–660.
193. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений // Л.: Химия, 1986, с. 176.
194. Weinberg D.S., Hsu J.P. Comparison of gas chromatographic and gas chromatographic/mass spectrometric techniques for the analysis of TNT and related nitroaromatic compounds // Journal of High Resolution Chromatography, 1983, 6(8), p. 404-418.
195. Dawidziuk B., Nawala J., Dziedzic D., Gordon D., Popiel S. Development, validation and comparison of three methods of sample preparation used for identification and quantification of 2,4,6-trinitrotoluene and products of its degradation in sediments by GC-MS/MS // Analytical Methods, 2018, 10(43), p. 5188-5196.
196. Lee M.R., Chang S.C., Kao T.S., Tang C.P. Studies of limit of detection on 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by mass-spectrometry // Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1988, 93(3), p. 428.
197. M. E. Walsh Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector // Talanta, 2001, 54, p. 427.
198. Баранова А.А., Хохлов К.О., Балдин М.Н., Грузнов В.М., Вербицкий Е.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. // Тез. докл. XIV Международной конференции «Высокоэнергетические и специальные материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение» (г. Томск 2018), Национальный исследовательский Томский гос. ун-т, 2018.
199. Gruznov V.M., Baldin M.N., Pryamov M.V., Maksimov E.M. Determination of explosive vapor concentrations with remote sampling in the control of objects // J. Anal.Chem., 2017, 72(11), p. 1155.
200. Niessen W.M., ed. Current Practice of Gas Chromatography–Mass Spectrometry. 2001, Marcel Dekker New York, NY, USA. 507.
201. Хатымов Р.В., Иванова М.В., Терентьев А.О., Рыбальченко И.В. Различение стереоизомеров 2-хлорвинилдихлорарсина и бис-(2-хлорвинил)хлорарсина по данным масс-спектрометрии отрицательных ионов и квантовохимических расчетов // Журнал общей химии, 2015, 85(11), с. 1855-1863.
202. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В. Сравнение чувствительности методов масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов на примере нитротолуолов // Известия наук. Серия Химическая, 2020, 69(5), с. 899-908.

203. *Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Shchukin P.V., Pogulay A.V., Mazunov V.A.* Rearrangement and predissociation processes in negative molecular ions of nitrobenzenes // *Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 45(1), p. 82-88.
204. *Muftakhov M.V., Schukin P.V., Khatymov R.V.* Hidden rearrangement processes in short-lived negative molecular ions // *Russian Chemical Bulletin*, 2006, 55(2), p. 380-383.
205. *Muftakhov M.V., Khatymov R.V., Mazunov V.A., Takhistov V.V., Ponomarev D.A.* Regrouping processes in negative ions formed from dibenzo-p-dioxin and its monochlorinated derivatives // *Chemical Physics Reports*, 2001, 19(12), p. 2287-2300.
206. *Тахистов В.В.* Органическая масс-спектрометрия // Л.: Наука, 1990, с. 173.
207. *Pruitt C.M., Goebbert D.J.* The C–N dissociation energies of nitrobenzene and nitrotoluene radical anions and neutrals // *Chem. Phys. Lett.*, 2013, 580, p. 21.
208. *Sulzer P., Mauracher A., Denifl S., Probst M., Märk T.D., Scheier P., Illenberger E.* Probing di-nitrobenzene by low energy electrons: Identification of isomers via resonances in dissociative electron attachment // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 266(1), p. 138-148.
209. *Sulzer P., Rondino F., Ptasinska S., Illenberger E., Märk T.D., Scheier P.* Probing trinitrotoluene (TNT) by low-energy electrons: Strong fragmentation following attachment of electrons near 0eV // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 272(2), p. 149-153.
210. *Mauracher A., Sulzer P., Alizadeh E., Denifl S., Ferreira Da Silva F., Probst M., Märk T.D., Limão-Vieira P., Scheier P.* Electron attachment studies to musk ketone and high mass resolution anionic isobaric fragment detection // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 277(1), p. 123-129.
211. *P.Sulzer, S.Ptasinska, E.Illenberger, T.D. Märk, P. Scheier.* Probing trinitrotoluene (TNT) by low-energy electrons: strong fragmentation following attachment of electrons near 0 eV // *Int. J. Mass Spectrom.*, 2008, 272, p. 149.
212. *Voinov V.G., Vasil'ev Y.V., Morre J., Barofsky D.F., Deinzer M.L., Gonin M., Egan T.F., Fuhrer K.* A resonant electron capture time-of-flight MS with trochoidal electron monochromator // *Anal. Chem.*, 2003, 75, p. 3001.
213. *Терентьев А.Г., Ланко Е.Ю., Третьяков С.В., Матюхин А.Ю.* Масс-спектрометрическая характеристика 6,7-дибром-3,3-дихлорспиро(2-тиабицикло[2.2.1]гептан-5,1-циклопропана) // Сборник тезисов докладов XIV Международной дистанционной научно-практической конференции «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук». - Москва,, 2013, с. 4.
214. *Хатымов Р.В., Муфтахов, М.В., Щукин, П.В., Хатымова, Л.З., Терентьев, А.Г., Рудаков, Г.Ф., Туктаров, Р.Ф.* Сродство молекул к электрону и активационный барьер на пути автоотщепления электрона из газофазных молекулярных отрицательных ионов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2025, т.168, 3(9), с. 296-303.
215. *Самохин А.С., Ревельский А.И., Ревельский И.А.* Сопоставление масс-спектров электронной ионизации ряда соединений (ММ < 200 Да),

- зарегистрированных с помощью различных типов масс-спектрометров // Масс-спектрометрия, 2011, Т. 8. № 2, с. 106–110.
216. *Клюев Н.А., Бродский Е.С.* Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений // Российский химический журнал, 2002, 46(4), с. 57-63.
 217. Mass Bank, ver. v2025.8.12; <http://www.massbank.jp>.
 218. *Мильман Б.Л.* Введение в химическую идентификацию // ВВМ, Санкт-Петербург, 2008, с. 179.
 219. *Linstrom P.J., Mallard W.G.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov/chemistry>, 2015.
 220. *Терентьев А.Г., М.А. Легков, Р.В. Хатымов* Чувствительность метода масс-спектрометрии отрицательных ионов при идентификации токсичных веществ // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов XXIV Всероссийской конференции, – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2017. – С. 118.
 221. *Хатымов Р. В. Терентьев А.Г., Дудкин А. В., Хатымова Л.З., Крыкин М. Д., Дьячков А. В.* Масс-спектры положительных и отрицательных ионов и стабильность некоторых нитронасыщенных ароматических соединений // Масс-спектрометрия 2025, 22, с. 48-59.
 222. *Лебедев А.Т., Морозик Ю.И., Мясоедов Б.Ф., Рыбальченко И.В., Фоменко П.В.* Установление строения О-алкилалкилфторфосфонатов методом масс-спектрометрии и компьютерное прогнозирование их масс-спектров // Масс-спектрометрия, 2007, 4(4), с. 255-266.
 223. *Морозик Ю.И., Кучинский Е.В., Галяев Г.В., Смирнов А.О.* Библиотека спектральных образов как средство быстрой и надежной идентификации высокотоксичных О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам с электронной ионизацией // Журн. анал. химии., 2013, 68(6), с. 1-5.
 224. *Каюков А.П., Новиков С.В., Киреев А.Ф., Пригорелов Г.А., Морозова О.Г., Суворкин В.М.* К вопросу об идентификации серосодержащих токсичных веществ кожно-нарывного действия: установление зависимости между их структурой и масс-спектрами // Рос. Хим. Журнал, 2010, LIV(4), с. 179-182.
 225. *Морозик Ю.И., Смирнов А.О., Галяев Г.В.* Моделирование масс-спектров электронной ионизации // Журнал общей химии, 2011, 81(10), с. 1635-1642.
 226. *Морозик Ю.И., Смирнов А.О.* Прогнозирование масс-спектров // Масс-спектрометрия, 2008, 5(3), с. 211-218.
 227. *Lindsay R. B.B., Feigenbaum E., Lederberg J.* Applications of Artificial Intelligence for Organic Chemistry: The DENDRAL Project // McGraw-Hill, New York, 1980.
 228. *Carhart R.E.* A computer program for structure elucidation utilizing overlapping and alternative substructures // J. Org. Chem., 1981, 46(8), p. 1708-1718.
 229. *Funatsu K., Miyabayashi N., Sasaki S.* Further development of structure generation in the automated structure elucidation system CHEMICS // Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 1988, 28(1), p. 18-28.

230. *Funatsu K., Sasaki S.* Recent advances in the automated structure elucidation system, CHEMICS. Utilization of two-dimensional NMR spectral information and development of peripheral functions for examination of candidates // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, 36, p. 190-204.
231. *Christie B., Munk M.* The role of two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy in computer-enhanced structure elucidation // *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, p. 3750-3757.
232. *Lebedev K., Cabrol-Bass D.* New computer aided methods for revealing structural features of unknown compounds using low resolution mass spectra // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1998, 38, p. 410-419.
233. *Neudert R., Penk M.* Enhanced structure elucidation // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1996, 36, p. 244-248.
234. *Elyashberg M., Karasev Y., Martirosian E., Thiele H., Somberg H.* Expert systems as a tool for the molecular structure elucidation by spectral methods. Strategies of solution to the problems // *Anal.Chim.Acta.*, 1997, 348, p. 443-463.
235. *Elyashberg M., Martirosian E., Karasev Y., Thiele H., Somberg H.* X-PERT: A user friendly expert system for molecular structure elucidation by spectral methods // *Anal.Chim. Acta.* , 1997, 337, p. 265-286.
236. *Elyashberg M., Serov V., Martirosyan E., Zlatina L., Karasev Y., Koldashov V., Yampolskiy Y.* An expert system for molecular structure elucidation based on spectral data // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1991, 230, p. 191-203.
237. *Дерендяев Б.Г., Строчков И.И., Лебедев К.С.* Информационно-логическая система ХимАрт. от масс-спектра к строению органического соединения // *Аналитика и контроль*, 2005, 9(1), с. 3-16.
238. *Gray N., Carhart R.E., Lavanchy A., Smith D.H., Varkony T., Buchanan B.G., White W.C., Creary L.* Computerized mass spectrum prediction and ranking // *Anal. Chem.*, 1980, 52(7), p. 1095-1102.
239. *Fan B., Chen H., Petitjean M., Panaye A., Doucet J.P., Xia H., Yuan S.* New strategy of mass spectrum simulation based on reduced and concentrated knowledge databases // *Spectrosc. Lett.*, 2005, 38(2), p. 145-170.
240. *Heinonen M., Rantanen A., Mielikäinen T., Kokkonen J., Kiuru J., Ketola R.A., Rousu J.* A software for ab initio structural identification of product ions from tandem mass spectrometric data // *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2008, 22(19), p. 3043-3052.
241. *Wolf S., Schmidt S., Müller-Hannemann M., Neumann S.* In silico fragmentation for computer assisted identification of metabolite mass spectra // *BMC Bioinformatics*, 2010, 11, p. 148.
242. URL: <http://www.r-project.org> (дата обращения: 23.09.2015).
243. URL: <http://shiny.rstudio.com> (дата обращения: 23.09.2015).
244. *Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Мальцев А.В.* Устройство управления разверткой низких энергий ионизирующих электронов для формирования совокупного масс-спектра отрицательных ионов с использованием квадрупольного масс-спектрометра // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2020, 86(4), с. 12-20.

245. *Хатымов Р.В. Терентьев А.Г.* Современное состояние и возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов для решения аналитических задач // Известия Академии наук. Серия химическая, 2021, 4, с. 605-646.
246. *Granovsky A.A.* Firefly, version 8. // <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
247. *Хурсан С.Л.* Квантовая механика и квантовая химия // Уфа: ИП Раянов, 2005, с. 164.
248. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии // М.: Наука, 1981, 159 с.
249. *Urban J.J., Tersch R.L.* Conformational analysis of the isomers of lewisite // J. Phys. Org. Chem., 1999(12), p. 95-102.
250. *Кунцевич А.Д. Г.В.Ф., Пичхидзе С.Я., Шуйский Г.М., Криволапов Ю.А.* Квантово-химическое исследование масс-спектральной фрагментации δ -хлорвинилдихлорарсина // Доклады Академии наук, 1994, 338(6), с. 768-770.
251. *J. Richard Smith, Linda L. Szafraniec', and Edward M. Jakubowski* Spectroscopic characterization of the geminal isomer of lewisite // Analytical Letters, 1995, 28(8), p. 1541-1554.
252. *Ali-Mattila K.S., H. Kenttamaa, and P. Savolahti* Mass spectrometric methods in structural analysis of some vesicants // In. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1983, 47, p. 371-374.
253. *Khvostenko O.G., Tuimedov G.M.* Doublet–quartet conversion in negative ions as a possible mechanism of the electron autodetachment delay // Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006, 20(24), p. 3699-3708.
254. *Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Muftakhov M.V.* Lifetime of negative molecular ions of tetracene and pentacene with respect to the autodetachment of an electron // JETP Letters, 2011, 93(8), p. 437-441.
255. *Modelli A., Burrow P.D.* Electron attachment to trans-azobenzene // Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(38), p. 8448-8455.
256. *Синицин А.Н.* Химические основы физиологической активности токсичных химикатов. Часть 1. // Москва. ВУ РХБЗ, 2000, с. 131.
257. *Дудкин А. В. Терентьев А.Г., Хатымов Р. В., Дьячков А. В., Юдин Н. В., Крыкин М. Д., Некрутенко Р. Е.* Формирование масс-спектров положительных и отрицательных ионов изомеров тринитротолуола в условиях газовой хрома-то-масс-спектрометрии // Журн. общ. химии, 2025, 95(1-2), с. 27-43.
258. *Хатымов Р. В. Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Дьячков А.В., Крыкин М.Д.* Хромато-масс-спектрометрия изомеров тринитротолуола в режиме отрицательной ионизации резонансным захватом электронов // Журнал аналитической химии, 2025, 80(6), с. 558-573.
259. *Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С.* Основы масс-спектрометрии органических соединений. // М.: МАИК «Наука-Интерпериодика», 2001, с. 286.

260. *Vanninen E.P.* Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament // The Ministry for Foreign Affairs of Finland, Helsinki, 2017, p. 809.
261. Criteria for acceptable performance of laboratories in proficiency testing. // Proceedings of the Decisions of OPCW Conference of the State Parties, The Hague, The Netherlands. C-I/DEC.62., 1997, p. 5.
262. *Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Savchuk V.I., Suvorkin V.N.* Chemical Ionization Methods in Selective Chromatography-Mass Spectrometry of Alkylphosphonic Acid Derivatives // Journal of Analytical Chemistry, 2002, 57(6), p. 529-536.
263. *Bogdanov V.A., Vasilevskii S.V., Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Kholstov V.I.* Determination of Molecular Masses of Organophosphorus Compounds by the Pulsed Chemical Ionization Method // Journal of Analytical Chemistry, 2001, 56(6), p. 567-571.
264. *Гурвич Л.В.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизаций и сродство к электрону // Академия наук СССР. М.: Изд. Наука, 1974, с. 290-341.
265. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. Справочник под редакцией академика И.К. Кикоина // М.: Атомиздат, 1976, с. 421-423.
266. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З.* Физические величины. Справочник под редакцией И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. // М.: Энергоатомиздат, 1991, с. 421-422.
267. *Терентьев А.Г., Дудкин А.В., Морозик Ю.И.* Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2019, 85(8), с. 8-15.
268. *Розенгарт В.И., Шерстобитов О.Е.* Избирательная токсичность фосфорорганических инсектоакарицидов // Л.: Наука, 1972, с. 174.
269. *Smirnov A.O., Morozik Y.I., Fomenko P.V.* Effect of the structure of alkoxy radicals on the mass-spectral fragmentation of dialkyl alkylphosphonates // Russ. J. Gen. Chem. , 2009, 79(2), с. 203.
270. *Морозик Ю.И., Дудкин А.В., Рыбальченко И.В., Наумов А.Р.* Групповая идентификация о-алкилалкилтион-фторфосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации на основе обобщенных спектральных образов таксономических групп // Масс-спектрометрия, 2017, 14(3), с. 209.
271. *Tkachuk Y.V., Morozik Y.I., Dudkin A.V.* General scheme of fragmentation of monofunctional organic compounds under electron ionization // Russ. J. Gen. Chem., 2015, 85(3), p. 556.
272. The Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction // GE 9261926, Paris, 1993, p. 133.
273. OPCW Central Analytical Database, e-OCAD v.16, // Technical Secretariat of the Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, 2014.

Приложение А – Масс-спектры отрицательных ионов исследованных в работе соединений (10 максимальных пиков или не менее 1%).

№ п.п.	Наименование вещества	Брутто-формула и молекулярная масса	Масс-спектр ОИ m/z (интенсивность) (наиболее интенсивные пики)	Энергия захватываемых электронов, эВ
1	Бис – 2 - гидроксиэтилдисульфид	$C_4H_{10}O_2S_2$ 154	76(100), 77(66), 109(6), 78 (5), 75(4)	7
2	Бис – (2 – гидроксиэтилтио) - метан	$C_5H_{12}O_2S_2$ 168	77(100), 123 (43), 76 (25)	6
3	1,2 – бис - (2 – гидроксиэтилтио) - этан	$C_6H_{14}O_2S_2$ 182	77(100), 76(12), 137(17), 75(6), 79(4),	6
4	1,3 – бис - (2 – гидроксиэтилтио) - пропан	$C_7H_{16}O_2S_2$ 196	77(100), 151(28), 75(9), 76(5), 153(3), 78(4), 150(4), 195(2)	6
	1,4 - бис - (2 – гидроксиэтилтио) - бутан	$C_8H_{18}O_2S_2$ 210	77 (100), 165 (24), 79(4), 76(3)	6
6	1,5 - бис - (2 – гидроксиэтилтио) - пентан	$C_8H_{20}O_2S_2$ 224	179(100), 77(70), 149 (21), 103(28), 223(16), 47(7), 181(4), 79 (3)	7
7	О-этилдихлорфосфат	$C_2H_5Cl_2O_2P$ 163	98(100), 133(90), 100(40), 135 (39), 137(9), 35(7), 37(4), 70(3), 165(2), 164(2), 72(2)	4
8	О-пропилдихлорфосфат	$C_3H_7Cl_2O_2P$ 177	98(100), 100(31), 133(27), 135 (14), 35(6), 97(3), 137(3), 37(2), 70(2), 72(1)	4
9	О-изопропилдихлорфосфат	$C_3H_7Cl_2O_2P$ 177	98(100), 133(85), 135(58), 100 (29), 97(6), 137(6), 35(6), 99(5), 134(4), 37(3), 132(2), 176(2)	4
10	О-бутилдихлорфосфат	$C_4H_9Cl_2O_2P$ 191	98(100), 133(34), 100(24), 135 (22), 35(4), 154(4), 97(4), 99(3), 137(3), 190(2), 156(1), 37(1)	4
11	О-(3-метил)-	$C_5H_{11}Cl_2O_2P$	98(100), 133(86), 135(50), 100 (30), 97(11), 35(9),	4

	бутилдихлорфосфат	205	137(8), 37(3), 168 (3), 134(3), 204(2), 70(2), 206(2)	
12	О-пентилдихлорфосфат	$C_5H_{11}Cl_2O_2P$ 205	98(100), 133(67), 135(55), 100 (22), 35(10), 133(9), 137(7), 132(5), 204(5), 37(3), 99(3), 134(3), 168(2), 206(2), 170(2)	4
13	О-(2-этил)-бутилдихлорфосфат	$C_6H_{13}Cl_2O_2P$ 219	98(100), 133(74), 135(64), 100(39), 35(10), 218(9), 137(9), 220(8), 182(6), 37(3), 70(3), 184(2), 183(2), 134(2), 235(2), 233(1), 96(1), 101(1), 131(1), 219(1)	4
14	О,О-диэтилхлорфосфат	$C_4H_{10}ClO_3P$ 172,5	143(100), 142(97), 145(56), 144(11), 142(5), 79(3), 37(2), 146 (2), 35(2)	4
15	О,О-диизопропилхлорфосфат	$C_6H_{14}ClO_3P$ 200	157(100), 159(41), 158(15), 155(8), 160(3), 156(3), 127(3)	4
16	О-бутил,О-пропилхлорфосфат	$C_7H_{16}ClO_3P$ 214,6	157(100), 171(63), 159(33), 173(12), 172(11), 158(5), 160(2)	4
17	О,О-дибутилхлорфосфат	$C_8H_{18}ClO_3P$ 228,6	171(100), 172(36), 170(16), 173(13)	4
18	О-изопропил,О-(3-метил)-бутилхлорфосфат	$C_8H_{18}ClO_3P$ 228,6	185(100), 187(53), 157(27), 159(5), 183(5), 156(3), 184(1), 186(1), 158(1), 35(1), 37(1)	4
19	О,О,О-триизопропилфосфат	$C_9H_{21}O_4P$ 224	181(100), 182(5), 180(3)	4
20	О,О-дипропил,О-бутилфосфат	$C_{10}H_{23}O_4P$ 238	195(100), 181(75), 194(53), 182(23), 180(21), 196(8), 197(4), 182(2)	4
21	О,О-дибутил,О-пропилфосфат	$C_{11}H_{25}O_4P$ 252	195(100), 209(59), 196(11), 208(9)	4
22	О,О,О-трибутилфосфат	$C_{12}H_{27}O_4P$ 266	209(100), 210(13)	4
23	О-бутил,О-пентил,О-пропилфосфат	$C_{12}H_{27}O_4P$ 266	223(100), 195(59), 209(58), 196(10)	4

24	О,О,О-триэтилтиофосфат	$C_6H_{15}O_3PS$ 198	169(100), 171 (15)	4
25	О,О-диэтил,S-метилфосфат	$C_5H_{13}O_3PS$ 184	154(100), 156(9)	4
26	О,О-диэтил-О-(2-изопропил 4-метилпиримидил-6) тиофосфат (диазинон)	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ 304	169(100), 275(20), 151(7), 170(5), 171(5), 167(3), 276(2), 277(1)	4
27	О,О-Диметил-S-(1,2-дикарбэтоксиэтил)дитиофосфат (малатион, карбофос)	$C_{10}H_{19}O_6S_2P$ 330	157(100), 159(7), 158(3), 243(3), 156(2)	4
28	О,О-диизопропилфторфосфат	$C_6H_{14}FO_3P$ 184	141(100), 142(3), 140(2), 99(1)	4
29	О,О,О-триэтилтиофосфат	$C_6H_{15}O_3PS$ 198	169(100), 171(2)	4
30	О-изопропилметилфторфосфонат (зарин, GB)	$C_4H_{10}FO_2P$ 140	97(100), 139(4), 96(3), 98(2), 139(2)	4
31	О-пинаколилметилфторфосфонат (зоман, GD)	$C_7H_{16}FO_2P$ 182	97(100), 181(5), 96(3), 98(1)	4
32	О,О-дипинаколилметилфосфонат	$C_{13}H_{29}O_3P$ 264	179(100), 180(5), 178(2), 263(1)	4
33	О,О-дигексилметилфосфонат	$C_{15}H_{33}O_3P$ 292	193(100), 291(7), 194(8), 192(2)	4
34	О,О-дипропилметилфосфонат	$C_7H_{17}O_3P$ 180	137(100), 136(16), 179 (1)	4
35	О,О-диизопропилметилфосфонат	$C_7H_{17}O_3P$ 180	137(100), 138(4), 136(2), 179(2)	4
36	О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметил-	$C_{11}H_{26}NO_2PS$ 267	139(100), 238(29), 138(5), 140 (5), 141(4), 239(3), 266(2), 240(1), 137(1), 237(1)	4

	тиофосфонат (VX)			
37	О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфонат (VR)	$C_{11}H_{26}NO_2PS$ 267	167(100), 166(5), 168(4), 169(4), 210(3), 266(2)	4
38	бис(S-2-(N,N-диизопропиламино)этил)метил-тиофосфонат (кислород с фосфором)	$C_{17}H_{39}N_2OPS_2$ 382	254(100), 255(15), 256(4), 253 (2)	4
39	бис(S-2-(N,N-диизопропиламино)этил)метил-тиофосфонат	$C_{17}H_{39}N_2PS_3$ 398	270(100), 272(12), 271(11)	4
40	О,О,О,О-тетраэтилпирофосфат	$C_8H_{20}O_7P_2$ 290	261(100), 263(2)	4
41	О-этил, О,О-дипропил,О-бутилпирофосфат	$C_{12}H_{28}O_7P_2$ 346	317(100), 303(95), 289(54)	4
42	О-этил,О,О,О-трипропилпирофосфат	$C_{11}H_{26}O_7P_2$ 332	289(100), 303(44)	4
43	О-бутил,О,О,О-трипропилпирофосфат	$C_{13}H_{30}O_7P_2$ 360	289(100), 303(44)	4
44	О-бутил, О,О-дипропил,О-этилпирофосфат	$C_{13}H_{30}O_7P_2$ 360	303(100), 331(74), 317(28)	4
45	О,О-дибутил, О,О-дипропилпирофосфат	$C_{14}H_{32}O_7P_2$ 374	317(100), 331(82), 333(4), 318 (22)	4
46	О-бутил,О,О,О-трипропилпирофосфат	$C_{15}H_{34}O_7P_2$ 388	331(100), 345(16), 333(10), 332(8)	4
47	О,О-дибутил,О-пентил,О-пропилпирофосфат	$C_{16}H_{36}O_7P_2$ 402	345(100), 331(47), 359(20)	4
48	О,О-	$C_6H_{16}O_5P_2$	201(100), 200(46), 229(17), 230(6)	4

	диэтилдиметилпирофосфонат	230		
49	O,O,O,O- тетраэтилдитиопирофосфат	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$ 322	169(100), 293(64), 295(4), 295(4), 171(1)	4
50	2-нитротолуол	$C_7H_7NO_2$ 137	46(100), 89(6), 107(3), 45(3), 118(2), 106(1), 90(1), 119(1), 120(1), 92(1), 106(1), 47(1)	4
51	3-нитротолуол	$C_7H_7NO_2$ 137	46(100), 107(5), 89(3), 118(2), 106(2), 136(2), 45(2), 90(1), 105(1), 122(1), 92(1), 108(1), 47(1), 136(1)	4
52	4-нитротолуола	$C_7H_7NO_2$ 137	46(100), 107(6), 45(4), 106(4), 118(3), 120(3), 107(2), 136(2), 119(1), 105(1), 92(1)	4
53	1,3-динитробензол	$C_6H_4N_2O_4$ 168	46(100), 108(14), 138(13), 80(8), 92(6), 122(4), 91(3), 152 (2), 137(1), 45(1), 109(1)	4
54	2,4-динитротолуол	$C_7H_6N_2O_4$ 182	46(100), 165(8), 152(6), 152(5), 106(5), 121(3), 136(3), 45(3), 122(2), 107(2), 105(2), 135(1), 164(1), 153(1), 166(1), 137(1), 134(1)	4
55	2,4,6-тринитротолуол	$C_7H_5N_3O_6$ 227	77(100), 151(89), 139(69), 120(50), 109(48), 46(45), 137(22), 124(19), 167(18), 181(18), 179(18), 180(17), 105(15), 121(13), 197(12), 76(11), 210(11), 152(10), 138(8), 122(6)	0-10
56	β-хлорвинилдихлорарсин (цис-α-люизит)	$C_2H_2AsCl_3$ 206	35(100), 37(27), 145(20), 147(8), 180(7), 182(6), 134(7), 171(5), 184(2), 136(2), 70(2), 173(2), 149(1), 135(1)	4
57	β-хлорвинилдихлорарсин (транс-α-люизит)	$C_2H_2AsCl_3$ 206	35(100), 37(35), 145(20), 147(13), 134(11), 136(3), 70(2), 149(2), 72(1), 171(1)	4
58	бис-(β-хлорвинил)хлорарсина (цис,цис-β-люизит)	$C_4H_4AsCl_3$ 233	35(100), 37(31), 206(4), 208(4), 207(2), 210(2), 173(1), 171(1)	4
59	бис-(β-хлорвинил)хлорарсина (цис, транс-β-люизит)	$C_4H_4AsCl_3$ 233	35(100), 37(31), 71(1), 145(1), 171(1), 206(1)	4
60	γ-люизит	$C_6H_6AsCl_3$ 259	35(100), 37(26), 232(3), 195(2), 234(2), 198(1), 107(1), 197(1)	4
61	Хлорбензальмалонодинитрил	$C_{10}H_5ClN_2$	35(100), 152(37), 37(31), 153(7), 188(2), 151(1), 162(1)	4

	(CS)	188		
62	Дифениламинхлорарсин (адамсит)	$C_{12}H_9AsClN$ 277	242(100), 241(31), 35(14), 243 (10), 37(4)	6
63	Хлорацетофенон	C_8H_7ClO 154	35(100), 119(66), 37(33), 41(16), 77(14), 120(5), 118(1), 153(1)	6
64	Дибензоксазепин (CR)	$C_{13}H_9NO$ 195	194(100), 166(25), 195(11), 118(3), 193(2), 167(2), 196(1)	6
65	Хинуклидил-3-бензилат (Bz)	$C_{21}H_{23}NO_3$ 337	210(100), 166(34), 183(27), 211(12), 318(8), 126(7), 319(7), 209(5), 167(5), 165(4), 184(4), 320(3), 182(2)	6
66	4-метил-N-((2,3,3-трифтор-2- (трифторметил)-7- оксабицикло[2.2.1]гепта-1- ил)метил)бензсульфонамид	$C_{15}H_{15}F_6NO_3S$ 403	170(100), 155(56), 250(25), 171(10), 154(5), 251(5), 156(5), 172(3), 64(3), 169(3), 252(2), 91(2), 157(2), 249(2)	1
67	S-((2,3,3-трифтор-2- (трифторметил)-7- оксабицикло [2.2.1]гепт-5-ен- 1-ил)метил) бензотиоат	$C_{15}H_{10}F_6O_2S$ 368	137(100), 223(16), 138(8), 177 (6), 136(4), 195(4), 139(4), 243(3), 151(3), 150(3), 210(2), 263(2), 203(2), 135(1), 170(1), 224(1)	1
68	(2,3,3- трифтор -2-(трифторметил)-7- оксабицикло [2.2.1]гепт-5-ен-1-ил)метанол	$C_8H_6F_6O_2$ 248	150(100), 178(43), 158(20), 207(19), 179(19), 130(15), 151(13), 159(8), 160(8), 140(6), 39(4), 197(3), 187(3), 139(2), 148(2), 131(2), 112(2), 168(2), 180(2), 132(2)	1
69	(2,3,3- трифтор -2-(трифторметил)-7- оксабицикло [2.2.1]гепт-5-ен-1-ил)метилацетат	$C_{10}H_8F_6O_3$ 290	207(100), 59(99), 150(78), 190 (35), 151(29), 187(21), 160(21), 170(16), 210(16), 168(13), 16(12), 179(11), 159(10), 178(9), 208(9), 58(9), 61(8), 39(8), 161(7), 205(7)	1
70	(2,3,3- трифтор -2-(трифторметил)-7- оксабицикло [2.2.1]гепт-5-ен-1-ил)метил 2- хлорацетат	$C_{10}H_7ClF_6O_3$ 324	93(100), 207(38), 95(30), 92(23), 35(22), 151(17), 197(15), 178(13), 94(11), 150(11), 160(9), 190(8), 187(7), 179(6), 37(5), 159(4), 177(4), 210(3), 162(3), 170(3)	1
71	(2,3,3- трифтор -2-(трифторметил)-7- оксабицикло	$C_{10}H_7BrF_6O_3$ 369	79(100), 137(99), 81(98), 139(85), 207(54), 217(37), 138(34), 197(34), 151(29), 150(25), 136(22), 178(21),	1

	[2.2.1]гепт-5-ен-1-ил)метил 2-бромацетат		187(16), 159(14), 179(11), 177(11), 190(10), 160(9), 41(7), 210(5)	
72	N-((2,3,3- трифтор -2-(трифторметил)-7- оксабицикло [2.2.1]гепт-5-ен-1-ил)метил)ацетамид	C ₁₀ H ₉ F ₆ NO ₂ 289	150(100), 151(55), 178(42), 98(39), 206(20), 167(17), 186(16), 197(15), 180(10), 179(8), 158(8), 170(8), 248(7), 187(6), 198(5), 139(5), 152(4), 149(4), 207(3)	1
73	1-((бензилтио)метил)-2,3,3-трифтор -2-(трифторметил)-7-оксабицикло [2.2.1]гепт-5-ен	C ₁₅ H ₁₂ F ₆ OS 354	223(100), 195(78), 263(67), 122(58), 177(50), 150(48), 243(43), 192(33), 203(33), 191(29), 170(27), 197(21), 151(19), 169(15), 264(14), 123(14), 224(12), 221(9), 163(8), 217(8)	1
74	1-((бензилсульфонил)метил)-2,3,3- трифтор -2-(трифторметил)-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-5-ен	C ₁₅ H ₁₂ F ₆ O ₃ S 386	191(100), 231(55), 155(45), 227(43), 161(37), 207(36), 154(32), 281(31), 195(18), 211(17), 169(16), 225(13), 145(13), 64(10), 295(9), 245(8), 217(8), 163(8), 192(7), 197(7)	1
75	Метил 2-(((2,3,3- трифтор -2-(трифторметил)-7-оксабицикло[2.2.1]гепт-5-ен-1-ил)метил)тио)ацетат	C ₁₁ H ₁₀ F ₆ O ₃ S 336	263(100), 243(64), 223(44), 104(43), 192(23), 195(22), 203(16), 262(15), 177(11), 105(11), 244(8), 264(7), 178(7), 150(6), 217(6), 242(6), 197(4), 295(3), 207(3), 191(3)	1
76	2-((бензилтио)метил)фуран	C ₁₂ H ₁₂ OS 204	113(100), 123(57), 114(6), 124 (5), 115(4), 112(4), 122(2), 81(2), 125(2), 91(1)	1
77	S-(фуран-2-илметил)бензотиоат	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S 218	137(100), 138(8), 136(4), 139(4), 113(1), 77(1)	1
78	Метил 2-((фуран-2-илметил)тио)ацетат	C ₈ H ₁₀ O ₃ S 186	113(100), 105(49), 112(21), 114(8), 104(4), 115(4), 106(2), 185(2), 107(2), 111(1)	5
79	1,2-дибензилдисульфид	C ₁₄ H ₁₄ S ₂ 246	155(100), 122(55), 123(14), 156(12), 157(10), 121(9), 154(4), 124(3), 120(1), 158(1)	5
80	Фенилметантиол	C ₇ H ₈ S 124	123(100), 33(63), 125(4), 124(4), 122(4)	5

81	2-хлорфенол (при регистрации диапазона 40-300 Да)	C_6H_5ClO 128	127(100), 129(28), 92(12), 128 (9), 126(2), 93(1), 126(1),	4
82	3-хлорфенол (при регистрации диапазона 40-300 Да)	C_6H_5ClO 128	127(100), 129(30), 92(14), 128 (7), 126(3), 93(1), 130(1)	4
83	4-хлорфенол (при регистрации диапазона 40-300 Да)	C_6H_5ClO 128	127(100), 129(21), 128(11), 129(5), 92(4), 126(2), 93(1)	4
84	1-фтор-2,4-динитробензол	$C_6H_3FN_2O_4$ 186	110(100), 46(84), 141(56), 140(45), 111(43), 98(13), 126(9), 157(8), 142(3), 99(2)	3
85	О-2,2,3,3,4,4,5,5- октафторпентил-4- метилбензилсульфонат	$C_{12}H_{10}F_8O_3S$ 386	171(100), 231(47), 295(20), 154(16), 155(14), 172(10), 211(6), 191(4), 232(2), 296(1)	3
86	Этиленгликольдинитрат	$C_2H_4N_2O_6$ 152	62(100), 46(53)	0-8
87	Диэтиленгликольдинитрат	$C_4H_8N_2O_7$ 196	46(100), 62(40), 90(3)	0-8
88	1,2,3-тринитроксипропан (НГЦ)	$C_3H_5N_3O_9$ 227	62 (100), 46 (34), 61 (3)	0-8
89	Триэтиленгликольдинитрат	$C_6H_{12}N_2O_8$ 240	46(100), 62(19), 90(4)	0-8
90	1,3,5-тринитробензол	$C_6H_3N_3O_6$ 213	183(100), 167(10), 125(8), 137(4), 213(5), 153(4)	0-8
91	N-метил-2,4,6-тринитроанилин	$C_7H_6N_4O_6$ 242	207(100), 197(12), 46(10), 225(8), 182(10), 137(10), 119(9), 161(8), 149(7)	0-8
92	2,4,6-тринитро-1,3- дигидроксibenзол (ТНР)	$C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ 245	211(100), 228(98), 198(14), 244(2), 181(4), 165(3), 42(5), 46(2)	0-8

93	1,3,5-тринитро-1,3,5- триазациклогексан (гексоген)	$C_3H_6N_6O_6$ 222	46(100), 102(99), 129(3), 85(3)	0-8
94	(2-метил- d_3)-1-3-5- тринитробензол	$C_7H_2D_3N_3O_6$ 230	154(100), 142(60), 122(54), 80(48), 112(33), 140(30), 46(27), 200(24), 212(10), 108(9)	0-8
95	N,N-диметил-2,4,6- тринитроанилин	$C_8H_8N_4O_6$ 256	162(100), 226(41), 46(40), 181(32), 167(28), 132(20), 109(18), 152(10), 178(20)	0-8
96	3,6-дифенил-1,2,4,5-тетразин	$C_{14}H_{10}N_4$ 234	234(100), 235(13), 233(5), 26(2)	0-10
97	3,6-ди(пиридин-2-ил)-1,2,4,5- тетразин	$C_{12}H_8N_6$ 236	236(100), 237(26), 235(1), 26(1)	0-10
98	3,6-ди(пиридин-3-ил)-1,2,4,5- тетразин	$C_{12}H_8N_6$ 236	236(100), 237(11), 235(6), 107(2), 134 (1), 135(1), 26(1)	0-10
99	3-фтор,3-дифторбромметил,6- йод,7-хлор[2.2.1] 2-тио-гексан	$C_7H_6BrClF_3IS$ 420	127(100), 206(52), 208(51), 177(10), 162(9), 164(3)	1
100	Тетранитропентаэритрит (ТЭН)	$C_5H_8N_4O_{12}$ 316	62(100), 61(7), 46(4), 60(2)	0-8
101	Циклотетраметилентетранитра мин, октоген (НМХ)	$C_4H_8N_8O_8$ 296	46(100), 150(8), 176(6), 102(2)	0-8
102	Бис-(триметилсилил)фумарат	$C_{10}H_{20}O_4Si_2$ 260	80(100), 170(89), 126(20), 171(10), 81(9), 89(8), 98(3), 260(3)	0-8
103	2,3,6-тринитротолуол	$C_7H_5N_3O_6$ 227	123(100), 151(78), 150(40), 197(34), 181(32), 46(28), 122(12), 124(9), 180(7), 42(6), 227(1)	0-10
104	2,3,5-тринитротолуол	$C_7H_5N_3O_6$ 227	123(100), 151(55), 197(44), 180(18), 181(16), 137(14), 46(12), 122(9), 167(8), 121(8), 227(1)	0-10
105	2,4,5-тринитротолуол	$C_7H_5N_3O_6$ 227	123(100), 151(30), 197(22), 137(14), 46(12), 181(12), 122(7), 124(5), 109(5), 93(4), 227(1)	0-10
106	2,3,4-тринитротолуол	$C_7H_5N_3O_6$ 227	181(100), 105(96), 46(80), 78(32), 180(20), 93(19), 92(15), 42(14), 150(13), 191(12), 227(1)	0-10

107	3,4,5-тринитротолуол	$C_7H_5N_3O_6$ 227	181(100), 46(50), 105(45), 64(34), 180(22), 93(14), 42(13), 182(9), 151(7), 106(6)	0-10
108	Тринитроксилол	$C_8H_7N_3O_6$ 241	169(100), 134(95), 91(70), 211(55), 46(52), 119(42), 164(30), 123(26), 135(25), 136(21), 151(15), 195(20), 193(18), 224(10), 28(9), 240(1)	0-10