

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени доктора химических наук

Москва

2025

Работа выполнена в федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение
чл.-корр. РАН науки институт физической химии и электрохимии им. А.Н.
Буряк Алексей Константинович Фрумкина Российской академии наук, директор института

доктор химических наук, Ассоциация специалистов по химико-токсикологическому
профессор, и судебно-химическому анализу, заместитель председателя
Савчук Сергей Александрович

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное
профессор, учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский
Зенкевич Игорь Георгиевич государственный университет», Институт химии,
профессор-консультант

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«МИРЭА-Российский технологический университет»

Защита состоится 18 марта 2026 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета
РХТУ.Р.15 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
(125047, г. Москва, Миусская пл., 9), аудитория 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский
химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Автореферат разослан «___» 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.Р.15

К.х.н., доцент



Ермоленко Юлия Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Масс-спектрометрия является лидером по практическому применению среди аналитических методов. Наиболее часто применяемый «классический» метод – масс-спектрометрии электронной ионизации с регистрацией положительных ионов обладает рядом недостатков: отсутствие или низкая интенсивность (менее 5%) пиков молекулярных ионов в масс-спектрах более 35% органических соединений, сложный вид масс-спектров. В то же время, несмотря на большие возможности масс-спектрометрии, ряд важных аналитических задач трудно поддается решению в рамках этого инструментального метода. Отсюда становится ясной необходимость существенного расширения аналитических возможностей масс-спектрометрического метода, что можно осуществить путем более эффективного применения уже известных разновидностей масс-спектрометрии, например метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ), известного с 1970-х гг. в академических учреждениях г. Уфы. В обзорных работах, посвященных данному методу, не раз теоретически упоминаются его преимущества: возможность различения изомеров, повышенная чувствительность к электроноакцепторным соединениям и др. 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 веществ и др.

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 при работе на серийно выпускаемых масс-спектрометрах при резонансном захвате электронов 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 ионизирующих электронов (ЭИЭ), что требовало существенных временных затрат и дополнительного оборудования. 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, на серийном газохроматографическом масс-спектрометрическом оборудовании при проведении массового 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 работы аналитических лабораторий 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 ПИ ЭИ.
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 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 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. 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-дialкиламино)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.

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

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

6. Создан способ идентификации V-газов, 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. Разработано устройство по сохранению работоспособности источника электронов (катода) масс-спектрометра, 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 (ОИ) 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 аprobации 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 и XXII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии, в 2019, 2024 г.; 23-й Международной конференции «New Trends in Research of Energetic Materials», Пардубицы (Чехия), 2020; 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; III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар, 2019; XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем», Республика Марий Эл, оз. Яльчик, 2014–2018 гг. и др.

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-химических 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.

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, заключение, 1 приложение и содержит 80 рисунков, 14 таблиц, список цитируемой литературы из 273 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы; сформулированы цель, задачи исследования, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология, положения, выносимые на защиту; приведены сведения о публикациях и докладах автора по диссертации; отражен личный вклад автора. **В первой главе** рассмотрены: кратко методы ионизации веществ, применяемые в масс-спектрометрии, история метода МС ОИ РЗЭ и задачи, которые решают с его помощью, применяемое в настоящее время оборудование, указаны достоинства метода, причины, по которым метод не нашел широкого практического применения, сформулированы общие задачи исследования. **Вторая глава** посвящена адаптации серийного квадрупольного масс-спектрометра для работы методом МС ОИ РЗЭ. Представлено описание полезной модели, созданной для сохранения работоспособности катода при ионизации электронами с низкими энергиями. Представлены результаты калибровки ЭИЭ. На примере изомеров хлорфенола доказана резонансная природа происхождения зарегистрированных ОИ. **Третья глава** посвящена исследованию фрагментации молекулярных ОИ различных классов органических соединений: дитиодигликолей, моно-, диалкилзамещенных хлорфосфатов, триалкилфосфатов, галогенсодержащих фосфонатов, тетраалкилпирофосфатов, нитроароматических веществ, нитроэфиров, некоторых бициклогептанов и других веществ. **В четвертой главе** рассмотрены и проанализированы наиболее важные для любого аналитического метода характеристики:

воспроизводимость данных и чувствительность. Там же проведено сравнение экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов. Представлен разработанный алгоритм прогнозирования масс-спектров отрицательных ионов некоторых классов фосфорсодержащих органических веществ, показана его высокая эффективность. **Пятая глава** содержит данные о характеристиках разработанного устройства для работы с электронами низких энергий методом МС ОИ РЗЭ на квадрупольном масс-спектрометре и результатах его испытаний. Также в главе представлены данные, подтверждающие хорошую межприборную воспроизводимость МС ОИ РЗЭ. **Шестая глава** посвящена рассмотрению возможностей практического применения метода МС ОИ РЗЭ для получения дополнительной информации о структурах соединений: различие стереоизомеров, определение молекулярной массы веществ по данным двух методов анализа: МС ОИ РЗЭ и «классической» масс-спектрометрии, а также получение другой аналитической информации. Там же обобщены особенности проведения анализа методом масс-спектрометрии отрицательных ионов при получении аналитических данных на серийном одностадийном масс-спектрометре квадрупольного типа. **В приложении** приведены в табличной форме МС ОИ исследованных в работе веществ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методы ионизации

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

Метод МС ОИ РЗЭ можно отнести к «мягким» методам, так как ЭИЭ имеет, как правило, незначительную величину (не более 15 эВ). К сожалению, в настоящее время физически не существует источников, которые бы испускали электроны одновременно всех энергий в 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 ЭИЭ, а затем составлялся суммарный масс-спектр. Разные исследовательские группы независимо друг от друга предложили и реализовали запись масс-спектра накоплением ионного сигнала синхронно с частой разверткой энергии электронов в заданном диапазоне энергий по мере продвижения по шкале m/z . Аналогичное решение для записи суммарных масс-спектров ОИ РЗЭ на серийном комплексе газохроматографическом/масс-спектрометрическом

(ГХ/МС), состоящем из газового хроматографа и масс-спектрометрического детектора, работающего в режиме регистрации ОИ («Хроматэк», Йошкар-Ола, Россия) предложено группой исследователей в сотрудничестве с автором настоящей работы. Изучению взаимосвязи между варьированием процесса ионизации и изменением в направлениях фрагментации, что позволяет существенно расширить аналитические возможности метода, и посвящена эта работа.

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

Первые отечественные публикации по исследованию отрицательных ионов появились в 50-60х годах прошлого века. 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. В их числе наиболее значимы научные школы Г. Хурста, Е. Илленбергера, Р. Абуафа, М. Аллана, П. Шаера, Е.Кришнакумара, М. Дайнзера, Дж. Бови. В работе групп М. Дайнзера и Дж. Бови в немалой степени упор делался на применение ОИ для решения структурно-аналитических задач. Реализация аналитических возможностей масс-спектрометрии отрицательных ионов именно в контролируемом режиме РЗЭ описывалась всего в нескольких статьях М. Дайнзера с сотр. и энциклопедиях (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), и в работах К. Вурхиса с соавт. Наиболее полно фундаментальные исследования отрицательных ионов органических соединений в нашей стране проводились под руководством В.И. Хвостенко, в которых и были заложены основы метода МС ОИ РЗЭ. Несколько обзорных работ с теоретическим обоснованием процессов резонансного захвата /диссоциативного распада были выпущены в тоже время в нескольких зарубежных научных коллективах. Высокая информативность метода МС ОИ РЗЭ одной чертой проходит через все диссертационные работы, выполненные за последние два десятилетия в уфимской группе физиками и химиками. Но всё же, можно констатировать, что в этих исследованиях мало внимания уделено аналитической значимости и уникальности получаемых данных. Исследования ОИ в уфимской научной школе, в основном, были направлены на получение информации: определение механизмов резонансного захвата и электронной конфигурации резонансных состояний,

определение времени жизни молекулярных ОИ, и др.

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 выпускались еще с 1960-х гг. 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, и даже с "поточечной" записью энергетических кривых эффективного выхода (КЭВ) ОИ на масс-спектрометре Hitachi RMU-6. В большинстве же случаев для образования ОИ низкоэнергетическими электронами масс-спектрометры подвергались специальному переустройству. Среди первых таких приборов в работе 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.

В уфимской группе метод МС ОИ РЗЭ реализован на переоборудованных изотопных магнитных 90°-секторных масс-спектрометрах МИ-1201В производства ПО «Электрон», г. Сумы. Сменные источники ионов закрытого типа, один из которых снабжен трохоидальным электронным монохроматором (ТЭМ), 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 °С. 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. 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 ОИ наиболее часто проводились методом химической ионизации (ХИ), как правило, с использованием метана. Для прямой ионизации вещества электронами низких энергий состав аналитического комплекса можно дополнить электронным монохроматором. 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 ЭИЭ. Калибровку ЭИЭ проводят по калибровочным веществам с хорошо известными энергиями максимумов резонансных пиков.

Получение ОИ резонансного захвата электронов на серийном квадрупольном масс-спектрометре

Производители современных одностадийных квадрупольных масс-спектрометров, в своем большинстве подразумевают возможность работы в режиме химической ионизации с возможностью регистрации как положительных, так и ОИ. Программное обеспечение позволяет устанавливать знак регистрируемых ионов выбором соответствующего пункта в настройках прибора. Установление значений ЭИЭ у некоторых производителей возможно изменением в файле «автонастройки». То есть, программные настройки позволяют устанавливать отрицательный знак регистрируемых ионов и значение ЭИЭ. Для узла регистрации ионов механизм их происхождения: методом ХИ или РЗЭ не имеет значения; в обоих случаях они будут зарегистрированы. Это позволяет, теоретически и практически, на современных квадрупольных масс-спектрометрах, получать и регистрировать ОИ без применения электронного монохроматора. Для сохранности катода при работе с малыми энергиями ионизации при личном участии автора был получен патент на полезную модель. Для определения ЭИЭ в качестве калибровочного вещества, имеющего узкие области энергий резонанса, был взят бензол. Было установлено, что разница между величинами установленной и фактической энергии ионизации составляет 2 эВ.

Для подтверждения природы резонансного происхождения ОИ было проведено сравнение результатов экспериментов с изомерами хлорфенолов, выполненных на серийном газохроматографическом масс-спектрометрическом комплексе (ГХ/МС) и на «идеальном для получения отрицательных ионов» переоборудованном магнитно-

секторном масс-спектрометре. Сравнение экспериментальных данных, полученных на разных приборах, происходило по регистрируемым ионам и кривым эффективного выхода.

Как и ожидалось, идеальной воспроизводимости данных, полученных на различных масс-спектрометрах, добиться не удалось. Различия можно объяснить, неоптимальными для образования ОИ условиями в источнике ионов. В то же время, следует отметить, что спектры ОИ, полученные на ГХ/МС комплексе, по ионному составу, по энергетическому положению резонансных пиков и по относительным интенсивностям выхода ОИ не противоречат данным, ранее полученным на специализированном магнитном масс-спектрометре, что позволяет сделать вывод о резонансной природе происхождения регистрируемых ОИ, что открывает широкие перспективы применения МС ОИ РЗЭ как метода массового анализа, на квадрупольных масс-спектрометрах.

Фрагментация молекулярных отрицательных ионов различных классов органических соединений.

Эксперименты проводились на серийном ГХ/МС комплексе, состоящем из газового хроматографа «Кристалл 5000.1», масс-спектрометрического квадрупольного детектора DSQ Thermo Finnigan/ масс-спектрометрического детектора «Хроматэк-Кристалл». Управление работой комплекса и обработка полученных данных осуществлялись с помощью штатного программного пакета Xcalibur/Хроматэк-Аналитик 3.1. Характеристики и режимы работы: неполярная кварцевая капиллярная колонка HP-5MS (30м × 0.25мм × 0.25мкм), объем вводимой пробы 1 мкл., диапазон сканируемых масс 30-500 Да. В режиме получения и регистрации ОИ для определения энергии электронов/резонансной области, при которой в режиме ОИ будет максимальный аналитический сигнал, записывались масс-спектры при разных ЭИЭ. Для этого в хроматограф многократно напускалось дозированное количество исследуемых веществ при заданной ЭИЭ в диапазоне от 0 до 15 эВ с шагом 1 эВ и записывались масс-спектры ОИ. При этом точность калибровки шкалы энергии электронов оценивается величиной ± 0.5 эВ. Концентрация соединений в растворе составляла 0,1 мг/мл.

В работе установлены и обобщены направления фрагментации молекулярных отрицательных ионов органических соединений различных, неизученных ранее классов: (дитиодигликолей, моно-, диалкилзамещенных хлорфосфатов, триалкилфосфатов,

галогенсодержащих фосфонатов, тетраалкилпирофосфатов, нитроэфиров, нитроароматических, некоторых бициклогептанов и других веществ). Всего изучено более 100 соединений. Установлены закономерности фрагментации молекулярных ОИ (МОИ) исследованных групп веществ: фрагментация МОИ происходит разрывом 1-2 связей (за исключением нитротолуолов), как правило, углерод-кислород, сера-углерод, без перегруппировочных процессов. Общее (и основное) направление фрагментации всех изученных эфиров фосфорных кислот (всего 33 вещества) исключительно однотипно. Независимо от числа эфирных групп в молекуле всегда протекает разрыв связи O–C с отщеплением от молекулярного иона одного из O-алкильных радикалов; при большом количестве атомов галогенов в молекуле возможен последовательный отрыв молекул галогенводородов; для каркасных соединений установлено, что фрагментации с разрывом связей и расщеплением каркаса соединений не происходит; энергия резонансов исследуемых веществ находится в диапазоне от 0 до 7 эВ; максимально полный по количеству пиков ионов масс-спектр, может быть образован при широком диапазоне ЭИЭ; сигналы от фрагментных ионов, содержащих атомы галогенов, а также от атомарных галоген-анионов (Cl^- , Br^- , J^-) практически всегда присутствуют в МС ОИ.

Характеристики метода МС ОИ РЗЭ как аналитического метода и другие его преимущества.

Воспроизводимость аналитических данных. Воспроизводимость – одна из важнейших характеристик любого аналитического метода. Что касается метода МС ОИ РЗЭ, то основным, оказывающим влияние на регистрируемый масс-спектр параметром, является ЭИЭ. В данной работе подтверждено, что при изменении энергии ионизации масс-спектр может изменяться как по интенсивностям пиков ионов, так и по самому ионному составу. В то же самое время при сравнении результатов наших исследований с ранее выполненными работами на примере хлорфенолов, нитротолуолов, 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%. Хорошая воспроизводимость масс-спектров ОИ

также подтверждается высокими показателями сходимости при сопоставлении экспериментальных данных с созданными базами данных МС ОИ. Величины показателей сходимости масс-спектров по прямому и обратному поиску с использованием стандартного алгоритма NIST "Similarity" составляет более 750 ед. при проведении экспериментов на одном приборе.

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

Повышенная чувствительность метода МС ОИ РЗЭ к соединениям, содержащим электроноакцепторные группы, представлена на примере модельной смеси нитросоединений (рисунок 1): Площадь хроматографических пиков (в режиме полного ионного тока (TIC)) увеличивается при увеличении количества нитрогрупп в молекуле, при том, что концентрации веществ одинаковы.

Для сравнения пределов чувствительности двух методов МС ОИ РЗЭ и МС ЭИ ПИ проводились эксперименты с растворами модельной группы веществ: толуол, три изомера нитротолуола, 1,3-динитробензол, 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол (THT), растворенных в ацетоне в концентрациях 100, 50, 10 и 5 ppm. Объем вводимой пробы 1 мкл. Эксперименты повторяли не менее 5 раз с каждой концентрацией.

При сравнении чувствительности методов проводилась идентификация веществ с помощью процедуры сопоставления полученных масс-спектров с масс-спектрами в базах данных. Для МС ПИ ЭИ использовалась база NIST-17, а для МС ОИ РЗЭ – собственная база «varhbz». Было показано, что предел идентификации ТНТ методом МС ОИ РЗЭ составляет 5 нг, а методом МС ЭИ ПИ – 0.05 мкг, при этом высокие показатели сходимости не менее 850 ед. свидетельствуют о высокой достоверности идентификации ТНТ по масс-спектрам ОИ РЗЭ. Показатели сходства для соединений модельной группы при различных концентрациях по данным двух сравниваемых методов представлены в виде диаграммы на рисунке 2. Разброс показателей составлял не более $\pm 3\%$ от среднего значения; на диаграмме столбиками показаны только наихудшие результаты из каждого 5 повторных экспериментов. Следует отметить, что в ряде экспериментов соединения не были идентифицированы (отсутствующие столбцы на диаграмме отмечены знаком звездочки "*"), поскольку хроматографический пик вещества выделить не удавалось.

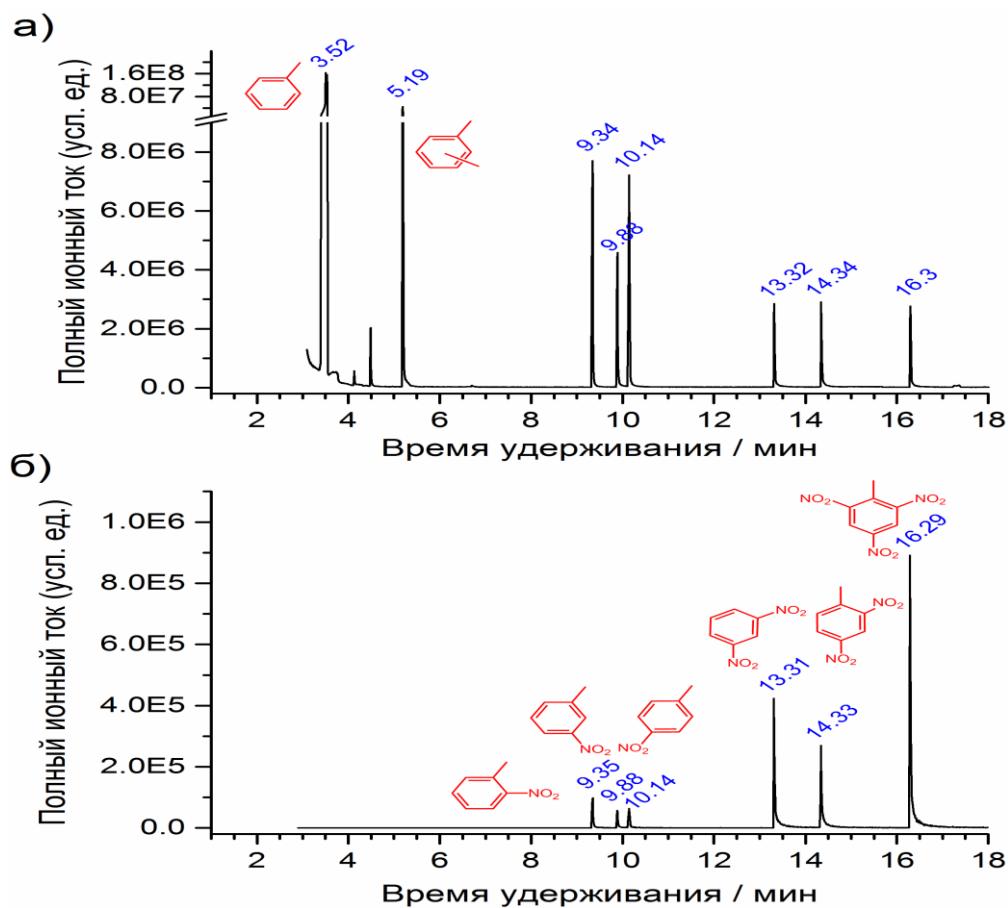


Рисунок 1 – Хроматограмма по ТIC модельной смеси веществ в концентрациях 100 ppm в режиме МС ЭИ ПИ (а) и МС ОИ РЗЭ (б)

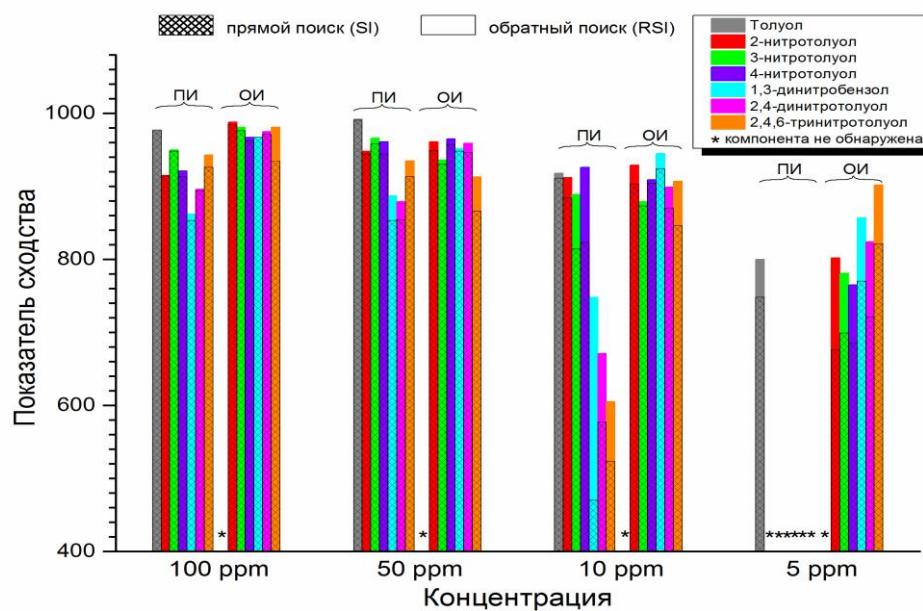


Рисунок 2 – Диаграмма распределения показателей сходства по прямому (заштрихованные столбцы) и обратному поиску масс-спектров ЭИ ПИ и ОИ РЗЭ модельной группы с библиотечными при различных концентрациях

Таким образом, диаграмма, представленная на рисунке 2, служит наглядным подтверждением превосходства метода МС ОИ РЗЭ при идентификации

нитроароматических соединений, включая ТНТ, над МС ЭИ ПИ. Предел идентификации ТНТ при использовании метода МС ОИ РЗЭ составляет 5 нг, тогда как методом МС ЭИ ПИ – 0.05 мкг. Следовательно, можно рекомендовать метод МС ОИ РЗЭ к практическому использованию при идентификации известных ВВ и других соединений, имеющих в своей структуре несколько (более 3-х) электроноакцепторных атомов и групп, например полихлорированных диоксинов.

Расчет квантово-химических характеристик образующихся отрицательных ионов.

Проведение квантово-химических расчетов (КХР) существенно помогает в обосновании механизмов образования МС ОИ. В данном разделе на примере О-изопропилметилфторфосфоната проведены КХР с помощью программного пакета Firefly 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. 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.

$$EA_a = E_{tot}(A) - E_{tot}(A^-) \quad (1)$$

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

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

$$AE(A^-/AB) = BDE(A-B) - EA(A^\cdot) \quad (3)$$

$$BDE(A-B) = \Delta H_f(A^\cdot) + \Delta H_f(B^\cdot) - \Delta H_f(AB) \quad (4)$$

$$EA(A^\cdot) = \Delta H_f(A^\cdot) - \Delta H_f(A^-) \quad (5)$$

$$\Delta H_r(AB + \bar{e} \rightarrow A^- + B^\cdot) = \Delta H_f(A^-) + \Delta H_f(B^\cdot) - \Delta H_f(AB) \quad (6)$$

Тогда уравнение 3, переписанное с подстановкой значений энталпии (ΔH_f),

позволяет вычислить тепловой эффект (ΔH_r) процесса диссоциативного захвата электрона.

Уравнение 6 удобно отличается от уравнения 3 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_r) по уравнениям 4 и 6 в качестве ΔH_f использовали теоретически рассчитанные значения E_{tot} соответствующих частиц.

Результаты расчетов тепловых эффектов процессов образования анионов (ΔH_r), сродства к электрону нейтральных фрагментов, соответствующих этим анионам (EA (A^\bullet)), их молекулярные массы при фрагментации молекулярных отрицательных ионов *O*-изопропилметилфторfosфоната представлены в графическом виде на рисунке 3. Видно, что только при разрыве связи углерод-кислород (с сохранением отрицательного заряда на атоме кислорода) энталпия реакции (ΔH_r) имеет отрицательную величину и равна -0,63 эВ. Это означает, что отщепление изопропильного радикала не требует привнесения захватываемым электроном дополнительной энергии, а протекает, напротив, экзотермично. С учетом того, что энергия ионизирующих электронов составляет 4 эВ, теоретически возможно протекание всех процессов, для которых $\Delta H_r < 4$ эВ. Это условие позволяет дискриминировать большую часть возможных ионов, например анионов водорода (рисунок 3). Из оставшихся наиболее вероятны те пути реакции, для которых значения ΔH_r минимальны.

Это процессы разрыва связей между: фосфором-углеродом (отщепление метильного радикала) и отщепление водородного радикала у концевого углеродного атома изопропильного радикала. В этих случаях, для протекания процесса необходимо затратить энергию 0,73 эВ и 0,96 эВ, соответственно. Другие значения теплового эффекта реакций при образовании отрицательных ионов из молекулы *O*-изопропилметилфторfosфоната значительно выше и находятся в диапазоне от 1,5 до \approx 6,34 эВ.

В то же время выше указывалось, что для регистрации отрицательных ионов в спектре необходимо, чтобы соответствующие им нейтральные фрагменты обладали положительной величиной сродства к электрону. Это второе необходимое условие.

Положительной величиной электронного сродства обладает несколько таких фрагментов (рисунок 3). Максимальное значение электронного сродства рассчитано для

нейтрального фрагмента, соответствующего иону с массой 97 Да, образованному отщеплением изопропильного радикала от молекулярного иона, и именно к данному иону соотносится максимальный пик в масс-спектре. Из вышеприведенного материала следует, что в масс-спектре О-изопропилметилфторфосфоната следует ожидать наличия ионов, для которых величина (ΔH_r) минимальна, а величина EA (A^\bullet), т.е. сродство к электрону имеет высокое положительное значение.

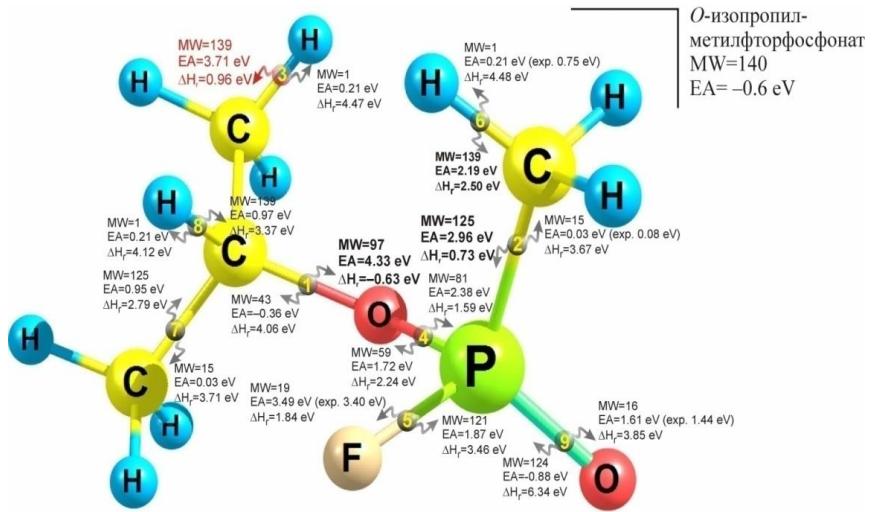


Рисунок 3 – Оценка гипотетических путей фрагментации молекулярных отрицательных ионов *O*-изопропилметилфторfosфоната путем простого разрыва связей на основе КХР расчетов теплового эффекта ΔH_f реакций диссоциативного захвата электронов и электронного сродства EA фрагментов (стрелками показаны фрагменты с отрицательным зарядом и соответствующие им молекулярные массы MW; также приведены экспериментальные значения EA)

Результаты КХР хорошо согласуются с экспериментальным масс-спектром, представленным в главе 3 работы. В масс-спектре ОИ О-изопропилметилфторфосфоната зарегистрированы два наиболее интенсивных пика ионов с массами 97 Да и 139 Да, с интенсивностью 100% и 3%, соответственно. Также в масс-спектре имеется пик с m/z 125 с интенсивностью менее 1 %. Он образован отрывом метил-радикала от атома фосфора.

Таким образом, на примере молекулы О-изопропилметилфторфосфоната показано, что проведенные КХР хорошо согласуются с экспериментальными данными.

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

С повышением производительности электронных вычислительных машин активно развиваются программы, позволяющие проводить КХР, и, следовательно, существенно выросло количество исследовательских работ, посвященных выявлению взаимосвязи: структура – свойство – аналитический сигнал. В конечном итоге это направлено на возможность прогнозирования спектров соединений и создание БД МС без проведения

синтеза большого количества веществ. На основании экспериментальных данных, был создан алгоритм, позволяющий рассчитывать МС ОИ некоторых классов: гомологов зарина; *O*-алкилдихлорфосфатов; *O,O*'-диалкилхлорфосфатов; гомологов V-газов, представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Алгоритм расчета МС ОИ *O*-алкилалкилфторфосфонатов, V-газов, *O,O*'-диалкилхлорфосфатов и *O*-алкилдихлорфосфатов

№ п. п	Выполняемое действие	Класс соединений (интенсивность пика иона)			
		<i>O</i> -алкил алкилфторфосфонаты	<i>O,O</i> '-диалкилхлорфосфаты	<i>O</i> -алкилдихлорфосфаты	V-газы
1	Расчет массы депротонированной молекулы (Δ_M)	$\Delta_M = M^* - 1$, (3-5%)	Не присутствует	Не присутствует	$\Delta_M = M^* - 1$, (3-5%)
2	Расчет массы иона (M_O), образованного отрывом <i>O</i> -алкильного радикала (M_P)	$M_O = M^* - M_P$, (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 сателлитов (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 элиминированием 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 диалкиламиноэтил группы; M_{AX} – масса атомарного хлора;

M_{MX} – масса молекулярного хлора.

Проверка работоспособности алгоритма осуществлялась путем сравнения спрогнозированных масс-спектров (база данных «Prognoz») с масс-спектрами специально синтезированных (А.В. Дьячков) для этого соединений. Первое место в списке совпадений занимают масс-спектры из БД «Prognoz». Показатели сходимости по прямому и обратному поиску при использовании алгоритма Identity составляли 874 и 971 ед., во втором – 840 и 872, соответственно. Разработанный алгоритм был автоматизирован. С

помощью программы были спрогнозированы масс-спектры ОИ 230 соединений. Для сгенерированных масс-спектров проведено сравнение с экспериментально полученными МС. Величины совпадений показателей прямого и обратного поиска составили от 750 до 990 ед.

Устройство для ионизации электронами низких энергий и результаты его испытаний.

Все представленные ранее в 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, что достаточно трудоемко и времязатратно. Для оптимизации процесса анализа различных классов органических соединений необходимо было провести дальнейшее усовершенствование масс-спектрометрического оборудования.

Обоснование технических характеристик дополнительных устройств для модернизации масс-спектрометров

Предлагаются следующие изменения в работу электрической схемы катода прибора: катод прибора должен работать эмитировать ионизирующие электроны с заданным значением ЭИЭ в диапазоне от 0 до 10 эВ с шагом 0.1 эВ;

Предложенные изменения были внесены в техническое задание на разработку устройства для работы с электронами низких энергий (УРЭНЭ). Данное задание было передано в ЗАО «Хроматэк», где был создан экспериментальный образец и его испытания проводились в 27 НЦ МО РФ. В настоящее время УРЭНЭ установлено и эксплуатируется в РХТУ им Д.И. Менделеева.

Результаты испытаний устройства для работы с электронами низких энергий.

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: дифенилоксазепин, шифр – «CR» и О-изопропилдихлорфосфат. Хроматограмма и результаты проведения поиска по БД МС ОИ «Varhbz» представлены на рисунке 4. Наиболее вероятными кандидатами при

идентификации соединений являются масс-спектры экспериментальной БД МС ОИ «Varhbz». Показатели сходимости по прямому и обратному поиску данных соединений находятся в диапазоне от 777 ед. до 862 ед., что достаточно для надежной идентификации.

Таким образом, на примере нескольких соединений показано, что МС ОИ, полученные на различных масс-спектрометрах: «DSQ Thermo» и «Кристалл», имеют хорошую межприборную воспроизводимость.

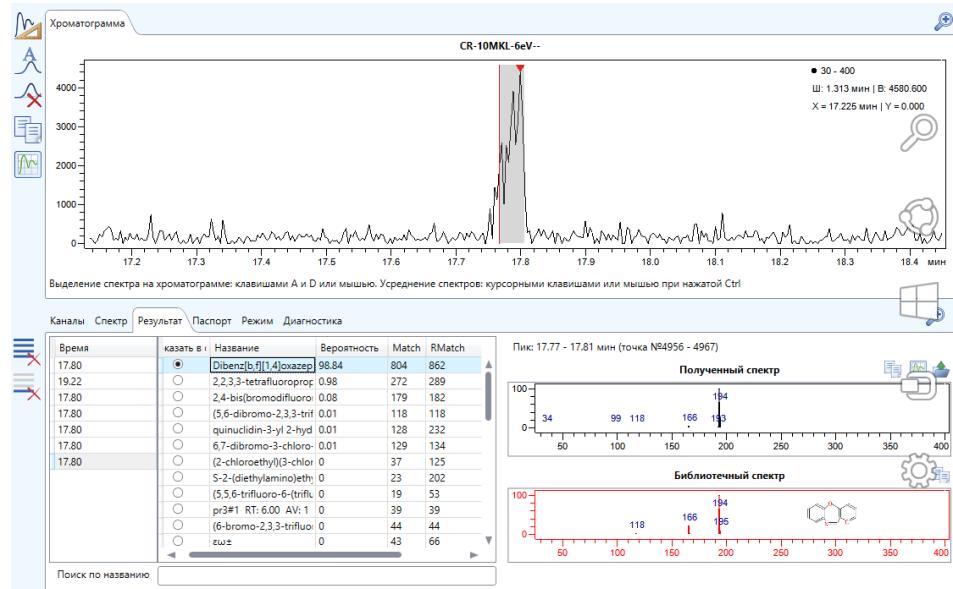


Рисунок 4 – Скан программы «Хроматэк-Спектр» с результатом сравнения масс-спектра отрицательных ионов дibenзоксазепина со спектральными базами данных.

Для выявления факторов, оказывающих влияние на чувствительность прибора, при работе в новом режиме были проведены многочисленные опыты. Эксперимент проводился с О-изопропилдихлорфосфатом. Обобщая данные по выявлению условий анализа, влияющих на чувствительность прибора, можно сказать, что сочетание оптимальных условий позволило увеличить интенсивность регистрируемого сигнала с 2500000 ед. до 10000000 ед., то есть в 4 раза.

Дополнительные возможности устройства для работы с электронами низких энергий.

На рисунке 5 представлена хроматограмма О-изопропилдихлорфосфата, полученная в условиях ионизации с ЭИЭ в диапазоне от 0–10 эВ со скоростью сканирования энергии 1000 эВ/сек. Хроматографический пик соединения в данном режиме ионизации был «поделен» на 10 хроматографических пиков с единым основанием. Масс-спектры на вершинах хроматографических пиков и у их основания отличаются друг от друга. После подробного изучения данного факта и проведения подтверждающих экспериментов можно констатировать: масс-спектр ОИ на вершине

хроматографических пиков соответствует масс-спектру ОИ, полученному при фиксированной ЭИЭ равной 10 эВ; ионы образующие МС ОИ в основании хроматографического пика образованы при ЭИЭ, приближающейся к 0 эВ; интегрированный МС ОИ (т.е. масс-спектр на всей длине хроматографического пика) хорошо сопоставим с МС, внесенными в базы данных "Varhbz" и "Prognoz".

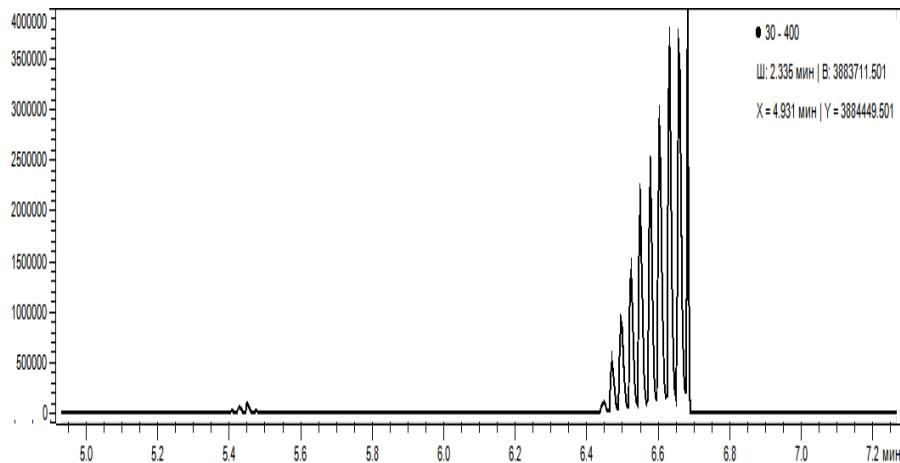


Рисунок 5 – Хроматограмма по ТIC О-изопропилдихлорфосфата в условиях ионизации с ЭИЭ в диапазоне от 0–10 эВ со скоростью сканирования энергии 1000 эВ/сек

Намного более высокий вклад ионов при ЭИЭ 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. По результатам проведенных испытаний УРЭНЭ показано: возможность эмитирования катодом масс-спектрометра электронов, обладающих различными энергиями, как фиксированных значений, так и в диапазоне энергий, существенно расширяет возможности метода МС ОИ РЗЭ; определены оптимальные режимы работы УРЭНЭ, применение которых позволяет повысить чувствительность метода МС ОИ РЗЭ; экспериментально подтверждено, что МС ОИ обладают хорошей межприборной воспроизводимостью; при ионизации молекул исследуемого вещества электронами с диапазонами энергий от 0 до 10 эВ с высокой частотой изменения энергий (до 100 Гц) в масс-спектре ОИ регистрируются интенсивные пики молекулярных ионов.

Способы практического применения метода МС ОИ РЗЭ для аналитических целей.

На основе выявленных направлений фрагментации изучаемых соединений были предложены варианты практического применения метода МС ОИ РЗЭ для получения

аналитической информации о структуре соединений.

а) Масс-спектрометрическое различие изомеров. Сильная зависимость процессов образования отрицательных ионов от структуры молекулы приводит к различиям в масс-спектрах изомерных форм. В данной работе возможность масс-спектрометрического различия изомеров была показана на примерах: α -, β -люизитов (рисунок 6) и трех нитротолуолов. Масс-спектры электронной ионизации положительных ионов указанных соединений трудно различимы. Данные, представленные на рисунке 6, наглядно свидетельствуют о существенных отличиях масс-спектров ОИ изомерных форм и позволяют уверенно их идентифицировать.

Различия в интенсивностях пиков характеристичных отрицательных ионов α и β -люизита 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 в МС ОИ позволяют уверенно различать изомеры α -люизита, имеющие разную токсичность, что имеет важное практическое значение.

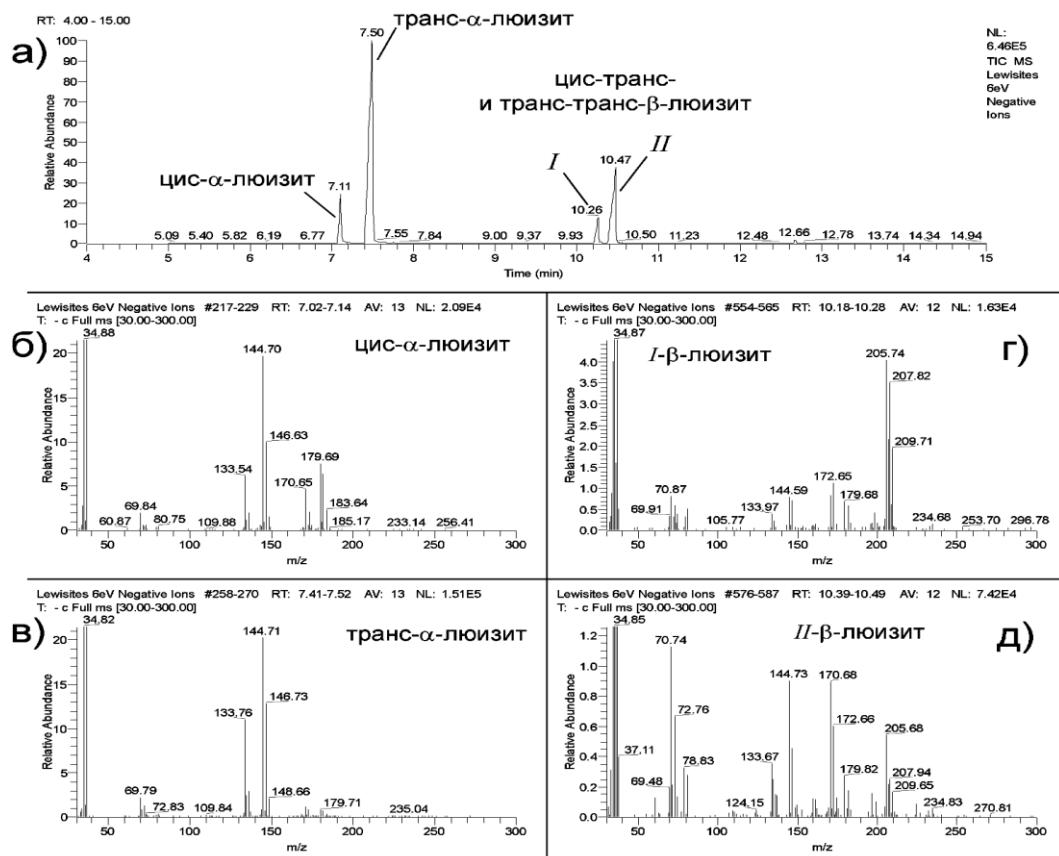


Рисунок 6 – Хроматограмма технической смеси люизита (а) и масс-спектры отрицательных ионов стереоизомеров α - и β -люизита

б) Определение молекулярной массы исследуемых соединений на основании данных двух методов: масс-спектрометрии электронной ионизации положительных ионов и масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов.

Известно, что масс-спектр, содержащий пик молекулярного иона, значительно упрощает процесс идентификации. У большинства фосфорсодержащих органических веществ (ФСОВ), известных в первую очередь как отравляющие вещества и пестициды, молекулярные ионы в масс-спектрах ПИ не регистрируются. Для надежной идентификации таких соединений подтверждение молекулярной массы необходимо. В качестве альтернативы химической ионизации предлагается использовать МС ОИ РЗЭ.

В обзорной работе, посвященной методу МС ОИ РЗЭ (Мазунов В.А. с соавторами), было сформулировано: что когда в масс-спектре положительных ионов пик M^+ отсутствует, то в масс-спектре ОИ регистрируется либо M^- , либо $(M - H)^-$.

Нами исследованы масс-спектры ОИ и ПИ более 100 соединений. Установлено, что упомянутое выше правило выполняется в более чем 90% процентах всех случаев.

Таким образом, в данном подразделе подтверждена возможность практического совместного применения метода МС ОИ РЗЭ с данными "классической" масс-спектрометрии для установления молекулярной массы органических соединений.

в) Определение атомов галогенов и других электроноакцепторных фрагментов исследуемых молекул.

В соответствии с известными правилами образования ОИ в масс-спектре образуются, регистрируются и обладают наибольшей интенсивностью частицы (фрагменты, ионы), величина сродства к электрону которых положительна. Положительными значениями сродства к электрону обладают функциональные группы: CF_3 , NO_2 , CN и др., которые являются структурными фрагментами целых 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.

В работе установлено, что в МС ОИ практически всегда фиксируются пики ионов, отвечающих фрагментам с положительным значением энергии сродства к электрону различных электроноакцепторных групп. Так, на примере 1-фтор-2,4-динитробензола (рисунок 7) 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 при изучении 1-фтор-4-нитробензола и 4-нитрохлорбензола. 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 имеет положительную величину энергии сродства к электрону и может быть зарегистрирована в МС ОИ. То есть пик, принадлежащий иону с массой 46 Да (рисунок 7 (справа)) можно уверенно отождествить с нитрогруппой.

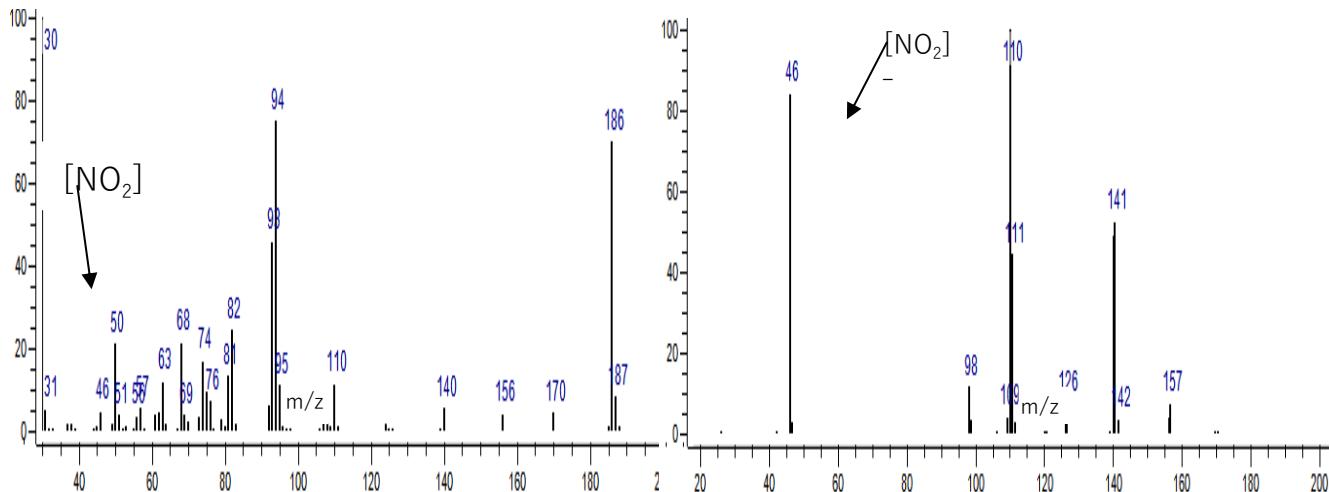


Рисунок 7 – Масс-спектры положительных (слева) и отрицательных (справа) ионов 1-фтор-2,4-динитробензола, полученные при ЭЗЭ 70 эВ и 3 эВ, соответственно

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

г) Установление количества атомов углерода в О-алкильных радикалах эфиров фосфорных кислот.

Эфиры фосфорных кислот могут являться как прекурсорами, так и продуктами превращения токсичных фосфорорганических веществ (Список 1А Конвенции), и должны быть надежно идентифицированы в различных пробах. Одной из проблем при идентификации данных соединений является установление длины и строения О-алкильных радикалов, в большой мере определяющих токсичность веществ и их физико-химические свойства, что методом МС ЭИ ПИ довольно затруднительно даже дляmonoэфиров. Особые трудности возникают при идентификации ди- и триэфиров фосфорных кислот с различными О-алкильными радикалами в молекуле. 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 газовой хроматографии общего решения не имеет. Метод МС ОИ РЗЭ в сочетании с МС ЭИ ПИ позволяет эффективно решать эту задачу:

– На первом этапе проводится анализ методом МС ЭИ ПИ. По данным этого метода по наличию характерных пиков осуществляют отнесение вещества к определенному гомологическому ряду эфиров фосфорных кислот (групповая идентификация). Так, характерным признаком для О,О-диалкилхлорфосфатов является максимальный пик в масс-спектре с m/z 117 Да с характерным изотопным пиком (m/z 119), обусловленным наличием атома хлора в структуре фрагмента в соотношении 3:1. Для О-алкилметилфторфосфонатов характерными, определяющими подгруппу будут являться пики с m/z 47 (P=O), 99 и 81 Да. Для О-алкилэтилфторфосфонатов пики с m/z 47, 113, 84 и 95 Да. Однако, часто пики с m/z 47, 81, 84, 95 малоинтенсивны, что требует регистрации спектров МС ОИ РЗЭ для подтверждения групповой идентификации. Если в масс-спектре ОИ присутствуют интенсивные пики ионов с массовым числом на 2 Да меньше, чем у главных пиков в спектре положительных ионов, то соединение можно уверенно отнести к подгруппе О-алкилалкилфторфосфонатов (см. таблицу 2). Аналогичный подход может быть использован и для О-алкилдифторфосфатов, О-алкилдиодфосфатов, О-алкилдицианфосфатов, О-алкилалкилцианфосфонатов и других аналогичных соединений. Кроме того, отнесение вещества к определенному гомологическому ряду может быть с высокой вероятностью проведено только по данным МС ОИ РЗЭ, а именно по номеру гомологической группы (согласно классификации Б.В. Иоффе и И.Г. Зенкевича), к которой относятся характерные пики в спектре вещества. Так, для О,О-диалкилхлорфосфатов наиболее интенсивные пики будут соответствовать третьей гомологической группе, для тетраалкилпирофосфатов – девятой гомологической группе.

Таблица 2 – Главные пики О-алкилалкилфторфосфонатов $RP(O)(OR')F$ в масс-спектрах положительных и отрицательных ионов

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

– Осуществив групповую идентификацию, возможно установить количество атомов углерода в каждой из О-алкильных цепей молекулы. Так, если в масс-спектре ОИ

имеется от 2 до 4 интенсивных пиков, относящихся к девятой гомологической группе, с высокой вероятностью можно говорить о том, что исследуемое соединение является пирофосфатом. Число этих пиков соответствует числу разновидностей О-алкильных радикалов в молекуле с разным количеством углеродных атомов.

На рисунке 8 представлен масс-спектр ОИ РЗЭ одного из исследованных нами пирофосфатов, который будем рассматривать как «неизвестное» соединение.

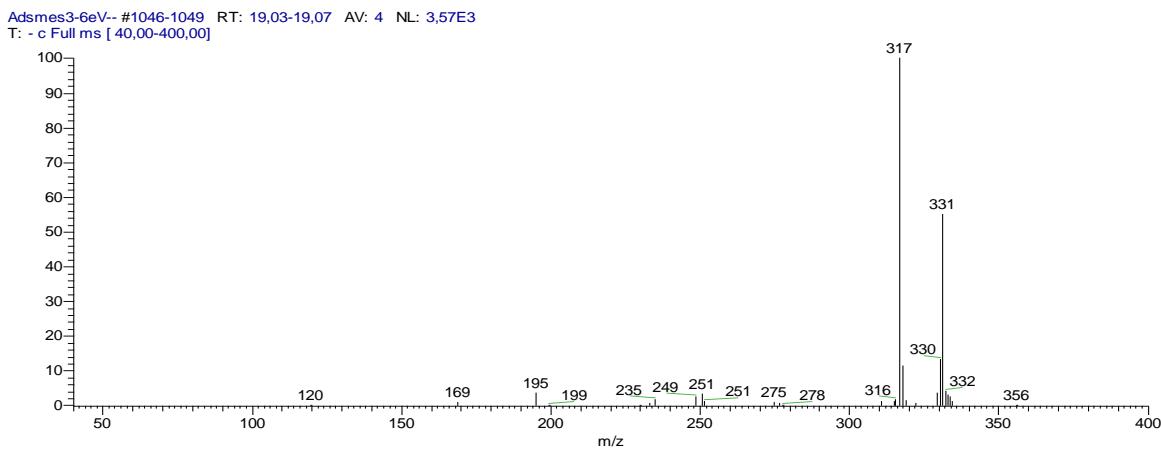


Рисунок 8 – МС ОИ РЗЭ «неизвестного» О,О-дибутил,О,О-дипропилпирофосфата

Предположим, что в результате фрагментации от молекулярного отрицательного иона пирофосфата отщепились все радикалы. Образующаяся гипотетическая структура имеет следующую формулу (7):



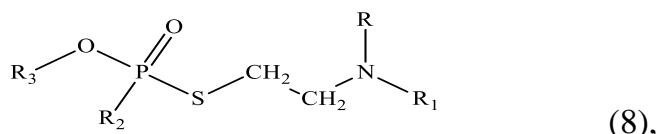
Масса этой гипотетической структуры (ядра) равна 174 Да.

Разность между массовым числом максимального по m/z пика и массой «ядра» (формула 7) составляет $331 - 174 = 157$ Да. Это суммарная масса трех алкильных радикалов, которые остаются в молекуле после отрыва одного (наименьшего) радикала. Из масс-спектра (рисунок 8) следует также, что в молекуле имеются две разновидности алкильных радикалов с массами, отличающимися на 14 Да. Возможных вариантов для подбора немного. Поскольку 157 на три 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 ($86+71 = 153$). Первый и третий варианты исключаются, так как по данным масс-спектра ОИ РЗЭ (рис. 8) 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. Получение однозначных сведений такого рода, по-видимому, является уникальным свойством МС ОИ РЗЭ.

Одним из частных случаев совместного применения данных МС ЭИ ПИ и МС ОИ РЗЭ является способ идентификации V-газов, разработанный под руководством автора.

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), два из которых О-этил-S-2-(N,N-дизопропиламино)этилметилтиофосфонат (VX) и О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфонат (VR) являются наиболее токсичными боевыми отравляющим веществами. Молекулярная структура V-газов соответствует общей формуле 8:



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.

Ввиду очень высокой токсичности в Конвенции запись о подлежащих полному запрету соединениях группы V-газов представлена в следующей предельно расширенной редакции: «O-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.

По масс-спектрам электронной ионизации положительных ионов можно быстро и с высокой надежностью осуществлять групповую идентификацию V-газов. Для этого используется способ на основе обобщенных масс-спектральных образов четырех групп рассматриваемого класса, отличающихся радикалами у атома азота (R, R₁ = CH₃, C₂H₅,

C_3H_7 , изо- C_3H_7). С использованием данного способа и с помощью стандартной автоматизированной процедуры, используемой в информационно-поисковой системе NIST, возможно установление принадлежности исследуемого вещества к рассматриваемому классу в целом и к одной из указанных групп, в частности.

Однозначная идентификация V-газов возможна совместным использованием данных двух методов, взаимно дополняющих друг друга. Предположительные схемы фрагментации положительных и отрицательных ионов, соответствующие им масс-спектры О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфоната (VR) представлены на (рисунках 9, 10, 11), соответственно.

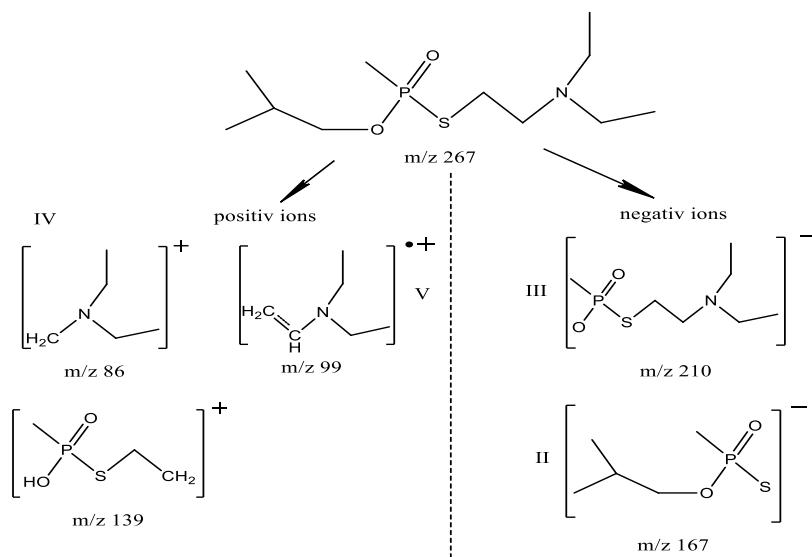


Рисунок 9 – Предположительные схемы фрагментации положительных (слева) и отрицательных (справа) ионов вещества VR

Отсюда следует, что молекулярная масса вещества (MW) может быть рассчитана по формуле 9:

$$m/z_{II} + m/z_V + 1 = MW, \quad (9)$$

где m/z_{II} – массовое число иона II,

m/z_V – массовое число иона V.

Получается, что молекулярная масса О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфоната (VR) равна: $167 + 99 + 1 = 267$.

Мы считаем, что такой способ установления молекулярной массы значительно рациональнее, чем использование в этих целях масс-спектрометрии с ХИ, так как спектры ПИ и ОИ возможно получать на одном приборе с хорошей воспроизводимостью. Дополнительным подтверждением молекулярной массы соединений является наличие в МС ОИ пика, принадлежащего депротонированным молекулам с m/z 266 Да (рисунок 11).

Кроме того, по спектрам ОИ возможно определение числа углеродных атомов в О-алкильном радикале.

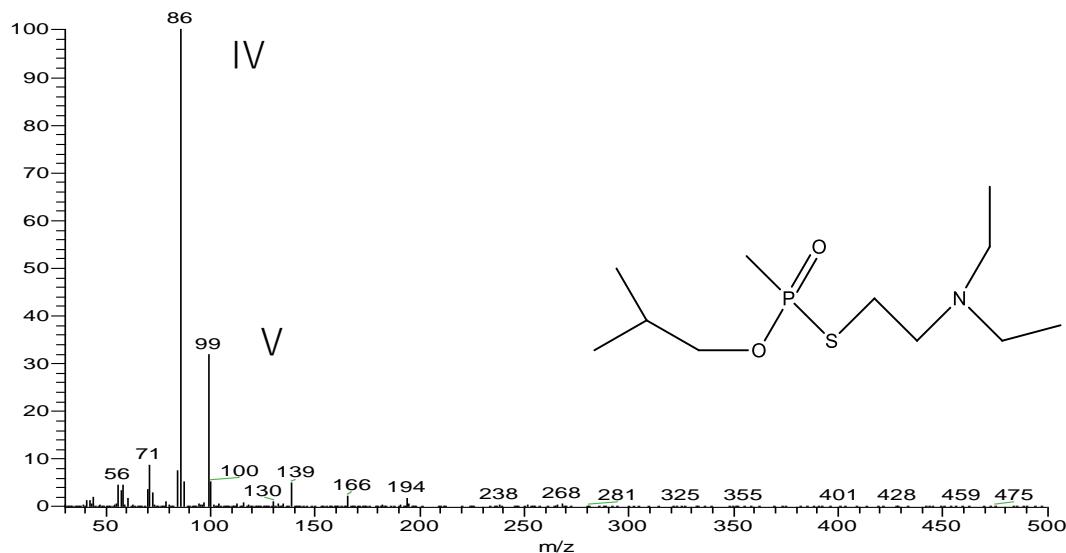


Рисунок 10 – Масс-спектр электронной ионизации положительных ионов VR

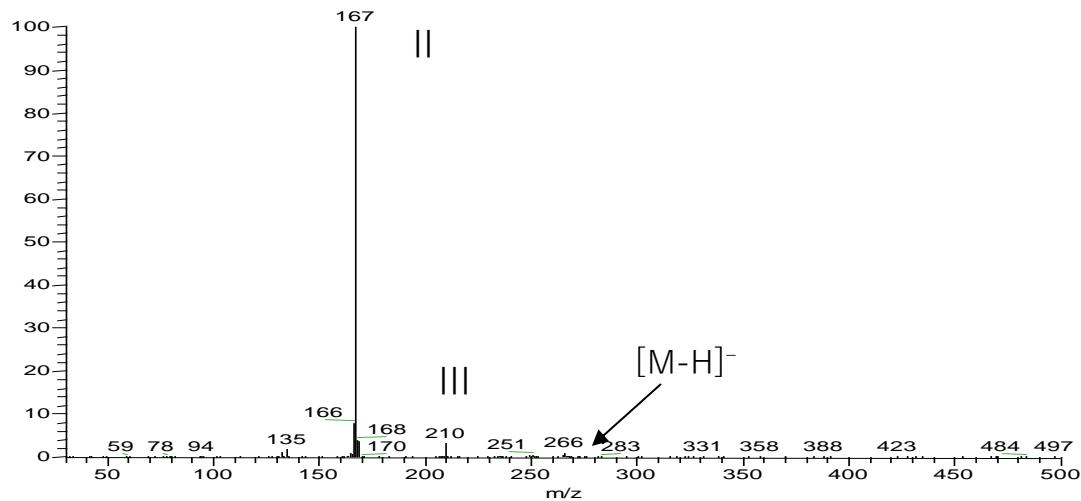


Рисунок 11 – Масс-спектр отрицательных ионов VR, при ЭИЭ 4 эВ

Как видно из рисунка 11, в МС ОИ вторым по интенсивности пиком является пик III, который согласно классификации Иоффе и Зенкевича относится к 0 гомологической группе (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 рисунке 9), образуется при отрыве от молекулярного иона О-алкильного радикала. Отсюда следует, что число атомов углерода в этом радикале можно установить по формуле (10):

$$(MW - m/z_{III} - 1) / 14 \quad (10)$$

где MW – молекулярная масса вещества, найденная по формуле (3),

m/z_{III} – массовое число иона III.

То есть, количество атомов углерода в О-алкильном радикале 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 8), 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, на примере вещества VR экспериментально показана высокая эффективность совместного применения масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов для установления таких важных и трудно определяемых структурных характеристик рассматриваемых веществ, как молекулярная масса и число углеродных атомов у атомов кислорода и фосфора.

д) Особенности метода МС ОИ РЗЭ при работе на серийном одностадийном масс-спектрометре квадрупольного типа.

При ходе выполнения работы были выявлены следующие особенности: интенсивность сигнала по полному ионному току при регистрации ОИ в квадрупольном масс-спектрометре на 1-2 порядка ниже, чем при регистрации ПИ. Однако и уровень фонового сигнала также существенно ниже, что позволяет регистрировать и выделять пики с малой интенсивностью; для повышения качества масс-спектра, необходимо работать с интегрированным масс-спектром, зарегистрированным на всей временной протяженности хроматографического пика.

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. Полученные автором результаты являются оригинальными.

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: $(XP(O)(OR)(OR'))$, $P(O)(OR)(OR')(OR'')$, где X = 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 термохимических 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, дibenзоксазипина 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 «Prognоз» при идентификации органических веществ. Установлен предел идентификации ТНТ методом МС ОИ РЗЭ составляющий 5 нг.

Основные публикации по теме работы:

1. Khatymov R. V. Discrimination of stereoisomers of 2-chlorovinyldichloroarsine and bis(2-chlorovinyl)chloroarsine from the data of negative ion mass spectrometry and quantum-chemical simulation / R.V. Khatymov, M.V. Ivanova, A.G. Terentyev, I.V. Rybal'chenko // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, No.11. – P. 2596-2604. (Scopus)
2. Terentyev A.G. Determination of the Structural Features of O-Alkyl-S-2-(N,N-Dialkylamino)ethyl Alkylthiophosphonates from Their Electron Ionization Mass Spectra / A.G.

Terentyev, Y.I. Morozik, A.V. Dudkin [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 71, No.13. – P. 1266-1274. (**Scopus**)

3. Terentyev A.G. Interpretation and simulation of negative ion mass spectra of some phosphorus organoelement compounds / A.G. Terentyev, A.V. Dudkin, I.V. Rybal'chenko [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 72, No.13. – P. 1322-1330. (**Scopus**)

4. Terent'ev A.G. Identification and Determination of the Molecular Structure of Phosphate Esters by the Joint Application of Positive Ion and Negative Ion Electron Ionization Mass Spectrometry / A.G. Terent'ev, Y.I. Morozik, M.V. Ivanova, A.V. Dudkin // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 75, No.2. – P. 208-218. (**Scopus**)

5. Terent'ev A.G. Mass Spectra Electron Ionization of Tetraalkyl Pyrophosphates in the Mode of Registration of Positive Ions and Negative Ions of Resonance Electron Capture. Group Identification and Determination of the Number of Carbon Atoms in Alkyl Radicals of These Compounds / A.G. Terentyev, Y.I. Morozik, A.V. Dudkin // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – Vol. 90, No. 5. – P. 845-851. (**Scopus**)

6. Terentyev A.G. Comparison of sensitivity for methods of positive and negative ion mass spectrometry, exemplified by nitrotoluenes / A.G. Terentyev, R.V. Khatymov // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – Vol. 69, No.5. – P. 899-908. (**Scopus**)

7. Khatymov R.V. Resonant electron capture negative ion mass spectrometry: the state of the art and the potential for solving analytical problems / R.V. Khatymov, A.G. Terentyev // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – Vol. 70, No.4. – P. 605-646. (**Scopus**)

8. Khatymov R.V. Resonant electron captures by polycyclic aromatic hydrocarbon molecules: effects of aza-substitution / R.V. Khatymov, M.V. Muftakhov, A.G. Terentyev [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 2024. – Vol. 160, No.12. – DOI 10.1063/5.0195316. (**Scopus**)

9. Терентьев А.Г. Формирование масс-спектров положительных и отрицательных ионов изомеров тринитротолуола в условиях газовой хромато-масс-спектрометрии / А.Г. Терентьев, А.В. Дудкин, Р.В. Хатымов [и др.] // Журнал общей химии. – 2025. – Т. 95, № 1-2. – С. 27-43. (**Chemical Abstracts**)

10. Khatymov R. V. Chromatography-mass spectrometry of trinitrotoluene isomers in the negative ionization mode under resonance electron capture / R.V. Khatymov, A.G. Terentyev, A.V. Dudkin [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2025. – Vol. 80, No.6. – P. 1089-1101. (**Scopus**)

- 11.** Terent'ev A.G. Determination of the Structure of Alkyl Radicals in a Series of Highly Toxic Organophosphorus Compounds Using Mass Spectrometry Databases and Library Search / A. V. Dudkin, Yu. I. Morozik, I. V. Rybal'chenko, A. G. Terentyev // Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 73. – P. 1275-1281. (**Springer**)
- 12.** Хатымов Р.В. Сродство молекул к электрону и активационный барьер на пути автоотщепления электрона из газофазных молекулярных отрицательных ионов / Р.В. Хатымов, М.В. Муфхатов, П.В. Щукин, Л.З. Хатымова, А.Г. Терентьев, Г.Ф. Рудаков, Р.Ф. Туктаров // ЖЭТФ. – 2025. – Т. 168, вып.3(9). – С. 296-303. (**GeoRef**)
- 13.** Терентьев А.Г. Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов / А.Г. Терентьев, А.В. Дудкин, Ю.И. Морозик // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85, №8. – С. 8-15. (**GeoRef**)
- 14.** Терентьев А.Г. Устройство управления разверткой низких энергий ионизирующих электронов для формирования совокупного масс-спектра отрицательных ионов с использованием квадрупольного масс-спектрометра / А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов, А.В. Мальцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86, №4. – С. 12-20. (**GeoRef**)
- 15.** Хатымов Р. В. Масс-спектры положительных и отрицательных ионов и стабильность некоторых нитронасыщенных ароматических соединений / Р.В. Хатымов, А.В. Дудкин, А.Г. Терентьев, Л.З. Хатымова, М.Д. Крыкин, А.В. Дьячков // Масс-спектрометрия. – 2025. – Т. 22, №1. – С. 43-54.
- 16.** Патент на полезную модель № 158407 У1 Российская Федерация, МПК H01J 49/00. Устройство для сохранения катода масс-спектрометра при работе с малыми энергиями ионизации: № 2015106407/07 : заявл. 25.02.2015 : опубл. 27.12.2015 / А.Г. Терентьев, М.В. Иванова, Р.В. Хатымов, А.В. Дудкин ; заявитель Федеральное государственное казённое военное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации.
- 17.** Патент № 2599900 С2 Российская Федерация, МПК G01N 30/72. Способ идентификации органических соединений методом хромато-масс-спектрометрии : № 2015104248/28 : заявл. 09.02.2015 : опубл. 20.10.2016 / А.Г. Терентьев, М.В. Иванова, Р.В. Хатымов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное казённое военное

образовательное учреждение высшего образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны Российской Федерации.

18. Патент № 2616595 С Российской Федерацией, МПК H01J 49/00, G01N 30/72. Масс-спектрометрическая идентификация соединений ряда V-газов : № 2015118563 : заявл. 18.05.2015 : опубл. 18.04.2017 / А.Г. Терентьев, М.В. Иванова, Ю.И. Морозик [и др.] ; заявитель Федеральное государственное казённое военное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко» Министерства обороны РФ.

19. Патент на полезную модель № 188483 U1 Российской Федерацией, МПК H01J 49/30. Устройство питания катода масс-спектрометра переменным током для периодической вариации энергии эмитируемых электронов при регистрации масс-спектров отрицательных ионов : № 2018115124 : заявл. 23.04.2018 : опубл. 16.04.2019 / А.Г. Терентьев, А.А. Брусенин, Р.В. Хатымов, Р.Ф. Туктаров ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение «27 Научный центр» Министерства обороны Российской Федерации.

20. Патент № 2664713 C1 Российской Федерацией, МПК H01J 49/08 G01N 30/72. Способ ионизации вещества электронами при работе на масс-спектрометре : № 201711389 : заявл. 04.04.2017 : опубл. 22.08.2018 / А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов, А.Ю. Домрачев [и др.] ; заявитель Закрытое акционерное общество Специальное конструкторское бюро «Хроматэк».

21. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016661049 Российской Федерации. Прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов соединений: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов (PRONEGMS1.0) : № 2016612245 : заявл. 17.03.2016 : опубл. 28.09.2016 / А.Г. Терентьев, И.В. Рыбальченко, А.В. Дудкин, Л.А. Тихомиров ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Костромской государственный университет».

22. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2015621486 Российской Федерации. База данных масс-спектров отрицательных ионов токсичных химикатов (varhbz) : № 2015621003 : заявл. 27.07.2015 : опубл. 24.09.2015 / А.Г. Терентьев,

А.В. Дудкин, Ю.И. Морозик [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Костромской государственный технологический университет».

23. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016621328 Российской Федерации. База данных спрогнозированных масс-спектров отрицательных ионов соединений групп: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов «LibNegMS1.0» : № 2016620260 : заявл. 17.03.2016 : опубл. 28.09.2016 / А.Г. Терентьев, А.В. Дудкин, Ю.И. Морозик [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Костромской государственный университет».

24. Терентьев А.Г. Определение молекулярной массы эфиров метилфосфоновой кислоты по масс-спектрам отрицательных ионов / А.Г. Терентьев, Д.В. Орешкин, И.В. Рыбальченко // Кластер конференций по органической химии: тезисы докладов «ОргХим-2016», г. Санкт-Петербург (пос. Репино), 27 июня – 1 июля 2016 года. – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – С. 170.

25. Терентьев А.Г. Чувствительность метода масс-спектрометрии отрицательных ионов при идентификации токсичных веществ / А.Г. Терентьев, М.А. Легков, Р.В. Хатымов // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений XXIV Всероссийской конференции, г. Москва – Йошкар-Ола – Уфа – Казань, 26-30 июня 2017 года. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2017. – С. 118.

26. Терентьев А.Г. Подход к обоснованию выбора применяемого масс-спектрометрического метода при анализе токсичных соединений / А.Г. Терентьев, М.А. Легков, Р.В. Хатымов [и др.] // Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы: сб. материалов VIII съезда ВМСО и VII Всероссийская конференция с международным участием, г. Москва, 9-13 октября 2017 года. – г. Москва: ВМСО, 2017. – С. 56.

27. Терентьев А.Г. Чувствительность метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов на примере ряда нитротолуолов / А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. В 6-ти томах, Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 года. Том 4. – Санкт-Петербург: [б.и.], 2019. – С. 215.

28. Терентьев А.Г. Новые возможности газохроматографического масс-спектрометра с квадрупольным анализатором при работе с устройством для ионизации электронами

различных энергий / А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов // III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции, г. Краснодар, 29 сентября-5 октября 2019 года. – г. Краснодар, 2019. – С. 62.

29. Терентьев А.Г. Аналитические возможности метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов / А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов, Ю.И. Морозик // Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы: сб. материалов IX съезда ВМСО и VIII Всероссийская конференция с международным участием, г. Москва, 14-18 октября 2019 года. – г. Москва: ВМСО, 2019. – С. 97.

30. Terentyev A.G. Identification of a series of nitrotoluene by the method of mass spectrometry of negative ions of resonant electron capture / A.G. Terentyev, R.V. Khatymov // Proceedings of the 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, Pardubice, April 1–3, 2020. University of Pardubice Czech Republic, Pardubice. University of Pardubice, 2020. – Pp. 705-710.

31. Терентьев А.Г. О расширении возможностей оборудования ГХ/МС в базовой комплектации переключением в режим генерации отрицательных ионов резонансным захватом электронов/ А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов // IV Съезд аналитиков России: тезисы докладов, г. Москва, 26-30 сентября 2022 г. – М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. – С.183.

32. Терентьев А.Г. Структурно-аналитические исследования с помощью масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов / А.Г. Терентьев, Р.В. Хатымов, А.В. Дьячков [и др.] // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7 – 12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 2. – М.: ООО «Буки Веди», 2024. – 528 с. – ISBN 978-5-00202-666-1 [т. 2]. – С. 354.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность за неоценимую помощь, дискуссию, выполнение отдельных экспериментов и исследований к.ф-м.н Хатымова Р.В., к.х.н. Дудкина А.В., д.х.н профессора Морозик Ю.И., д.х.н. профессора Рыбальченко И.В., к.х.н. Дьячкова А.В., к.х.н. Иванову М.В., д.ф-м.н. Хайдукова Евгения Валерьевича.

Соискатель



А.Г. Терентьев