МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
ЖУРНАЛ ВСЕРОССИЙСКОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

Редакция журнала «Масс-спектрометрия»:
119234 Москва, а/я 51, журнал «Масс-спектрометрия». Тел.: +7 (495) 939-14-07. E-mail: mail@vmso.ru

Редакторы

Главный редактор
Заикин Владимир Георгиевич, д.х.н., профессор
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., д. 29
Тел./факс: +7 (495) 954-22-69. E-mail: zaikin@ips.ac.ru

Приборостроение
Галль Лидия Николаевна, д.ф.-м.н., профессор
Институт аналитического приборостроения РАН, 190103 Санкт-Петербург, Рижский пр., д. 26
Тел.: +7 (812) 251-81-59. E-mail: gall@ianin.spb.ru

Новые масс-спектрометрические методы
Горшков Михаил Владимирович, к.ф.-м.н.
Институт энергетических проблем химической физики РАН, 119334 Москва, Ленинский пр., д. 38 корп. 2
Тел.: +7 (495) 137-10-07 (доб. 138), факс: +7 (495) 137-82-58. E-mail: gorshkov@chph.ras.ru
http://www.proteomics.narod.ru

Изотопная и неорганическая масс-спектрометрия
Чернышев Игорь Владимирович, д.г.-м.н., член-корреспондент РАН
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017 Москва, Старомонетный пер., д. 35
Тел.: +7 (495) 951-36-43, 230-82-25. E-mail: cher@igem.ru

Органическая масс-спектрометрия
Некрасов Юрий Степанович, д.х.н., профессор
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28
Тел.: +7 (495) 135-93-93. E-mail: yusnekr@ineos.ac.ru

Биомедицинская масс-спектрометрия
Шевченко Валерий Евгеньевич, д.б.н.
Институт ГУ Российский онкологический научый центр им. Н.Н. Блохина РАМН,
115478 Москва, Каширское ш., д. 24
Тел.: +7 (495) 323-56-11. E-mail: vshev@nm.ru

Проблемы охраны окружающей среды, аналитическая масс-спектрометрия
Лебедев Альберт Тарасович, д.х.н., профессор
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Воробьевы горы, д. 1 стр. 3
Тел./факс: +7 (495) 939-14-07. E-mail: lebedev@org.chem.msu.ru

Статьи на английском языке по всем вопросам масс-спектрометрии
Микая Анзор Иванович, д.х.н. (Dr. Anzor Mikaia)
National Institute of Standards & Technology,
100 Bureau Drive, 221/A111, Stop 8380, Gaithersburg, MD 20899-8380, USA
Phone: +1 301 975 2521; Fax: +1 301 975 3670. E-mail: anzor.mikaia@nist.gov

Секретарь редакции
Хрущева Мария Леонидовна, к.х.н.
119234 Москва, а/я 51, Хрущевой М.Л.
Тел.: +7 (495) 939-14-07. E-mail: mail@vmso.ru

Редакционная коллегия

Борщевский А.Я., д.х.н. (Москва)
Бродский Е.С., д.х.н. (Москва)
Ефремов Ю.Я., к.х.н. (Казань)
Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор (Санкт-Петербург)
Зякун А.М., д.б.н. (Пущино)
Кудин Л.С., д.х.н., профессор (Иваново)
Кутин А.А. (Москва)
Мазунов В.А., д.ф.-м.н., профессор (Уфа)
Мнджоян К.К., к.филол.н. (Москва)
Самгина Т.Ю., к.х.н. (Москва)
Самсонов Д.П., к.х.н. (Обнинск)
Сысоев А.А., д.ф.-м.н., профессор (Москва)
Цыбин О.Ю., д.ф.-м.н., профессор (Санкт-Петербург)
Шморгунов В.А. (Москва)

Журнал включен в «Реферативный журнал», Базы данных ВИНИТИ и в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ), созданный Федеральным агентством по науке и инновациям, Министерством образования и науки РФ и Научной электронной библиотекой eLIBRARY.RU (www.elibrary.ru). Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям Ulrich's Periodical Directory.

Информация

С февраля 2007 г. журнал «Масс-спектрометрия» включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ), созданный Федеральным агентством по науке и инновациям, Министерством образования и науки РФ и Научной электронной библиотекой eLIBRARY.RU (www.elibrary.ru).

РИНЦ — это специализированная база данных по российским научным периодическим изданиям, создаваемая на основе библиографических описаний статей, аннотаций или рефератов, а также пристатейных ссылок цитируемой литературы.

База оснащена мощной поисково-аналитической системой, способной реализовать поисковые запросы различной сложности. Обеспечена функция определения индекса цитирования не только для журнала, но и для каждого автора. На основе индекса цитирования отдельных авторов, публикующихся в журнале, рассчитывается импакт-фактор всего издания, то есть количественный показатель средней цитируемости статей в данном издании за определенный период времени. Фактически импакт-фактор — это объективный количественный показатель «веса» издания в профессиональном сообществе, его читаемости и востребованности. На основании этого показателя определяется значимость того или иного издания. Индекс цитирования и импакт-фактор необходимы Министерству образования и науки, и в частности ВАК, в качестве инструментов для наукометрического и библиометрического анализа, в том числе и для составления и редактирования Перечня ведущих российских научных журналов.

На сайте www.elibrary.ru ВЫ МОЖЕТЕ ПОДПИСАТЬСЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ВАРИАНТ ЖУРНАЛА «Масс-спектрометрия» с предоставлением доступа к полным текстам журналов или отдельным статьям.

СОДЕРЖАНИЕ

Влияние органических добавок на увеличение интенсивности сигналов протонированных пептидов в масс-спектрах матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации
В.А. Горшков, К.А. Артеменко, Т.Ю. Самгина, А.Т. Лебедев 5

Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного и элементного анализа
Л.Н. Галль, А.Н. Баженов, В.А. Шкуров, В.А. Бабаин, Н.Р. Галль 11

Исследование кинетики реакций газофазного дейтероводородного обмена протонированных молекул аминокислот с ND_3 с использованием радиочастотного газонаполненного квадруполя в качестве молекулярно-ионного реактора
А.В. Чудинов, И.В. Сулименков, В.И. Козловский, В.С. Брусов, А.Р. Пихтелев, В.В. Зеленов 19

Масс-спектрометрическое изучение испарения $NiCl_2$. Термохимические свойства компонентов пара
А.В. Макаров, С.Г. Збежнева 27

Частотная и фазовая модуляция гармонического питания квадрупольного фильтра масс
А. Баранов, Е.Я. Черняк, А.Н. Корольков, Н.В. Коненков 31

Новый метод исследования кинетики реакций распада ионов в газонаполненном радиочастотном квадруполе с резонансным вращательным возбуждением. 2. Реакции фрагментации катион-радикалов комплексов $[MX(DPPE)_2]$ ($M = Mo, W; X = (N_2)_2, (CO)_2, H_4$)
И.В. Сулименков, В.И. Козловский, В.Д. Махаев, А.Ф. Шестаков, Т.А. Филина, Ю.М. Шульга, В.С. Брусов, А.Ф. Додонов 37

Метод определения параметров формы пика секторного масс-спектрометра
О.Н. Перегудов, В.А. Покровский, Ю.В. Рогульский, А.Н. Бугай 43

Методики выполнения измерений массовой концентрации веществ с использованием масс-спектрометрии 49

Кандидаты на представление к званию «Почетный член ВМСО» 53

Третий съезд ВМСО. II Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», 3–8 сентября 2007 г. (первый циркуляр) 56

Памяти Бориса Александровича Мамырина 59

Конференции, симпозиумы, семинары 61

Инструкция для авторов журнала «Масс-спектрометрия» 62

CONTENTS

Signal enhancement for protonated peptides in matrix-assisted laser desorption/ionization by doping with organic molecules
V. A. Gorshkov, K. A. Artemenko, T. Yu. Samgina, A. T. Lebedev 5
Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills 1/3, 119992 Moscow, Russia. E-mail: lebedev@org.chem.msu.ru

ERIAD (ESI) mass spectrometry as a new method for isotopic and elemental analysis
L.N.Gall, A.N.Bazenov, V.A.Shkurov, V.A.Babain, N.R.Gall 11
Institute for Analytical Instrumentation, Russian Academy of Sciences, Rizskii pr. 26, 190103 St.-Petersburg, Russia. E-mail: gall@ianin.spb.su;
V.G.Hlopin Radium Institute, 194021 St.-Petersburg, Russia. E-mail: babain@atom.nw.ru;
A.F.Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, Polytechnicheskaya 26, 194021 St.-Petersburg, Russia. E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

The kinetics study of gas-phase H/D-exchange reactions for protonated amino acid ions with ND_3 into the RFQ ion guide
A.V. Chudinov, I.V. Soulimenkov, V.I. Kozlovski, V.S. Brusov, A.R. Pikhtelev, V.V. Zelenov . . . 19
Institute of Energy Problems for Chemical Physics (Branch), Russian Academy of Sciences, prospekt acad. Semenova 1/10, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia. E-mail: chudinov@binep.ac.ru

Mass spectrometric study of NiCl2 evaporation. Thermochemical properties of the vapor components
A.V. Makarov, S.G. Zbezhneva 27
Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills 1/3, 119992 Moscow, Russia. E-mail: a.v.-makarov@mail.ru

Frequency and phase modulation of quadrupole mass filter RF voltage
A.Baranov, E. Ya. Chernyak, A.N. Korolkov, N.V. Konenkov 31
Rysazan State Esenin University , Svoboda str. 46, 390000 Ryazan, Russia. E-mail: konenkov@rspu.ryazan.ru

A new method for the investigation of kinetics of ion-molecule reactions in the segmented gas filled RFQ under resonance rotation excitation. 2. Fragmentation reactions of $[MX(DPPE)_2]$ ($M=Mo, W; X=(N_2)_2, (CO)_2, H_4$) complex cation-radicals
I.V. Soulimenkov, V.I. Kozlovski, V.D. Makhaev, A.F. Shestakov, T.A. Filina, Yu.M. Shulga, V.S. Brusov, A.F.Dodonov 37
Institute of Energy Problems for Chemical Physics (Branch), Russian Academy of Sciences, prospekt acad. Semenova 1/10, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia. E-mail: ilia@binep.ac.ru;
Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

Method for the determination of peak shape parameters for sector mass spectrometers
O.N. Peregudov, V.A. Pokrovsky, A.N. Kalinkevich, O.M. Buhay, Y.V. Rogulsky 43
Institute of Applied Physics, NAS of Ukraine, Petropavlovskaya St. 58, 40030 Sumy, Ukraine. E-mail: op@pochta.ru;
Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Gen. Naumova Str. 17, 03164 Kiev, Ukraine

Methods for accomplishing the measurements of mass concentrations of compounds by using mass spectrometry 49

Persons nominated for the title «Honorary Member of RSMS» 53

Third Congress of RSMS. II All-Russian Conference «Mass Spectrometry and Its Applied Problems», 3-8 September 2007 г. (first announcement) 56

Obituary: Boris Alexandrovich Mamirin 59

Conferences, symposia, seminars 61

Instruction for authors of the «Mass Spectrometry» Journal 62

Влияние органических добавок на увеличение интенсивности сигналов протонированных пептидов в масс-спектрах матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации

В.А. Горшков, К.А. Артеменко, Т.Ю. Самгина, А.Т. Лебедев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы 1, строение 3, 119992 Москва, Россия. E-mail: lebedev@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.11.2006 г.

Незначительные добавки самых разнообразных по своей природе органических веществ к образцу смеси пептидов в матрице 2,5-дигидроксибензойной кислоты приводят к заметному увеличению (30–500%) интенсивности пиков протонированных молекул пептидов. Среди многочисленных возможных механизмов, обусловливающих этот эффект, наиболее вероятным является повышение степени кристаллической однородности образца за счет уменьшения размеров кристаллов вещества матрицы. Эффект отсутствует в случае такой матрицы, как α-циано-4-гидроксикоричная кислота, поскольку это соединение кристаллизуется с образованием мелких кристаллов, в которых образец равномерно распределен.

Ключевые слова: *пептиды, МАЛДИ, 2,5-дигидроксибензойная кислота, органические добавки.*

Small additions of various organic compounds to a sample of a peptide mixture in the matrix of 2,5-dihydroxybenzoic acid lead to a notable intensity increase of the protonated peptide peaks. An increase of homogeneity due to the diminishing of the size of DHB crystals might be the most probable among several possible validations of the effect. This effect disappears when α-cyano-4-hydroxycinnamic acid is used as a matrix since the forming crystals of this compound are small in size and randomly spread over the sample.

Keywords: *peptides, MALDI, 2,5-dihydroxybenzoic acid, organic additives.*

Введение

Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (**МАЛДИ**) и электрораспыление в настоящее время являются наиболее значимыми методами «мягкой» ионизации для масс-спектрометрического исследования соединений с большой молекулярной массой. Они широко применяются при изучении биомолекул: пептидов, белков, олигонуклеотидов, олигосахаридов, а также синтетических полимеров.

На сегодняшний день не существует единого мнения относительно механизма образования ионов в источнике МАЛДИ. На их выход оказывают влияние способ приготовления и нанесения образца (природа матрицы, толщина слоя, поверхность мишени), соотношение образец:матрица, энергия лазера, наличие посторонних примесей и добавок [1].

Для каждого класса веществ используются свои матрицы, обеспечивающие оптимальный результат. Пока не существует общих методов подбора «хорошей» матрицы для определенного типа анализируемых объектов, хотя в некоторых случаях получены результаты, позволяющие связать эффективность ионизации с электронными свойствами вещества матрицы и образца [2]. Поиск оптимальной матрицы, подходящей для конкретного случая, чаще всего приходится проводить простым подбором наилучшего варианта. Первые спектры МАЛДИ были получены для пептидов с использованием никотиновой кислоты [3] и частиц кобальта в глицерине [4]. Позднее Бивис и Хайт предложили ряд новых матриц, являющихся, в основном, производными коричной и других ароматических кислот [5]. Карасом [6] была предложена 2,5-дигидроксибензойная кислота (**DHB**), эффективность которой возрастала при добавлении 2-гидрокси-5-метоксибензойной кислоты. Полученная смесь («superDHB») обеспечивает лучшее соотношение сигнал/шум и бóльшую точность в определении масс пептидов [7]. Описано также увеличение выхода ионов в МАЛДИ при добавлении к DHB 5-метоксисалициловой кислоты или фукозы [8]. Вносимые в матрицы добавки обеспечивают большую однородность образующейся поверхности и, как следствие, повышают воспроизводимость спектра по всей площади образца [1].

Не только состав матрицы, но и способ ее нанесения на подложку влияет на интенсивность образующегося сигнала МАЛДИ. Наиболее часто используется метод «высушенной капли», когда раствор матрицы и вещества смешивается в объемном соотношении 100:1–1000:1, смесь наносится на мишень и высушивается на воздухе. Одну из ключевых ролей при нанесении матрицы играет состав растворителя, так как последний предопределяет скорость кристаллизации по мере высыхания капли, гомогенность образующегося слоя кристаллов и его толщину. Медленная кристаллизация матрицы позволяет уменьшить эффект присутствия нелетучих примесей [9]. При использовании тонкого гомогенного слоя кристаллов матрицы улучшается чувствительность и разрешающая способность в масс-спектрометрическом эксперименте [10].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния добавок различной химической природы на качество спектра пептидов в МАЛДИ.

Экспериментальная часть

Масс-спектры МАЛДИ пептидов регистрировались в режиме задержанной экстракции ионов на приборе Autoflex II компании Bruker, оборудованном азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм и время-пролетным анализатором масс. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Образцы наносили на мишень из полированной стали. Запись спектров производили в режиме положительных ионов. Результирующий спектр представлял собой сумму 300 спектров, полученных в разных точках образца.

В качестве матриц применяли 2,5-дигидроксибензойную кислоту (DHB) (Acros, 99%) и α-циано-4-гидроксикоричную кислоту (**HCCA**) (Acros, 99%). В качестве добавок были изучены галактоза (Acros, 97%), нафталин (Acros, 99%), октадекан (Acros, 99%), N-фенилмалеинимид (Acros, 97%) и иодацетамид (Acros, 98%). Для приготовления растворов матриц использовали метанол (Merck, для ВЭЖХ), ацетонитрил (Panreac, для ВЭЖХ), воду (деионизованную), трифторуксусную кислоту (**TFA**) (Acros, 99%).

В качестве анализируемого вещества использовалась смесь пептидов с массами в диапазоне 1000–3000 Д, выделенных из кожного секрета лягушки *Rana ridibunda*, полученного методом электростимуляции спинных желез [11]. Для проведения эксперимента был приготовлен водный раствор пептидов.

Приготовление растворов матриц

1. DHB растворяли в смеси ацетонитрил/вода/ TFA (1:1:0.1 об. %).

2. DHB растворяли в смеси метанол/TFA в соотношении (1:0.1 об. %).

3. HCCA растворяли в смеси ацетонитрил/вода/ TFA (1:1:0.1 об. %) до получения насыщенного раствора.

4. HCCA растворяли в смеси метанол/TFA в соотношении (1:0.1 об. %) до получения насыщенного раствора.

Приготовление растворов добавок

Часть добавок была приготовлена в виде насыщенных при комнатной температуре растворов: галактоза и щавелевая кислота — в воде, нафталин — в ацетонитриле, октадекан — в тетрагидрофуране. N-фенилмалеинимид и иодацетамид готовили в виде 0.1 М растворов в ацетонитриле и воде соответственно.

Нанесение

Добавки в объемном соотношении 1:10 и 1:100 были заранее введены в растворы матриц. С помощью автоматической пипетки 1.5 мкл полученного раствора наносили на подложку, сверху наносили 0.5 мкл раствора пептидов. До их высыхания проводили смешивание матрицы и образца на подложке методом in-out (многократный отбор-нанесение пробы из пипетки) [12].

Обсуждение результатов

Во всех проведенных экспериментах (рис. 1–8) добавление к образцу небольшого количества органических соединений самой разной природы вызывало увеличение интенсивности пиков молекулярных ионов пептидов. Теоретически возможно несколько механизмов, позволяющих объяснить действие добавок.

Во-первых, введенная добавка может выступать в роли инициатора ионизации, поглощая лазерное излучение и передавая его молекулам исследуемого вещества. В рамках этой части исследования было изучено влияние добавок N-фенилмалеинимида и иодацетамида на интенсивность пиков спектра, а также измерено УФ-поглощение их растворов при длине волны лазера (337 нм).

Во-вторых, мишень для МАЛДИ может быть источником фотоэлектронов [13, 14], которые играют важную роль в процессах образования как положительных, так и отрицательных ионов [15]. Высокая концентрация фотоэлектронов приводит к возникновению отрицательно заряженных ионов матрицы, нейтрализующих положительно заряженные ионы в «облаке» МАЛДИ, в том числе и ионы целевого вещества. Добавка может выступать как ловушка фотоэлектронов или отрицательных ионов матрицы, тем самым, уменьшая процессы рекомбинации ионов и увеличивая сигнал целевого соединения. Так, при добавлении к матрице $CuCl_2$, ионы Cu^{2+} легко восстанавливаются под действием электронов до Cu^{+}, усиливая интенсивность выходящих сигналов [1]. Для проверки этой гипотезы в нашем эксперименте в качестве добавок были взяты нафталин — вещество, способное к захвату электронов или нейтрализации отрицательных зарядов, и, напротив, октадекан — инертное вещество.

В-третьих, добавка может усиливать гидрофобность молекулы исследуемого вещества, что также может увеличивать сигнал [16]. В данной работе тестировалась добавка октадекана: соединения совершенно инертного, гидрофобного, с высоким потенциалом ионизации, не способного образовывать водородные связи и вступать в какие-либо реакции в условиях эксперимента.

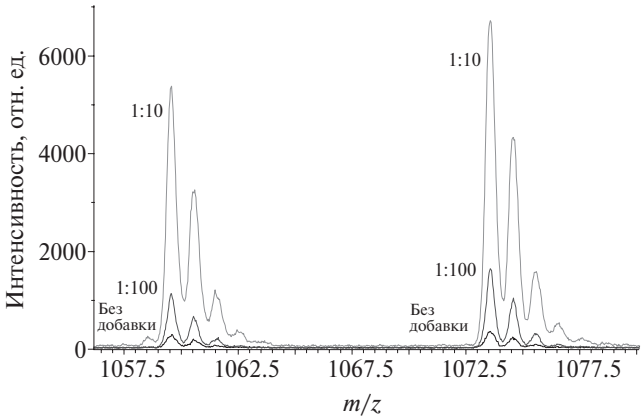


Рис. 1. Влияние добавки N-фенилмалеинимида к раствору DHB (ацетонитрил/вода/TFA 1:1:0.1 об.%) на спектр МАЛДИ пептидов.

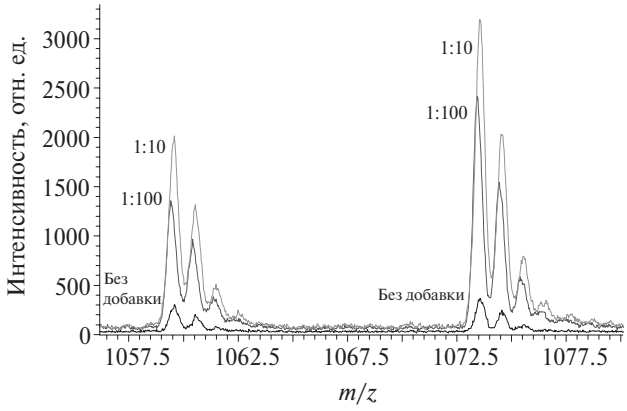


Рис. 2. Влияние добавки иодацетамида к раствору DHB (ацетонитрил/вода/TFA 1:1:0.1 об.%) на спектр МАЛДИ пептидов.

В-четвертых, протонирующая добавка может вызвать увеличение выхода протонированных молекул пептида. Для проверки этого эффекта использовали в качестве добавок серию соединений разной кислотности (от щавелевой кислоты до октадекана).

Наконец, в-пятых, внесение добавки может способствовать бóльшей гомогенности образующихся кристаллов или улучшать растворимость анализируемого вещества в кристаллах матрицы. Известно, что для HCCA характерно образование мелких, гомогенных кристаллов, причем использование легколетучего растворителя (например, метанола) позволяет добиться уменьшения размеров кристаллов. Исходя из вышесказанного, было решено исследовать действие добавок в случае использования обеих матриц — DHB и HCCA, а также изучить влияние двух растворителей: медленносохнущего — смеси ацетонитрил/вода и быстросохнущего — метанола.

И иодацетамид, и N-фенилмалеинимид, добавленные к DHB (ацетонитрил/вода/TFA), привели к существенному увеличению сигнала в спектре МАЛДИ. На приведенных спектрах (рис. 1, 2) отчетливо видно увеличение сигнала в 2–5 раз в зависимости от конкретного пептида и количества примеси (1060 Да — брадикинин, 1073 Да — Thr[b]брадикинин).

Оба вещества могут хорошо поглощать электромагнитное излучение лазера и, как было отмечено ранее, выступать в роли первичных инициаторов ионизации. В таблице приведены результаты измерения коэффициентов поглощения излучения с длиной волны 337 нм двумя исследуемыми веществами и, для сравнения, молекулами основной матрицы.

Видно, что коэффицент поглощения DHB на порядок выше, чем для N-фенилмалеинимида, и практически на три порядка выше, чем для иодацетамида. Из сказанного следует, что влияние добавки не может быть объяснено поглощением излучения лазера. В пользу этого также говорит то, что, во-первых, концентрация добавки мала по сравнению с концентрацией DHB, а, во-вторых, оба исследованных вещества, несмотря на ощутимое различие в коэффициентах поглощения, примерно одинаково влияют на спектр.

Таблица 1. УФ-поглощение (337 нм) N-фенилмалеинимида, иодацетамида и 2,5-дигидроксибензойной кислоты.

Вещество	Коэффициент УФ-поглощения (отн. ед.)
N-фенилмалеинимид	3.45
Иодацетамид	0.081
DHB	50.9

Существенное увеличение сигнала (~ в 3 раза) наблюдалось также и для добавки галактозы к раствору DHB в смеси вода/ацетонитрил/TFA (рис. 3) (2675 Да — бревинин-1E, 2697 Да — его натриевый аддукт).

Положительный эффект (улучшение разрешения, увеличение отношения сигнал/шум, более низкие пределы определения) от внесения в состав матрицы углеводов описан и ранее [8, 17]. Однако в указанных работах углевод вводился в молярном соотношении 1:1 по отношению к DHB, а лучшие результаты давала тройная смесь, включающая в себя сверх того добавку (1 мольн. %) 5-метоксисалициловой кислоты. Наблюдалось увеличение сигнала на 96%, однако авторы отмечали значительно возросшее время высыхания капли на мишени, и, соответсвенно, усложнившуюся пробоподготовку. В нашем случае увеличение сигнала наблюдается даже для соотношения матрица:добавка 1:100 (т.е. значительно ниже эквимолярного), причем для соотношения 1:10 наблюдалось даже некоторое падение интенсивности сигнала.

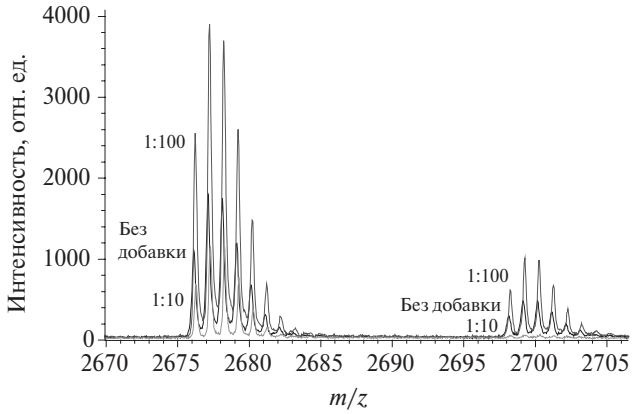


Рис. 3. Влияние добавки галактозы к раствору DHB (ацетонитрил/вода/TFA 1:1:0.1 об.%) на спектр МАЛДИ пептидов.

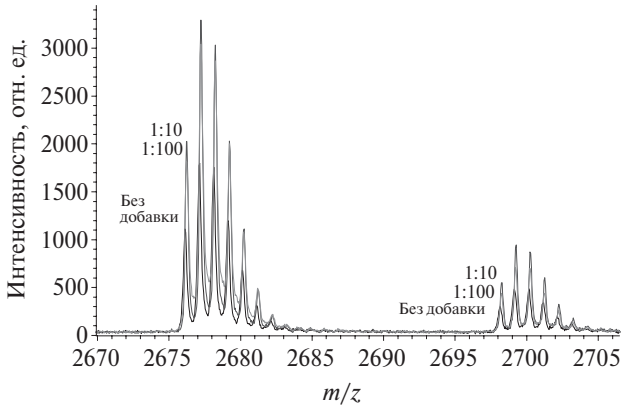


Рис. 4. Влияние добавки нафталина к раствору DHB (ацетонитрил/вода/TFA 1:1:0.1 об. %) на спектр МАЛДИ пептидов.

Спектры, приведенные на рис. 4, получены при добавлении нафталина. Здесь также отмечается существенное увеличение сигнала (~ в 2 раза), причем и 10 об.%, и 1 об.% добавки примерно одинаково влияют на его интенсивность. Нафталин не имеет подвижных протонов и не может приводить к увеличению выхода протонированных молекул. Тот факт, что нафталин, как и предыдущие вещества, позволяет добиться улучшения качества спектра, можно было бы связать с его способностью служить «ловушкой электронов». Однако практически одинаковый эффект увеличения сигнала пептидов, достигаемый с использованием сахаров и особенно алканов (см. ниже), свидетельствует о другом механизме увеличения интенсивности сигнала в спектрах пептидов.

Рис. 5 демонстрирует эффект добавки октадекана на спектр пептидов.

Интересно, что меньшее количество добавки (1:100), оказывает большее влияние на спектр, а при 10 об. % концентрации октадекана наблюдается отрицательный эффект влияния на интенсивность сигнала. Вышесказанное дает основания усомниться в действенности эффекта увеличения гидрофобности анализируемых веществ в механизме действия добавок.

Увеличение интенсивности сигнала протонированных молекул пептидов при добавлении к матрице щавелевой кислоты (рис. 6) можно было бы связывать с возможностью дополнительного протонирования молекул пептидов. Однако величина позитивного эффекта в случае щавелевой кислоты незначительно отличается от таковой для добавок нафталина, галактозы или октадекана.

Поскольку все рассмотренные выше добавки вне зависимости от своей природы оказывают приблизительно одинаковое воздействие на увеличение сигналов протонированных молекул $[M + H]^+$ пептидов исходной смеси, можно предполагать, что механизм этого эффекта одинаков во всех случаях. Единственным параметром, идентичным во всех проведенных экспериментах, было изменение условий кристаллизации образца при использовании стандартного протокола МАЛДИ для DHB.

При кристаллизации из раствора ацетонитрил/вода/TFA 2,5-дигидроксибензойная кислота образует крупные монокристаллы. Внедрение анализируемого пептида в структуру таких монокристаллов затруднено: твердый раствор не образуется. Пептид образует твердый раствор с наиболее мелкокристаллическими *локальными* участками слоя матрицы на подложке. Эффективная ионизация при лазерном облучении достигается только при попадании луча именно в эти участки, так называемые «горячие точки» («hot/sweet spots»). Внесение добавки в водно-ацетонитрильный раствор DHB мешает росту монокристаллов, приводит к формированию мелкокристаллической структуры и улучшает растворимость пептида в матрице. Это увеличивает выход сигналов молекулярных ионов пептидов в изучаемой смеси.

При использовании в качестве матрицы HCCA ситуация меняется. Данная матрица кристаллизуется из водно-ацетонитрильной смеси в виде мелкокристаллического слоя. Внесение тех же добавок в HCCA радикально снижает интенсивности протонированных молекул пептидов (рис. 7–8). Это объясняется конкурирующим влиянием внесенных добавок, которые снижают растворимость анализируемых пептидов в кристаллах матрицы.

При этом мешающее влияние добавок сильнее выражено для растворов HCCA, приготовленных в метаноле, а не водно-ацетонитрильной смеси, по-

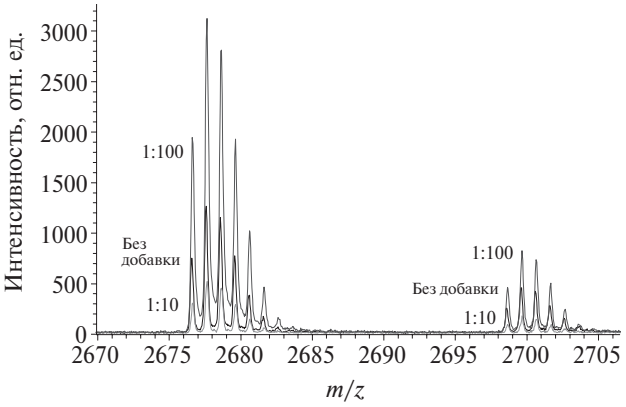


Рис. 5. Влияние добавки октадекана к раствору DHB (ацетонитрил/вода/TFA 1:1:0.1 об. %) на спектр МАЛДИ пептидов.

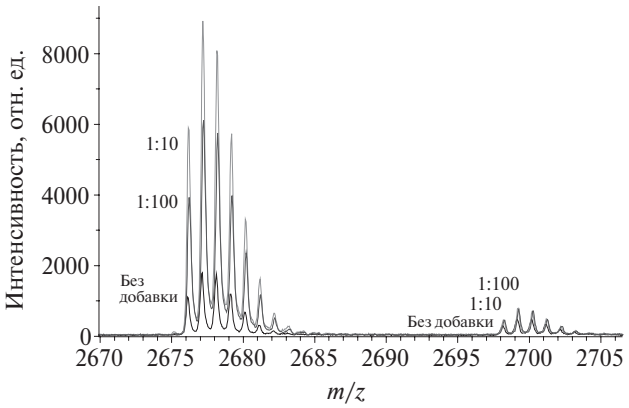


Рис. 6. Влияние добавки щавелевой кислоты к раствору DHB (ацетонитрил/вода/TFA 1:1:0.1 об. %) на спектр МАЛДИ пептидов.

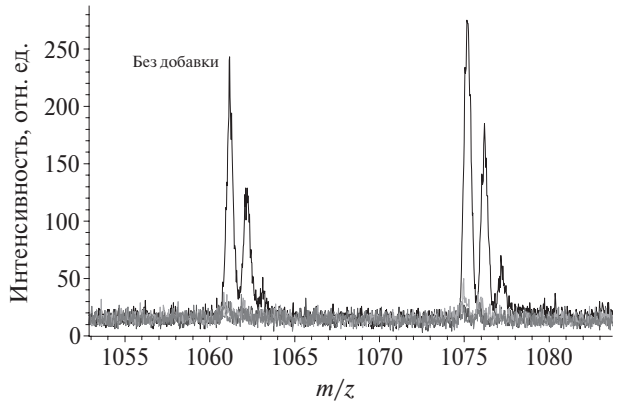


Рис. 7. Влияние добавок различной природы к раствору HCCA (метанол/0.1 об. % TFA) на спектр МАЛДИ пептидов.

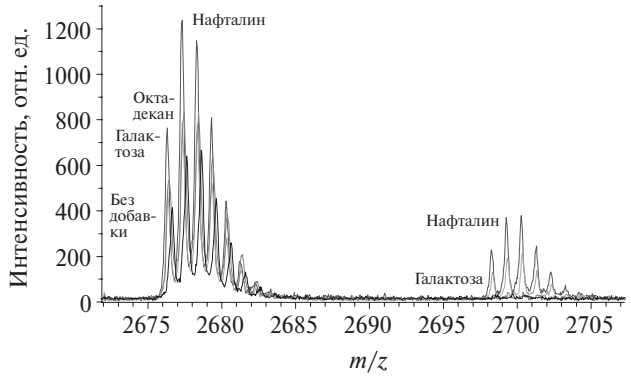


Рис. 9. Влияние добавок различной природы к раствору DHB (метанол/0.1 об. % TFA) на спектр МАЛДИ пептидов.

скольку в первом случае на мишени образуются самые мелкие кристаллы.

Действие добавок при приготовлении проб с использованием метанольных растворов DHB не так ярко выражено, как для HCCA. Замена ацетонитрила на метанол уменьшает размеры кристаллов DHB, но они все равно остаются достаточно крупными по сравнению с кристаллами HCCA. Так что внесение рассмотренных добавок в метанольный раствор DHB улучшает условия ее кристаллизации, усиливая сигнал протонированных молекул пептидов, хотя и в меньшей степени, чем при использовании водно-ацетонитрильных растворов (рис. 9).

Сравнение спектров, полученных в чистых DHB и HCCA, также подтверждает гипотезу о главенствующей роли структуры слоя кристаллов на мишени в получении более качественного результата анализа [18]. При использовании HCCA образуются мелкие кристаллы, равномерно распределенные по поверхности мишени, что позволяет избежать образования «горячих точек» (hot/sweet spot), дает возможность вести запись спектра при меньших интенсивностях лазерного излучения, улучшает чувствительность и соотношение сигнал/шум. Поскольку кристаллы в этом случае имеют оптимальный размер, а однородность образца высока, эффект добавок отсутствует.

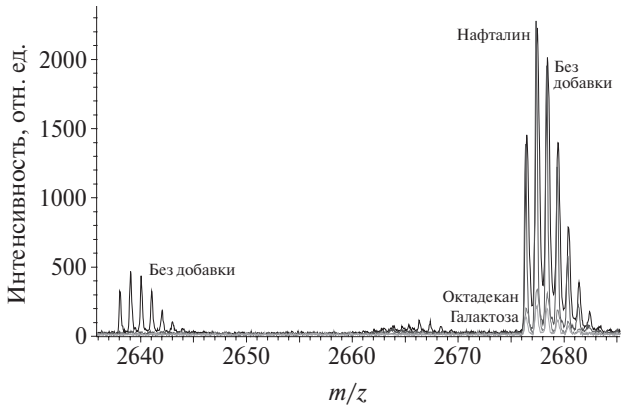


Рис. 8. Влияние добавок различной природы к раствору HCCA (ацетонитрил/вода/TFA 1:1:0.1 об. %) на спектр МАЛДИ пептидов.

Заключение

Увеличение однородности (гомогенности) кристаллической структуры с уменьшением размеров кристаллов 2,5-дигидроксибензойной кислоты в качестве матрицы для регистрации спектров МАЛДИ пептидов достижимо при использовании незначительных добавок кристаллических органических соединений любой природы (от сильных органических кислот до полициклических ароматических углеводородов и алканов). Эта однородность приводит к значительному (до 500 %) увеличению интенсивности сигналов анализируемых пептидов с одновременным увеличением разрешения в масс-спектре. Другие возможные механизмы наблюдаемого эффекта добавок (увеличение гидрофобности образца, улучшение условий протонирования пептидов, появление в системе ловушек электронов, улучшение условий поглощения лазерного излучения), если и имеют место, то значительно в меньшей степени. Эффект добавок отсутствует для HCCA в качестве матрицы, поскольку эта матрица сама по себе кристаллизуется с образованием мелких кристаллов, равномерно распределенных по образцу.

Список литературы

1. M. Dashtiev, V. Frankevich, R. Zenobi, «Signal enhancement in matrix-assisted laser desorption/ionization by doping with Cu(II) chloride», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**, 289–291 (2005).
2. А.В. Стрелецкий, «Масс-спектрометрия МАЛДИ производных фуллеренов». *Дис. канд. хим. наук*, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, 2005.
3. M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, «Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **78**, 53–86 (1987).
4. K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, «Protein and polymer analyses up to *m/z* 100 000 by laser ionisation time-of-flight mass spectrometry», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151–153 (1988).
5. R.C. Beavis, B.T. Chait, «Matrix-assisted laser-desorption mass spectrometry using 355 nm radiation», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **3**, 436–439 (1989).

6. K. Strupat, M. Karas, F. Hillenkamp, «2,5-dihydroxybenzoic acid — a new matrix for laser desorption ionization mass spectrometry», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process* **111**, 89–102 (1991).
7. A. Tsarbopoulos, M. Karas, K. Strupat, B.N. Pramanlk, T.L. Nagabhushan, F. Hillenkamp, «Comparative mapping of recombinant proteins and glycoproteins by plasma desorption and matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry», *Anal. Chem.* **66**, 2062–2070 (1994).
8. T.M. Bilecci, J.T. Stults, «Tryptic mapping of recombinant proteins by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry», *Anal. Chem.* **65**, 1709–1716 (1993).
9. F. Xiang, R.C. Beavis, «Growing protein-doped sinapic acid crystals for laser desorption: An alternative preparation method for difficult samples», *Org. Mass Spectrom.* **28**, 1424–1429 (1993).
10. M. Kussmann, E. Nordhoff, H. Rahbek-Nielsen, S. Haebel, M. Rossel-Larsen, L. Jakobsen, J. Gobom, E. Mirgorodskaya, A. Kroll-Kristensen, L. Palm, P. Roepstorff, «Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry sample preparation techniques designed for various peptide and protein analytes», *J. Mass Spectrom.* **32**, 593–601 (1997).
11. M.J. Tyler, D. J. Stone, J.H. Bowie, J. Pharm, *Toxicol. Methods* **28**, 199–200 (1992).
12. J.K. Lewis, J. Wei, G. Siuzdak, «Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry in peptide and protein analysis», in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Ed. R.A. Meyers), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 5880–5894 (2000).
13. V. Frankevich, R. Knochenmuss, R. Zenobi, «The origin of electrons in MALDI and their use for sympathetic cooling of negative ions in FTICR», *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 11–19 (2002).
14. V.E. Frankevich, J. Zhang, S.D. Friess, M. Dashtiev, R. Zenobi, «Role of electrons in laser desorption/ionization mass spectrometry», *Anal. Chem.* **75**, 6063–6067 (2003).
15. M.V. Gorshkov, V.E. Frankevich, R. Zenobi, «Letter: Characteristics of photoelectrons emitted in matrix-assisted laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance experiments», *Eur. J. Mass Spectrom.* **8**, 67–69 (2002).
16. P. Lecchi, M. Olson, «The role of esterification on detection of protonated and deprotonated peptide ions in matrix assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectrometry (MS)», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**, 1269–1274 (2005).
17. A.I. Gusev, W.R. Wilkinson, A. Proctor, D.M. Hercules, «Direct quantitative analysis of peptides using matrix assisted laser desoption ionization», *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**, 455–463 (1996).
18. S. Laugesen, P. Roepstroff, «Combination of two matrices results in improved perfomance of MALDI MS for peptide mass mapping and protein analysis», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 992–1002 (2003).

Масс-спектрометрия ЭРИАД как новый метод изотопного и элементного анализа

Л.Н. Галль[а], А.Н. Баженов[а], В.А. Шкуров[а], В.А. Бабаин[б], Н.Р. Галль[в]

[а] *Институт аналитического приборостроения РАН, 190103 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: gall@ianin.spb.su*

[б] *Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 194021 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: babain@atom.nw.ru*

[в] *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия. E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru*

Поступила в редакцию 24.01.2007 г.; после переработки — 12.02.2007 г.

Обсуждаются возможности масс-спектрометрии ЭРИАД (разновидность электрораспыления, ESI) как нового метода изотопного и элементного анализа. Техническая реализация метода ЭРИАД, позволяющая, при достаточно высоком (несколько мм рт. ст.) давлении в области интерфейса, прикладывать напряжения порядка сотен вольт (ΔU) между соплом и скиммером, обеспечивает возможность управляемой фрагментации молекул солей исследуемых веществ вплоть до чистых катионов. В работе предложена модель образования ионов металлов в методе ЭРИАД, подтвержденная экспериментами с изотопно меченными растворителем и газом-носителем. Проанализированы изменения в масс-спектрах молекулярных комплексов металлов при различных величинах ΔU таких напряжений, для металлов различной валентности и разного состава растворителей. Наиболее простой масс-спектр имеет место при $\Delta U > 350$ В, когда анализируемый металл представлен практически только ионами Me^+, MeO^+, MeO_2^+, в спектре отсутствуют какие-либо интерференции. Как оказалось, даже в единичном измерении зарегистрированный изотопный состав соответствует табличному с точностью не ниже 5%. Уникальной особенностью масс-спектрометрии ЭРИАД является возможность прямой регистрации в одном эксперименте как молекулярных химических комплексов, так и ионов металлов, получаемых в результате разрушения этих комплексов, причем вся эта информация в масс-спектрометрии ЭРИАД получается варьированием величины ΔU в диапазоне от ста до нескольких сотен вольт. Сделан вывод о высокой перспективности ЭРИАД в элементном и изотопном анализе, особенно для радиохимических технологий и технологий ядерно-топливного цикла, ибо, в отличие от широко используемых на сегодня методов индуктивно-связанной плазмы (ICP) и поверхностной термоионизации, ЭРИАД существенно более прост, надежен и экономичен, позволяет полностью автоматизировать процесс анализа, обладает высокой точностью и экспрессностью, что особенно важно при работе с высокоактивными веществами.

Ключевые слова: *масс-спектрометрия ЭРИАД, электрораспыление, изотопный анализ, элементный анализ*

ERIAD mass spectrometry (some kind of ESI) as a new method of isotopic and elemental analysis has been discussed. Technically, ERIAD is realized by applying rather high voltage, about some hundred volts, between the nozzle and skimmer at the interface pressure of some Torr. This provides the possibility to control the molecular salt fragmentation up to pure cations. A model for metal ion origin in ERIAD has been proposed and supported by experiments with isotope substituted solvent and the carrier gas. Changers in mass spectra of molecular complexes of various valence metals and different solvents has been analyzed; the most simple spectra have been found to appear at $\Delta U > 350$ V, when only Me^+, MeO^+, MeO_2^+ ions were observed in the spectra without any interference. The isotopic content is in agreement with the standard data with the accuracy of 5% even in a single measurement. A unique feature of the ERIAD mass spectrometry is the possibility to measure both molecular chemical complexes and atomic metal ions appearing in the complex destruction, in one experiment by varying ΔU from a hundred to some hundred volts. All these make ERIAD very promising for elemental and isotopic analysis, especially for radio-chemical technologies and nuclear industry. As compared with widely used Inductively Connected Plasma (ICP) and Surface Thermoionization, ERIAD is much simpler, more reliable and efficient. It allows the automation of the analysis shows high accuracy and is less time-consuming, which are necessary in working with highly radioactive materials.

Keywords: *ERIAD mass spectrometry, electrospray, isotopic analysis, elemental analysis*

Введение

Постоянно возрастающая необходимость оперативного получения более точной информации о компонентном составе растворов жидких высокоактивных отходов — в радиохимической технологии, изотопного состава — в ядерно-топливном цикле, идентификации состава смесей солей редкоземельных элементов — в геологических исследованиях и т.д. требует создания универсального метода контроля, обладающего, кроме высокой точности определения целевых компонентов, еще и высокой экспрессностью

и чувствительностью при минимальном объеме используемой пробы, что особенно важно для растворов, содержащих радиоактивные изотопы элементов. Такой метод, кроме того, должен обеспечить анализ растворов on line, в режиме максимальной автоматизации.

Задача становится особенно сложной в случае необходимости определять элементный, изотопный и даже химический состав смесей с изотопными соотношениями, существенно отличающимися от природных, в том числе для высокоактивных многокомпонентных растворов. Требуемая точность определения сильно варьируется от задачи к задаче, но в целом ряде практически важных случаев не превышает 1–2 %. В то же время требования к динамическому диапазону метода практически всегда очень высоки, так как даже минорный компонент с относительным содержанием 10^{-5} и ниже может вносить определяющий вклад в суммарную активность.

Очевидно, что вышеназванной совокупности требований максимально отвечают только масс-спектрометрические методы анализа. Целью настоящей работы является оценка применимости метода масс-спектрометрии ЭРИАД (**ЭРИАД МС**) (экстракция ионов из раствора при атмосферном давлении), предшественника широко применяемого сегодня метода электрораспыления (**ESI**), для решения задач элементно-изотопного и химического анализа при исследовании неорганических соединений.

Описание метода ЭРИАД

Еще в 80-х годах прошлого века для прямого анализа растворов нелетучих веществ, включая биополимеры и соли металлов, был предложен высокочувствительный масс-спектрометрический метод, основанный на экстракции ионов из раствора при атмосферном давлении. Он был впервые разработан в Институте аналитического приборостроения АН СССР в Ленинграде под названием ЭРИАД [1, 2] и одновременно в США под названием «электрораспыление» — ESI [3], которое стало общепринятым в современной масс-спектрометрической литературе. В последующие годы метод ESI развивался исключительно для молекулярной масс-спектрометрии нелетучих термически нестабильных органических и биоорганических соединений [3, 4], в то время как его предшественник ЭРИАД, обладая возможностью управляемого разрушения кластерных ионов и молекул, может быть с успехом применен для изотопного и элементного анализа растворов металлов [5, 6].

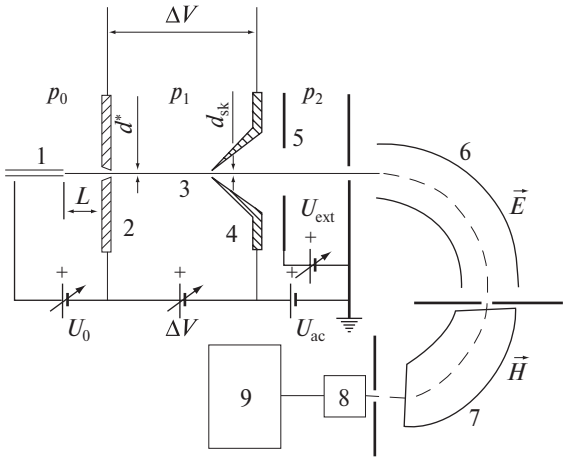


Рис. 1. Интерфейс ЭРИАД: *1* — капиляр, *2* — сопло, *3* — область газодинамического интерфейса, *4* — скиммер, *5* — высоковакуумная область, *6* — энергоанализатор, *7* — масс-анализатор, *8* — детектор, *9* — регистрирующее устройство. p_0, p_1 и p_2 — давления в области капилляра (атмосферное), в области газодинамического интерфейса и в высоковакуумной области; U_{ext} и U_{ac} — вытягивающее и ускоряющее напряжения соответственно.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Проба, обычно в виде водно-метанольного раствора, подается через капилляр *1*, расположенный соосно с соплом *2*, причем между ними прикладывается напряжение порядка 3–4 КэВ (как и в обычном ESI). Продукты распыления вместе с газом-носителем образуют в области между соплом и скиммером газодинамическую струю. Ионно-оптическая система, расположенная в области высокого вакуума за скиммером, формирует пучок ионов, согласованный с входом в масс-спектрометр с двойной фокусировкой.

Отличие ЭРИАД от современного ESI-MS состоит в построении системы формирования газодинамического пучка в пространстве сопло-скиммер, где имеется достаточно высокое давление остаточного газа (не менее 2–3 Торр), и обеспечивается возможность приложения значительной разности потенциалов ΔU между газодинамическим соплом и скиммером, расположенными соосно. Величина ΔU, регулируемая в диапазоне 0–1000 В, способствует ускорению ионов по отношению к нейтральным частицам внутри газодинамической струи, инициируя их фрагментацию из-за столкновений с этими частицами, а изменение энергии ионов позволяет управлять степенью фрагментации: разрушать кластерные ионы до молекулярных, а при больших значениях энергии соударений разрушать молекулы, получая простые фрагментные или даже атомарные ионы.

Возможности метода ЭРИАД применительно к анализу солей металлов в растворах были опробованы еще 1986 г. [5, 6]. Однако отсутствие серийных масс-спектрометров с интерфейсами ЭРИАД не позволило провести внедрение метода в практику. За прошедшие 20 лет масс-спектрометрическое оборудование стало серийным, и интерес к возможностям метода ЭРИАД в изотопном и элементном анализе получил вполне надежную основу.

Механизм образования ионов металлов в методе ЭРИАД

Установление механизма образования ионов в масс-спектрометрии ЭРИАД основано на серии работ, посвященных исследованию процессов электрогидродинамического распыления растворов солей, процессов движения и испарения капель аэрозоля в плотном газе, процессов образования и разрушения ионных кластеров в электрогазодинамических полях

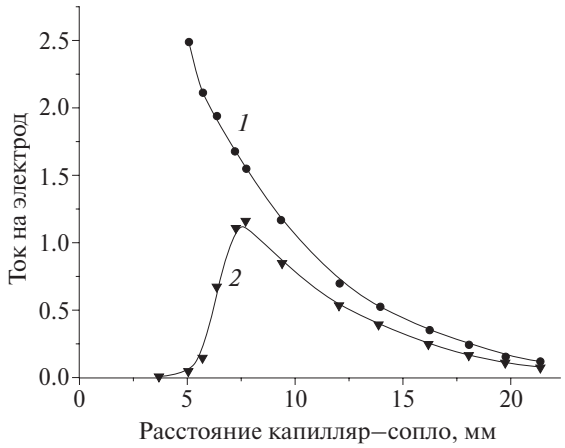


Рис. 2. Зависимость тока I_c, отбираемого в сопло (*1* — по оси ординат 10^{-8} А), и тока ионов цезия $I_к$ на коллекторе масс-спектрометра (*2* — по оси ординат 10^{-13} А) от расстояния между капилляром и соплом.

интерфейса и процессов формирования ионного пучка [7–10].

Экспериментальные исследования и теоретические оценки [8] позволили с достаточной точностью определить средний радиус заряженной капли при электрораспылении водно-метанольного раствора с торца капилляра, как лежащий в пределах $(3–4)\times10^{-7}$ м, и ее средний заряд как величину ~10^{-15} Кл. Заряженные капли, двигаясь под действием электрического поля, испаряются за счет соударений с молекулами газа, обеспечивающих постоянный подвод энергии к капле. При этом скорость испарения метанольной капли приблизительно на порядок превышает скорость испарения водной капли, так что при испарении водно-метанольной капли с соотношением растворителей 1:9 первым будет испаряться метанол. Это означает, что при уменьшении радиуса капли с 0.3 мкм до 0.1 мкм в капле процентное содержание воды в смешанном растворителе должно существенно увеличиться. Экспериментальное исследование движения и испарения таких капель [8] позволило найти время полного испарения капель, составляющее величину порядка 10^{-3} с и длину их полного испарения, составляющую 10^{-2} м. Действительно, при изменении расстояния L между капилляром и соплом ионный ток на коллекторе масс-спектрометра регистрируется, только когда L превышает некоторое пороговое значение, приблизительно равное $L_{порог}$ = 7 мм (рис. 2, кривая 2), что свидетельствует о том, что сольватные ионы появляются лишь на заключительной стадии испарения капель и образуются только в узком диапазоне значений L. Поскольку в реальном интерфейсе расстояние между капилляром и соплом обычно на 2–3 мм превышает $L_{порог}$, образовавшиеся ионы дрейфуют до стока в сопло в электрическом поле пространства распыления, испытывая столкновения с молекулами газовой смеси, состоящей из газа-носителя, остаточного воздуха и паров растворителя. Большое число столкновений на этом пути, превышающее, по оценкам, 10^7, приводит к интенсивным обменам между молекулами исходной оболочки сольватированного иона и газофазными молекулами.

При перетекании газа через сопло из области с атмосферным давлением в область интерфейса, откачиваемого до давления 1–5 Торр, формируется газодинамическая струя. Одним из реализуемых процессов при движении ионов в этой струе является конденсация нейтральных молекул на ионах с образованием ионных кластеров. Эти кластеры легко разрушаются в процессах, сопровождающих их столкновения с нейтральными молекулами газодинамической струи, причем увеличение разности потенциалов между соплом и скиммером приводит к сокращению длины кластерных серий в регистрируемых масс-спектрах.

Традиционно, начиная с газодинамической системы Канторовица–Грея, интерфейс источника ионов представляет собой систему из соосно расположенных сопла и одного или двух скиммеров. Разработка таких систем сопровождалась их расчетами и оптимизацией, начиная с первых приборов с источником ионов типа ЭРИАД [1, 2], и продолжается в настоящее время, причем для улучшения формирования ионного пучка на область газодинамического течения накладывается внешнее электрическое поле. Электродной системой этого поля служат, как правило, сопло и скиммер газодинамической системы.

Как уже говорилось, давление газа-носителя в интерфейсе имеет величину порядка нескольких Торр. При таких давлениях возможен расчет потоков ионов в приближении сплошной среды [11]. В этом приближении для расчета плотности потока ионов j в газе-носителе и электрическом поле можно использовать формулу:

$$\vec{j} = \vec{v}_d n + D\vec{\nabla} n, \qquad (1)$$

где ∇n — градиент концентрации заряженных частиц в газе, D — коэффициент диффузии, а $\vec{v}_d$ — дрейфовая скорость иона.

Поскольку время нахождения иона в области интерфейса невелико, то и влияние диффузионного члена незначительно и можно считать, что вектор дрейфовой скорости иона в интерфейсе $\vec{v}_d$ складывается из вектора скорости газа $\vec{u}$ и скорости $K\vec{E}$, направленной по силовым линиям электрического поля:

$$\vec{v}_d = \vec{u} + K\vec{E}, \qquad (1)$$

где $\vec{u}$ — скорость газового потока, K — подвижность иона в газе, $\vec{E}$ — напряжённость электрического поля.

Таким образом, можно говорить о двух главных составляющих, определяющих работу интерфейса: электрической и газодинамической. При формировании ионного пучка в интерфейсе удобно использовать электрическую составляющую, т.е. формировать соответствующее электрическое поле с помощью электродов интерфейса, учитывая при этом и газодинамические факторы. Влиять на ионный пучок только с помощью построения соответствующей газодинамической системы обычно гораздо сложнее.

Вариация электрического поля в области интерфейса приводит не только к изменению условий фокусировки ионного пучка, но и, как уже говорилось, к изменению вида масс-спектра. Увеличение разности потенциалов между соплом и скиммером

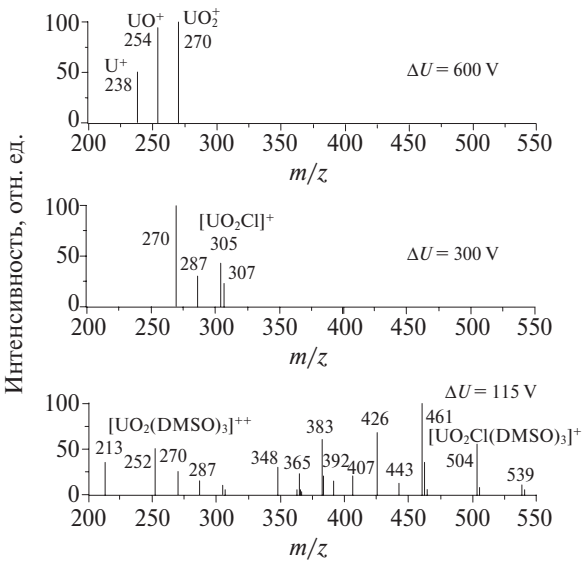


Рис. 3. Масс-спектры раствора $UO_2Cl_2 \cdot 3DMSO$ при различных значениях ΔU.

ΔU приводит сначала к сокращению длины кластерной серии, а затем и к полному изменению вида масс-спектра. На рис. 3 в качестве иллюстрации к сказанному представлено такое изменение масс-спектра при анализе методом ЭРИАД водно-метанольного раствора комплекса соли урана с диметилсульфооксидом $UO_2Cl_2 \cdot 3DMSO$ в зависимости от ΔU. Как видно из рисунка, при малых ΔU в масс-спектре представлены ионы растворенной соли, что позволяет анализировать химические формы растворенных соединений, а при увеличении ΔU от 100 до 600 В масс-спектр не только существенно упрощается, но в нем появляются ионы урана U^+, UO^+ и UO_2^+.

Регистрация катионов металлов из растворов методом ЭРИАД

Ранее было показано [5,6], что в масс-спектрометрии ЭРИАД большая часть металлов может быть зарегистрирована в спектрах в виде однозарядных ионов вида Me^+, MeO^+ или MeO_2^+.

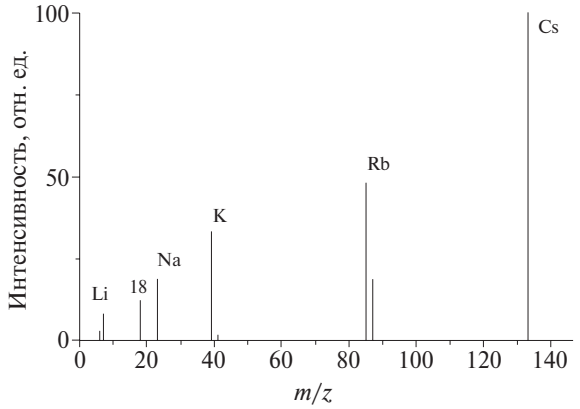


Рис. 4. Масс-спектр эквимолярной смеси катионов щелочных металлов. Концентрации каждого из компонентов $c_i = 2\times10^{-4}$ М, суммарная концентрация $c_\Sigma = 10^{-3}$ М, растворитель H_2O. $U_k = 3.4$ кэВ, $U = 400$ В.

Наиболее простой вид имеют масс-спектры растворов, содержащих соли одновалентных металлов, в качестве которых были исследованы соли Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl(I), Cu(I). Распыление растворов, содержащих соли одновалентных металлов, приводило к малолинейчатым спектрам, состоящим из серий кластерных ионов типа $Me^+(H_2O)_n(Sol)_m$, где $n, m = 0, 1, 2, ...$, Sol — молекула растворителя. Длина серий уменьшается при увеличении ΔU, а при фиксированном значении ΔU она зависит от прочности кластерных ионов и убывает в ряду щелочных металлов от Li^+ к Cs^+ в соответствии с прочностью связей в сольватных комплексах. Увеличение ΔU в пределах 200–450 В для всех одновалентных катионов вызывает разрушение не только кластерных, но и молекулярных ионов, и в масс-спектре остается только ион, соответствующий иону металла Me^+. Количественные соотношения между концентрациями соли в растворе и значениями ионных токов в масс-спектре зависят не только от природы катиона, но и от свойств растворителя. На рис. 4 представлен масс-спектр эквимолярной смеси катионов щелочных металлов в воде при $\Delta U = 400$ В. Как видно из рисунка, соотношение ионных токов в масс-спектре в ряду $Li^+:Na^+:K^+:Rb^+:Cs^+$ составляет 0.06:0.2:0.5:0.8:1.0 и это соотношение существенно выравнивается при переходе к водно-метанольному растворителю. На рис. 5 представлена зависимость, демонстрирующая увеличение относительного выхода ионов Li^+/Cs^+ при увеличении содержания метанола в растворителе, причем эта тенденция характерна для всех металлов ряда. При переходе к чистому метанолу соотношение ионных токов $Li^+:Na^+:K^+:Rb^+:Cs^+$ составляет 0.3:0.5:0.8:1.0:1.0. При использовании других органических растворителей возможно еще большее выравнивание соотношения ионных токов в данном ряду. Важным является то, что при постоянном составе растворителя соотношение ионных токов для металлов в растворе постоянно и может быть внесено в качестве коэффициента при количественном определении состава смесей одновалентных катионов [12].

Более сложные зависимости наблюдаются в масс-спектрах при регистрации катионов двухзаряд-

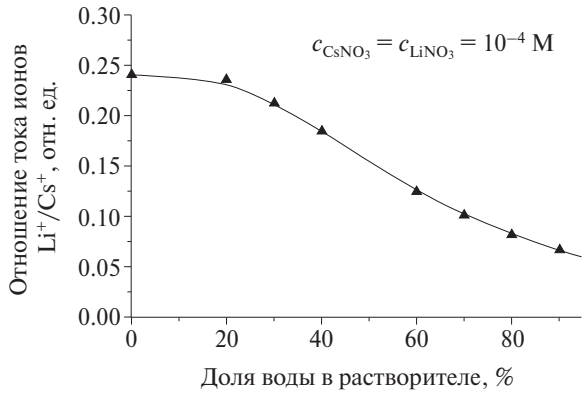


Рис. 5. Зависимость относительного выхода ионов лития и цезия при увеличении относительного содержания воды в водно-метанольном растворителе. Концентрации нитратов цезия и лития равны и составляют 10^{-4} М. $U_k = 3.5$ кэВ, $U = 400$ В.

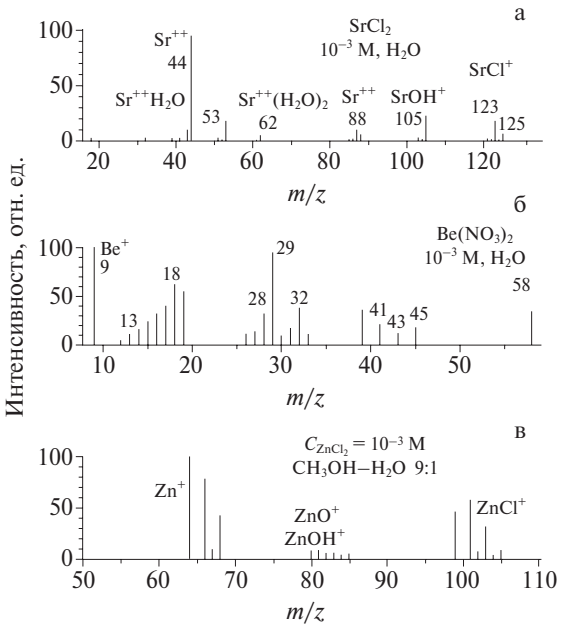


Рис. 6. Масс-спектры растворов солей двухвалентных металлов, $c = 10^{-3}$ M. Раствор $ZnCl_2$ в смеси метанол–вода (9:1), ΔU =350 В (а); раствор $SrCl_2$ в воде: ΔU = 200 В (б); раствор $Be(NO_3)_2$ в воде: ΔU = 450 В (в).

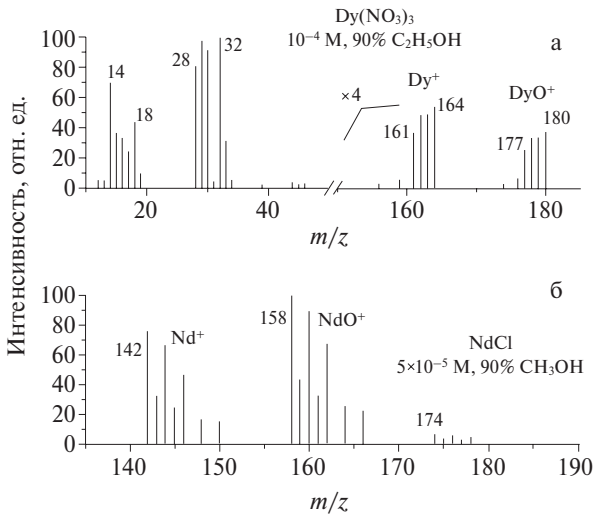


Рис. 7. Масс-спектры растворов солей редкоземельных металлов в 90 %-ном CH_3OH, ΔU = 450 В: $Dy(NO_3)_3$, $c = 10^{-4}$ M (а); $NdCl_3$, $c = 5\times10^{-5}$ M (б).

ных металлов, таких как Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Cd, Hg(II), Mn(II), Fe(II), Co, Ni, Pb. Здесь можно было ожидать получения многолинейчатых спектров положительных ионов, имея в виду многообразие форм взаимодействия заряженных и нейтральных частиц в жидкой и газовой фазах. В масс-спектрах при малых ΔU для всех исследованных металлов зарегистрированы существующие в растворе ионы типа $Me^{2+}(H_2O)_n(Sol)_m$, $(Me^{2+}An^-)^+(H_2O)_n(Sol)_m$, $MeOH^+(H_2O)_n(Sol)_m$, где Sol – молекула растворителя, An^- — одновалентный анион, n, m = 0, 1, 2, ..., однако в масс-спектре также появляются ионы Me^+, MeO^+, MeH^+, наличие которых в растворе практически нереально. Увеличение ΔU приводит к разрушению кластерных и молекулярных комплексов, в результате при средних ΔU большинство элементов представлено в масс-спектре ионами Me^+, $MeAn^+$, MeO^+, $MeOH^+$. На рис. 6 приведены типичные масс-спектры растворов солей ряда двухвалентных металлов: хлоридов цинка и стронция и нитрата бериллия при оптимальных для каждого случая значениях ΔU, позволяющих регистрировать как атомарные ионы металлов, так ионы виды MeO^+.

Важнейшее значение для радиохимии и геологии имеет возможность масс-спектрометрического анализа многозарядных катионов переходных металлов (Fe(III), Cr, Gf, Zr, In, Y, Sc и др.), редкоземельных элементов (**РЗМ**): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), актиноидов, в частности урана и трансуранов (Th, U, Np, Pu, Am, ...). Все эти металлы были нами проанализированы; ионы Me^+ в масс-спектрах всех перечисленных металлов появляются при ΔU ~ 250 В. Наиболее простой масс-спектр имеет место при ΔU > 350 В, когда анализируемый металл представлен практически только ионами Me^+, MeO^+, MeO_2^+. Лишь для европия и, с малой интенсивностью, для лантана в масс-спектре наблюдались также ионы Me^{++}. Увеличение ΔU приводит к перераспределению интенсивности линий в масс-спектре: растет вклад иона Me^+ в общий ионный ток. Тем не менее, для таких элементов, как эрбий, лютеций, тербий пик MeO_2^+ даже при предельных значениях ΔU имеет заметную интенсивность. Вид спектра при ΔU = 450–800 В в пределах ошибки определения не зависит от аниона (для сульфата, нитрата, хлорида, перхлората).

Масс-спектры металлов более высокой валентности, таких как Th, Zr, Gf, U(IV, VI) характеризуются большей, по сравнению с РЗМ, относительной интенсивностью ионов MeO_2^+. Химическая форма элемента не влияет на вид масс-спектра при ΔU > 400 В. Спектры нитратов U(IV) и U(VI), Fe(II) и Fe(III), Ce(III) и Ce(IV) в этих условиях совпадают. Отметим, что при малых значениях ΔU ~ 100–150 В для всех элементов наблюдались богатые спектры, включающие молекулярные ионы солей и их осколки.

Изотопный состав для всех исследованных элементов достаточно хорошо соответствуют табличным данным. Так, на рис. 7 представлены масс-спектры редкоземельных элементов, где четко видны группы изотопных линий как для ионов Me^+, так и для MeO^+. Во всех случаях изотопный состав достаточно хорошо соответствует ожидаемым природным распространенностям, причем даже для единичного измерения для интенсивных изотопов они совпадают с точностью порядка нескольких процентов.

О происхождении ионов MeO^+, MeO_2^+ в масс-спектрах ЭРИАД

Существование таких ионов, как Me^+, MeO^+, MeO_2^+ для металлов 2–7 групп периодической таблицы в растворе маловероятно, что подтверждается также их отсутствием в масс-спектре при малых ΔU, соответствующих наблюдению молекулярных форм растворенных соединений. Поскольку для элементного

(и изотопного) анализа весьма желательно иметь максимальную интенсивность именно иона Me^+, представляется важным выяснить, откуда оксоионы MeO^+, MeO_2^+ появляются в масс-спектре. Логично предположить, что эти ионы образуются в результате протекания реакций в газовой фазе. В качестве источника кислорода для оксоионов может выступать кислород кислородосодержащих анионов солей, кислорода растворителя или кислород, содержащийся в газе-носителе. Рассмотрим каждый из этих источников.

Если бы кислород в оксоионах был обязан своим происхождением кислородосодержащим анионам, то следовало бы ожидать различия в относительных интенсивностях ионов Me^+ и MeO^+, MeO_2^+ для солей одного металла, с анионами, содержащими и не содержащими кислород, например, хлоридов и нитратов. Между тем спектры различных солей одного металла: хлоридов, нитратов, перхлоратов для неодима, лантана, иттрия не отличаются друг от друга, что свидетельствует об отсутствии или крайне малой вероятности такого пути образования оксоионов.

Для проверки участия кислорода растворителя и кислорода воздуха в образовании оксоионов использовалась вода, обогащенная кислородом ^{18}O. При анализе растворов нитратов лантана и празеодима (концентрация соли 10^{-4}–5×10^{-5} моль л$^{-1}$, $\Delta U = 500$ В) в воде, содержащей 82 % кислорода ^{18}O и при использовании газа-носителя — воздуха (21 % кислорода $^{16}O_2$), в оксоионах наблюдался только кислород ^{16}O. Во всех масс-спектрах также наблюдался интенсивный ион молекулярного кислорода $^{16}O_2$ с массой 32. Отсюда следует вывод, что кислород растворителя практически не принимает участия в образовании оксоионов.

При замене газа-носителя — воздуха (21 % кислорода $^{16}O_2$ по объему) на чистый сухой азот (0.1 % кислорода $^{16}O_2$ по объему), вид масс-спектра существенно меняется. Так, для раствора хлорида иттрия в воде при распылении в воздухе соотношение иона металла к оксоиону $Y^+/YO^+ = 1:6$, а в азоте — 1:2. При этом резко уменьшена интенсивность пика молекулярного кислорода $^{16}O_2$ на массе 32.

В масс-спектре, полученном при распылении раствора хлорида иттрия в $H_2{}^{18}O$ в атмосфере чистого азота, иттрий представлен тремя пиками: ионом металла Y^+ (m/z 89) и двумя оксоионами: $Y^{16}O^+$ (m/z 105) и $Y^{18}O^+$ (m/z 107) с соотношением интенсивностей $Y^+:Y^{16}O^+:Y^{18}O^+ = 1:2:0.1$. Зная соотношение $^{16}O^+:{}^{18}O^+$ в исходном растворе, можно оценить вклад кислорода из жидкой и газовой фаз в образование оксоиона YO^+. Эта оценка показывает, что не менее 95% кислорода в оксоионах обязано своим происхождением кислороду газовой фазы, т.е. даже при концентрации кислорода в газе-носителе 0.1 %, он дает наибольший вклад в образование оксоионов в масс-спектре. Отсюда следует, что для снижения интенсивности оксоионов в масс-спектре ЭРИАД необходима более полная очистка газа-носителя от кислорода.

Аналитические характеристики метода ЭРИАД в отношении металлов

Развитие технологий ядерно-топливного цикла постоянно сопровождалось развитием методов изотопной и элементной масс-спектрометрии. Масс-спектрометры в настоящее время являются основным аналитическим средством контроля, как лабораторного, так и в составе автоматизированных систем управления технологическими процессами (АСУТП), в разделительном производстве и на всех этапах ядерно-топливного цикла.

Для прецизионного анализа изотопного состава радиоактивных элементов уже более полувека используется масс-спектрометрия с поверхностной термоионизацией [13], а в настоящее время для анализа элементного состава растворов металлов в радиохимическом производстве широко применяется масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (**ICP-MS**) высокого и низкого разрешения [14]. Несмотря на совершенно разные механизмы ионизации, оба эти масс-спектрометрические метода объединяет между собой и с методом ЭРИАД то, что анализируемая проба во всех случаях приготавливается для анализа в виде раствора, который затем достаточно сложным образом вводится в источник ионов.

В отношении всех определяемых металлов метод ЭРИАД демонстрирует очень высокую чувствительность и достаточно высокую универсальность: для надежного определения компонентов достаточно пробы с концентрацией 10^{-7} М в объеме 1–10 мкл, что соответствует количеству вещества на один анализ 10^{-13} моль (10^{-11}–10^{-12} г). Динамический диапазон регистрации в одном опыте составляет не менее 5 порядков и определяется снизу чувствительностью прибора, а сверху — стабильностью работы системы распыления раствора.

Уникальной особенностью масс-спектрометрии ЭРИАД является возможность прямой регистрации в одном эксперименте молекулярных химических комплексов, так и ионов металлов, получаемых в результате разрушения этих комплексов. Вся эта информация получается в пределах одного эксперимента варьированием величины ΔU в диапазоне от ста до нескольких сотен вольт. Получающиеся ионы металлов позволяют легко извлекать информацию об изотопном и элементном составе пробы за счет резкого упрощения спектров и отсутствия интерференций.

Представляется интересным сравнить возможности ЭРИАД МС с его ближайшими аналогами. В элементном анализе это масс-спектрометрический метод ICP-MS, в изотопном — метод термоионизации. При благоприятных условиях ICP-MS позволяет определять металлы в концентрациях до 10^{-15} моль л$^{-1}$; причем для некоторых высокоактивных изотопов чувствительность ICP-MS даже превосходит чувствительность радиометрических методов анализа [14]. Тем не менее, при работе со смесями пределы обнаружения падают на 5–6 порядков, общий объем пробы в ICP-MS достаточно велик, и

метод очень трудно сделать экспрессным из-за сложной пробоподготовки. Кроме того, оборудование для ICP-MS высокого разрешения достаточно дорогое, а проведение анализов требует использования сверхчистых растворителей и сверхчистого аргона.

Проблемы ICP-MS проистекают из физической природы этого метода. Кратко их можно обрисовать следующим образом. Десольвация, атомизация и образование ионов в методе ICP-MS происходит при атмосферном давлении в плазме с температурой 6–8 тысяч градусов. Зажигание и поддержание плазменного разряда при атмосферном давлении требует достаточно большого расхода энергии и сложных, дорогих и капризных систем управления [15].

Состояние и стабильность плазмы сильно зависит от состава пробы и присутствия в ней легкоионизируемых веществ. Поэтому проба, вводимая в плазму, должна быть очень разбавлена, что требует долгой и скрупулезной пробоподготовки и ухудшает пределы обнаружения в смесях на несколько порядков по сравнению с «чистыми» растворами конкретных веществ. Стабильность поддержания режима плазмы не лучше 1 %, а реально кратковременная стабильность составляет несколько процентов, что затрудняет статистическое накопление. Кроме того, крайне высокая чувствительность метода, являющаяся его несомненным преимуществом в ряде задач, создает дополнительные и трудноразрешимые проблемы в рутинном анализе, так как предъявляет очень высокие требования к чистоте применяемых реагентов, используемых помещений и т. д. Суммируя сказанное, можно сказать, что ICP-MS слишком чувствителен и слишком дорог для использования в качестве метода рутинного анализа.

Метод поверхностной термоионизации по своей физической природе обеспечивает высокие точности изотопных измерений. В то же время этот метод трудно поддается автоматизации, и до сих пор все применяемые приборы предполагают только ручной ввод пробы.

В свете всего сказанного понятно, что метод ЭРИАД в настоящее время особенно перспективен для радиохимических технологий и технологий ядерно-топливного цикла, ибо, в отличие от ICP, ЭРИАД существенно более прост, надежен и экономичен, а в отличие от поверхностной ионизации ЭРИАД носит универсальный характер и позволяет полностью автоматизировать процесс анализа высокоактивных веществ.

Кроме того, высокая экспрессность метода ЭРИАД МС, малое количество вещества на один анализ и простейшая пробоподготовка делает этот метод исключительно удобным при анализе радиоактивных проб. Он особенно удобен, когда нужно определять содержание стабильных или β-активных нуклидов в растворе, содержащем значительные количества γ-активных веществ. Радиометрическими методами такие определения проводятся, как правило, после химического отделения определяемого нуклида, что не только требует времени, но и связано с облучением персонала. В связи с малым объемом пробы и отсутствием необходимости химического разделения анализируемых веществ метод ЭРИАД МС позволяет резко снизить облучение работающих, а при автоматизации анализа — практически исключить это облучение. Для долгоживущих нуклидов (период полураспада более 5 лет) вышеназванные пределы обнаружения методом ЭРИАД МС существенно меньше минимально значимой активности.

Заключение

Как следует из вышесказанного, метод ЭРИАД МС представляет собой перспективный метод для анализа металлов в растворах. Особенно интересно использование ЭРИАД МС в радиохимической технологии, поскольку метод объединяет в себе возможности одновременного определения элементного и изотопного состава компонентов смеси в наноколичествах с высоким уровнем чувствительности и точности.

По сравнению с используемыми в настоящее время масс-спектрометрическими методами метод ЭРИАД МС:

— позволяет вводить в масс-спектрометр для анализа непосредственно растворы анализируемых веществ с помощью автоматических систем ввода, делая, таким образом, безопасным аналитический контроль высокоактивных веществ;

— в связи с высокой чувствительностью позволяет использовать для анализа пробы с концентрацией солей до 10^{-7} М в объеме 1–10 мкл, что соответствует количеству вещества на один анализ 10^{-13} моль (10^{-11}–10^{-12} г);

— обладает динамическим диапазоном не менее 10^5, что позволяет в одном эксперименте регистрировать как основные, так и минорные компоненты;

— позволяет в одном эксперименте, изменяя лишь величину ΔU, определять как элементный состав пробы, так и ее химические формы;

— источник ионов — интерфейс ЭРИАД существенно проще и дешевле и источника ионов с поверхностной ионизацией, и источника ионов ICP;

— метод ЭРИАД позволяет полностью автоматизировать и сделать, таким образом, безопасным аналитический контроль радиоактивных веществ.

Таким образом, высокая чувствительность, малый объем пробы при минимальной пробоподготовке, экспрессность анализа, возможность определения молекулярной массы, элементного и изотопного состава в одном анализе и возможность полной автоматизации процесса анализа позволяют утверждать, что масс-спектрометрия ЭРИАД является весьма перспективным методом для радиохимической аналитики и контроля.

Список литературы

1. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, Н.В. Краснов, В.И. Николаев, В.А. Павленко, В.А. Шкуров, «Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении — метод масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ», *ДАН СССР* **277**, 379–383 (1984).

2. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, Н.В. Краснов, В.А. Шкуров, В.И. Николаев, «Электродинамический ввод жидких веществ в масс-спектрометр», *ЖТФ* **54**, 11559–1571 (1984).
3. I.M. Yamashita, J.B. Fenn, «Electrospray Ion Source — Another Variation on the Free Jet Theme», *J. Chem. Phys.* **88**, 4451–4459 (1984).
4. J.B. Fenn, V.V. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, «Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomlecules», *Science* **246**, 64–71 (1989).
5. Л.Н. Галль, А.Н. Веренчиков, Н.В. Краснов, В.А. Шкуров, В.И. Николаев, В.А. Бабаин, «Способ масс-спектрометрического анализа растворов, содержащих соли металлов», *А.с. 1.362.3531986, Бюл. изобрет.* 1987.
6. В.А. Бабаин, А.Н. Веренчиков, Л.Н. Галль, Н.С. Краснов, А.Ю. Шадрин, А.В. Чуприков, В.А. Шкуров, «Закономерности масс-спектрометрии ЭРИАД при анализе растворов неорганических солей» в кн. *Научное приборостроение*, Наука, Ленинград, 16–23 (1988).
7. М.Л. Александров, А.Н. Веренчиков, Л.Н. Галль, Н.В. Краснов, В.А. Шкуров, «Исследование механизма образования катионов в масс-спектрометрии ЭРИАД», *Научное приборостроение* **1**, 2–36 (1991).
8. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, Н.В. Краснов, В.И. Николаев, В.А. Павленко, В.А. Шкуров, «О механизме образования ионов при электрогидродинамическом распылении жидкости в вакуум», *Журн. аналит. химии* **39**, 1596–1602 (1984).
9. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, Н.В. Краснов, В.И. Николаев, В.А. Шкуров, «Метод масс-спектрометрического анализа труднолетучих термически нестабильных веществ, основанный на экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении», *Журн. аналит. химии* **40**, 1560–1567 (1985).
10. М.Л. Александров, Л.Н. Галль, Н.В. Краснов, Ю.С. Куснер, В.И. Николаев, «Формирование распределения кластированных ионов в молекулярном пучке», *Письма в ЖЭТФ* **41**, 203–206 (1985).
11. А.Д. Андреева, М.З. Мурадымов, И.В. Курнин, Л.Н. Галь, «Электростатическая фокусировка ионов в газодинамических интерфейсах масс-спектрометров», *Научное приборостроение* **16**, 80–87 (2006).
12. Л.Н. Галль, М.З. Мурадымов, «Факторы, влияющие на определение микропримесей методом масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении», *Журн. аналит. химии* **53**, 479–484 (1998).
13. Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, *Поверхностная ионизация*, Наука, Москва, 1969, 432 с.
14. E.R. Gonzales, S.R. Garcia, C.Mahan, W. Hang, «Evaluation of mass spectrometry and radiation detection for the analysis of radionuclides», *Radioanal. Nucl. Chem.* **263**, 457–465 (2005).
15. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Montaser, Akbar. (C), Wiley VCH Inc., 1998, 964 c.

Исследование кинетики реакций газофазного дейтероводородного обмена протонированных молекул аминокислот с ND_3 с использованием радиочастотного газонаполненного квадруполя в качестве молекулярно-ионного реактора

А.В. Чудинов*, И.В. Сулименков, В.И. Козловский, В.С. Брусов, А.Р. Пихтелев, В.В. Зеленов

Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова 1/10, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: chudinov@binep.ac.ru

Поступила в редакцию 26.11.2006 г.; после переработки — 26.01.2007 г.

Разработан новый метод исследования кинетики ионно-молекулярных реакций дейтероводородного обмена (H/D-обмена). Метод может быть использован для изучения конформационных процессов в сложных биомолекулах. Реакции проводятся в сегментированном радиочастотном квадруполе (RFQ), являющемся частью интерфейса орто-время-пролетного масс-спектрометра. Исследуемые ионы образуются в источнике ионизации электрораспылением при атмосферном давлении и транспортируются в потоке газа-носителя в RFQ. Концентрация газа-реагента внутри RFQ контролируется измерением давления в реакторе, а время пребывания исследуемых ионов в зоне реакции задается напряженностью продольного постоянного электрического поля вдоль оси квадруполя. Была исследована кинетика реакций H/D-обмена протонированных молекул девяти аминокислот с ND_3, при давлениях 15–40 мкбар, концентрациях ND_3 10^{10}–10^{12} молекул см$^{-3}$ и временах реакции от 0.5 до 10 мс. Из анализа кинетических зависимостей сделан вывод, что реакции H/D-обмена протекают через образование нековалентно связанного комплекса, внутри которого может произойти многократный H/D-обмен. В результате одного столкновения иона аминокислоты с молекулой ND_3 может образоваться три типа ионов-продуктов. В масс-спектрах обнаружены пики комплексов ионов аминокислот с ND_3, образующиеся в результате стабилизации переходного комплекса в столкновениях с молекулами буферного газа. Разработан метод численной обработки полученных экспериментальных данных, с помощью которого рассчитаны константы скорости реакции H/D-обмена для ряда аминокислот. Полученные величины констант скорости реакции H/D-обмена лежат в диапазоне от 1.2×10^{-10} для аргинина до 1.2×10^{-9} см^3 с$^{-1}$ для изолейцина. Рассчитанные константы скорости H/D-обмена (K_D) для ионов различных аминокислот зависят от разности энергий сродства к протону (ΔPA) для соответствующей аминокислоты и ND_3. В пределах экспериментальной ошибки эта зависимость может быть аппроксимирована уравнением $\ln K_D = a - b\Delta PA$. Такая зависимость свидетельствует о том, что реакции H/D-обмена всех протонированных аминокислот протекают по схожему механизму. Для двух аминокислот — гистидина и аланина — линейная зависимость нарушается, что можно объяснить влиянием соседних функциональных групп и стерическими затруднениями.

Ключевые слова: *H/D-обмен, кинетика, ионно-молекулярные реакции, газофазная ионная химия, аминокислоты, орто-время-пролетный масс-спектрометр, сегментированный радиочастотный квадруполь, конформационные состояния биополимеров.*

A new method to investigate gas-phase kinetics of H/D-exchange reactions is developed. The method can be applied to the conformational process study in biomolecules. The reactions are carried out inside segmented RF quadrupole that is a part of the Ortho-TOF mass spectrometer interface. The ions formed in the electrospray ion source are transported into the RFQ followed by a mass analysis in the Ortho-TOF MS. The gas-reactant concentration is determined by measuring a pressure within the reactor. The reaction time is controlled by the strength of longitudinal DC electric field. The H/D-reaction kinetics is investigated for nine amino acids. The reactor pressure is being maintained in the range of 15–40 microbars and ND_3 concentration of 10^{10}–10^{12} molecule cm^{-3} and the reaction time of 0.5–10 ms. On the basis of the analysis of kinetic curves, the reaction is assumed to proceed *via* the hydrogen-bounded complex formation with multiple exchanges in this complex. As a result, up to three hydrogen atoms can be substituted by deuterium in one collision of protonated amino acid ion with deuteroammonia. The peaks of H-bonded complexes are found in the mass spectra. This may mean that the transitional complexes can be stabilized *via* collisions with buffer gas molecules. The method for computation of kinetic constants is developed. The rate constants for H/D-exchange reactions are estimated. They vary in the range between 1.2×10^{-10} for arginine and 1.2×10^{-9} cm^3 s^{-1} for isoleucine. The estimated rate constants, K_D, depend on the difference in proton affinity energy, ΔPA, of corresponding amino acid and deuteroammonia. Within the experimental error, this dependence can be approximated by equation $\ln K_D = a - b\Delta PA$ and H/D-exchange reaction of each amino acid ion is likely to proceed via a similar mechanism. Alanine and histidine are out of this dependence what might be explained by the influence of neighboring functional groups and steric factors.

Keywords: *H/D-exchange, kinetics, ion-molecule reactions, gas phase ion chemistry, amino acids, O-TOF MS, egmented RFQ, conformational states of biomolecules.*

Введение

Появление методов мягкой ионизации электрораспылением (**ESI**) [1,2,4] и **MALDI** [3,4], позволило переводить ионы многих биоорганических соединений из фазы раствора без сопутствующей фрагментации в газовую фазу с последующим масс-спектрометрическим анализом. Это дало возможность непосредственно определять точные молекулярные массы многих биополимеров методом масс-спектрометрии [5]. В настоящее время тандемная масс-спектрометрия вместе с фрагментацией соударением широко используется для установления первичной аминокислотной последовательности полипептидов по масс-спектрам фрагментов [5]. Интересным и перспективным направлением в данной области является разработка методик, которые бы позволили использовать масс-спектрометрию не только для расшифровки последовательности аминокислот, но и для определения пространственной структуры белковой молекулы, наряду с такими распространенными методами, как ЯМР [6] и рентгеноструктурный анализ [7].

H/D-обмен является примером реакции, которая широко применяется для исследования конформационных процессов в полипептидах [5, 8–12]. Классически H/D-обмен проводится в водном растворе. При этом к водному раствору протеина добавляют некоторое известное количество дейтероводы (D_2O); через заданное время реакция обрывается резким охлаждением и снижением pH до 2.2 [10]. Последующее измерение степени дейтерирования производится методами ЯМР или масс-спектрометрии [9, 10].

С недавнего времени различными группами исследователей изучалась возможность проведения H/D-обмена непосредственно в газовой фазе [8, 9, 11, 12]. Обмен в газовой фазе является более предпочтительным при использовании метода масс-спектрометрии, так как не требует дополнительной пробоподготовки. Кроме того, время нахождения иона в зоне реакции можно легко контролировать изменением напряженности электрического поля.

Еще одна замечательная особенность газофазного H/D-обмена, которую обычно подчеркивают в своих работах большинство авторов [8, 9, 11, 12], связана с тем, что в образовании устойчивой конформационной структуры полипептидной цепи в водном растворе принимают участие гидрофобные и гидрофильные взаимодействия ее отдельных частей между собой и с молекулами растворителя. В газовой фазе эффекты растворителя отсутствуют, что приводит к постепенному разворачиванию молекулы за счет миграции избыточной энергии, столкновений с молекулами буферного газа и электростатического отталкивания между ее одноименно заряженными частями. Таким образом, изучение структур протеинов в газовой фазе и сравнение их со структурами в растворе поможет прояснить влияние эффектов растворителя на конформационные состояния.

Реакция H/D-обмена протекает через образование водородносвязанного комплекса, что было показано квантовохимическими расчетами [9, 13–14] и подтверждено экспериментально [9, 13, 15–16]. Существует ряд работ [15, 16], в которых обнаружено, что ион-молекулярные комплексы стабилизируются в результате столкновений с молекулами буферного газа.

В большинстве работ подчеркивается, что на скорость H/D-обмена влияет разность величин энергий сродства к протону молекулы газа-реагента и исследуемой протонированной молекулы [9, 13]. Как показано квантовохимическими расчетами, проведенными для переноса протона в системах $[H_3N\cdots H\cdots NH_3]$ и $[H_3N\cdots H\cdots OH_2]$ [17], эта разность оказывает прямое влияние на форму поверхности потенциальной энергии. Форма поверхности потенциальной энергии определяет высоту энергетического барьера перехода протона между двумя атомами азота или атомами азота и кислорода. В случае реакции H/D-обмена между ионами биомолекул и молекулами дейтерирующих агентов мы имеем аналогичную ситуацию.

Энергия, выделяющаяся при возникновении дополнительных водородных связей с образованием мостиковых структур (рис. 1), может привести к тому, что быстрый H/D-обмен наблюдается, несмотря на большую разность в основностях [13, 14]. В такой ситуации энергия перехода протона от одного основного места, например, от места протонирования в биомолекуле, к другому, например, к атомам N или O в молекуле H_2O или NH_3, компенсируется энергией образования дополнительных водородных связей. В случае длинной полипептидной цепи может образовываться больше двух водородных связей. Молекула полипептида как бы сольватирует ион, образующийся при отрыве протона молекулой реагента от молекулы полипептида [9].

В нашей работе исследование H/D-обмена проводилось с использованием газонаполненного радиочастотного квадруполя в качестве молекулярно-ионного реактора. Реакции проводились в интервале давлений 15–40 мкбар и интервале времен реакции 0.5–10 мс. Сравнительно большие давления позволяют точнее контролировать концентрацию реагента, время реакции с большой точностью задается напряженностью продольного поля. Ранее эта методика уже применялась при исследованиях кинетики мономолекулярного распада сложных органических ионов [18, 19].

Основная цель данной работы состояла в разработке метода, который может быть использован для анализа конформационных состояний полипептидов с помощью орто-время-пролетного масс-спектрометра. Структурными единицами полипептидной цепи являются аминокислоты, поэтому целесообразно начать разработку метода и изучение основных механизмов протекания реакций H/D-обмена именно с них.

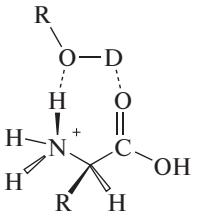


Рис. 1. Схема комплекса молекулы спирта и аминокислоты с мостиковой структурой [13].

Экспериментальная часть

Для экспериментов по исследованию кинетики H/D-обмена в газовой фазе использовался орто-время-пролетный масс-спектрометр высокого разрешения [20], созданный сотрудниками нашей лаборатории. Схематически этот прибор изображен на рис. 2.

Элементом второй ступени интерфейса является сегментированный радиочастотный квадруполь (**RFQ**) *7* (рис. 2). В RFQ ионы «охлаждаются» в столкновениях с молекулами буферного газа, фокусируются к оси квадруполя и эффективно транспортируются во время-пролетный масс-анализатор. RFQ успешно применялся в качестве ионно-молекулярного реактора для кинетических исследований [18, 19]. Время пребывания ионов в таком реакторе легко контролируется изменением величины продольного постоянного электрического поля вдоль оси квадруполя.

Протонированные молекулы аминокислот получались в источнике ионизации электрораспылением *1* (рис. 2), после чего они транспортировались через первую ступень ионной оптики *4–6* (рис. 2) и попадали в RFQ, блок-схема которого приведена на рис. 3.

Протонированные молекулы аминокислот и пептидов удерживаются эффективным потенциалом радиочастотного поля в виде узкого «шнура» ионов на продольной оси реактора [27]. Время протекания

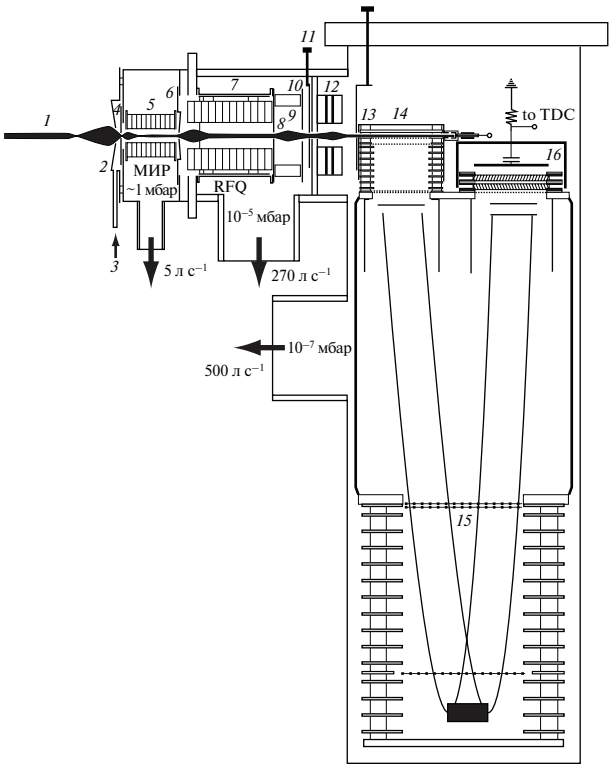


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки [20]: *1* — электроспрейный источник ионов; *2* — электрод газовой завесы; *3* — газ завесы; *4* — входное отверстие; *5* — сегментированный радиочастотный квадруполь (МИР); *6* — скиммер; *7* — сегментированный радиочастотный квадруполь с вращающим полем (RFQ); *8* — скиммер-2; *9* — квадрупольная линза; *10* — выходная диафрагма; *11* — подвижная щель; *12* — одиночная линза; *13* — входная щель; *14* — накопитель-модулятор ионов; *15* — рефлектор время-пролетного масс-спектрометра; *16* — детектор на микроканальных пластинах.

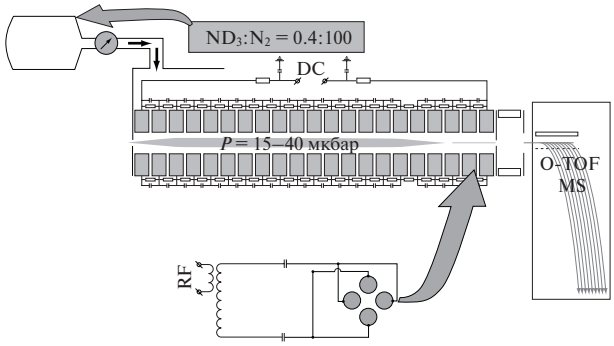


Рис. 3. Блок-схема сегментированного RFQ для исследования реакций ионов биомолекул с молекулами газа-реагента.

ионно-молекулярной реакции контролируется изменением напряженности продольного электрического поля внутри квадруполя. В этом случае для определения времени реакции при разных напряженностях продольного электрического поля в квадруполе используется формула:

$$t = \frac{l}{\kappa E}, \qquad (1)$$

где t — время протекания реакции, l — длина квадруполя, κ — подвижность исследуемых ионов, E — напряженность продольного электрического поля вдоль оси квадруполя. Методика определения подвижности ионов в продольном электрическом поле сегментированного квадруполя описана ранее [18].

Смесь газа-реагента (ND_3) и азота (N_2) подавалась внутрь квадруполя через игольчатый вентиль (рис. 3), концентрация ND_3 в квадруполе при известных массовых потоках газа-реагента, Q_{ND_3}, и газа-носителя, Q_{N_2}, определялась по формуле:

$$n_{ND_3} = \frac{Q_{ND_3}(p - p_0)n_л}{Q_{N_2} + Q_{ND_3}}, \qquad (2)$$

где p — давление в большом квадруполе (мкбар); $n_л$ — число Лошмидта ($n_л^{295} = 2.44\times10^{19}$ молекул см$^{-3}$ бар$^{-1}$); p_0 — давление при отсутствии газа-реагента (p_0 = = 18 мкбар).

Для проведения реакций использовалась смесь с соотношением концентраций ND_3:N_2 = 0.4:100 (n_{ND_3} ~ 10^{10}–10^{12} молекул см$^{-3}$).

Растворы для электроспрея готовились в водно-метанольном растворе с обьемным отношением V_{H_2O}:V_{CH_3OH} = 1:4. С целью повышения эффективности ионообразования понижали pH растворов добавлением ~0.2 об.% муравьиной кислоты. Концентрация аминокислот и пептидов во всех растворах для электрораспыления составляла около 10^{-5} моль л$^{-1}$.

В работе использовались аминокислоты, изготовленные на заводе «Химреактив».

Обсуждение результатов

В работе исследовалась кинетика H/D-обмена ионов девяти аминокислот: аспарагиновой кислоты (**Asp**), глутаминовой кислоты (**Glu**), аргинина (**Arg**), лизина (**Lys**), гистидина (**His**), пролина (**Pro**), тирозина (**Tyr**),

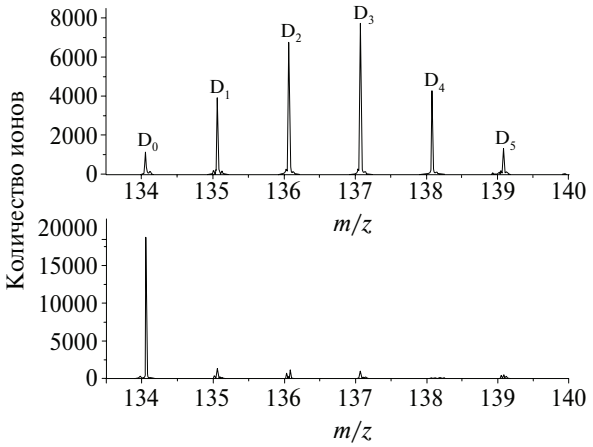


Рис. 4. Масс-спектры изотопного распределения $[Asp + H]^+$, зарегистрированные при разных временах реакции с ND_3. Верхний спектр соответствует продольному напряжению в большом квадруполе $\Delta U = 5.4$ В (время реакции $t = 0.8$ мс), нижний — $\Delta U = 0.5$ В (время реакции $t = 8.3$ мс). Концентрация реагента $n_{ND_3} = 2.22\times10^{12}$ молекул см$^{-3}$. На спектре: D_0 — пик исходного иона, D_1 — пик однократно дейтерированого продукта, D_2 — двукратно дейтерированного продукта и т. д.

изолейцина (**Ile**) и аланина (**Ala**). На рис. 4 показаны два масс-спектра, соответствующие минимальному и максимальному времени реакции $[Asp + H]^+$ с ND_3. Химическая структура $[Asp + H]^+$ приведена на рис. 5.

Используя экспериментальные данные были построены кинетические кривые, которые приведены на рис. 6. По шкале ординат отложена относительная интенсивность, которая рассчитывается из отношения интенсивности данного пика к суммарной интенсивности всех пиков изотопного распределения. Из этих данных следует, что взаимодействие протонированных ионов с ND_3 приводит к образованию до трех продуктов различной кратности дейтерирования в одну стадию. Действительно, если процесс представляет собой три последовательные стадии, то концентрация монодейтерированного продукта при малых временах прямо пропорциональна времени контакта; концентрация дважды дейтерированного зависит от концентрации монодейтерированного и прямо пропорциональна квадрату времени на начальном участке; а концентрация трижды дейтерированного продукта будет прямо пропорциональна времени в кубе. Следовательно, в случае трех последовательных реакций, кинетические зависимости для двухкратно и трехкратно дейтерированных продуктов должны были бы иметь заметный перегиб на начальном участке, однако, как видно из рис. 6, эти зависимости линейны. Это говорит о том, что при взаимодействии протонированной молекулы аминокислоты с ND_3 реакция протекает по трем параллельным каналам с образованием трех типов продуктов H/D-обмена разной кратности. Скорее всего, реакция протекает внутри нековалентно связанного комплекса (рис. 1), за время жизни которого возможен многократный H/D-обмен.

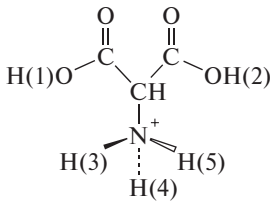


Рис. 5. Химическая структура иона $[Asp + H]^+$. Цифрами в скобках отмечены атомы H, которые заменяются атомами D при взаимодействии $[Asp + H]^+$ с ND_3.

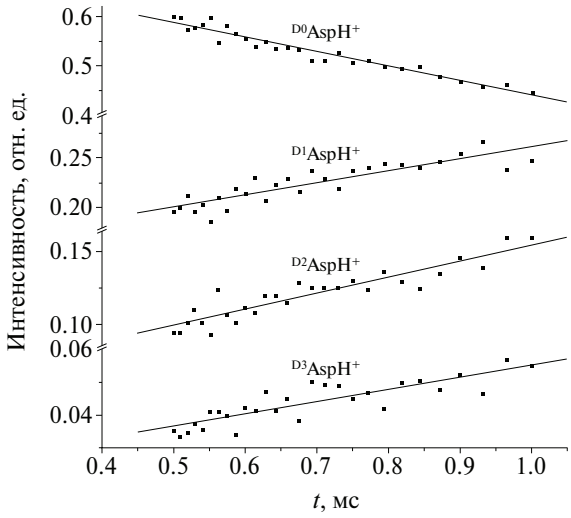


Рис. 6. Начальные участки кинетических кривых расхода $[Asp + H]^+$ ($^{D_0}AspH^+$) и образования продуктов H/D-обмена $[Asp + H]^+/ND_3$: однократного (D_1), двукратного (D_2) и трехкратного (D_3) дейтерирования. Кривые сняты при давлении в реакторе $p = 25.3$ мкбар, соответствующая концентрация ND_3 равна $n_{ND_3} = 8.2\times10^{11}$ молекул см$^{-3}$.

Комплексообразование

В зарегистрированных масс-спектрах обнаружены пики, соответствующие ионам нековалентно связанных комплексов аминокислот с ND_3 (рис. 7). Следовательно, эти комплексы в процессе их образования могут стабилизироваться, рассеивая избыточную энергию в столкновениях с молекулами буферного газа. Концентрация комплексов растет с увеличением давления в реакторе, как это видно из рис. 8. Предполагаемый механизм стабилизации изображен на схеме 1. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными другими авторами [15, 16].

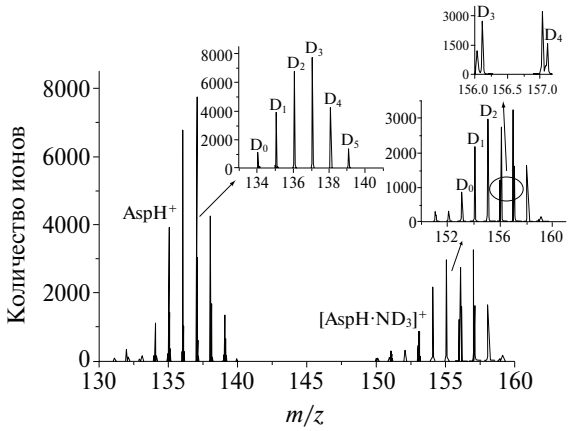


Рис. 7. Масс-спектр продуктов H/D-обмена, пики соответствуют дейтерированным ионам $[Asp + H]^+$ ($AspH^+$) и стабилизированным нековалентно связанным комплексам этих ионов с молекулами ND_3 ($[AspH{\cdot}ND_3]^+$). Масс-спектр, представленный в качестве примера, получен при условиях: $n_{ND_3} = 2.22\times10^{12}$ молекул см$^{-3}$ и времени реакции $t = 8.3$ мс.

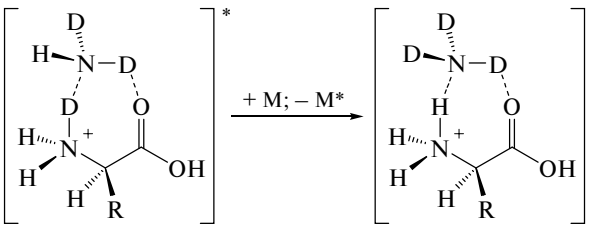


Схема 1. Образование устойчивых водородносвязанных комплексов протонированных молекул аминокислот с молекулами ND_3.

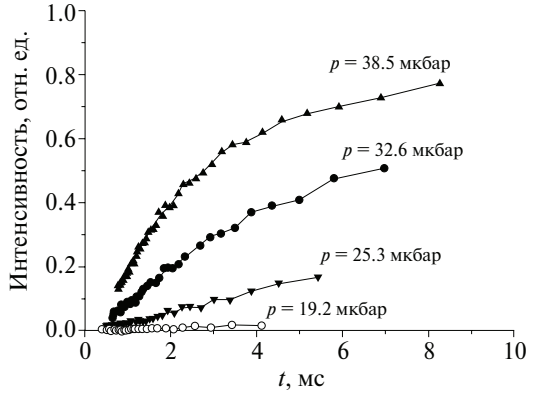


Рис. 8. Зависимости относительной интенсивности в масс-спектрах комплексов протонированных ионов аспарагиновой кислоты с ND_3 от времени реакции (при разных давлениях).

Метод расчета констант скорости H/D-обмена

Различными исследовательскими группами были предложены методы расчета кинетических параметров H/D-обмена протонированных полипептидов [21–24]. Основное внимание в этих работах уделялось возможности расчета констант скорости, специфичных для обмена каждого отдельного водородного атома. Нахождение центроспецифичных констант очень чувствительно к погрешности экспериментальных измерений, что создает неустойчивость конечного результата. В связи с этим было решено видоизменить существующие методы, чтобы оптимизировать точность вычислений. При разработке нашего метода расчета мы постарались уменьшить число неизвестных параметров, имеющих физический смысл констант скорости реакций, стараясь по возможности сохранить информативность результатов. Основной упор делался на дальнейшую возможность использования этого метода при обработке кинетических данных H/D-обмена больших ионов биополимеров.

Как известно, ионы тяжелых пептидов и протеинов в масс-спектре в больших зарядовых состояниях даже на приборах с достаточно хорошей разрешающей способностью представляют собой не набор отдельных изотопных пиков, а огибающие изотопных распределений. Процесс H/D-обмена в этом случае удобно наблюдать по изменению центра тяжести такого изотопного распределения (M_{av}). Центр тяжести изотопного распределения может быть представлен как:

$$M_{av}(t) = \sum_{n=0}^{k} \left(M_n I_n(t)\right). \qquad (3)$$

где M_n — моноизотопная молекулярная масса; k — число изотопных пиков, наблюдаемых в распределении; $I_n(t)$ — интенсивность пика с номером n в момент времени t, нормированная на сумму интенсивностей всех пиков в изотопном распределении. Обозначим через M_0 массу иона, содержащего самые легкие изотопы. С учетом того, что $M_n = M_0 + n$:

$$M_{av}(t) = M_0 + \sum_{n=0}^{k} \left(n I_n(t)\right). \qquad (4)$$

В начальный момент реакции:

$$M_{av}(t=0) = M_0 + \delta M_{iso}, \qquad (5)$$

где $\delta M_{iso} = \sum_n (n I_n(t=0))$ — сдвиг центра тяжести естественного изотопного распределения относительно нулевого пика. Таким образом, смещение центра тяжести изотопного распределения в результате H/D-обмена можно определить выражением:

$$\Delta M(t) = M_{av}(t) - M_{av}(t=0) = \sum_n \left(n I_n(t)\right) - \delta M_{iso}. \qquad (6)$$

Однократный дейтероводородный обмен можно представить в виде упрощенной схемы для каждого центра:

$$\begin{aligned} [\mathrm{CORE-H}] + \mathrm{D} &\xrightarrow{k_D} [\mathrm{CORE-D}] + \mathrm{H}, \\ [\mathrm{CORE-D}] + \mathrm{H} &\xrightarrow{k_H} [\mathrm{CORE-H}] + \mathrm{D}. \end{aligned} \qquad (7)$$

В таком случае кинетика H/D-обмена описывается простым дифференциальным уравнением для каждого конкретного атома водорода, независимо от других центров обмена:

$$\frac{dn_D}{dt} = k_D[\mathrm{D}]n_H - k_H[\mathrm{H}]n_D, \qquad (8)$$

где n_D и n_H — концентрации атомов дейтерия и водорода в протонированных молекулах в реакционных центрах одного типа; [D] и [H] — эффективные концентрации атомов D и H в реакторе; k_D и k_H — константы прямой и обратной реакций. Подставляя значение $n_H = n_H^0 - n_D$ в уравнение (8) и интегрируя, получаем:

$$\frac{n_D}{n_H^0} = \frac{k_D[\mathrm{D}]}{k_D[\mathrm{D}] + k_H[\mathrm{H}]}\left(1 - e^{-(k_D[\mathrm{D}] + k_H[\mathrm{H}])t}\right) \qquad (9)$$

где n_H^0 — концентрация подвижных протонов в реакционных центрах определенного типа до начала реакции обмена. Полученное уравнение описывает процесс H/D-обмена для каждого отдельного подвижного протона. Протонированный ион представляет из себя систему из таких центров, полный обмен атомов водорода на атомы дейтерия в одном из которых дает вклад в сдвиг средней массы изотопного распределения, равный атомной единице массы. Отсюда следует, что численная связь сдвига средней массы с кинетикой H/D-обмена, выражается уравнением:

$$\sum_n \left(\frac{n_{Dn} 1\ \text{а.е.м.}}{n_H^0}\right) = \Delta M(t). \qquad (10)$$

Множитель 1 а.е.м. введен в левую часть уравнения для сохранения размерности. Из данного выражения

следует, что величина сдвига центра тяжести изотопного распределения равна глубине протекания H/D-обмена; эта величина используется при описании процесса H/D-обмена [25]. Однако $\Delta M(t)$ непосредственно привязана к масс-спектру выражением (6), что является более удобным в нашем случае.

Из уравнений (9) и (10) следует уравнение для сдвига центра тяжести изотопного распределения в результате H/D-обмена:

$$\Delta M(t) = \sum_n \frac{k_{\mathrm{D}n}[\mathrm{D}]}{k_{\mathrm{D}n}[\mathrm{D}] + k_{\mathrm{H}n}[\mathrm{H}]} \left(1 - \mathrm{e}^{-\left(k_{\mathrm{D}n}[\mathrm{D}] + k_{\mathrm{H}n}[\mathrm{H}]\right)t}\right) \quad (11)$$

где $k_{\mathrm{D}n}$ и $k_{\mathrm{H}n}$ — константы соответствующие обмену на n-ом центре. Подставляя в это выражение значение $\Delta M(t)$ из уравнения (6), получим:

$$\sum_n nI_n = \sum_n \frac{k_{\mathrm{D}n}[\mathrm{D}]}{k_{\mathrm{D}n}[\mathrm{D}] + k_{\mathrm{H}n}[\mathrm{H}]} \left(1 - \mathrm{e}^{-\left(k_{\mathrm{D}n}[\mathrm{D}] + k_{\mathrm{H}n}[\mathrm{H}]\right)t}\right) + \delta M_{iso}. \quad (12)$$

Далее это выражение используется при обработке экспериментальных данных.

Аминокислоты

На рис. 9 приведена зависимость средней массы изотопного распределения от логарифма времени реакции H/D-обмена для $[\mathrm{Asp} + \mathrm{H}]^+$. Использование логарифмической шкалы времени выявляет особенности, связанные с различием констант скорости H/D-обмена для разных центров. Если на графике присутствуют перегибы, то это свидетельствует о различных скоростях H/D-обмена на разных местах протонирования [28]. Эта кривая получена в результате обработки серии масс-спектров, зарегистрированных в кинетическом эксперименте, используя выражение (4). Такие же зависимости получены для всех девяти исследованных аминокислот.

Предполагается, что при столкновении молекулы ND_3 с протонированной молекулой аминокислоты происходит процесс обмена атомов водорода аминокислоты на атомы дейтерия, сопровождающийся образованием и разрывом водородных связей, а также последующая внутримолекулярная миграция атомов дейтерия в продуктах реакции по механизмам, изображенным на схеме 2. Данные механизмы и каналы протекания процессов обмена атомами водорода

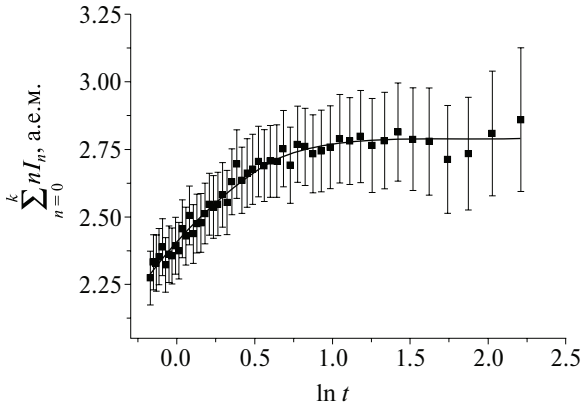


Рис. 9. Зависимость средней массы изотопного распределения от времени реакции для $[\mathrm{Asp} + \mathrm{H}]^+$. Зависимость получена при давлении реакционной смеси $p = 26.8$ мкбар ($n_{\mathrm{ND}_3} = 9.8 \times 10^{11}$ молекул см$^{-3}$).

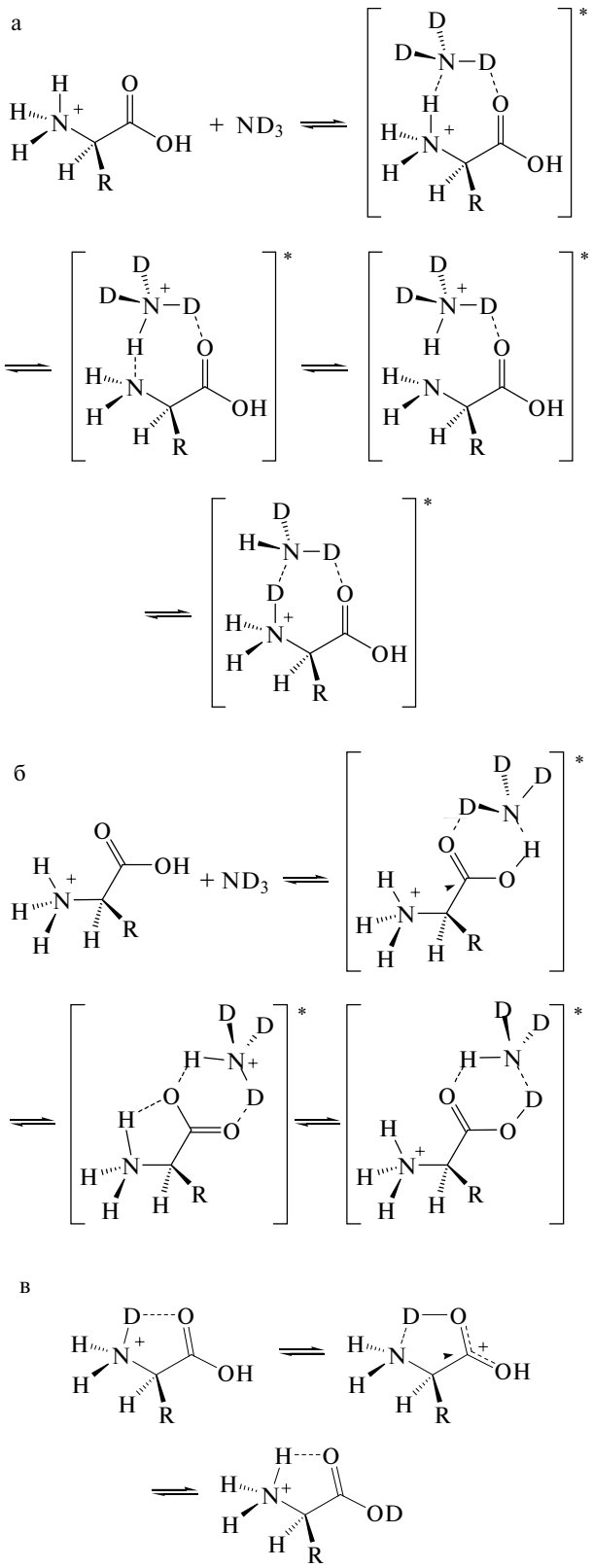


Схема 2. Ион-молекулярный обмен атомов водорода на атомы дейтерия в аминогруппе (а) и карбоксильной группе (б). Внутримолекулярный H/D-обмен (в).

между молекулами ND_3 и ионами аминокислот, а также процессов внутримолекулярного переноса протонов представляются наиболее вероятными, исходя из квантовохимических расчетов [14].

На кинетической кривой, приведенной на рис. 9, отсутствуют явные перегибы. Это может происходить в двух случаях. В первом случае константы ско-

Таблица 1. Константы скорости H/D-обмена аминокислот и разности энергий сродства к протону соответствующей аминокислоты и ND_3.

Аминокислота	N_H	ΔPA [21], кДж моль$^{-1}$	$K_D \times 10^{10}$, см^3 с$^{-1}$	ln K_D
Ala	4	5.0	7.8±0.4 (2σ)	–22.1±0.1 (2σ)
Arg	8	38.8	1.21±0.09 (2σ)	–23.9±0.2 (2σ)
Asp	5	14.1	12.4±0.7 (2σ)	–21.6±0.1 (2σ)
Glu	5	18.3	9.1±0.6 (2σ)	–21.9±0.1 (2σ)
His	5	26.5	12.2±0.6 (2σ)	–21.62±0.09 (2σ)
Ile	4	15.2	12.5±0.6 (2σ)	–21.60±0.09 (2σ)
Lys	6	24.7	4.4±0.3 (2σ)	–22.6±0.1 (2σ)
Pro	3	18.4	7.5±0.4 (2σ)	–21.7±0.1 (2σ)
Tyr	5	16.7	9.3±0.9 (2σ)	–21.9±0.2 (2σ)

рости обмена подвижных атомов водорода на каждом из центров близки по величине. Во втором случае константа скорости реакции внутримолекулярного переноса значительно выше, чем в первичных реакциях H/D-обмена между ND_3 и ионом аминокислоты (схема 2). И в том, и в другом случае можно считать, что в реакции H/D-обмена протонированных аминокислот с ND_3 индивидуальные константы k_{Dn} и k_{Hn} в выражении (11) одинаковы и равны некоторым эффективным константам K_D и K_H, характеризующим происходящий процесс в целом. Отсюда следует, что выражение (12) для сдвига центра тяжести изотопного распределения в случае протонированных ионов аминокислот принимает вид:

$$\sum_n nI_n = \frac{K_D[D]N_H}{K_D[D]+K_H[H]}\left(1-e^{-(K_D[D]+K_H[H])t}\right)+\delta M_{iso}, \quad (13)$$

где N_H — суммарное число подвижных протонов в ионе аминокислоты.

Величины K_D для каждой аминокислоты являются сравнительной характеристикой их реакционной способности. Искомые параметры K_D определялись из аппроксимации экспериментальных зависимостей, пример которых приведен на рис. 9. Для этого использовалось аналитическое выражение (13) для каждого значения давления в диапазоне 15–40 мкбар. Величина N_H — это параметр, равный количеству атомов водорода, ковалентно связанных с атомами азота или кислорода в протонированной молекуле

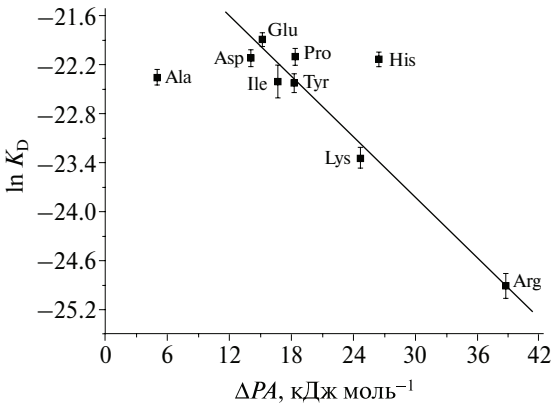


Рис. 10. Зависимость ln K_D от ΔPA.

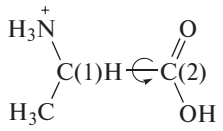


Рис. 11. Химическая структура $[Ala + H]^+$.

аминокислоты. Параметр [D] равен концентрации ND_3 в реакторе (n_{ND_3}). Используя уравнение (2), связывающее n_{ND_3} и p, вычислены величины констант скорости (K_D) H/D-обмена. Рассчитанные значения констант представлены в табл. 1.

Было проанализировано, как влияет на скорость H/D-обмена разность энергий сродства к протону соответствующей аминокислоты и ND_3 (DPA = $= PA_{ND_3} - PA_{acid}$) (табл. 1). Для этого была построена зависимость ln K_D от ΔPA для ряда аминокислот. Полученная зависимость представлена на рис. 10. В пределах экспериментальной ошибки эта зависимость с хорошей точностью аппроксимируется прямой:

$$\ln K_D = -(0.12\pm0.01)\Delta PA - (20.1\pm0.2), \quad (14)$$

приведенные погрешности соответствуют 2σ. Линейная зависимость энергии активации от термодинамических характеристик системы характерна для реакций, протекающих в ряду гомологов по одинаковому механизму.

Исключение составляют Ala и His. Скорее всего, это объясняется действием побочных факторов, влияющих на скорость обмена. His содержит азотсодержащий гетероцикл с сопряженной связью, который может принимать активное участие в образовании дополнительных водородных связей, оказывая ускоряющее действие на реакции H/D-обмена. Более медленная реакция в Ala, возможно, является следствием стерических затруднений. У Ala, в отличие от других аминокислот, энергетический барьер для поворота вокруг C(1)–C(2)-связи (рис. 11) может быть ниже вследствие небольших размеров боковой цепи. Это затрудняет свободный обмен подвижными атомами водорода внутри нековалентно связанного комплекса ND_3 с $[Ala + H]^+$.

Заключение

Разработана и реализована методика исследования кинетики реакций H/D-обмена ионов биомолекул в ионно-молекулярном реакторе время-пролетного масс-спектрометра.

В полученных масс-спектрах наблюдаются пики комплексов аминокислот и ND_3, а также пики продуктов H/D-обмена. В результате H/D-обмена образуются дейтерированные продукты с кратностью до пяти. Комплексы, наблюдаемые в масс-спектрах, соответствуют нековалентно связанным комплексам ионов аминокислот с ND_3, которые образуются в результате стабилизации соответствующих переходных комплексов в столкновениях с молекулами буферного газа.

На основании анализа полученных кинетических зависимостей предложен механизм протекания реакции H/D-обмена в протонированных ионах аминокислот.

Разработан метод обработки экспериментальных данных для получения кинетических характеристик H/D-обмена и приведено его математическое обоснование. Обработаны экспериментальные результаты и получены константы скорости H/D-обмена для девяти исследованных аминокислот. Константы скорости реакции H/D-обмена лежат в диапазоне от 1.2×10^{-10} для Arg до 1.2×10^{-9} см^3 с$^{-1}$ для Ile. Параметр K_D зависит от разности энергий сродства к протону, ΔPA, соответствующей аминокислоты и ND_3 и связан с ней линейным соотношением. Это говорит о том, что реакции H/D-обмена всех протонированных аминокислот протекают по схожему механизму. Для двух аминокислот: His и Ala, — линейная зависимость нарушается, что обьясняется действием соседних функциональных групп и стерическимим затруднениями.

Список литературы

1. J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, «Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules», *Science* **246**, 64–71 (1989).
2. J.B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, «Electrospray ionization principles and practice», *Mass Spectrom Rev.* **9**, 37–70 (1990).
3. K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, «Protein and polymer analyses up to *m/z* 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151–153 (1988).
4. *Advanced information on Nobel Prize in Chemistry 2002*, 9 October 2002.
5. G.E. Reid, R.J. Simpson, R.A.J. O'Hair, «Probing the fragmentation reactions of protonated glycine oligomers *via* multistage mass spectrometry and gas phase ion-molecule hydrogen/deuterium exchange», *Int. J. Mass Spectrom.* **190/191**, 209–230 (1999).
6. G.S. Rule, T.K. Hitchens, *Fundamental of Protein NMR Spectroscopy*, Springer, 2006.
7. J. Drenth, *Principles of Protein X-Ray Crystallography*, Spinger-Verlag Inc., NY, 1999.
8. S.E. Evans, N. Lueck, E.M. Marzluff, «Gas Phase Hydrogen/Deuterium Exchange of Proteins in an Ion Trap Mass Spectrometer», *Int. J. Mass Spectrom.* **222**, 175–187 (2003).
9. S. Campbell, M.T. Rodgers, E.M. Marzluff, J.T. Beauchamp, «Deuterium exchange reaction as a probe of biomolecule structure. Fundamental studies of gas phase H/D exchange reaction of protonated glycine oligomers with D_2O, CD_3OD, CD_3CO_2D and ND_3», *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12840–12854 (1995).
10. T.E. Tales, J.R. Engen, «Hydrogen exchange mass spectrometry for the analysis of protein dynamics», *Mass Spectrom. Rev.* **25**, 158–170 (2006).
11. M.A. Freitas, C.L. Hendrikson, M.R. Emmett, A.G. Marshall, «Gas-phase bovine ubiquitin cation conformations resolved by gas-phase hydrogen/deuterium exchange rate and extent», *Int. J. Mass Spectrom.* **185/186/187**, 565–575 (1999).
12. M.A. Freitas, A.G. Marshall, «Rate and extent of gase-phase hydrogen/deuterium exchange of bradikinins: evidence for peptide zwitterions in the gas phase», *Int. J. Mass Spectrom.* **182/183**, 221–231 (1999).
13. M.K. Green, C.B. Lebrilla, «The role of proton-bridged intermediates in promoting hydrogen-deuterium exchange in gas-phase protonated diamines, peptides and proteins», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **175**, 15–26 (1998).
14. B. Balta, M. Basma, V. Aviyente, Ch. Zhu, Ch. Lifshitz, «Structures and reactivity of gaseous glicine and its derivatives», *Int. J. Mass Spectrom.* **201**, 69–85 (2000).
15. G. Koster, M. Soskin, M. Peres, C. Lifshitz, «Ion/molecule reaction of protonated dyglicine: an electrospray ionization flow tube reactor experiment», *Int. J. Mass Spectrom.* **179/180**, 165–171 (1998).
16. G. Koster, C. Lifshitz, «H/D exchange reaction of protonated diglycine; an electrospray ionization — flow tube reaction experiment», *Int J. Mass Spectrom.* **182/183**, 213–220 (1999).
17. L. Jaroszewski, B. Lesyng, J.J. Tanner, J.A. McCammon, «*Ab initio* study of proton transfer in $[H_3N{-}H{-}NH_3]$ and $[H_3N{-}H{-}H_2O]$», *Chem. Phys. Lett.* **175**, 282–288 (1990).
18. I.V. Soulimenkov, V.I. Kozlovski, A.R. Pikhtelev, V.V. Raznikov, E.V. Chardakova, A.F. Dodonov, «A new method to study the kinetics of ion decay in a radio frequency quadrupole with resonance rotational excitation», *Eur. J. Mass Spectrom.* **8**, 99–105 (2002).
19. И.В. Сулименков, В.И. Козловский, А.Р. Пихтелев, В.С. Брусов, В.В. Разников, А.Ф. Додонов, «Новый метод исследования кинетики реакций распада ионов в газонаполненном радиочастотном квадруполе с резонансным вращательным возбуждением», *Масс-спектрометрия* **2**, 217–222 (2005).
20. A.F. Dodonov, V.I. Kozlovsky, I.V. Soulimenkov, V.V. Raznikov, «High-Resolution Electrospray Ionization Orthogonal-Injection Time-Of-Flight Mass Spectrometer», *Eur. J. Mass Spectrom.* **6**, 481–490 (2000).
21. М.О. Разникова, В.В. Разников, «Определение степени активности H-атомов ионов полифункциональных соединений по масс-спектрам H/D-обмена», *Элементарные физико-химические процессы* **24**, 13–18 (2005).
22. М.О. Разникова, В.В. Разников, «Новый подход к анализу кинетики процессов H/D обмена активных атомов водорода полифункциональных соединений», *Масс-спектрометрия* **3**, 193–200 (2006).
23. Z. Zhonghi, G. Shenheng, A.G. Marshall, «Enhancement of the effective resolution of mass spectra of high-mass biomolecules by maximum enthropy-based deconvolution to eliminate the isotopic natural abundance distribution», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8**, 659–670 (1997).
24. B.G. Reuben, Y. Ritov, O. Geller, M.A. McFarland, A.G. Marshall, G. Lifshitz, «Applying a new algoritm for obtaining site-specific rate constant for H/D-exchange of the gase-phase proton-bound arginine dimer», *Chem. Phys. Lett.* **380**, 88–94 (2003).
25. Z. Zhang, D.L. Smith, «Determination of amide hydrogen exchange by mass spectrometry: a new tool for protein structure elicidation», *Protein Sci.* **2**, 522–531 (1993).
26. U.N. Andersen, G. Bojesen, «The order of lithium ion affinities for the 20 common α-amino acids. Calculation of energy-well depth of ion-bound dimers», *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 323–327 (1997).
27. A.V. Tolmachev, I.V. Chernushevich, A.F. Dodonov, K.G. Standing, «A collisional focusing ion guide for coupling an atmospheric pressure ion source to a mass spectrometer», *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* **124**, 112–119 (1997).
28. N.N. Dookeran, A.G. Harrison, «Gas-phase H-D exchange reactions of protonated amino acids and peptides with ND_3», *J. Mass Spectrom.* **30**, 666–674 (1995).

Масс-спектрометрическое изучение испарения $NiCl_2$. Термохимические свойства компонентов пара

А.В. Макаров*, С.Г. Збежнева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы 1, стр.3, 119922 Москва, ГСП-2, Россия
E-mail: a.v.-makarov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2006 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследован пар над $NiCl_2$ в интервале 748–868 K. В паре зарегистрированы молекулы $NiCl_2$. Рассмотрена возможность образования димеров. Проведены изучение и анализ равновесий: $NiCl_2$(к) = $NiCl_2$(г); $NiCl_2$(к) + $NiCl_2$(г) = Ni_2Cl_4(г); 2 $NiCl_2$(г) = Ni_2Cl_4(г). Определены следующие термохимические величины (кДж моль$^{-1}$): $\Delta_f H^0$($NiCl_2$, г, 0) = –71.5±5; D_0^0($NiCl_2$) = 737.9±6; $\Delta_f H^0$(Ni_2Cl_4, г, 0) > –297; $\Delta_r H^0(0)_{dim}$ > –154.

Ключевые слова: *высокотемпературная масс-спектрометрия, дихлорид никеля, термохимические свойства.*

Vapor over $NiCl_2$ has been investigated by high temperature mass spectrometry in temperature range 748–868 K. The molecules of $NiCl_2$ were detected in vapor. Possible formation of dimeric species have been considered. The following equilibria have been studied and analysed: $NiCl_2$(c) = $NiCl_2$(g); $NiCl_2$(c) + $NiCl_2$(g) = Ni_2Cl_4(g); 2 $NiCl_2$(g) = Ni_2Cl_4(g). Thermochemical values have been determined to be (kJ mol^{-1}): $\Delta_f H^0$($NiCl_2$, g, 0) = –71.5±5; D_0^0($NiCl_2$) = 737.9±6; $\Delta_f H^0$(Ni_2Cl_4, g, 0) > –297; $\Delta_r H^0(0)_{dim}$ > –154.

Keywords: *high temperature mass spectrometry, nickel dichloride, thermochemical properties.*

Введение

Данная работа является продолжением исследований [1–3], направленных на изучение испарения дихлоридов элементов ряда Cr–Ni, Zn и ставящих своей целью определение термохимических свойств компонентов пара.

Внимание к $NiCl_2$ обусловлено различием сведений о степени димеризации молекул в паре, полученных масс-спектрометрическим методом. Так, в работах [4, 5] и цитируемой литературе все расчеты базировались на представлении о паре как среде, состоящей из молекул $NiCl_2$. Вместе с тем в [4] не исключили возможности образования димеров и оценили (способ оценки неясен) энтальпию, $\Delta_r H^0(754)_{dim}$, реакции димеризации 2 $NiCl_2$(г) = Ni_2Cl_4(г) величиной > –165.7 кДж моль$^{-1}$. В работе [6] в паре над $NiCl_2$ наряду с мономерами зарегистрировали димеры в количестве 0.2–0.3 % и привели значение $\Delta_r H^0(298)_{dim}$, составляющее –144.8 кДж моль$^{-1}$. Поскольку сведения [4, 6] не нашли своего подтверждения, то имеющиеся в справочной литературе [7, 8] данные о термодинамических свойствах $NiCl_2$ представляют собой систему взаимного согласования термохимических величин и табулированных термодинамических функций, где, в частности, использовалась концепция о мономерном составе пара. В основу этой концепции положен критический анализ литературных данных, полученных масс-спектрометрическим методом и методами, сочетающими эксперименты по измерению давления пара с экспериментами по измерению скорости переноса пара газом-носителем.

Таблица 1. Термохимические характеристики для $NiCl_2$ (кДж моль$^{-1}$).

Параметр	По данным [7]	По данным [8]	По данным [9]
$\Delta_f H^0$($NiCl_2$, к, 0)	–304.6±2.1	–304.9	–304.6±2
$\Delta_f H^0$($NiCl_2$, г, 0)	–65.9±8.8	–73.9	–72.4±6
D_0^0($NiCl_2$)	731.9±9.2	—	739.5±8

В литературе [7, 8] также дана библиография этих и других работ, причем в [7] анализировали работы, выполненные до 1972 г., а в [8] — выполненные до 1977 г., после чего ключевые термохимические величины некоторых веществ и, в частности $NiCl_2$, не пересматривали. В итоге в изданиях [7, 8] были рекомендованы следующие термохимические характеристики для $NiCl_2$ (табл. 1).

В начале 80-х годов прошлого века Институтом высоких температур РАН была создана база данных по термодинамическим свойствам веществ (банк данных ИВТАНТЕРМО), который обновляют по мере накопления литературного материала. Например, для $NiCl_2$ были рекомендованы термохимические константы [9], которые приведены выше. Мы не собираемся давать оценку работам, выполненным авторскими коллективами [7–9] по анализу литературных данных и особенно полученных с использованием масс-спектрометрии, но то, что ситуация неоднозначна, свидетельствуют хотя бы вычисленные нами из данных [5] величины $\Delta_f H^0$($NiCl_2$, г, 0) и D_0^0($NiCl_2$), равные –81.6±7 и 748.0±7 кДж моль$^{-1}$ соответственно. Интерес также вызывает работа [10], где из результатов исследования газофазных равновесий в системах Fe–NaCl, Fe–Co–Ni–$NiCl_2$ (квадру-

польный масс-спектрометр) получен, по мнению автора, внутренне согласованный набор данных по энергиям атомизации моно- и дигалогенидов металлов группы железа, где, в частности, $D_0^0(NiCl_2)$ составляет 770.4±12, а вычисленная нами по этому значению величина $\Delta_f H^0(NiCl_2, г, 0)$ равна −103.9±12 кДж моль$^{-1}$.

Таким образом, за исключением $\Delta_f H^0(NiCl_2, к, 0)$, наблюдается заметное расхождение между ключевыми термохимическими константами, рекомендованными в [7] и в [8, 9], а также этими же данными и результатами, опубликованными в работе [10]. Поэтому целью настоящей работы стали масс-спектрометрическое изучение пара над $NiCl_2$, поиск и регистрация молекул Ni_2Cl_4(г) и описание термохимических свойств компонентов пара.

Экспериментальная часть

Работу выполняли на масс-спектрометре МИ-1201 с ионизацией электронами. С некоторыми подробностями выполнения работы можно ознакомиться в [11]. Исключение составляет коэффициент чувствительности прибора, равный 1.38×10^{-21} Па см^2 К$^{-1}$ В$^{-1}$. Для испарения препарата использовали выполненную из молибдена эффузионную камеру Кнудсена с отношением площади эффузионного отверстия к площади поперечного сечения ~1:500. Препаратом служил $NiCl_2$ марки «хч». Вещество в количестве 0.4–0.5 г помещали в эффузионную камеру; принимая во внимание гигроскопичность дихлорида никеля, снаряжение камеры осуществляли в специально оборудованном боксе. Подготовленную к работе эффузионную камеру помещали в испаритель источника ионов. Эта операция занимала 10–20 мин, и за это время первоначальный вес препарата увеличивался на ~0.1 % за счет поглощения воды. Перед экспериментом препарат нагревали при 100–120 °С в течение 6–8 ч непосредственно в масс-спектрометре, контролируя наличие воды по иону H_2O^+, а степень протекания гидролиза — по иону HCl^+. Устранить или свести к минимуму последний фактор не удалось и, вообще, следует отметить, что эта ситуация подробно в литературе не рассматривается.

Результаты и их обсуждение

В масс-спектре пара над $NiCl_2$ обнаружили пики ионов $NiCl_2^+$, $NiCl^+$, Ni^+, $NiCl_2^{++}$, $NiCl^{++}$, HCl^+, Cl^+. Идентификацию сигналов проводили по стандартной схеме масс-спектрометрии низкого разрешения. Ниже представлен относительный масс-спектр, пересчитанный на полный изотопный состав с учетом коэффициентов ионно-электронной конверсии (T = 821 К; $U_{иониз.}$ = 50 В; $U_{уск.}$ = 3.0 кВ); $NiCl_2^+$:$NiCl^+$:Ni^+:$NiCl_2^{++}$:$NiCl^{++}$:HCl^+:Cl^+ = 100:12.8:3.78:0.08:0.23:2.33:0.85. В области спектра масс с m/z 221–239 и 256–276 были обнаружены сигналы разной интенсивности, не превышающей 15 мВ, которые по изотопному соотношению нельзя было отнести к ионам $Ni_2Cl_3^+$ и $Ni_2Cl_4^+$. Заметим, что ионы подобного типа характерны для индивидуальных масс-спектров димерных молекул в паре над $ZnCl_2$ и дихлоридами элементов ряда Cr–Co.

На основании результатов масс-спектрометрических исследований пара над дихлоридами элементов ряда Cr–Ni и Zn [4–6] и особенно в соответствии с данными, полученными нами в [2, 3] для $ZnCl_2$ и $CoCl_2$, в настоящей работе принято, что ионы $NiCl_2^+$, $NiCl^+$, Ni^+, $NiCl_2^{++}$, $NiCl^{++}$ (в дальнейшем два последних иона из расчетов исключили ввиду их малых количеств) образуются в результате ионизации молекулы $NiCl_2$. Что касается ионов HCl^+ и Cl^+, то их образование следует отнести к ионизации HCl. Вместе с тем линию масс-спектра Cl^+ следует рассматривать как смешанную, куда дополнительный вклад вносит ионизация молекулы $NiCl_2$. Теоретически, доля последних ионов, если принять во внимание индивидуальный масс-спектр HCl [8], должна составлять ~50%, однако подтвердить эту версию не удалось из-за трудности отделения полезного сигнала от фона, который является следствием плохо конденсирующихся газов, а в данном случае HCl.

К сожалению, кроме HCl, из литературы ничего неизвестно о других продуктах гидролиза дихлоридов элементов ряда Cr–Ni. По указанным причинам может возникнуть ошибка в интерпретации энергетики образования ионов Cl^+ и особенно M^+ при ионизации компонентов пара. С последней ситуацией пришлось столкнуться при сопоставлении данных работ [1, 2] для дихлорида цинка, в результате чего в [2] пришли к заключению, что ионы Zn^+ образуются в основном при ионизации молекулы $ZnCl_2$. Впоследствии этот вывод был подтвержден результатами работы [3], где изучали ионизацию пара над $CoCl_2$. Вместе с тем в [1, 3] обратили внимание на некую долю Zn^+ и Co^+, связанную с ионизацией соответствующих атомов, однако при больших ионизирующих напряжениях вклад этих процессов в суммарную интенсивность Zn^+ и Co^+ оказался малым. Не исключено, что подобная ситуация присуща и другим дихлоридам, в том числе, дихлориду никеля.

Анализ литературных данных, касающихся процессов парообразования над дихлоридами элементов Cr–Ni, показывает, что степень димеризации должна уменьшаться в ряду от Cr к Ni [4], при этом количество димеров в паре над $NiCl_2$, по-видимому, настолько мало, что их регистрация становится проблематичной. Учитывая это обстоятельство, в настоящей работе принято, что молекулы димеров присутствуют в количествах, меру которых можно характеризовать величиной сигнала < 1 мВ (748 К) для ионов $^{223}Ni_2Cl_3^+$.

В соответствии с литературными данными и сложившимся у нас представлением о составе пара над $NiCl_2$, принято, что основным процессом, без сомнения, является сублимация по схеме:

$$NiCl_2(к) = NiCl_2(г). \quad (1)$$

Поскольку не исключена возможность образования в паре незначительного количества димеров, полезно рассмотреть и другие реакции с их участием:

$$NiCl_2(к)+NiCl_2(г) = Ni_2Cl_4(г), \quad (2)$$

$$2\,NiCl_2(г) = Ni_2Cl_4(г). \quad (3)$$

Таблица 2. Термохимические характеристики для $NiCl_2$ (кДж моль$^{-1}$).

T, K	$\Phi^0(T)$, Дж K^{-1} моль$^{-1}$		
	$NiCl_2$(к)	$NiCl_2$(г)	Ni_2Cl_4(г)
700	98.729	290.900	428.589
800	107.568	298.443	443.779
900	115.578	305.212	457.120

С подробностями расчета равновесий реакций (1, 2), где величины зарегистрированных ионных токов трансформировали в парциальные давления молекул и соответствующие константы, можно ознакомиться на примере работы [11]. Там же представлены литературные источники, используемые для вычислений индивидуальных масс-спектров молекул и их сечений ионизации.

Энтальпии реакций, $\Delta_r H^0(0)$, для реакций (1, 2) определяли методом расчета по III закону термодинамики; необходимые для вычислений приведенные энергии Гиббса, $\Phi^0(T)$, взяли из [9]. В табл. 2 и 3 приведены взятые для расчетов равновесий реакций (1, 2) термодинамические функции молекул, температурные зависимости интенсивностей ионных токов, парциальные давления и энтальпии равновесия реакции (1).

Принятые в работе [9] погрешности значений $\Phi^0(T)$ для $NiCl_2$(к), $NiCl_2$(г), Ni_2Cl_4(г) соответственно составляли (Дж K^{-1} моль$^{-1}$): при 500 и 1000 K — 0.340 и 0.792; при 298.15 и 1000 K — 1.905 и 3.726; при 298.15 и 1000 K— 7.638 и 13.030.

Приведенные в табл. 3 в каждой из 5 серий токи ионов I_i представляли средние величины из двух измерений (разброс не превышал 1 %), выполненных в режиме подъем-снижение температуры, что свидетельствует, по нашему мнению, о равновесии в системе конденсированная фаза–пар. В итоге из данных табл. 3 получена величина $\Delta_s H^0(NiCl_2, к, 0) = 233.1 \pm 4$ кДж моль$^{-1}$. В полную погрешность энтальпии сублимации входит ошибка воспроизводимости, составляющая 0.4 кДж моль$^{-1}$ (95% доверительный интервал); погрешность, вызванная неточностью термодинамических функций (2.8–2.9 кДж моль$^{-1}$); погрешность, связанная с неточностью регистрации температуры (~0.5 K), что эквивалентно 0.2–0.3 кДж моль$^{-1}$; ошибки из-за неопределенности в сечениях ионизации (2.9–3.0 кДж моль$^{-1}$), причем при расчёте последних было принято, что ошибка в $K_p^0(T)$ не превышает коэффициента 1.5.

Комбинация полученной в настоящей работе энтальпии сублимации с энтальпией $\Delta_f H^0(NiCl_2, к, 0)$ [9] дает величину $\Delta_f H^0(NiCl_2, г, 0) = -71.5 \pm 5$ кДж моль$^{-1}$, а сочетание последней величины с $\Delta_f H^0(0)$ для Cl(г) и Ni(г), равными 119.608 ± 0.008 и 427.186 ± 2.1 кДж моль$^{-1}$ соответственно [9], приводит к энергии атомизации, $D_0^0(NiCl_2)$, составляющей 737.9 ± 6 кДж моль$^{-1}$. Анализ полученных результатов показывает, что энтальпия образования $NiCl_2$(г) сопоставима с данными, рекомендованными в [7–9], но ее значение ближе к данным [8, 9]; энергия атомизации отличается от данных в работах [5, 10] и от приведенного в [7] значения, но очень хорошо согласуется с рекомендованной в [9] величиной.

Для молекул димеров с использованием указанной выше величины тока ионов $^{233}Ni_2Cl_3^+$ (коэффициент изотопной распространености $a = 0.350$; коэффициент ионно-электронной конверсии $\gamma = 0.115$) оценили отношение $P_д/P_м$ (748 K) для реакции (2), которое составило $<2.7 \times 10^{-4}$. Вычисления $\Delta_r H^0(0)$ для реакции (2) дают величину >79 кДж моль$^{-1}$, а комбинация ее с полученной здесь энтальпией сублимации мономера приводит к энтальпии сублимации димера (>312 кДж моль$^{-1}$), откуда с использованием $\Delta_f H^0(NiCl_2, к, 0)$ [9] оценена энтальпия образования димера, $\Delta_f H^0(NiCl_2, г, 0)$, величиной >–297 кДж моль$^{-1}$.

Комбинация упомянутых выше величин по другому термохимическому циклу приводит к величине энтальпии газофазной реакции (3), $\Delta_r H^0(o)_{dim.} > -154$ кДж моль$^{-1}$. Эта величина сопоставима со значениями >–166 и –162.4 кДж моль$^{-1}$, пересчитанными, соответственно из данных [4, 6] с использованием приведенных в настоящей работе термодинамических функций.

Заключение

В настоящей работе с использованием масс-спектрометрии исследован пар над $NiCl_2$. Помимо подтверждения факта сублимации в пар мономеров, рассмотрена возможность образования димерных молекул, которую до сих пор нельзя считать доказанной из-за отсутствия надежных литературных данных. Путем измерений и анализа гетерогенных равновесий определены термохимические свойства газовой молекулы $NiCl_2$ и определены свойства ее димера на основе оценки верхнего предела давления молекул Ni_2Cl_4.

Данная работа является, пожалуй, единственной за последние 10–15 лет, где вынуждены вернуться к кнудсеновской масс-спектрометрии $NiCl_2$ для разрешения противоречий, возникших после опубли-

Таблица 3. Ионные токи, парциальные давления молекулы $NiCl_2$ в паре, энтальпии равновесия реакции (1).

N	T, K	$I(NiCl_2^+)$	$I(NiCl^+)$	$I(Ni^+)$	ΣI_i	$P = K_p^0(T) \times 10^5$	$-RT\ln K_p^0(T)$, кДж моль$^{-1}$	$\Delta_r H^0(0)$, кДж моль$^{-1}$
1	748	39.03	5.499	1.781	46.31	0.051	120.468	233.388
2	797	334.7	52.12	15.37	402.2	0.471	81.256	233.415
3	821	975.3	124.6	36.99	1137	1.376	76.416	232.909
4	844	2337	214.1	106.6	2658	3.306	72.404	233.043
5	868	5617	757.8	257.9	6633	8.486	67.659	232.597
$\Delta_s H^0(NiCl_2, к, 0)_{средн.} = 233.070$ кДж моль$^{-1}$								

кования результатов исследований [10]. Полученные данные могут быть использованы в качестве материала при подготовке справочной литературы.

Благодарность

Авторы выражают свою благодарность главному научному сотруднику Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН А.В. Гусарову за внимание к работе и за помощь при обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. Н.В. Багаратьян, А.В. Макаров, П.Ю. Алешко-Ожевский, «Ионизация пара над дихлоридом цинка электронным ударом», *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия* **40**, 358–360 (1999).
2. А.В. Макаров, С.Г. Збежнева, «О расшифровке масс-спектра пара над $ZnCl_2$», *Тез. докл. Всероссийской конф. с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»*, Москва, 2005, НС-9.
3. Н.В. Багаратьян, А.В. Макаров, С.Г. Збежнева, А.В. Гусаров, «Изучение электронной ионизации пара над дихлоридом кобальта», *Масс-спектрометрия*, **3**, 141–144 (2006).
4. R.C. Schoonmaker, A.H. Fridman and R.F. Porter, «Mass Spectrometric and thermodynamic study of gaseous transition metal (II) halides», *J. Chem. Phys.* **31**, 1586–1589 (1959).
5. Л.Н. Новикова, «Масс-спектрометрическое исследование хлоридов 3*d*-элементов», *Автореф. дис. канд. хим. наук*, Бел. технол. ин-т, Минск, 1978.
6. Von H. Shäfer und M. Binnewies, «Die Stäbilitat dimerer Chloridmolekeln», *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 251–268 (1974).
7. *Термические константы веществ*, Справочник, ВИНИТИ, Москва, в. VI, ч. 1, 1972.
8. *NIST Chemistry Webbook* (http://webbook.nist/gov/chem.).
9. *Термохимические свойства индивидуальных веществ. Банк данных ИВТАНТЕРМО*, Москва, Термоцентр РАН им. В.П. Глушко, 2006.
10. М.Ю. Рыжов, «Масс-спектрометрическое определение энергий атомизации моно- и дигалогенидов переходных металлов MX и MX_2 (фториды и хлориды железа, кобальта, никеля, меди, серебра)», *Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук*, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 1989.
11. А.В. Макаров, С.Г. Збежнева, И.Н. Один, В.Ф. Козловский, А.В. Гусаров, «Масс-спектрометрическое изучение испарения сульфида кадмия. Термохимические свойства молекулы CdS», *Масс-спектрометрия* **3**, 205–209 (2006).

Частотная и фазовая модуляция гармонического питания квадрупольного фильтра масс

А. Баранов, Е.Я. Черняк, А.Н. Корольков, Н.В. Коненков*

Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, ул. Свободы 46, 390000 Рязань, Россия. E-mail:konenkov@rspu.ryazan.ru

Поступила в редакцию 16.12.2006 г.

Исследуются ионно-оптические свойства квадрупольного фильтра масс с фазовой и частотной модуляцией питающего высокочастотного напряжения. Модуляция высокочастотного напряжения приводит к параметрическому резонансному возбуждению колебаний ионов, в результате чего первая область разбивается на острова стабильности. В верхнем острове стабильности возможен режим разделения ионов по удельным зарядам без наложения спектра масс от соседних островов стабильности. Рассчитаны положения верхнего рабочего острова на плоскости a, q-параметров уравнения Хилла, описывающего движение ионов в квадрупольном поле со слабой нелинейностью, в зависимости от параметров фазовой модуляции — глубины m и относительной частоты ν. Установлен диапазон параметров m и ν, при которых пропускание и разрешающая способность наибольшие при заданном времени сортировки ионов.

Ключевые слова: *квадрупольный фильтр масс, фазовая и частотная модуляция ВЧ напряжения, верхний остров стабильности, время сортировки, разрешающая способность, коэффициент пропускания, форма пика.*

Ion optical properties of quadrupole mass filter with phase and frequency modulation of RF voltage were investigated. Modulation of RF voltage leads to parametric resonance excitation of ion vibrations, and as a result the first stability region is divided on stability islands. The ion mode separation is possible in upper stability island without any superposition of mass spectra from nearby islands. The positions of upper stability island in a, q Hill equation parameters in dependence of phase modulation parameters — depth m and relative frequency ν for the case of weak quadrupole nonlinearity were calculated . The range of values for parameters m and ν was established for which the transmission and resolution power are largest at a given separation time.

Keywords: *quadrupole mass filter, phase and frequency modulation of RF voltage, upper stability island, separation time, resolution power, transmission, peak shape.*

Введение

Дополнительное высокочастотное (**ВЧ**) напряжение $V'\cos\omega t$ с частотой ω, кратное частоте Ω основного напряжения $V\cos\Omega t$, используется для резонансного возбуждения колебаний ионов [1, 2]. Относительно малая амплитуда дополнительного напряжения $V'/V = 0.005–0.04$ приводит к существенному изменению диаграммы стабильности. Вдоль изолиний параметра стабильности $\nu = \omega/\Omega = M/P$, M/P — простая несократимая дробь и $M < P$, на диаграмме стабильности появляются полосы нестабильности. Эти полосы нестабильности формируют острова стабильности на a, q-плоскости, где a и q — параметры уравнения Матье, описывающего движение ионов в квадрупольном поле фильтра масс [3, 4]. Экспериментальные [4] исследования и моделирование движения ионов [5] обнаружили полезное свойство верхнего острова стабильности, когда увеличивается изотопическая чувствительность [6] фильтра масс с круглыми электродами за счет подавления «хвоста» пика со стороны малых масс.

Амплитудная модуляция постоянного, переменного и комбинации напряжений с малой глубиной и кратной частотой также приводит к появлению островов стабильности [3]. Компьютерное моделирование движения ионов в верхнем острове стабильности обнаружило, что разделение ионов по удельным зарядам в верхнем острове стабильности улучшает характеристики квадрупольного фильтра масс (**КФМ**) с круглыми электродами по сравнению с гиперболическими электродами. Например, с амплитудной модуляцией ВЧ напряжения возможно достижение $R_{0.1} = 1200$ при времени сортировки $n = 100$ ВЧ периодов пребывания ионов в квадрупольном поле, создаваемым круглыми электродами [7].

В работе [8] исследовалась амплитудная модуляция импульсного питающего напряжения для случая симметричных импульсов и использования добавочного постоянного напряжения. Были рассчитаны границы первой и второй областей стабильности и определены их основные ионно-оптические свойства, такие как пропускание, разрешающая способность и форма пика. В зависимости от параметров модуляции рассчитаны положения на a, q-плоскости верхнего острова стабильности. Было обнаружено, что амплитудная модуляция импульсного напряже-

ния всегда приводит к потере пропускания КФМ при заданной разрешающей способности. При этом имеет место быть благоприятная ориентация верхнего острова стабильности по отношению к линии сканирования $a = 2\lambda q$.

Представляет также практический и теоретический интерес исследования ионно-оптических свойств верхнего острова стабильности, создаваемого путем фазовой или частотной модуляции ВЧ напряжения. Цель работы состоит в расчете положения верхнего острова стабильности на основе матричного метода [3] и на основе этого путем численного моделирования движения ионов в слабом нелинейном квадрупольном поле поиск оптимальных параметров модуляции.

Уравнения движения ионов в мультипольных электрических полях

Напряжения, прикладываемые к противоположным парам электродов КФМ, в случае фазовой или частотной модуляции ВЧ напряжения имеют вид:

$$\pm(U + V\cos[\omega t + m\cos\omega t]), \qquad (1)$$

где U — постоянное напряжение, V — амплитуда ВЧ напряжения, Ω — круговая частота, m — глубина модуляции, ω — угловая частота модуляции, t — время. При питании напряжением вида (1) распределение потенциала внутри квадрупольного фильтра масс имеет вид

$$\Phi(x,y,t) = [U + V\cos(\Omega t + m\cos\omega t)]\frac{x^2 - y^2}{r_0^2}, \qquad (2)$$

где x и y — поперечные координаты фильтра масс; ось x проходит через вершины электродов, на которые подают напряжение $+U$ при анализе положительных ионов; r_0 — конструктивный параметр (радиус поля [9]) — радиус вписанной окружности между вершинами электродов.

На основе второго закона Ньютона, находим уравнения движения ионов с массой m и зарядом e в радиочастотном поле (2)

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -e\frac{\partial\Phi}{\partial x},\ m\frac{d^2y}{dt^2} = -e\frac{\partial\Phi}{\partial y}. \qquad (3)$$

Используя безразмерные параметры

$$a = \frac{8eU}{m\Omega^2 r_0^2},\ q = \frac{4eV}{m\Omega^2 r_0^2},\ \xi = \frac{\Omega t}{2},\ \nu = \frac{\omega}{\Omega},\ x' = \frac{x}{r_0},\ y' = \frac{y}{r_0}, \qquad (4)$$

уравнения (5) и (6) представляем в виде уравнения Хилла, когда отношение частот ν есть простая несократимая дробь:

$$\ddot{x} + [a + 2q\cos[2(\xi - \xi_0) + m\cos(2\nu(\xi - \xi_0))]]x = 0, \qquad (5)$$

$$\ddot{y} - [a + 2q\cos[2(\xi - \xi_0) + m\cos(2\nu(\xi - \xi_0))]]y = 0, \qquad (6)$$

здесь ξ_0 — начальная фаза влета ионов в ВЧ поле, x и y — нормированные поперечные координаты фильтра масс, когда за единицу длины выбран радиус поля r_0.

Поскольку модуляция осуществляется гармоническим сигналом, то никакого различия в форме модулированных колебаний напряжения при частотной и фазовой модуляции нет. Поэтому уравнения движения ионов (5) и (6) справедливы как для случая фазовой, так и для частотной модуляции.

Искажения квадрупольного поля, вызванные использованием круглых электродов, мы описываем рядом пространственных гармоник [10]. В этом случае уравнения движения ионов в слабо нелинейном электрическом поле могут быть записаны следующим образом [11]:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + g(\xi)x = -\frac{1}{2}g(\xi)\sum_{N=3}^{10}\frac{A_N\dfrac{\partial\Phi_N(x,y)}{\partial x}}{A_2^{N-2}}, \qquad (7)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - g(\xi)y = -\frac{1}{2}g(\xi)\sum_{N=3}^{10}\frac{A_N\dfrac{\partial\Phi_N(x,y)}{\partial y}}{A_2^{N-2}}, \qquad (8)$$

где $\xi = \Omega t/2$, A_N — безразмерная амплитуда пространственной гармоники порядка N, A_2 — амплитуда основной квадрупольной гармоники поля, величина которой близка 1.00, когда искажения поля малы. $\Phi_N(x,y) = \mathrm{Re}[(x + iy)^N]$ — реальная часть комплексной функции $(x + iy)^N$, $i = \sqrt{-1}$, x и y — поперечные координаты анализатора, $g(\xi)$ есть функция времени:

$$g(\xi) = a + 2q\cos[2(\xi - \xi_0) + m\cos(2\nu(\xi - \xi_0))] = 0. \qquad (9)$$

Метод расчета безразмерных амплитуд пространственных гармоник A_N для случая параллельных круглых электродов КФМ представлен в работе [12]. Интегрирование системы нелинейных уравнений (5) и (6) производилось численным методом Рунге–Кутта–Нюстрёма–Дорманда–Принса (RK-N-DP) 6(7) порядка. Используемая программа DOPRIN представлена в [13] и предназначена для решения задач небесной механики.

Основной характеристикой фильтра масс является контур пропускания (форма массового пика). Пропускание T определяется в ряде точек на линии сканирования $a = 2\lambda q$ при заданном значении параметра сканирования λ и таким образом рассчитывается зависимость $T(q)$, которая и определяет форму пика. Пропускание $T = N_{tr}/N$ определяет долю ионов, прошедших квадрупольное поле за заданное число n периодов $2\pi/\Omega$ ВЧ поля. Здесь N_{tr} — число ионов, имеющих траектории с амплитудой менее r_0, N — число ионов, которые попадают на круглую входную апертуру с радиусом $r_a = 0.1r_0$. В расчетах использовался параллельный входной пучок ионов (начальные поперечные скорости полагались равными нулю). Начальные условия следующие: 20 фиксированных фаз влета ионов в ВЧ поле $\xi_0 = 0, \pi/20, 2\pi/20, 3\pi/20, ..., 19\pi/20$ для 100 случайно распределенных точек по входной апертуре. В результате одной точке на кривой $T(q)$ соответствует 2000 рассчитанных траекторий по x- и y-координатам. Для построения зависимости $T(q)$ необходим расчет $20\times20\times100 = 40\,000$ траекторий на интервале времени $\xi = 0–100\pi$, что требует время вычислений порядка 20 мин на современном персональном компьютере при начальном шаге интегрирования $h = \pi/20$.

Положение верхнего острова стабильности в зависимости от параметров модуляции

При кратном соотношении частот $\nu = \omega/\Omega = K/P$, где K и P целые числа, функция $g(\xi)$ имеет период $P\pi$. Поэтому для определения условия устойчивости движения при заданных параметрах a и q интегрируются уравнения движения (5) и (6) на интервале $\xi = [0, P\pi]$ с начальными условиями $\xi(0) = 0$, $dx/d\xi(0) = 1$ и $\xi(0) = 1$, $dx/d\xi(0) = 0$. В результате получаем элементы матрицы преобразования M[3] за период $P\pi$:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ \dot{x}_1 \end{bmatrix}_{P\pi} = M \begin{bmatrix} x(0) \\ \dot{x}(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} m_{12} \\ m_{21} m_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{12} \\ m_{22} \end{bmatrix}, \qquad (11)$$

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix}_{P\pi} = M \begin{bmatrix} x(0) \\ \dot{x}(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} m_{12} \\ m_{21} m_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} \\ m_{21} \end{bmatrix}. \qquad (12)$$

В данной точке (a, q) траектория стабильна, если след матрицы M

$$\mathrm{Sp}M = |m_{11} + m_{22}| = |\dot{x}_1(P\pi) + x_2(P\pi)| < 2, \qquad (13)$$

и нестабильна, когда $\mathrm{Sp}M > 2$, граница стабильности соответствует случаю $\mathrm{Sp}M = 2$. Используя условие (13), были определены границы верхнего острова стабильности в зависимости от параметров частотной или фазовой модуляции m и ν. Верхний остров стабильности формируется полосами нестабильности, следующими вдоль изолиний параметров стабильности $\beta_x = (P - 1)/P$ и $\beta_y = 1/P$ (рис. 1).

На рис. 1а показаны положения верхнего острова стабильности при относительно большой глубине модуляции $m = 0.2$ и низкочастотной модуляции на частотах $\omega = \nu\Omega = (1/5\text{-}1/12)\Omega$. Остров стабильности представляет собой четырехугольник, отсекаемый полосами нестабильности, следующих, например, для $\nu = 1/5$ вдоль изолиний $\beta_x = 4/5$ и $\beta_y = 1/5$. Наблюдается интересное явление, когда внешние границы острова практически не изменяются и с уменьшением соотношения частот ν увеличивается ширина полосы нестабильности, при этом четырехугольник смещается к фиксированной верхней вершине T с координатами $a = 0.2412$, $q = 0.7111$. Положение вершины T контролируется только глубиной модуляции m. Указанная линия сканирования $a = 2\lambda q$ ($\lambda = 0.1640$) пересекает x-границы, что делает возможным удаление ионов, совершающих колебания в x, z-плоскости анализатора (одномерная сортировка). Отметим, что линия сканирования $a = 2\lambda q$ пересекает границы острова относительно под большим углом, что должно приводить к малой величине хвостов пиков.

При малой глубине $m = 0.03$ и высокочастотной модуляции, когда отношение ν близко к единице, конфигурация и положение острова стабильности существенно меняется, что иллюстрируется на рис. 1б. Площадь острова уменьшается с уменьшением ν и сам он смещается вверх и вправо на a, q-плоскости. Одномерная сортировка ионов возможна по y-границам, а также в верхней и нижней вершинах четырехугольника стабильности.

На рис. 1в показаны острова стабильности при высокочастотной модуляции, когда $\nu = 8/9$ и малых глубинах модуляции $m = 0.02, 0.03, ..., 0.10$. С увеличением глубины модуляции m площадь острова резко уменьшается и он смещается влево по оси q и вверх по оси a. Линия сканирования $a = 2\lambda q$ пере-

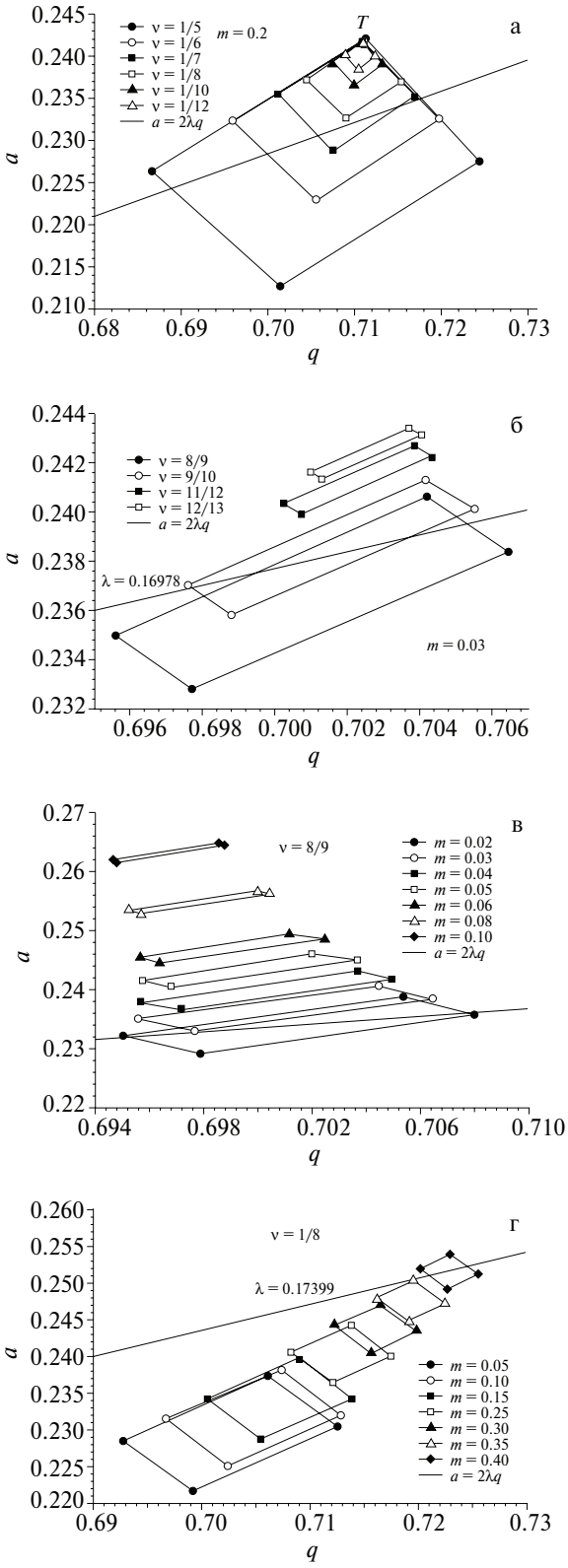


Рис. 1. Положение верхнего острова стабильности на a, q-плоскости при изменении параметров m и ν частотной модуляции. а — $m = 0.2$; $\nu = 1/5, 1/6, 1/7, 1/8, 1/10, 1/12$ ($\lambda = 0.16404$). б — $\nu = 8/9$; $m = 0.02, 0.03, ..., 0.1$. в — $m = 0.03$; $\nu = 8/9, 9/10, 11/12, 12/13$. г — $\nu = 1/8$; $m = 0.05, 0.10, ..., 0.40$.

секает y- и x-границы под острым углом и поэтому следует ожидать наличия хвостов на массовом пике, для удаления которых необходимо большое время сортировки.

При низкочастотной модуляции, когда соотношение частот $\nu = 1/8$, и больших глубинах модуляции $m = 0.05, 0.10, ..., 0.40$ острова стабильности показаны на рис. 1г. С увеличением параметра m четырехугольники стабильности смещаются слева направо и вверх на диаграмме параметров a, q. Как и в случае рис. 1а, когда частота модуляции мала по сравнению с частотой ВЧ поля, возможна одномерная сортировка при пересечении x-границ острова, а также режим сепарации в верхней и нижней вершинах острова. На рис. 1г показана линия сканирования $a = 2\times0.17399q$, пересекающая геометрический центр четырехугольника с большой глубиной модуляции.

Пропускание и форма массового пика в режиме сепарации верхнего острова стабильности

На рис. 2 представлены результаты численного моделирования режима сепарации ионов в четырехугольниках стабильности, представленных на рис. 1а, 1б.

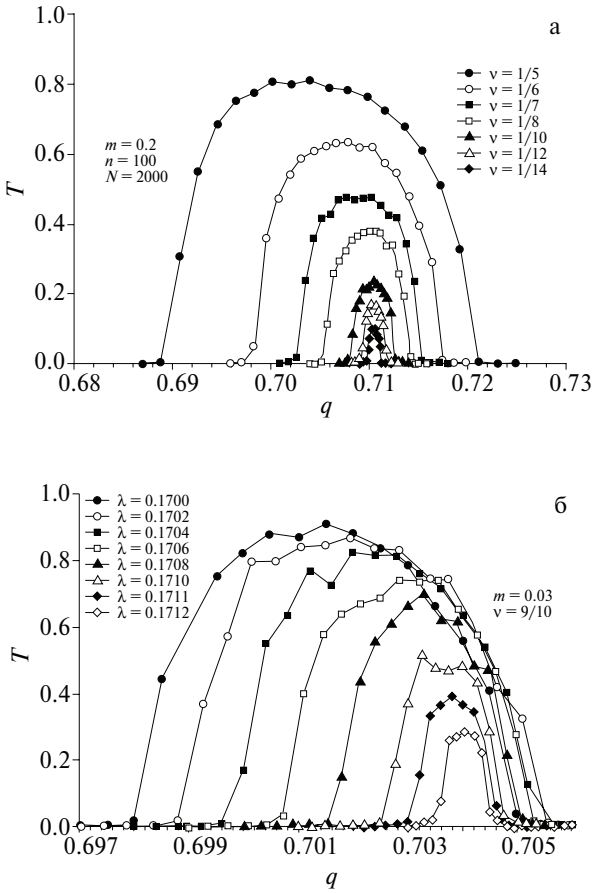


Рис. 2. Контуры пропускания $T(q)$ (форма массового пика) при работе в верхней вершине четырехугольника стабильности с параметрами модуляции, соответствующих рис. 1а, 1б и 1в. а — линия сканирования проходит через геометрический центр островов рис. 1а. б — $m = 0.03$, $\nu = 9/10$ и указанных значениях параметра сканирования $\lambda = 0.1700–1.1712$.

При достаточно большой глубине модуляции $m = 0.2$ и низкочастотной модуляции $\nu = 1/5–1/14$ форма пика показана на рис. 2а, когда линия сканирования $a = 2\lambda q$ проходит через геометрический центр острова стабильности (рис. 1а). Это соответствует случаю, когда имеет место одномерная сортировка ионов на x-границах острова стабильности. При $m = 0.2$ и $\nu = 1/5$ относительная полоса пропускания составляет $R = q_0/(q_2 - q_1) = q_0/\Delta q = 0.71/(0.721–0.689) = 22$. Здесь q_0 — координата вершины четырехугольника и Δq — полоса пропускания по оси q. При $m = 0.2$ и $\nu = 1/14$ величина $R \cong 0.71/0.001 = 710$. Таким образом, изменяя относительную частоту модуляции с $\nu = 1/5$ до $\nu = 1/14$ можно изменять разрешающую способность с $R = 22$ до $R = 700$ фильтра масс, при этом необходимо также осуществлять настройку линии сканирования $a = 2\lambda q$ на центр острова путем изменения соотношения $\lambda = U/V$.

Пропускание фильтра масс иллюстрируется на рис. 2б, когда имеет место высокочастотная модуляция ($\nu = 9/10$) и глубина модуляции мала ($m = 0.03$). В случае постоянства параметров модуляции подстройка разрешающей способности может осуществляться путем изменения наклона линии сканирования $a = 2\lambda q$ (изменения λ). Пересечение контуров пропускания $T(q)$ соответствует переходу линии сканирования через нижнюю вершину острова. При изменении величины λ с 0.1702 до 0.1712 относительная полоса пропускания $q_0/\Delta q$ изменяется с 212 до 704.

Расчеты показывают, что пропускание мало в режиме сепарации с высокочастотной (рис. 1в) и низкочастотной модуляцией (рис. 1г), когда работа осуществляется в верхних островах стабильности при больших глубинах модуляции. Остаются практически пригодными острова стабильности, возбуждаемые низкочастотной и с относительно большой глубиной модуляции (рис. 1а) или высокочастотной модуляцией с малой глубиной (рис. 1б).

На рис. 3. представлены зависимости пропускания $T(q)$ для двух предпочтительных случаев частотной модуляции. Сравнение разрешающей способности $R_{0.5}$, определенной по полувысоте пика, для высокочастотной и низкочастотной модуляции при одинаковом пропускании 10 % показывает приближенно одинаковые результаты $R_{0.5} \approx 700$. Отметим, что при малом уровне модуляции $m = 0.03$ уменьшение требуемой амплитуды V ВЧ напряжения составляет 1 %.

Влияние на форму пика частотной модуляции ВЧ напряжения КФМ с круглыми электродами

Изготовление и сборка квадрупольного анализатора из круглых электродов требует меньших технологических затрат и поэтому они значительно дешевле по сравнению с электродами с гиперболическим профилем [9]. Оптимальным расположением круглых стержней удается устранить шестую пространственную гармонику при соотношении радиуса r к радиу-

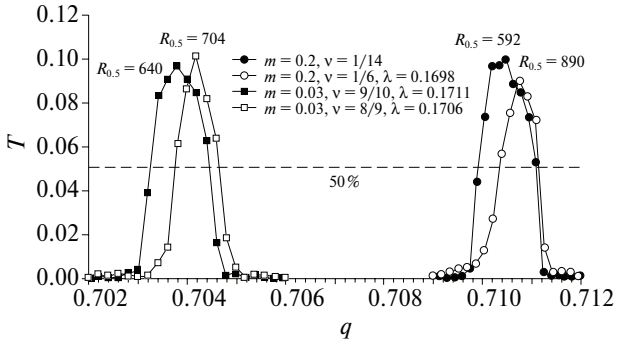


Рис. 3. Сравнение разрешающей способности $R_{0.5}$, определенной по полувысоте пика, при пропускании $T \approx 10\,\%$ для различных значений параметров высокочастотной ($\nu = 8/9$ и $\nu = 9/10$) при малой глубине модуляции ($m = 0.03$) и низкочастотной ($\nu = 1/6$ и $\nu = 1/14$) при большой глубине модуляции ($m = 0.2$); $n = 100$.

су поля r_0 равным $r/r_0 \approx 1.130$ [11]. Однако остается влияние следующей десятой пространственной гармоники на форму пика, заключающейся в сильном проявлении «хвоста» со стороны малых масс, удаление которого требует увеличения времени сортировки ионов.

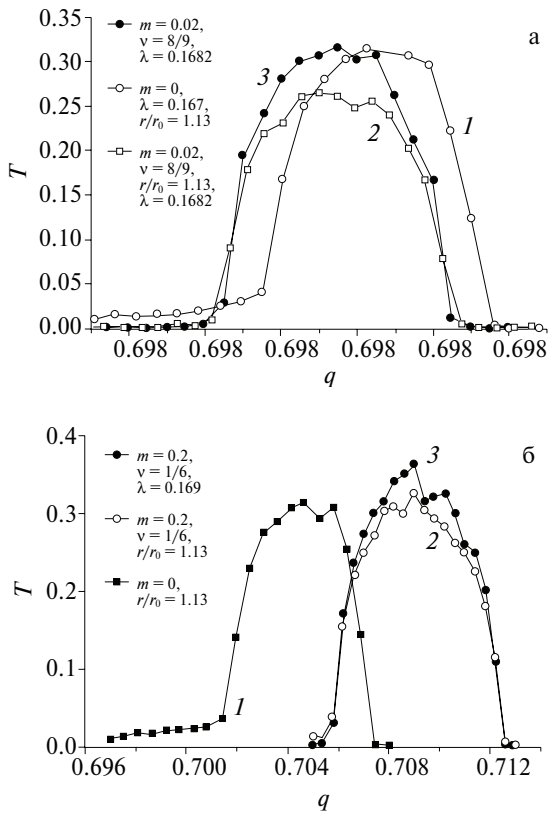


Рис. 4. Влияние частотной модуляции на форму массового пика при использовании КФМ с круглыми электродами при геометрии электродов с $r/r_0 = 1/130$. а — малая глубина модуляции ($m = 0.03$) и высокая частота модуляции ($\nu = 8/9$). *1* — круглые электроды, модуляции нет; *2* — круглые электроды, модуляция с параметрами $m = 0.02$, $\nu = 8/9$; *3* — гиперболический профиль электродов, модуляция с параметрами $m = 0.02$, $\nu = 8/9$. б — низкочастотная модуляция: $\nu = 1/6$, $m = 0.2$. *1* — круглые электроды ($r/r_0 = 1.130$); $m = 0$. *2* — круглые электроды, наличие модуляции; *3* — идеальное поле, наличие модуляции.

Влияние частотной или фазовой модуляции на форму пика иллюстрируется на рис. 4. На рис. 4а представлены для сравнения контуры пропускания для случаев: используются круглые стержни и модуляция отсутствует (кривая 1); реализуется высокочастотная фазовая модуляция с параметрами $m = 0.02$ и $\nu = 8/9$ на КФМ с круглыми электродами (контур 2); осуществляется фазовая модуляция с параметрами $m = 0.02$ и $\nu = 8/9$ на КФМ с гиперболическим профилем электродов (пик 3). Можно видеть, что контур пропускания 1 не имеет резкой отсечки со стороны малых значений q (легких масс) при времени сортировки $n = 100$ по сравнению со случаем, когда имеет место модуляция ВЧ напряжения. Таким образом, высокочастотная модуляция с малой глубиной устраняет низко массовый «хвост», вызванный использованием круглых электродов, при этом незначительно падает пропускание.

Аналогичный эффект наблюдается при использовании низкочастотной модуляции ВЧ напряжения, когда указанный «хвост» устранятся, что иллюстрируется на рис. 4б. Контур 1 соответствует наличию пространственной десятой гармоники с амплитудой $A_{10} = -2.44\times10^{-3}$ ($r/r_0 = 1.130$). Модуляция отсутствует. Наблюдается со стороны малых величин q значительное пропускание вплоть до $q = 0.697$, что и обуславливает появление «хвоста» массового пика. Модуляция с параметрами $m = 0.2$ и $\nu = 1/6$ обеспечивает резкую отсечку пропускания со стороны малых q и тем самым устраняет низко массовый хвост при том же самом числе $n = 100$ ВЧ периодов пребывания ионов в анализаторе (контур пропускания 2). В случае идеального поля (кривая 3) пропускание незначительно возрастает.

Заключение

Рассчитаны положения рабочего верхнего острова стабильности в зависимости от параметров фазовой или частотной модуляции, что позволяет определить требуемые параметры ВЧ генератора. Выбор фазовой или частотной модуляции определяется техническими проблемами их реализации.

Получено, что пропускание КФМ наибольшее при низкочастотной модуляции ($\nu = 1/6$–$1/8$) при глубине модуляции $m = 0.17$–0.22 и при высокочастотной (8/9–10/11) и $m = 0.02$–0.04.

При указанных параметрах модуляции эффективно устраняется низкомассовый хвост, когда используются круглые электроды. Использование модуляции не дает выигрыша в разрешающей способности — для достижения одной и той же разрешающей способности требуется время сортировки то же самое, что и в случае идеального поля (гиперболический профиль стержней).

Полученные результаты численного моделирования движения ионов в квадрупольном поле с временными и пространственными гармониками конечно требуют экспериментальной проверки, на что направлены наши дальнейшие усилия.

Список литературы

1. M. Sudakov, N. Konenkov, D.J. Douglas, T. Glebova, «Excitation Frequencies of Ions Confined in Quadrupole Field with Quadrupole Excitation», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **11**, 11–18 (2000).
2. B.A. Collinngs, D.J. Douglas, «Observation of Higher Order Quadrupole ExcitationFrequences in a Linear Ion Trap», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **11**, 1016–1022 (2000).
3. N.V. Konenkov, M.U. Sudakov, D.J. Douglas, «Matrix Methods for the Stability Diagrams in Quadrupole Mass Spectrometry», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **13**, 597–613 (2001).
4. N.V. Konenkov, L.M. Cousins, V.I. Baranov, M.U. Sudakov, «Quadrupole Mass Filter Operation with Auxiliary Quadrupolar Excitation: Theory and Experiment», *Int. J. Mass Spectrom.* **208**, 17–27 (2001).
5. T. Glebova, N.V. Konenkov, «Quadrupole Mass Filter Transmission in Island A of the first Stability Region with Quadrupolar Excitation», *Eur. J. Mass Spectrom.* **8**, 201–205 (2002).
6. V.I. Baranov, N.V. Konenkov, S.D. Tanner, «QMF Operation with Quadrupole Excitation», In *Plasma Source Mass Spectrometry, the New Millenium*, G. Holland, S.D. Tanner, Eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 63–72 (2001).
7. N.V. Konenkov, A.N. Korolkov, M. Makhmudov, «Upper stability island of the quadrupole mass filter with amplitude modulation of the applied voltages», *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**, 379–387 (2005).
8. Н.В. Коненков, Е.Я.Черняк, М.Н. Махмудов, «Низкочастотная модуляция напряжений квадрупольного фильтра масс», *Масс-спектрометрия* **1**, 213–220 (2004).
9. Г.М. Слободенюк, *Квадрупольные масс-спектрометры*, Атомиздат, Москва, 1974.
10. A.J.H. Boerboom, «Ion Optics of Multipoles. Part II. Field Calculations and Contributions of Higher Harmonics», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **146**, 131–138 (1985).
11. D.J. Douglas, N.V. Konenkov, «Influence of the 6–10 spatial harmonics on the peak shape of a quadrupole mass filter with round rods», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **16**, 1425–1431 (2002).
12. Д.Дж. Дуглас, Т.А. Глебова, Н.В. Коненков, М.Ю. Судаков, «Пространственные гармоники поля квадрупольного фильтра масс с круглыми электродами», ЖТФ **69**, 96–101 (1999).
13. Э. Хайрер, С. Нёрсет, Г. Ваннер, *Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Нежесткие задачи*, Мир, Москва, 1990.

Новый метод исследования кинетики реакций распада ионов в газонаполненном радиочастотном квадруполе с резонансным вращательным возбуждением. 2. Реакции фрагментации катион-радикалов комплексов $[MX(DPPE)_2]$ ($M = Mo, W; X = (N_2)_2, (CO)_2, H_4$)

И.В. Сулименков,*[а] В.И. Козловский,[а] В.Д. Махаев,[б] А.Ф. Шестаков,[б] Т.А. Филина,[б] Ю.М. Шульга,[б] В.С. Брусов,[а] А.Ф. Додонов[а]

[а] *Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова 1/10, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия. E-mail: ilia@binep.ac.ru*

[б] *Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.; после переработки — 16.01.2007 г.

Новый масс-спектрометрический метод исследования кинетики газофазных реакций с участием сложных органических ионов использован для изучения реакций фрагментации катион-радикалов комплексов $[MX(DPPE)_2]$ ($M = Mo, W; X = (N_2)_2, (CO)_2, H_4$). Газофазные катион-радикалы образовывались в источнике ионизации электрораспылением из растворов исследуемых комплексов в тетрагидрофуране. Предложены схемы реакций фрагментации и получены величины энергий активации этих реакций. Обнаружено, что реакции фрагментации катион-радикалов бисдиазотных комплексов, $[M(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ ($M = Mo, W$), проходят с одновременным отщеплением двух диазотных лигандов. Проведено квантовохимическое исследование распада этих катион-радикалов, результаты которого находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Для гидридных и карбонильных комплексов наблюдается последовательное отщепление двух молекул лигандов (H_2 или CO).

Ключевые слова: *время-пролетный масс-спектрометр, комплексные (координационные) соединения, вольфрам, молибден, кинетика, реакции фрагментации, энергия активации, квантовохимический расчет.*

A new mass spectrometric method for the investigation of ion-molecule reaction kinetics of complex organic ions in the gas phase was used for the study of fragmentation reactions of $[MX(DPPE)_2]$ ($M = Mo, W$; $X=(N_2)_2, (CO)_2, H_4$) complex cation-radicals. The cation-radicals were formed in an electrospray ion source from tetrahydrofuran solutions of the complexes. Schemes for the fragmentation reactions of the cation-radicals were suggested, and the activation energy values were obtained. It was found that fragmentation reactions of $[M(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ ($M = Mo, W$) complex cation-radicals proceeded *via* simultaneous detachment of two N_2 ligands. The quantum-chemical (DFT) investigation of the cation-radical decay was carried out. The results of the calculations are in qualitative agreement with experimental data. A successive detachment of two ligands (H_2 or CO) was observed for the hydride and carbonyl complexes.

Keywords: *Time-of-flight mass spectrometer, complexes, tungsten, molybdenum, kinetics, fragmentation reactions, activation energy, quantum-chemical calculation.*

Введение

В недавно опубликованной статье [1] нами был предложен новый масс-спектрометрический метод исследования кинетики газофазных реакций с участием сложных ионов, образующихся в источнике ионизации электрораспылением (**ESI**). Представляемая работа является развитием этого метода и посвящена изучению кинетики реакций фрагментации катион-радикалов ряда комплексных соединений.

Получение и исследование комплексов молекулярного азота интересно с точки зрения механизма фиксации азота в природе. Действительно, во всех биологических реакциях восстановления азота участвуют металлы или их соединения. Поэтому естественно думать, что на первой стадии восстановления происходит образование комплекса молекулярного азота с металлом. Однако образование комплекса не является достаточным условием активации азота к дальнейшим превращениям. Известны примеры

комплексов, диазотные лиганды в которых не удается вовлечь в дальнейшие превращения. Диазотные комплексы $[M(N_2)_2(DPPE)_2]$, где **DPPE** — бис(дифенилфосфино)этан, интересны прежде всего тем, что при определенных условиях входящие в состав комплексов молекулы азота способны вступать в химические реакции [2–4]. Молекулярный азот в комплексе $[M(N_2)_2(DPPE)_2]$ легко замещается на CO и водород, причем фотохимическая реакция протекает на два порядка быстрее, чем темновая [5, 6].

Фосфингидридные комплексы состава MH_4L_4 (M = Mo, W; L = $PMePh_2$, $PEtPh_2$, $PPrPh_2$, $PBuPh_2$ и $^1/_2$DPPE), способы синтеза которых описаны в [7–10], при облучении вступают в реакцию с молекулярным азотом. Азотсодержащие продукты этой реакции при действии HCl восстанавливаются до гидразина [4, 11, 12]. Действие оксида углерода на диазотные или гидридные комплексы приводит к образованию карбонильных комплексов. Таким образом, по относительной реакционноспособности рассматриваемые комплексы располагаются следующим образом: $[M(N_2)_2(DPPE)_2] > [MH_4(DPPE)_2] >> [M(CO)_2(DPPE)_2]$. Количественные данные по энергиям связи азотных, гидридных и карбонильных лигандов в этих соединениях отсутствуют. В связи с этим интересно было провести сравнительное исследование энергии активации в реакциях выделения молекул N_2, CO и H_2 из ионов описанных комплексов разработанным нами методом.

Экспериментальная часть

Синтез комплексов проводился восстановлением гексахлорида вольфрама или пентахлорида молибдена металлическим магнием в тетрагидрофуране в присутствии стехиометрического количества бис(дифенилфосфино)этана (DPPE = $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$) в атмосфере N_2, CO или H_2 [13].

В связи с тем, что исследуемые комплексные соединения нестабильны в присутствии воды, растворы комплексов в ТГФ с концентрациями 10^{-3}–10^{-4} моль л$^{-1}$ приготовлялись в аргоновой атмосфере и сразу же анализировались. Для экстракции ионов из приготовленных образцов использовался источник ионизации электрораспылением без принудительной подачи раствора [14] (скорость выхода раствора — 0.1 мкл мин$^{-1}$, внутренний диаметр кварцевого капилляра — 50 мкм, величина приложенного напряжения между капилляром и входным отверстием масс-спектрометра — около 3 кВ). Перед входным отверстием масс-спектрометра располагался так называемый электрод газовой завесы. В пространство между этим электродом и входной диафрагмой масс-спектрометра подавался поток азота, получаемого испарением жидкого азота из сосуда Дьюара. Таким образом, процесс электрораспыления происходил в атмосфере сухого азота. Между электродом газовой завесы и входной диафрагмой масс-спектрометра прикладывалось напряжение около 1 кВ для улучшения фокусировки ионов, образующихся в источнике ионизации электрораспылением.

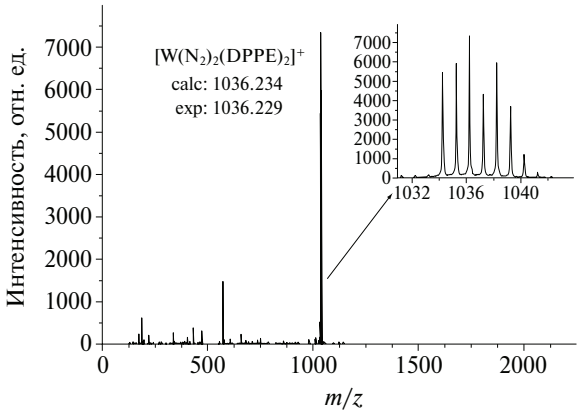


Рис. 1. Масс-спектр раствора комплекса $[W(N_2)_2(DPPE)_2]$ в ТГФ ($c = 10^{-4}$ моль л$^{-1}$).

На рис. 1 представлен масс-спектр раствора комплекса $[W(N_2)_2(DPPE)_2]$ в тетрагидрофуране.

Изотопное распределение наблюдаемого в масс-спектре ионного пика и измеренные значения точных масс изотопов позволили идентифицировать зарегистрированные ионы как катион-радикалы $[W(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$.

Аналогичная процедура идентификации была проведена для катион-радикалов $[Mo(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$, $[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$, зарегистрированных в масс-спектрах растворов трех других комплексов.

Были выполнены эксперименты по фрагментации катион-радикалов $[W(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и $[Mo(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$, вызванной активацией ионов в столкновениях с молекулами буферного газа при движении ионов в продольном электрическом поле сегментированного квадруполя (неселективная активация ионов). Анализ спектров фрагментов показал наличие в них пиков, соответствующих только ионам $[W(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и $[Mo(DPPE)_2]^{+\cdot}$, что соответствовало отрыву от исходных ионов двух диазотных лигандов. Ионы-продукты $[W(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и $[Mo(DPPE)_2]^{+\cdot}$ появлялись в масс-спектре при внутренней температуре исходных ионов [1], лишь немного превышающей температуру буферного газа ($T_{ion} \approx 350$ K), что позволило сделать предварительный вывод об одновременном отрыве диазотных лигандов и о достаточно низкой энергии связи этих лигандов в исследуемых катион-радикалах. Однако окончательный вывод о схемах реакций фрагментации мог быть сделан только при использовании селективной активации исходных ионов.

С помощью нового метода с резонансным вращательным возбуждением (**PBB**) ионов в сегментированном радиочастотном квадруполе [1] были исследованы процессы фрагментации катион-радикалов $[W(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и $[Mo(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$. Величина амплитуды вращательного возбуждения, U_{rot}, определяла внутреннюю температуру исследуемых ионов. Изменение времени пребывания исходных ионов в реакторе осуществлялось посредством изменения величины падения напряжения вдоль оси сегментированного квадруполя, ΔU. Диапазон этих изменений продольного поля был достаточно мал, чтобы внести существенные изменения во внутреннюю температуру исходных ионов (не более 1 %).

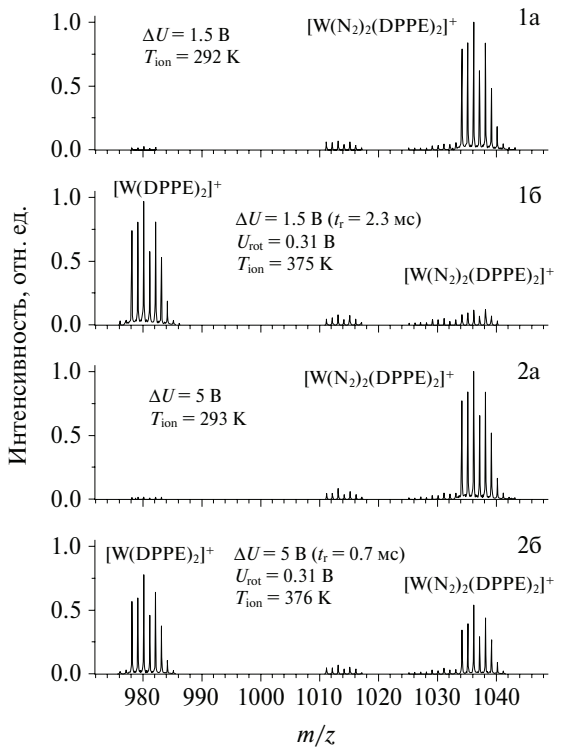


Рис. 2. Две пары масс-спектров реакции фрагментации катион-радикалов $[W(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ при различном времени пребывания исходных ионов в зоне реакции (1, 2) и различной внутренней температуре исходных ионов (а, б).

Анализ спектров фрагментов (рис. 2) показал, что в них отсутствовали пики, соответствующие ионам $[WN_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и $[MoN_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$.

На основании этих данных были окончательно установлены схемы реакций фрагментации:

$$[W(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot} \rightarrow [W(DPPE)2]^{+\cdot} + 2N_2, \quad (1)$$

$$[Mo(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot} \rightarrow [Mo(DPPE)_2]^{+\cdot} + 2N_2, \quad (2)$$

т.е. показан одновременный отрыв двух диазотных лигандов.

С помощью РВВ метода были также исследованы реакции фрагментации катион-радикалов $[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$ и определены схемы этих реакций:

$$[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot} \rightarrow [W(CO)(DPPE)_2]^{+\cdot} + CO, \quad (3)$$

$$[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot} \rightarrow [MoH_2(DPPE)_2]^{+\cdot} + H_2. \quad (4)$$

В масс-спектре фрагментов реакции фрагментации (3) появляется пик, соответствующий ионам $[W(DPPE)_2]^{+\cdot}$ (рис. 3). Из этого следует, что реакция фрагментации катион-радикалов $[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ может проходить с одновременным отрывом двух молекул CO, однако доля этого канала реакции составила менее 1 % в самых жестких условиях (максимальная внутренняя температура исходных катион-радикалов).

Надо отметить, что в случае фрагментации катион-радикалов $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$ в спектрах фрагментов присутствовали пики, соответствующие как ионам $[MoH_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$, так и ионам $[Mo(DPPE)_2]^{+\cdot}$. Можно

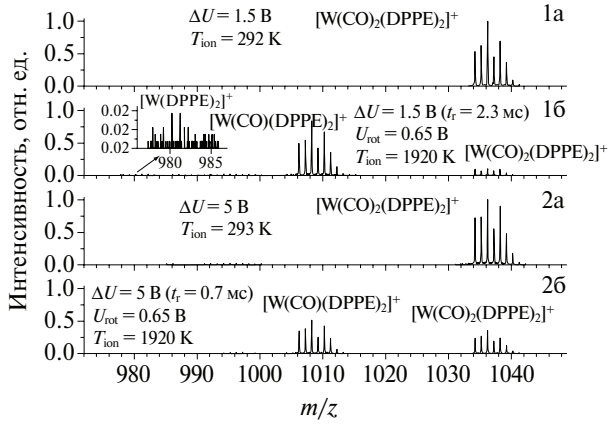


Рис. 3. Две пары масс-спектров реакции фрагментации $[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot} \rightarrow [W(CO)(DPPE)_2]^{+\cdot} + CO$ при различном времени пребывания исходных ионов в зоне реакции (1, 2) и различной внутренней температуре исходных ионов (а, б).

было бы предположить, что фрагментация исходных ионов $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$ идет по двум схемам: с отрывом двух атомов водорода и с одновременным отрывом четырех атомов водорода. Было проанализировано появление ионов $[Mo(DPPE)_2]^{+\cdot}$ в спектрах фрагментов как при частотах РВВ, меньших резонансной частоты для исходных катион-радикалов $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$, так и при частотах РВВ, бóльших этой величины. Относительное количество ионов $[Mo(DPPE)_2]^{+\cdot}$ в масс-спектрах (по отношению к количеству исходных ионов) в первом случае оказалось заметно меньше, чем во втором. Это позволило утверждать, что реакция фрагментации катион-радикалов $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$ идет по схеме (4), а ионы $[Mo(DPPE)_2]^{+\cdot}$ являются продуктами реакции фрагментации ионов $[MoH_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$, которые тоже активируются РВВ. Дело в том, что в данном случае разрешающая способность РВВ метода является недостаточной для селективного «разогрева» только исходных ионов, поскольку в случае отрыва H_2 от исходного иона массы ионов (исходного и продукта) отличаются всего на 2 а.е.м.

На рис. 4 полученные константы скорости реакций фрагментации (1–4) при различных внутренних температурах исходных ионов отложены в виде точек на графике в аррениусовских координатах.

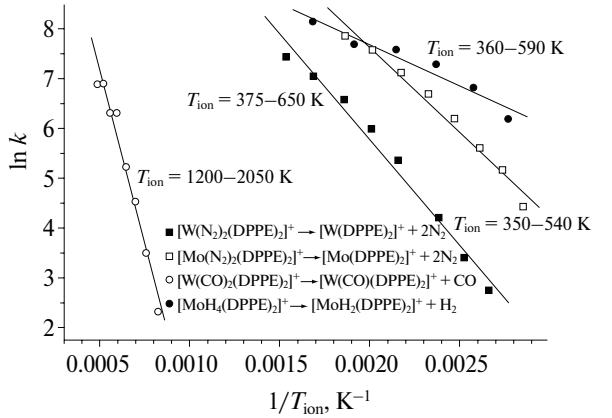


Рис. 4. Аррениусовские зависимости реакций фрагментации катион-радикалов **1–4**.

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены энергии активации, предэкспонециальные факторы и средние частоты столкновений для реакций (1–4).

Полученные данные показывают, что наибольшей энергией активации отщепления лигандов обладают катион-радикалы карбонильного комплекса. Этот результат соответствует данным по относительной реакционной способности рассматриваемых комплексов. Распад ионов $[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ происходит с отщеплением одной из молекул CO. В полученных при активации распада масс-спектрах заметны лишь следы фрагмента, соответствующего одновременному отрыву двух молекул CO от катион-радикалов $[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ (рис. 4). Это связано с большой прочностью связи молекулы CO в ионе (1.2 эВ). Однако полученная величина значительно ниже литературных данных по энергии связи W–CO в молекуле $W(CO)_6$ (1.82 эВ) [15]. Можно предполагать, что образование катион-радикала приводит к уменьшению прочности связи металл–лиганд.

В случае фрагментации $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$ в спектре фрагментов присутствовали пики, соответствующие как ионам $[MoH_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$, так и ионам $[Mo(DPPE)_2]^{+\cdot}$. Однако пики, соответствующие отрыву одного или трех гидридных лигандов, в масс-спектрах отсутствуют. Из литературных данных известно, что две молекулы водорода координируются в данных комплексах диссоциативно, т.е. ковалентно связаны в виде четырех отдельных гидридных лигандов [16, 17]. Однако, несмотря на гидридное строение исходных комплексов, распад катион-радикалов $[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$ в условиях масс-спектрометрического эксперимента проходит с одновременным отщеплением двух или четырех гидридных лигандов, т.е. одной или двух молекул водорода. Найденная величина энергии активации отщепления двух гидридных лигандов (0.15 эВ) низка и не соответствует данным по относительной реакционной способности рассматриваемых комплексов. Можно предположить, что разрыв связей M–H протекает синхронно с ассоциацией двух атомов водорода в молекулу и образованием связи H–H (энергия связи 4.47 эВ). При этом часть энергии разрыва связей M–H в комплексе компенсируется высвобождающейся энергией образования молекулы H_2. В таком случае энергию связи гидридных лигандов можно оценить в 2.3 эВ, что близко к среднему значению энергии связи металл–водород (2.6 эВ) [18, 19]. Можно думать, что в общем случае наличие двух гидридных лигандов при их взаимном расположении, способствующем образованию связи H–H, должно приводить к значительному повышению реакционной способности гидридных комплексов. Действительно, исследование фотохимических свойств полигидридных комплексов показало, что реакция отщепления гидридных лигандов в этих соединениях сопряжена с одновременным образованием молекулы H_2 и протекает значительно легче, чем в моногидридах или в соединениях с мостиковыми гидридными лигандами [20].

Таблица 1. Энергии активации, E_a, и предэкспоненциальные факторы, A, реакций фрагментации катион-радикалов (**1**–**4**), а также средние частоты столкновений, ν, исходных катион-радикалов с молекулами азота.

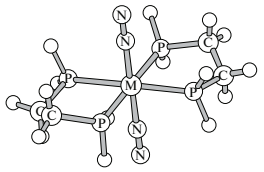
Катион-радикал	E_a, эВ	lg A	lg ν
$[W(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ m/z 1036	(0.37±0.02)	(6.2±0.2)	5.8
$[Mo(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ m/z 950	(0.27±0.02)	(5.9±0.3)	5.7
$[W(CO)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ m/z 1036	(1.20±0.09)	(6.1±0.3)	5.8
$[MoH_4(DPPE)_2]^{+\cdot}$ m/z 898	(0.15±0.01)	(4.9±0.4)	5.6

Низкие значения энергии связи металл–лиганд обнаружены и в случае диазотных комплексов. В условиях масс-спектрометрического эксперимента наблюдается одновременное отщепление двух молекул N_2 из катион-радикалов $[M(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$. В масс-спектрах, регистрируемых при активации распада катион-радикалов азотных комплексов, не обнаруживается даже следов ионов, которые соответствовали бы отрыву одной молекулы N_2. С учетом указанного обстоятельства энергию связи M–N_2 в катион-радикалах $[M(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ можно оценить в 0.14–0.18 эВ. Учитывая заниженные по сравнению с литературными величины энергии связей металл–лиганд в гидридных и карбонильных комплексах, можно думать, что в нейтральных комплексах $[M(N_2)_2(DPPE)_2]$ энергия связи M–N_2 должна быть несколько выше найденного нами для катион-радикалов значения.

Квантовохимический расчет строения комплексов

Для понимания причин необычной диссоциации бисдиазотных комплексов $[M(N_2)_2(DPPE)_2]^{+\cdot}$ (M = Mo, W) были проведены квантовохимические расчеты строения и энергий комплексов $[M(N_2)_n(L)_2]^{+\cdot}$ (n = 0, 1, 2; L = $CH_2PH_2PH_2CH_2$) методом функционала плотности PBE [21] с использованием расширенного базиса с псевдопотенциалом SBK [22] в программе Природа [23]. Аналогичные результаты получены методом B3LYP с использованием программы Gaussian 98 [24]. Исходные транс-бисдиазотные комплексы имеют псевдооктаэдрическую структуру **1** (рис. 5). При потере N_2 возможно несколько изомерных структур. Одна из них (**2**) генетически связана с исходным псевдооктаэдрическим комплексом и реализуется только для дублетных состояний. При оптимизации геометрии комплекса в квадруплетном состоянии исчезает плоскостное расположение дифосфиновых лигандов и они разворачиваются с образованием искаженного тетраэдра MP_4 (**3**).

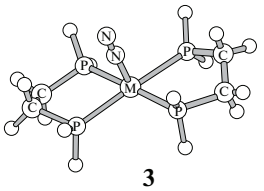
Для безазотных комплексов возможны структуры трех типов (рис. 6): (**4**) — плоскопрямоугольная, которая реализуется для дублетных и квадруплетных комплексов, (**5**) — структура типа «качели» для дублетных комплексов с симметрией C_s, (**6**) — тетраэдрическая для секстетных комплексов с симметрией D_2.



1

***S* = 1/2**

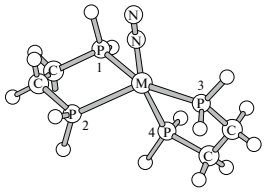
Mo–N = 2.057 W–N = 2.040
Mo–P = 2.498 W–P = 2.485
N–N = 1.126 N–N = 1.129
P–C = 1.883 P–C = 1.884
C–C = 1.534 C–C = 1.533



3

***S* = 1/2**

Mo–N = 1.969 W–N = 1.948
Mo–P = 2.476 W–P = 2.464
N–N = 1.134 N–N = 1.139
P–C = 1.886 P–C = 1.887
C–C = 1.532 C–C = 1.532



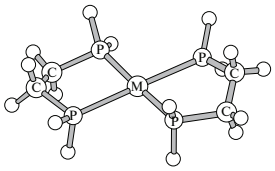
2

Длина связи	M = Mo		M = W	
	S = 1/2	*S* = 3/2	*S* = 1/2	*S* = 3/2
M–N	2.067	2.070	2.038	2.037
M–P1	2.479	2.505	2.468	2.484
M–P2	2.377	2.549	2.369	2.500
M–P3	2.492	2.482	2.480	2.466
M–P4	2.456	2.484	2.453	2.475
N–N	1.125	1.126	1.130	1.131
P–C	1.883	1.883	1.884	1.882
C–C	1.532	1.534	1.532	1.534
Угол				
N–M–P1	86.5	2.070	2.038	2.037
N–M–P2	98.3	2.505	2.468	2.484
N–M–P3	96.0	2.549	2.369	2.500
N–M–P4	173.5	2.482	2.480	2.466
P1–M–P3	177.5	2.484	2.453	2.475

Рис. 5. Структура комплексов $[M(N_2)_n(L)_2]^{+\cdot}$, n = 1, 2 (длины связей в Å, углы в градусах).

Для моноазотных комплексов дублетное состояние является основным, хотя и квадруплетное состояние находится достаточно низко, в пределах 15 ккал моль$^{-1}$ (рис. 7).

Если фиксировать экваториальное расположение фосфиновых лигандов, то удаление двух молекул азота приводит к увеличению мультиплетности системы с 2 до 4 в случае вольфрамовой системы. Ввиду большого значения спин-орбитального взаимодействия для такого тяжелого атома, как вольфрам, это не должно сильно влиять на скорость реакции диссоциации с изменением мультиплетности. Сравнение



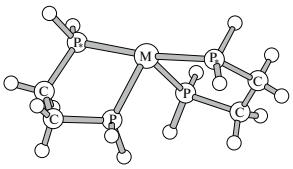
4

***S* = 1/2**

Mo–P = 2.475 W–P = 2.464
P–C = 1.889 P–C = 1.888
C–C = 1.532 C–C = 1.532

***S* = 3/2**

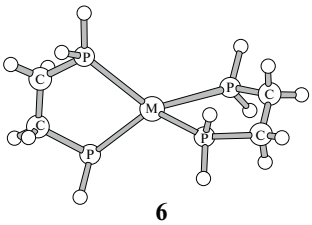
Mo–P = 2.493 W–P = 2.474
P–C = 1.890 P–C = 1.891
C–C = 1.534 C–C = 1.534



5

***S* = 1/2**

Mo–P* = 2.468 W–P* = 2.454
Mo–P = 2.355 W–P = 2.348
P–C = 1.884 P–C = 1.888
C–C = 1.530 C–C = 1.530
P*–Mo–P* = 178.4 P*–W–P* = 176.0
P–Mo–P = 84.0 P–W–P = 84.2



6

***S* = 5/2**

Mo–P = 2.560 W–P = 2.508
P–C = 1.884 P–C = 1.883
C–C = 1.536 C–C = 1.535

Рис. 6. Структуры изомеров комплекса $[M(L)_2]^{+\cdot}$ (длины связей в Å, углы в градусах).

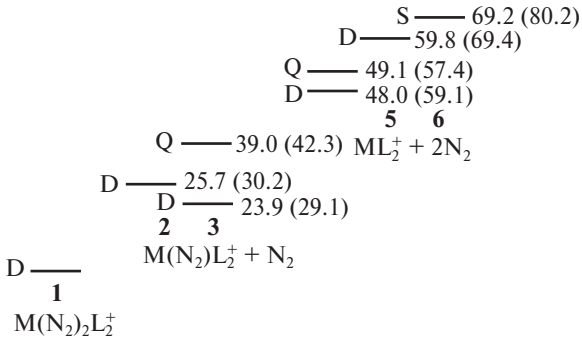


Рис. 7. Энергетическая диаграмма системы $[M(N_2)_n(L)_2]^{+\cdot}$, n = 0, 1, 2 (M = Mo, W). Относительные энергии комплекса указаны в ккал моль$^{-1}$. Величины в скобках относятся к M = W. Обозначения D, Q, S указывают дублетные, квадруплетные и секстетные состояния соответственно.

адиабатической энергии связи первой (ΔE_1) и второй (ΔE_2) молекулы азота показывает, что величина ΔE_2 меньше ΔE_1 в среднем на 3 ккал моль$^{-1}$. В хорошем приближении эти энергии связи можно принять за энергии активации соответствующих процессов диссоциации комплексов.

Таким образом, на основании теоретического исследования можно сделать вывод, что причина отсутствия промежуточных моноазотных комплексов состоит в том, что скорость их разложения заметно выше скорости их образования. Кроме того, рассчитанное увеличение прочности связывания первой молекулы азота в W-комплексах по сравнению с Mo-комплексами качественно соответствуют наблюдаемой в эксперименте меньшей эффективной энергии активации для распада Mo-комплексов по сравнению с W-комплексами.

Заключение

Результаты представленной работы показывают перспективность использования нового масс-спектрометрического метода для исследования реакций фрагментации сложных ионов координационных соединений при изучении их структуры. Селективность активации исходных ионов в столкновениях с молекулами буферного газа позволяет избежать процессов вторичной фрагментации ионов-продуктов и обеспечивает достаточно простую процедуру идентификации каналов фрагментации исходных ионов и определения соотношения между ними. Количественные расхождения полученных энергий активации катион-радикалов с энергиями связей в исходных комплексах могут объясняться как различием энергий связей в нейтральных комплексах и их катион-радикалах, так и неточным определением температуры «разогрева» исходных катион-радикалов, выражение для которой получено с использованием упрощенной модели «разогрева» ионов, дрейфующих в электрическом поле через буферный газ [1].

Следует отметить легкость образования катионрадикалов исследуемых комплексов в источнике ионизации электрораспылением (ESI). Известно,

что в капилляре ESI источника идут процессы электрохимического окисления/восстановления, с образованием катион/анион-радикалов, регистрируемых в масс-спектре. Однако во многих случаях для получения ионов требуются дополнительные экспериментальные «трюки» — заострение капилляра, уменьшение скорости потока раствора в капилляре или добавки в раствор вспомогательных соединений для опосредованного электрохимического/химического окисления/восстановления. Поэтому легкость образования катион-радикалов комплексов в источнике ионизации ESI свидетельствует о высокой электронно-донорной активности исследуемых соединений и о низком потенциале ионизации таких комплексов. Эти их свойства можно объяснить наличием неподеленной электронной пары на центральных атомах комплексов.

Благодарности

Авторы благодарят А.Р. Пихтелева за предоставленные программы регистрации и обработки экспериментальных масс-спектров.

Список литературы

1. И.В. Сулименков, В.И. Козловский, А.Р. Пихтелев, В.С. Брусов, В.В. Разников, А.Ф. Додонов, «Новый метод исследования кинетики реакций распада ионов в газонаполненном радиочастотном квадруполе с резонансным вращательным возбуждением. 1. Принципы и тестирование метода на примере комплексного иона $Cs^{+\cdot}H_2O$», *Масс-спектрометрия* **2**, 217–222 (2005).
2. A.A. Diamantis, J. Chatt, G.J. Leigh, G.A. Heath, «The alkylation of ligating dinitrogen to form alkylazido and related complexes», *J. Organomet. Chem.* **84**, C11 (1975).
3. V.W. Day, T.A. George, S.D.A. Iske, «Photochemical reactions of alkyl halides with coordinated dinitrogen. Formation and structure characterization of novel alryldiazenido derivatives of molybdenum», *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4127 (1975).
4. А.П. Пивоваров, Ю.В. Гак, Ю.М. Шульга, В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Ю.Г. Бородько, «Фиксация и восстановление молекулярного азота при облучении фосфингидридных комплексов вольфрама и молибдена», *Изв. АН СССР, сер. хим.* 2590 (1979).
5. В.Д. Махаев, А.П. Борисов, К.Н. Семененко, «Взаимодействие фосфингидридных комплексов молибдена и вольфрама с окисью углерода», *Коорд. химия* **6**, 260 (1980).
6. А.П. Пивоваров, Ю.В. Гак, Л.М. Иоффе, А.П. Борисов, В.Д. Махаев, «Фотохимическое взаимодействие фосфингидридных комплексов молибдена и вольфрама с окисью углерода», *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1289 (1983).
7. F. Penella, «Tetrahydrido-complexes of molybdenum», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 158 (1971).
8. M. Aresta, A. Sacco, «Nitrogen fixation. – III. Dinitrogen-, carbonyl-, and hydrido-complexes of molybdenum», *Gaz. Chim. Italiana* **102**, 755 (1972).
9. К.Н. Семененко, В.Д. Махаев, А.П. Борисов, «Новый метод получения фосфингидридных комплексов молибдена», *Коорд. химия* **4**, 146 (1978).
10. В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Г.Н. Бойко, К.Н. Семененко, «Гидридные комплексы вольфрама с фосфорорганическими лигандами», *Коорд. химия* **4**, 1550 (1978).
11. А.П. Пивоваров, Ю.В. Гак, Ю.М. Шульга, В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Ю.Г. Бородько, «Фотохимическое взаимодействие фосфингидридных комплексов вольфрама с молекулярным азотом. Влияние давления азота и природы фосфинового лиганда», *Изв. АН СССР, сер. хим.* 918 (1981).
12. А.П. Пивоваров, Ю.В. Гак, Т.Н. Доронина, В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Ю.Г. Бородько, «Фотохимическое взаимодействие фосфингидридных комплексов молибдена и вольфрама с молекулярным азотом», *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1207 (1981).
13. А.П. Борисов, В.Д. Махаев, К.Н. Семененко, «Получение азотных, гидридных и карбонильных комплексов молибдена и вольфрама из высших галогенидов», *Журн. общ. химии* **57**, 1688 (1987).
14. V.I. Kozlovski, I.V. Soulimenkov, I.E. Kareev, V.P. Bubnov, A.R. Pikhtelev, V.S. Brusov, E.B. Yagubski, A.F. Dodonov, «Study of fullerenes and endohedral metallofullerenes by negative-mode ESI mass spectrometry: special features of mass spectra originated from corona-assisted ESI», *Proceedings of the 51st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Montreal (Canada), 2003.
15. К. Мортимер, *Теплоты реакций и прочность связей*, Мир, Москва, 1964.
16. А.П. Борисов, В.Д. Махаев, К.Н. Семененко, «Полигидридные комплексы переходных металлов», *Коорд. химия* **6**, 1139 (1980).
17. G.G. Hlatky, R.H. Crabtree, «Transition-metal polyhydride complexes», *Coord. Chem. Rev.* **65**, 1 (1985).
18. R.G. Pearson, «The Transition-metals-hydride bonds», *Chem. Rev.* **85**, 4 (1985).
19. J. Halpern, «Activation of carbon-hydrogen bonds by metal complexes: mechanistic, kinetic and thermodynamic considerations», *Inorg. Chim. Acta* **41**, 100 (1985).
20. G.L. Geoffroy, «Photochemistry of transition metal hydride complexes», *Prog. Inorg. Chem.* **27**, 123 (1980).
21. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, «Generalized gradient approximation made simple», *Phis. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
22. W.J. Stevens, H. Basch, M.J. Krauss, «Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms», *Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984).
23. Д.Н. Лайков, Ю.А. Устынюк, «Система квантово-химических программ «Природа-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений», *Изв. АН, сер. хим.* 804 (2005).
24. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M.Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O.Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B.Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pop, *Gaussian 98*, Gaussian, Pitsburg, PA, USA.

Метод определения параметров формы пика секторного масс-спектрометра

О.Н. Перегудов[а]*, В.А. Покровский[б], Ю.В. Рогульский[а], А.Н. Бугай[а]

[а] *Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская 58, 40030 Сумы, Украина. E-mail: op@pochta.ru*

[б] *Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 13.09.2006 г.; после переработки — 31.01.2007 г.

Предложен метод определения параметров формы одиночных пиков секторных масс-спектрометров, который базируется на физических принципах формирования пика в приборах этого типа. Метод отличается простотой реализации и не требует предварительного сглаживания зарегистрированного сигнала, а также подбора параметров аппроксимации в зависимости от исходных данных. Метод может использоваться для анализа качества фокусировки ионно-оптической системы, а также в качестве робастного метода сглаживания зарегистрированных сигналов. Параметры одиночных пиков могут быть использованы для дальнейшего анализа масс-спектров многокомпонентных смесей в задачах разделения не полностью разделенных пиков. Метод легко реализуется в виде компьютерной программы и, в случае применения соответствующей библиотеки для научных расчетов, не требует программирования особых вычислительных алгоритмов. Вычислительный процесс определения параметров пика отлично распараллеливается, что позволяет повысить скорость расчетов в многопроцессорных системах либо в системах с многоядерными микропроцессорами и использовать предложенную методику для обработки масс-спектрометрических пиков в реальном времени.

Ключевые слова: *модель формы пика, секторный масс-спектрометр.*

A method is proposed for determination of single peak parameters of sector mass spectrometers, which is based on the physical principles of peak formation in the mass spectrometers with the wide slit. The method is simple in implementation and does not require preliminary smoothing of the recorded signal, and also no selection of approximation parameters depending on the RAW data is required. The method can be used as a robust method of signal smoothing. One of the peculiar features of this method is the possibility to build the adequate model of a peak using the largely reduced amount of RAW data, which reduces the time of analysis. The parameters of single peaks could be used for the further analysis of mass spectra of multicomponent mixtures in the problems of separation of partially resolved peaks. The method can be easily implemented as a computer program, and if a proper scientific calculation library is also used, the method does not require programming of complex algorithms. The calculation process can be easily parallelized, which allows the increase of calculation speed in multiprocessor systems or in systems with multicore processors, and the use of the proposed method for mass spectral peak processing in real time mode.

Keywords: *peak shape model, sector mass spectrometer.*

Введение

При проведении измерений на секторных масс-спектрометрических приборах необходимо с минимальной погрешностью определять параметры одиночных пиков (интенсивность, положение пика на шкале масс, ширина пика и т.д.). От точности определения этих параметров зависит точность настройки прибора и, в конечном счете, точность анализа. В литературе [1–5] показано, что информация о форме одиночного пика является исходными данными для идентификации и разделения различными математическими методами сложных пиков, которые накладываются друг на друга. Кроме того, математическая модель формы пика секторного масс-спектрометра, построенная на реальных параметрах, может быть использована для более точного определения массового числа, а также интенсивности пика при малом соотношении сигнал/шум [5]. В работе [1] также отмечается, что можно значительно сократить время оценивания параметров одиночных пиков, и, следовательно, общее время настройки прибора, если найти адекватную модель пика, которая бы удачно описывала пик с точки зрения минимума средней квадратичной ошибки. В таком случае можно определить параметры одиночного пика лишь по нескольким значениям ионного тока примерно равномерно распределенных по области, где находится пик.

В литературе описаны два основных метода определения параметров одиночных пиков: метод свертки с аппаратной функцией масс-спектрометра и метод аппроксимации пика кусочно-непрерывными функциями или полиномами.

В случае использования аппарата сверток [1, 2] зарегистрированный сигнал представляется в виде свертки

$$I(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\phi(t-\tau)i(\tau)d\tau, \qquad (1)$$

где $I(t)$ — зарегистрированный сигнал масс-спектрометра; $\phi(t)$ — аппаратная функция, описывающая динамические процессы в измерительном тракте масс-спектрометра; $i(t)$ — истинная зависимость формы пика.

В работе [1] авторы рассматривают два типа аппаратных функций и отмечают, что решения, полученные с использованием обеих аппаратных функций, содержат колебательную составляющую на краях пика (хвостах), а это усложняет дальнейший анализ и обработку сигнала. В работе [2–4] отмечается, что в некоторых случаях получается неустойчивое осциллирующее решение, и для избежания этого применяются достаточно громоздкие методы регуляризации. Также к недостаткам метода следует отнести отсутствие четко сформулированных критериев выбора аппаратной функции и необходимость предварительного сглаживания зарегистрированного сигнала.

Другим методом моделирования интегрального пика является метод аппроксимации пика кусочно-непрерывными функциями или полиномами [2–4]. В этом методе исходный сигнал, зарегистрированный масс-спектрометром, сначала сглаживается, а затем сглаженные данные используются для построения аппроксимирующего полинома. В работе [3, 4] для аппроксимации пика используется метод квазисплайнов. Как и в предыдущем случае, авторы отмечают в построенной модели наличие колебательной составляющей на краях пика. Кроме того, метод аппроксимации полиномами требует индивидуального подбора сглаживающего фактора и параметров аппроксимации для каждого конкретного случая, что делает невозможным использование метода для выполнения измерений в автоматическом режиме.

Настоящая работа посвящена разработке метода определения параметров одиночных пиков, который имеет следующие особенности:

— учитывает физические принципы формирования сигнала в секторном масс-спектрометре;

— отличается качественным (с точки зрения минимума средней квадратичной ошибки) описанием экспериментальных сигналов;

— осуществляет автоматический расчет и не требует вмешательства оператора в процесс определения параметров.

Метод определения параметров одиночных пиков изотопного масс-спектрометра

При рассмотрении механизма формирования пика секторного масс-спектрометра следует принять во внимание тот факт, что этот пик является результатом интегрирования исходного пика, который, по сути, является гистограммой плотности ионов в поперечном сечении, в пределах щели приемника. Основные геометрические параметры пика (высота, положение центра, асимметрия и т.д.) могут быть определены посредством статистических моментов [6].

Исходя из принципа получения сигнала в секторных масс-спектрометрах, интегральный пик, регистрируемый коллектором, можно представить в виде:

$$I(x)=\int_{-\infty}^{x}\left(f(\tau+s-\mu)-f(\tau-s-\mu)\right)d\tau, \qquad (2)$$

где $f(x)$ — функция распределения плотности ионов в поперечном сечении; s — полуширина щели приемника; μ — координата центра щели.

В качестве функции распределения плотности ионов в пучке, который приходит на приемник ионов, используются распределение Гаусса, Коши, Лоренса, а также другие функции [6].

В задачах идентификации и описания пиков секторных масс-спектрометров наиболее часто первичный пик (функцию распределения плотности ионов в поперечном сечении) представляют в виде распределения Гаусса [1–3, 7]:

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \qquad (3)$$

где μ — положение центра пика; σ — среднеквадратическое отклонение.

В случае представления функции распределения плотности ионов в пучке в виде (3), параметр σ может быть использован в качестве оценки ширины первичного пика или качества фокусировки пучка. Функция (3) является симметричной, поэтому она может быть использована только в идеальных случаях. В реальных приборах первичный пик является асимметричным, поэтому для описания реальных экспериментальных данных было предложено использовать выражение [6]

$$f_{\mathrm{FS}}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{\ln\left(1+k\frac{x-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2}{k^2}\right), \qquad (4)$$

где k — безразмерный параметр, характеризующий степень асимметрии пика.

Функция (4) предложена Фрейзером и Сузуки. Ее особенность в том, что при $k \to 0$ она стремится к функции (3), т.е.

$$\lim_{k\to 0} f_{\mathrm{FS}}(x)=f(x). \qquad (5)$$

Если модель интегрального пика представить в виде (2), а первичного пика в виде (4), то получим выражение:

$$I(x)=\frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{-\infty}^{x}\left[e^{-\frac{\ln\left(1+k\frac{\tau+s-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2}{k^2}}-e^{-\frac{\ln\left(1+k\frac{\tau-s-\mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2}{k^2}}\right]d\tau. \qquad (6)$$

Выражение (6) является феноменологической моделью пика секторного масс-спектрометра. В отличие от методов аппроксимации кусочно-непрерывными или ортогональными полиномами и методов свертки с аппаратной функцией масс-спектрометра, основные параметры модели (6), а именно A, s, μ и σ, могут быть объяснены с физической точки зрения.

Задачу определения параметров одиночного пика секторного масс-спектрометра можно сформулировать как задачу нелинейной минимизации наименьших квадратов. С учетом дискретного представления исходных данных, задачу нелинейной минимизации наименьших квадратов можно сформулировать как задачу минимизации квадратов остатков n функций f_i от m параметров p_i:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} f_i\left(x_i, p_1, p_2, ..., p_m\right) \qquad (7)$$

где n — количество экспериментальных точек, описывающих пик. Каждая функция f_i может быть выражена в виде

$$f_i = \left(y_i - I\left(x_i, p_1, p_2, ..., p_m\right)\right)^2, \qquad (8)$$

где y_i — значение интенсивности, измеренной в точке x_i.

Сформулированная таким образом задача решается стандартным методом итераций Левенберга–Марквардта, в результате которого определяются параметры выражения (6), а также ковариационная матрица C размерностью $m \times m$, которая определяется как

$$C_{ab} = \frac{1}{\sigma_{\text{res}}^2} \sum_i \frac{\partial p_a}{\partial y_i} \frac{\partial p_b}{\partial y_i}, \qquad (9)$$

где σ_{res} — вычисленное значение стандартного отклонения невязок построенной модели и экспериментальных данных

$$\sigma_{\text{res}}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i \left(y_i - I\left(x_i, p_1, p_2, ..., p_m\right)\right)^2. \qquad (10)$$

Стандартное отклонение параметра модели определяется как квадратный корень соответствующего диагонального элемента ковариационной матрицы:

$$\sigma_{p_a} = \sqrt{C_{aa}}.$$

Алгоритм Левенберга–Марквардта требует выбора начального приближения, а также критерия окончания итераций, который в данном случае можно сформулировать как

$$\sum_i \left|g_i\right| < \varepsilon_{\text{abs}}, \qquad (11)$$

где g_i — остаточный градиент, вычисленный в точке x_i; ε_{abs} — требуемая точность определения параметров.

Процесс итераций завершается либо по достижении требуемой точности ε_{abs}, либо по достижению максимума количества итераций, либо в случае, когда соседние итерации не дают улучшения точности из-за накопления ошибок вычисления.

Чтобы избежать попадания в локальный минимум, параметры модели (6) определяются несколько раз при разных начальных приближениях. Экспериментальным путем было установлено, что наиболее быстрая сходимость обеспечивается в том случае, если в качестве начального приближения взять параметры, непосредственно вычисленные по исходным данным: максимум интенсивности пика, положение точки максимума интенсивности и ширину пика на полувысоте.

Следует отметить, что в отличие от других методов определения параметров пиков, нет необходимости в какой-либо предварительной обработке зарегистрированных данных (сглаживание или фильтрация шумов), кроме вычитания базовой линии, и процесс определения параметров модели (6) вообще не требует вмешательства оператора. Предложенный метод реализован в виде прикладной программы на языке C++ в среде Cygwin [8], с использованием средств библиотеки GSL [9]. Программа встроена в комплекс программного обеспечения секторных масс-спектрометров серии МИ1201 [10] в качестве удаленного клиента. Обмен информацией между программой и остальными частями программного комплекса выполняется по протоколу TCP/IP, поэтому нет необходимости вносить какие-либо изменения в ранее разработанное программное обеспечение.

Экспериментальная часть

Проверка правильности выбора модели и работоспособности методики была выполнена на секторных масс-спектрометрах с двумя типами ионизации: с термической ионизацией для анализа твердых образцов МИ1201АТ и электронной ионизацией для анализа газовых проб МИ1201СГ. Масс-спектрометр МИ1201АТ оснащен двухленточным источником барабанного типа, а также приемником ионов с 9 коллекторами (цилиндр Фарадея). Для повышения чувствительности прибора один из коллекторов может работать совместно с вторично-электронным умножителем (ВЭУ) в аналоговом режиме. В масс-спектрометре МИ1201СГ имеется возможность изменять ширину щелей в области источника ионов и ограничивающей щели перед приемным коллектором. Приборы серийно выпускаются фирмой Selmi (Сумы, Украина).

Результаты и обсуждения

Для проверки адекватности предложенной модели была проведена серия различных экспериментов.

С целью проверки правильности выбора параметров модели, а именно, ширина щели коллектора s и стандартное отклонение функции плотности ионов в пучке σ был проведен следующий эксперимент. На масс-спектрометре МИ1201СГ был записан пик воды (H_2O) при разной ширине ограничивающей щели перед коллектором. Хотя этот масс-спектрометр позволяет изменять ширину щелей, в силу конструктивных особенностей невозможно точно оценить ширину щели, т.е. нельзя определить насколько открыта или закрыта щель, можно только определить факт открытия или закрытия щели. При записи пика воды щель в области источника ионов не изменялась, а щель коллектора последовательно прикрывалась на небольшую величину (оборот регулировочной ручки) после каждой записи. Запись пика выполнялась путем сканирования магнитного поля в сторону увеличения масс с минимально возможным шагом. На рис. 1 показано изменение параметра ширины щели коллектора и ширины профиля пучка в ходе эксперимента. Из рисунка видно, что предлагаемая модель адекватно реагирует на изменение ширины щели приемного коллектора — параметр ширины

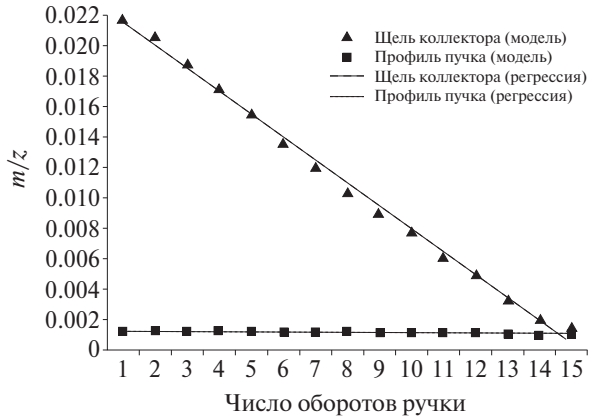


Рис. 1. Изменение параметров ширины щели коллектора и профиля пучка при последовательном закрытии ограничивающей щели приемного коллектора.

уменьшается при уменьшении геометрических размеров щели.

При анализе результатов этого эксперимента было отмечено, что наряду с уменьшением параметра *s*, который отвечает за ширину щели коллектора, также уменьшался параметр σ, правда в значительно меньшей степени (на два порядка медленнее). Для наглядности в табл. 1 приведены коэффициенты уравнений линейной регрессии (y = *ax* + *b*), построенных для графиков на рис. 1.

Такое поведение параметров может быть объяснено либо взаимной корреляцией (что говорит о неадекватности модели), либо особенностями регистрации сигнала на приборе. Для установления причины подобного изменения параметра σ, аналогичный эксперимент был проделан на модельных данных. Нами было сгенерировано несколько пиков с одинаковыми параметрами *A*, μ, σ и *k*. Параметр *s*, как и в случае эксперимента на приборе, последовательно уменьшался. Проанализировав полученные результаты модельных экспериментов, было отмечено отсутствие взаимной корреляции параметров *s* и σ. Параметры модельных пиков, определяемые по методу Левенберга–Марквардта, полностью соответствовали заданным. Таким образом, тот факт, что оба параметра изменяются при изменении ширины только одной щели, наблюдается только при выполнении подобного эксперимента на приборе. Нами было сделано предположение, что причиной этому может служить изменение относительной скорости прохождения пучком щели приемного коллектора (насколько быстро пучок заходит и выходит из щели). Чтобы проверить данное предположение был проведен дополнительный эксперимент. На приборе МИ1201СГ мы записали пик ^{84}Kr с разной скоростью. Скорость изменялась от 1 до 6 импульсов

Таблица 1. Коэффициенты уравнений линейной регрессии (*y* = *ax* +*b*), построенных для графиков на рис.1.

График	Коэффициент *a*	Коэффициент *b*
Щель коллектора	-1.5040×10^{-3}	2.3048×10^{-2}
Профиль пучка	-1.4647×10^{-5}	1.3330×10^{-3}

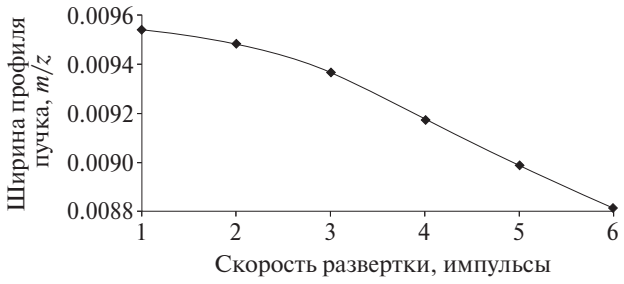


Рис. 2. Изменение параметра ширины профиля пучка при увеличении скорости развертки пика.

(импульс — это минимальный шаг ЦАП, который управляет током диспергирующего магнита). Никакие другие параметры (величина щелей, время интегрирования и т.д.) не изменялись. На рис. 2 показано изменение параметра σ при разной скорости развертки пика. Как и ожидалось, при увеличении скорости развертки пика параметр σ уменьшался.

На наш взгляд, причиной влияния относительной скорости прохождения пучком приемной щели коллектора является сам принцип регистрации — интегрирование профиля первичного пучка, в ходе которого значительная часть информации о профиле пучка теряется. Полностью восстановить ее не представляется возможным, однако учесть фактор влияния относительной скорости прохождения можно, и это является предметом дальнейших наших исследований в этой области.

Указанный факт следует учитывать при анализе спектров многокомпонентных смесей. Дело в том, что шкала масс не линейна — ширина пика в координатах масс возрастает с увеличением массы. Это можно подтвердить либо экспериментально, либо методом моделирования ионно-оптических систем [11]. Следовательно, относительная скорость прохождения одной и той же щели коллектора пиками различных масс будет разной. Поэтому, для разрешения не полностью разделенных пиков использование единственного реперного пика для всего масс-спектра, как это сделано, например, в работе [4] будет не совсем корректным. Вместо этого необходимо использовать либо параметры близко расположенных к мультиплетам реперных пиков, либо учитывать изменение параметров формы пика в зависимости от положения пика на шкале масс, что также является предметом дальнейших исследований. Для более точного учета этой зависимости, очевидно, следует уменьшать скорость записи реперных пиков.

Предложенная модель пика секторного масс-спектрометра может быть использована в качестве эффективного и робастного метода сглаживания зарегистрированных сигналов. На рис. 3 показана модель пика ^{206}Pb, зарегистрированного при времени интегрирования 80 мс на масс-спектрометре МИ1201АТ. Сигнал регистрировался посредством ВЭУ. Особенностью данного режима регистрации является значительная величина шума, что обусловлено коэффициентом усиления ВЭУ не менее 5×10^5. Такая вели-

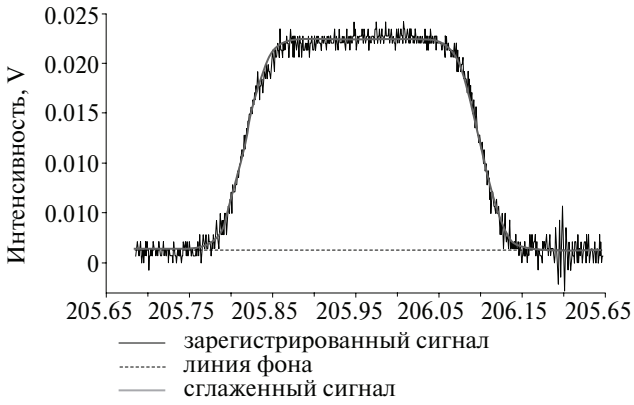


Рис. 3. Модель изотопного пика ^{206}Pb. Время интегрирования — 80 мс.

чина шума заставляет значительно повышать время интегрирования при измерениях, что в свою очередь увеличивает общее время анализа. Из рис. 3 видно, что предложенная модель достаточно хорошо сглаживает экспериментальные данные даже при относительно небольшом времени интегрирования 80 мс. При этом нет необходимости «подбирать» какие-либо параметры сглаживания, что характерно для большинства известного программного обеспечения, т.е. процесс сглаживания полностью автоматический.

В магнитных масс-спектрометрах измерение изотопных отношений выполняется путем измерения интенсивностей интересующих пиков на «горизонтальном» участке вершины пика. Классическая процедура измерения состоит в предварительной настройке на центр пика, ожидания стабилизации переходных процессов магнитной цепочки и последующего измерения интенсивности пика.

Предложенный метод определения параметров формы пика также может быть использован для измерения интенсивности пика. Для этого необходимо записать собственно пик с небольшим временем интегрирования и определить параметры пика по описанной выше методике. Преимущества такого метода измерения интенсивности в том, что при одинаковых затратах времени можно получить больше информации о пиках, чем при классическом методе измерения. Например, при измерении интенсивности пика по результатам моделирования формы, кроме собственно интенсивности пика можно также

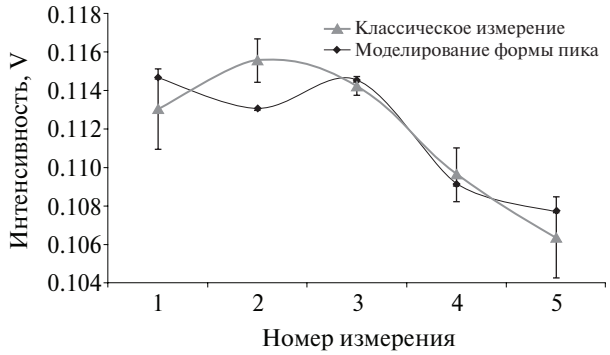


Рис. 4. Сравнение результатов пяти измерений интенсивности пика классическим методом и по результатам моделирования формы пика.

сохранить спектр в виде рисунка или таблицы, которые можно использовать для наглядного документального подтверждения результатов измерений или для дальнейшего более детального анализа (например, более точного учета фона рассеяния или базовой линии).

Для проверки правильности такого измерения был проведен следующий опыт. На масс-спектрометре МИ1201АТ последовательно регистрировался пик ^{187}Re. Выбор пика обусловлен тем, что обе ленты в ионном источнике масс-спектрометра (испаритель и ионизатор) изготовлены из рения, следовательно, эффекты роста/падения сигнала связанные с разогревом ленты или выгоранием пробы для рения будут минимальными. Интенсивности пика измерялась сначала классическим методом (15 измерений, время интегрирования 5 с), а затем один раз прописывался этот же пик со временем интегрирования 80 мс. Данная процедура повторялась 5 раз. По результатам 15 измерений классическим методом определялось среднее значение интенсивности пика и стандартное отклонение этого значения. Сравнительные результаты двух методов измерения показаны на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что в четырех случаях из пяти результаты измерения интенсивности методом определения параметров формы пика полностью попадают в диапазон погрешности измерения этой же интенсивности традиционным методом. Отклонение результатов второго измерения обуславливается нестабильностью ионного пучка, что свойственно масс-спектрометрам с термоионизационным источником.

Выводы

Модель пика содержит базовые физические параметры — интенсивность пика, положение центра пика, ширина щели приемника и ширина профиля первичного ионного пучка. Ее можно использовать для анализа качества фокусировки ионно-оптической системы масс-спектрометра. Параметры ширины щели приемника и ширины первичного пучка могут быть использованы для описания близко расположенных пиков при анализе масс-спектров многокомпонентных смесей в задачах разделения не полностью разделенных пиков.

Использование предложенного метода значительно упрощает анализ масс-спектров, так как не требует предварительного сглаживания зарегистрированного сигнала, фильтрации шумов и помех, а также подбора каких-либо параметров в зависимости от исходных данных.

Благодарности

Авторы выражают особую благодарность К.В. Федько (ФГУП ПО «ЭХЗ», Зеленогорск, Россия) за многочисленные, очень полезные дискуссии. Также авторы выражают благодарность доктору Л.М. Степанюку (УкрГГРИ, Киев, Украина) за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов.

Список литературы

1. И.В. Заруцкий, В.В. Манойлов, «Сокращение времени оценивания параметров масс-спектрометрических пиков изотопных приборов», *DSPA-2000, Тез. докл.* **2**, 42 (2000).
2. V.V. Raznikov, M.O. Raznikova, «Deconvolution of overlapping mass spectral peaks following ion-counting data acquisition», *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **63**, 157–186 (1985).
3. V.V. Raznikov, A.R. Pikhtelev, A.F. Dodonov, M. O. Raznikova, «A new approach to data reduction and evaluation in high-resolution time-of-flight mass spectrometry using a time-to-digital convertor data-recording system», *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 570–578 (2001).
4. В.В. Разников, А.Р. Пихтелев, М.О. Разникова, «Анализ не полностью разрешенных масс-спектрометрических данных», *Масс-спектрометрия* **3**, 113–130 (2006).
5. Д.А. Андреев, А.С. Дорощук, С.Г. Дубровин, В.В. Марчин, А.А. Симаков, К. В. Федько, «Возможности расширения динамического диапазона, улучшения пределов обнаружения и увеличения разрешающей способности серийного масс-спектрометра МИ 1201 АГМ-02», *Масс-спектрометрия* **2**, 57–60 (2005).
6. A.G. Stromberg, E.V. Selivanova, S.V. Romanenko, «Simulation of asymmetric peak-shaped analytical signals by the frame representation of their shape using stripping voltammetry as an example», *J. Anal. Chem.* **59**, 742–748 (2004).
7. А.Б. Малеев, А.В. Сапрыгин, В.А. Калашников, Ю.Н. Залесов, Л.Н. Галь, В.Д. Саченко, А.С. Бердников, Ю.И. Хасин, В.А. Леднев, «Разработка ионно-оптической системы источника ионов масс-спектрометра МТИ-350Г», *Аналитика и контроль* **7**, 362–366 (2003).
8. http://www.cygwin.com
9. GNU Scientific Library Reference Manual Edition 1.8, 2006. ftp://ftp.gnu.org/gnu/gsl/
10. О.Н. Перегудов, С.Ф. Пронь, «Распределенное программное обеспечение для масс-спектрометрических экспериментов», *Масс-спектрометрия* **1**, 231–236 (2004).
11. О.Н. Перегудов, В.Ф. Шкурдода, Л.Ф. Суходуб, «Экспресс-метод поиска конструкций магнитных масс-спектрометров», *ЖТФ* **72**, 141–142 (2002).

Методики выполнения измерений массовой концентрации веществ с использованием масс-спектрометрии

Этим материалом мы начинаем информировать читателей о разработанных методиках аналитического контроля, в которых применяется метод масс-спектрометрии. Будем рады, если при подготовке подобного материала к нам присоединятся разработчики методик. Ниже вашему вниманию предлагаются аннотации методик выполнения измерений (**МВИ**), разработанные в 2006 г. с участием Всероссийского масс-спектрометрического общества. Все представленные ниже методики аттестованы органами Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии РФ.

1. Методика выполнения измерений массовой концентрации тетракис-(гидроксиметил)фосфоний сульфата в морской воде методом жидкостной хроматомасс-спектрометрии. ММГУ-47-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс (495) 939-14-07.

Методика предназначена для определения концентрации тетракис(гидроксиметил)фосфоний сульфата в морской воде соленостью до 35 ‰ при его массовой концентрации от 0.10 мг дм$^{-3}$ до 2.0 мг дм$^{-3}$ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, для использования настоящей методики необходимо разбавление приготовленной пробы морской водой.

Измерение концентрации тетракис(гидроксиметил)фосфоний сульфата проводится методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращенно-фазовом варианте с масс-спектрометрическим детектированием в режиме химической ионизации при атмосферном давлении путем анализа производного, образующегося при взаимодействии определяемого вещества с солью Мора. Идентификацию вещества осуществляют по времени удерживания соответствующего производного и наличию в масс-спектре пика положительного иона с m/z 141. Количественный анализ проводят на основе зависимости площади пика соединения на масс-хроматограмме, построенной по иону m/z 141 от массовой концентрации определяемого вещества в градуировочных растворах. Градуировку проводят с помощью серии растворов анализируемого вещества заданной концентрации.

2. Методика выполнения измерений массовой концентрации бензола, толуола, этилбензола, *о*-, *м*- и *п*-ксилолов в нефтяных парафинах методом ГХ/МС. ММГУ-45-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс (495)9391407.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой доли бензола, толуола, этилбензола, *о*-, *м*- и *п*-ксилолов (BTEX) в диапазоне от 0.50 до 10.0 мкг г$^{-1}$ в нефтяных парафинах твердых, выпускаемых по ГОСТ 23683. Пробу парафинов отбирают по ГОСТ 2517, масса объединенной пробы 2 кг.

Измерение массовой доли BTEX проводится методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием с использованием внутреннего стандарта. Идентификацию веществ осуществляют по масс-спектрам и временам удерживания. Количественное определение BTEX проводят, измеряя площадь соответствующего пика (S) для каждого из BTEX на масс-хроматограммах, построенных по токам характеристических фрагментных ионов с m/z 78 для бензола и m/z 91 для толуола, этилбензола и *о*-, *м*-, *п*-ксилолов; площадь пика (S_{is}) внутреннего стандарта (пердейтерированного толуола) измеряют на масс-хроматограмме, построенной по току характеристического фрагментного иона с m/z 98. Находят отношение величин S и S_{is} и по построенной градуировочной характеристике вычисляют массовую концентрацию BTEX.

3. Методика выполнения измерения массовой концентрации эфира полиэтиленгликоля и олеиновой кислоты в морской воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.
ММГУ-62-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс: (495) 939-14-07.

Методика предназначена для определения массовой концентрации эфира полиэтиленгликоля и олеиновой кислоты (олигооксиолеат) в морской воде при его массовой концентрации от 0.005 мг дм$^{-3}$ до 0.1 мг дм$^{-3}$ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, необходимо разбавление приготовленной пробы морской водой.

Измерение концентрации определяемого вещества проводится методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращеннофазовом варианте с масс-спектрометрическим детектированием. Идентификацию вещества осуществляют по времени удерживания и наличию пиков ионов с массами 437, 481, 525, 569, 613 в масс-спектре положительных ионов. Количественный анализ проводят на основе зависимости площади пика олигооксиолеата на масс-хроматограмме, построенной по указанным ионам, от массовой концентрации определяемого вещества в градуировочных растворах. Градуировку проводят с помощью серии растворов олигооксиолеата заданной концентрации.

4. Методика идентификации и выполнения измерений массовой концентрации полибромированных дифениловых эфиров в биологических объектах окружающей среды методом хроматомасс-спектрометрии.
ММГУ-61-2006.
Разработчик: Химико-аналитический центр института экспериментальной метеорологии ГУ НПО «Тайфун», e-mail: Samsonov@typhoon.obninsk.ru, тел./факс: (48439) 4-39-20.

Методика предназначена для идентификации наличия и определения массовой концентраций индивидуальных полибромированных дифениловых эфиров (**ПБДФЭ**) в биологических объектах окружающей среды (тканях животных, рыб, моллюсков) в области концентраций от 0.5 до 500 нг кг$^{-1}$.

При анализе проб с массовой концентрацией веществ, превышающей верхний предел данного диапазона, необходимо разбавление приготовленной пробы изооктаном. Методика может применяться в организациях и предприятиях, осуществляющих контроль химического загрязнения биообъектов.

Измерение концентрации смеси ПБДФЭ в биоте проводят методом ГХ/МС после извлечения их из матрицы, очистки экстрактов от сопутствующих соединений и разделение смеси компонентов методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии. Для контроля инструментального анализа и последующих количественных расчетов в экстракты вносят внутренний стандарт — индивидуальный конгенер декахлорбифенила (**DCB**). Качественное и количественное определение концентрации индивидуальных конгенеров ПБДФЭ проводят методом хроматомасс-спектрометрии с химической ионизацией пробы при детектировании отрицательных ионов в режиме селективного сканирования масс.

Идентификацию выделенных индивидуальных конгенеров ПБДФЭ и внутреннего стандарта проводят по времени удерживания и по характеристическим ионам анализируемых компонентов на основании наличия в пике выделенного соединения ионов заданной массы при величине соотношения интенсивностей сигналов ионов, отличающихся не более чем на 20 % от теоретического значения.

Количественное определение концентрации анализируемых соединений проводят на основании сравнения площадей пиков на реконструированных хроматограммах для анализируемого соединения с площадью внутреннего стандарта — DCB, содержание которого в пробе задано. В качестве характеристических ионов конгенеров ПБДФЭ используют ионы m/z 79 и 81, а для внутреннего стандарта DCB — m/z 498 и 500.

5. Методика выполнения измерений массовой концентрации полихлорированных борнанов в биологических объектах окружающей среды методом хроматомасс-спектрометрии.
ММГУ-60-2006.
Разработчик: Химико-аналитический центр института экспериментальной метеорологии ГУ НПО «Тайфун»,
e-mail: Samsonov@typhoon.obninsk.ru,
тел./факс: (48439) 4-39-20.

Методика предназначена для идентификации и определения наличия и массовой концентрации индивидуальных конгенеров полихлорированных борнанов (токсафенов) в биологических объектах окружающей среды (тканях животных, рыб, моллюсков) в области концентраций от 0.40 до 400.0 нг кг$^{-1}$ методом хроматомасс-спектрометрии.

При анализе проб с массовой концентрацией веществ, превышающей верхний предел данного диапазона, необходимо разбавление приготовленной пробы изооктаном.

Методика может применяться в организациях и предприятиях, осуществляющих контроль химического загрязнения биообъектов.

Измерение массовой концентрации смеси токсафенов в биоте производят методом ГХ/МС после извлечения их из матрицы, очистки экстрактов от сопутствующих соединений и разделения смеси компонентов методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии. Для контроля инструментального анализа и последующих количественных расчетов в экстракты вносят внутренний стандарт — индивидуальный конгенер гексахлорбифенила PCB № 166. Качественное и количественное определение концентрации индивидуальных конгенеров токсафенов проводят методом хроматомасс-спектрометрии с химической ионизацией пробы при детектировании отрицательных ионов.

Идентификацию выделенных индивидуальных конгенеров токсафенов и внутреннего стандарта проводят по времени удерживания и по характеристическим ионам анализируемых компонентов на основании наличия в спектре выделенного соединения пиков ионов заданной массы при величине соотношения интенсивностей сигналов ионов, отличающихся не более чем на 20 % от теоретического значения.

Количественное определение массовой концентрации анализируемых соединений проводят на осно-

вании сравнения площадей пиков на реконструированных хроматограммах для анализируемого соединения с площадью внутреннего стандарта PCB № 166, содержание которого в пробе задано на стадии подготовки экстракта. В качестве характеристических ионов конгенеров токсафенов используют ионы m/z 375 и 377 — для Parl 26 и Parl 62, m/z 411 и 413 — для Parl 50, m/z 360 и 362 — для внутреннего стандарта PCB № 166.

6. Методика выполнения измерений массовой концентрации олигометилсилоксана, наполненного аморфной смесью кремния, в морской воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.
ММГУ-56-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс: (495) 939-14-07.

Методика предназначена для определения массовой концентрации олигометилсилоксана, наполненного аморфной окисью кремния в морской воде при его массовой концентрации от 0.10 мг дм$^{-3}$ до 2.0 мг дм$^{-3}$ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, необходимо разбавление приготовленной пробы морской водой.

Измерение концентрации определяемого вещества проводится методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращеннофазовом варианте с масс-спектрометрическим детектированием с предварительной экстракцией и концентрированием. Идентификацию вещества осуществляют по времени удерживания и наличию пиков с m/z 534, 610, 684 в масс-спектре положительных ионов. Количественный анализ проводят на основе зависимости площади пика вещества на масс-хроматограмме, построенной по указанным ионам, от массовой концентрации определяемого вещества в градуировочных растворах. Градуировку проводят с помощью серии растворов вещества заданной концентрации.

7. Методика выполнения измерений массовой концентрации препарата Bio Add 700 в морской воде методом ГХ-МС.
ММГУ-55-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова, e-mail:
lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс: (495) 939-14-07.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации препарата Bio add 700 в диапазоне от 50 до 5000 мкг дм$^{-3}$ в морской воде.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, для использования данной методики необходимо разбавление приготовленной пробы морской водой.

Методика предназначена для контроля степени загрязнения морских вод препаратом Bio add 700.

Измерение концентрации препарата Bio add 700 проводится методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием основных компонентов препарата — продуктов димеризации децена — с использованием внутреннего стандарта. Идентификацию вещества осуществляют по времени удерживания и наличию в масс-спектре пиков ионов, соответствующих продуктам димеризации децена. Количественное определение проводят, измеряя площадь пика на масс-хроматограмме, построенной по сумме характеристических фрагментных ионов продуктов димеризации децена с m/z 55, 69 и 83, и площадь пика внутреннего стандарта (пердейтерированного фенантрена) на масс-хроматограмме, построенной по току характеристического фрагментного иона с m/z 188.

8. Методика выполнения измерений массовой концентрации DRILKLEAN II (четырехнатриевой соли N-(3-карбокси-1-оксо-3-сульфопропил)-N-октадецил)аспаргиновой кислоты) в морской воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.
ММГУ-53-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс: (495) 939-14-07.

Методика предназначена для определения массовой концентрации препарата DrilKlean II (четырехнатриевая соль N-(3-карбокси-1-оксо-3-сульфопропил)-N-октадецил)аспаргиновой кислоты) в морской воде при его массовой концентрации от 0.050 мг дм$^{-3}$ до 1.0 мг дм$^{-3}$ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, для использования данной методики необходимо разбавление приготовленной пробы морской водой.

Измерение концентрации определяемого вещества проводится методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращеннофазовом варианте с масс-спектрометрическим детектированием с предварительной экстракцией и концентрированием. Идентификацию вещества осуществляют по времени удерживания и наличию пиков ионов с массами 562 и 564 в масс-спектре отрицательных ионов.

Количественный анализ проводят на основе зависимости площади пика вещества на масс-хроматограмме, построенной по указанным ионам, от массовой концентрации определяемого вещества в градуировочных растворах. Градуировку проводят с помощью серии растворов определяемого вещества заданной концентрации.

9. Методика выполнения измерений массовой концентрации глиоксаля в морской воде методом ГХ/МС.
ММГУ-51-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс: (495) 939-14-07.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации глиоксаля в диапазоне от 1.0 до 100.0 мкг дм$^{-3}$ в морской воде.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, для использования данной методики необходимо разбавление приготовленной пробы морской водой.

Измерение концентрации глиоксаля в диапазоне проводится методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием полученного предварительно производного глиоксаля с *o*-бензилгидроксиламином — бис(N-бензилоксиметилимина). Идентификацию вещества осуществляют по наличию в масс-спектре пиков ионов, соответствующих бис-(N-бензилоксиметилимину). Количественное определение глиоксаля проводят, измеряя площади двух пиков *E*- и *Z*- изомеров бис(N-бензилоксиметилимина) на масс-хроматограмме, построенной по току характеристического фрагментного иона с m/z 91, и площадь пика внутреннего стандарта (пердейтерированного фенантрена) на масс-хроматограмме, построенной по току характеристического фрагментного иона с m/z 188. Находят отношение этих величин и по предварительно построенной градуировочной характеристике вычисляют массовую концентрацию глиоксаля.

10. Методика выполнения измерений массовой концентрации вещества джефамин в морской воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.
ММГУ-49-2006.
Разработчик: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
e-mail: lebedev@org.chem.msu.ru,
тел./факс: (495) 939-14-07.

Методика предназначена для определения общей концентрации джефамина в морской воде при его массовой концентрации от 0.50 мг дм$^{-3}$ до 10.0 мг дм$^{-3}$ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

При анализе проб с массовой концентрацией вещества, превышающей верхний предел данного диапазона, необходимо разбавление приготовленной пробы морской водой.

Измерение концентрации джефамина проводится методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращеннофазовом варианте с масс-спектрометрическим детектированием. Идентификацию вещества осуществляют по времени удерживания и наличию пиков ионов с массами 307, 329, 365, 387 в масс-спектре положительных ионов. Количественный анализ проводят на основе зависимости площади пика джефамина на масс-хроматограмме, построенной по указанным ионам, от его массовой концентрации в градуировочных растворах. Градуировку проводят с помощью серии растворов джефамина заданной концентрации.

Кандидаты на представление к званию «Почетный член ВМСО»

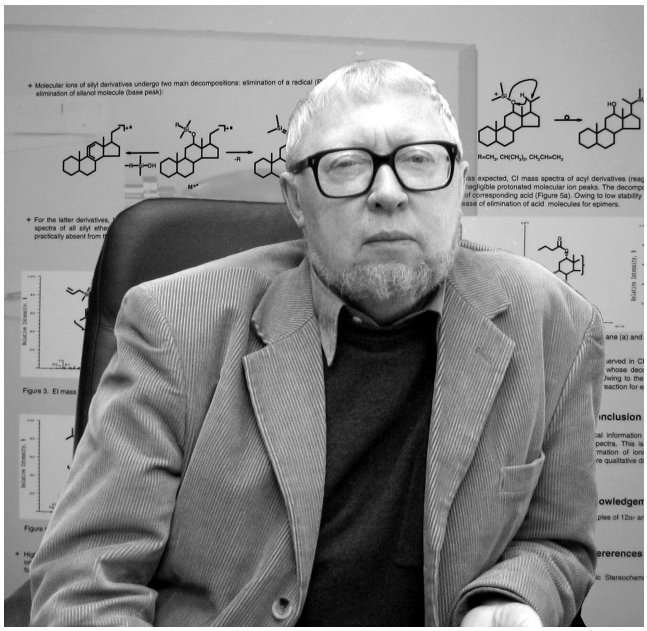
Заикин Владимир Георгиевич (выдвинут Советом ВМСО)

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

С 1969 по 1973 г. он работал в Институте геологии и разработки горючих ископаемых, где занимался масс-спектрометрическим изотопным анализом каустобиолитов, а с 1973 г. по настоящее время работает в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, где занимает должность заведующего лабораторией спектральных исследований.

Основные научные интересы В.Г. Заикина лежат в области масс-спектрометрии органических, биоорганических, элементоорганических соединений, стереохимии, химии ионов в газовой фазе, химии высокомолекулярных соединений, спектральных методов исследования.

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



В.Г. Заикин

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

Им опубликовано около 300 научных статей в отечественных и международных журналах, в том числе 4 монографии, 18 обзоров, 9 авторских свидетельств.

В.Г. Заикин является членом Всероссийского масс-спектрометрического общества и Американского масс-спектрометрического общества.

С 2004 г. он — главный редактор отечественного журнала «Масс-спектрометрия», издаваемого Всероссийским масс-спектрометрическим обществом, кроме того он является редактором международного журнала «European Journal of Mass Spectrometry».

Черепин Валентин Тихонович (выдвинут региональным отделением ВМСО на Украине (Харьков))

Валентин Тихонович Черепин — доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент Национальной академии наук (НАН) Украины, многолетний заведующий созданного им отдела физики металлических поверхностей в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины. Одним из первых в Украине и бывшем Советском Союзе начал исследования в области разработки

В.Т. Черепин

фундаментальных основ и техники масс-спектрометрии вторичных ионов, ее приложений к изучению поверхности металлов. Основатель украинской масс-спектрометрической школы, многолетний председатель Украинского вакуумного и Украинского масс-спектрометрического обществ.

В.Т. Черепин является крупным специалистом в области физического металловедения и физики поверхностей. Его фундаментальные исследования процессов взаимодействия ускоренных ионных пучков с поверхностью моно- и поликристаллических металлов, сплавов, аморфных металлических систем и сверхпроводящих металлооксидных соединений привели к созданию практических основ ионной диагностики физико-химического состояния поверхности материалов и модификации их коррозионных свойств ионными пучками, к разработке высокочувствительных методов элементного и фазового послойного анализа тонких слоев с высоким разрешением по глубине.

Значительное место в научной деятельности В.Т. Черепина занимает создание новых масс-спектрометрических приборов для анализа материалов. Он вложил много сил и энергии в развитие физического приборостроения, будучи на посту заместителя директора Института металлофизики с 1973 по 1985 г. Две модели ионных микрозондов, разработанных под его руководством, серийно выпускались Сумским ПО «Электрон» (сейчас ОАО «SELMI»).

Большое внимание В.Т. Черепин уделяет научно-организационной и педагогической деятельности: с 1992 г. он — директор Киевского отделения Московского физико-технического института (МФТИ), с 1997 — директор Физико-технического учебно-научного центра НАН Украины, в который входит Киевское отделение МФТИ, заместитель заведующего базовой кафедрой «Нанофизика и нанотехнология» факультета проблем физики и энергетики МФТИ. Двадцать пять его учеников стали кандидатами наук, а четыре — докторами наук. Он автор 13 монографий и более 300 научных работ, 45 патентов и авторских свидетельств. Нескольких поколений масс-спектрометристов познавали основы профессии по его монографиям по масс-спектрометрии вторичных ионов, одна из которых издана за рубежом.

В.Т. Черепин — лауреат Государственной премии УССР и ряда именных премий. Его работы получили признание в международном масс-спектрометрическом сообществе, он постоянный член оргкомитета международных конференций по масс-спектрометрии вторичных ионов.

Чижов Олег Сергеевич (выдвинут Советом ВМСО)

Чижов Олег Сергеевич — доктор химических наук, профессор, один из основателей масс-спектрометрии углеводов, признанный в мире специалист в области физико-химических методов исследования органических веществ.

Свою научную деятельность О.С. Чижов начал в 1953 г., поступив на химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, где учился на кафедре органической химии у Н.К. Кочеткова. В 1958 г. О.С. Чижов поступает в аспирантуру в Институт химии природных соединений АН СССР (ныне Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук (ИБХ РАН)), где продолжает работу под руководством академика Н.К. Кочеткова. Его кандидатская диссертация, защищенная в 1961 г., посвящена установлению структуры схизандрина — биологически активного метаболита китайского лимонника. В этой работе Олег Сергеевич одним из первых в СССР применил спектральные методы наравне с традиционной химической деградацией.

Рубеж 50–60-х годов XX века — время начала признания физических методов как полноправных инструментов установления структуры сложных органических соединений, и О.С. Чижов включается в работу только что образованной лаборатории химии углеводов (руководитель — академик Н.К. Кочетков). Это был вызов времени — объекты исследования становились все более сложными, и химики переходили

О.С. Чижов

с классических граммовых количеств на микрограммовые. Метод масс-спектрометрии, как наиболее чувствительный, выглядел особенно привлекательным для установления строения сложных углеводов (углеводных цепей гликопротеинов и протеогликанов, липополисахаридов бактерий, структурных элементов клеток растений и др.). Для его применения в структурной химии углеводов сначала надо было установить основные закономерности фрагментации летучих производных сахаров (в первую очередь метиловых эфиров и ацетатов) при электронной ионизации, что и было с успехом выполнено О.С. Чижовым в начале и середине 1960-х годов. Фундаментальные результаты этой работы легли в основу докторской диссертации, успешно защищенной в 1967 г. Номенклатура фрагментных ионов, образующихся из гликозидов при электронной ионизации, предложенная тогда О.С. Чижовым, признана во всем мире, а авторский обзор (N.K. Kochetkov, O.S. Chizhov, *Adv. Carbohydr. Chem.* **21**, 39–93 (1966)) — до сих пор наиболее цитируемая работа по масс-спектрометрии углеводов.

Вскоре после перехода в Институт органической химии АН СССР О.С. Чижов был назначен заведующим лабораторией физико-химических методов (1967–1992 гг.). В это время им совместно с В.И. Каденцевым и А.А. Соловьевым модифицирован серийный прибор МХ1303 для регистрации масс-спектров химической ионизации. Возглавляемый Олегом Сергеевичем коллектив сотрудников провел большую работу по установлению закономерностей в масс-спектрах химической ионизации (газы-реагенты — метан, изобутан и тетраметилсилан) многих классов органических соединений (ацеталей, кеталей, нитросоединений, альдегидов, кетонов, нитрилов, алкилгалогенидов, некоторых производных углеводов и стероидов и др.). При этом были выяснены особенности взаимодействия протона и иона триметилсилилия с полифункциональными молекулами.

Профессиональные интересы О.С. Чижова чрезвычайно разнообразны и не ограничиваются масс-спектрометрией. Так, им была установлена структура лагохилина; под его руководством А.Ю. Романович синтезировал фрагменты антибиотика амфотерицина В исходя из хирального предшественника дезоксисахара рамнозы. В соавторстве с А.С. Шашковым Олег Сергеевич написал ряд оригинальных работ и обзоров по спектроскопии ЯМР углеводов. О.С. Чижов — соавтор ряда книг («Химия углеводов», «Углеводы в синтезе природных соединений», главы в сборнике «Прогресс химии углеводов»), популярных брошюр («Рациональное планирование сложного органического синтеза» и «Химические исследования водорослей»). Он был научным редактором сборника материалов симпозиума ИЮПАК по органическому синтезу, проходившему в Москве в 1986 г. О.С. Чижов занимал должности регионального редактора международного журнала «Organic Mass Spectrometry», а затем «European Journal of Mass Spectrometry» (в настоящее время — член управляющего совета этого журнала), члена редакционной коллегии международного журнала «Mass Spectrometry Reviews». В течение многих лет он был членом редакционной коллегии журнала «Биоорганическая химия». С 1993 по 1999 г. О.С. Чижов читал в Высшем химическом колледже РАН общий курс «Органическая биохимия», и в 1980–90-х годах — лекции по органической масс-спектрометрии в спецкурсе для студентов биологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова и в спецкурсе для студентов, обучавшихся в Образовательно-научном центре ИБХ РАН.

О.С. Чижов — автор более 300 печатных работ; под его руководством защищена 21 кандидатская диссертация; среди его учеников — два доктора наук.

В настоящее время О.С. Чижов занимает должность главного научного сотрудника лаборатории газофазных реакций органических ионов Института органической химии РАН и продолжает работу в области органической масс-спектрометрии.

ВСЕРОССИЙСКОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В. ТОПЧИЕВА РАН
при участии ЗАО «МС-Аналитика»,
московского представительства компании LECO, ООО «Брукер»

ТРЕТИЙ СЪЕЗД ВМСО

II ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ЕЕ ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ»

3–8 сентября 2007 года
г. Москва

Первый циркуляр

Оргкомитет

председатель — д.х.н. Лебедев А.Т. (г. Москва)
ученый секретарь — к.х.н. Хрущева М.Л. (г. Москва)
к.ф.-м.н., к.т.н. Горшков М.В. (г. Москва)
д.х.н. Заикин В.Г. (г. Москва)
д.б.н. Зякун А.М. (Московская область, г. Пущино)
д.т.н. Кирьянов Г.И. (г. Москва)
д.х.н. Ковалев И.Д. (г. Нижний Новгород)
д.ф.-м.н. Косевич М.В. (г.Харьков)
д.ф.-м.н. Мазунов В.А. (г. Уфа)
д.х.н. Некрасов Ю.С. (г. Москва)
д.ф.-м.н.Покровский В.А. (г. Киев)
к.б.н. Полякова О.В. (г. Москва)
к.х.н. Самгина Т.Ю. (г.Москва)
к.х.н. Ходеев Ю.С. (г. Москва)
д.ф.-м.н. Цыбин О.Ю. (г. Санкт-Петербург)
д.б.н.. Шевченко В.Е. (г. Москва)

Научные секции

1. Приборостроение
2. Изотопная масс-спектрометрия
3. Органическая масс-спектрометрия
4. Применение масс-спектрометрии для аналитических целей (экология, допинг-контроль, контроль продукции и процессов и т.д.)
5. Неорганическая и элементная масс-спектрометрия
6. Масс-спектрометрия в медицине и биологии

Программа конференции включает пленарные доклады приглашенных лекторов, устные доклады и стендовые сообщения участников.

Оргкомитет оставляет за собой право комплектовать программу устных сессий конференции на основе тезисов, зарегистрированных как тезисы устных докладов.

Среди приглашенных лекторов: проф. Г. Глиш (США), проф. Ф. МакЛафферти (США), проф. Г. Шварц (Германия), проф. М. Эбераин (Бразилия), проф. Р. Зубарев (Швеция).

Место проведения

Съезд и конференция будут проводиться на базе Научно-методического центра профсоюзов работников АПК, расположенного недалеко от Москвы (20 минут от м. Юго-Западная) в пос. Московский, там же расположена гостиница, предназначенная для проживания участников.

Регистрационный взнос

Полный регистрационный взнос обеспечивает бронирование гостиницы (в случае регистрации до 01.05.07) участие во всех заседаниях конференции, получение всех материалов (в том числе почтовые расходы), кофе-брейки, обеды в течение 4-х суток, другие орграсходы и составляет:

— для членов ВМСО — 3000 руб*.
— для иных лиц, участвующих в конференции — 4500 руб.
— для студентов и аспирантов — 1500 руб.

* Членам ВМСО могут предоставляться дополнительные льготы, с которыми можно ознакомиться в оргкомитете конференции по тел. (495) 939-14-07, e-mail: mail@vmso.ru, сайте www.vmso.ru

Язык конференции

Русский (для русскоязычных участников обязателен), английский (для иноязычных участников).

Ключевые даты

Прием регистрационных карт участников с проживанием в гостинице (место в гостинице гарантируется) — **до 01.05.07.**

Прием регистрационных карт без проживания (место в гостинице не гарантируется) — **до 20.08.07.**

Прием тезисов — **до 01.07.07.**

Оплата оргвзноса — **до 20.07.07** (после 20.07.07 оргкомитет съезда оставляет за собой право повысить размер оргвзноса).

Составление научной программы — **01.08.07.**

Заезд участников, регистрация — **03.09.07.**

Прочая информация

Приглашаются к сотрудничеству приборостроительные компании, а также фирмы, представляющие на рынке России лабораторное оборудование, химическую продукцию.

Регистрационную форму для участия в конференции можно заполнить на сайте www.vmso.ru, прислать по факсу (495) 939-14-07, по почте 119234, г.Москва, а/я 51.

Подробную информацию о деятельности Всероссийского масс-спектрометрического общества можно получить на сайте www.vmso.ru

Оформление тезисов

Тезисы докладов будут изданы отдельным сборником.

Тезисы представляются в редакторе Microsoft Word (версии от 6.0). Общий объем тезисов не должен превышать 1 печатную страницу А4 (поля: левое — 3 см, правое — 2 см, верхнее и нижнее — 2 см).

Структура тезисов

1. Полное название. Times New Roman 14, жирный.

2. Авторы (инициалы, фамилия полностью). Если авторы представляют разные организации, после фамилии надстрочным индексом устанавливается номер, который далее используется при обозначении организации. Автор, представляющий доклад на конференции, подчеркивается сплошной чертой, звездочкой (*) обозначается автор с которым будет вестись переписка в процессе подготовки тезисов к печати. Times New Roman 14.

3. Полное название института или организации, почтовый адрес (улица и номер дома, почтовый индекс, город, страна). Если статья представлена от нескольких организаций, название и адрес каждой начинается с новой строки, причем в начале надстрочным индексом обозначается номер, установленный для соответствующих авторов. После адреса организации пишется адрес электронной почты автора, с которым будет осуществляться связь. Times New Roman 12.

4. Текст тезисов. Шрифт — Times New Roman, размер шрифта — 12, межстрочный интервал — 1.

5. Рисунки, схемы, таблицы должны быть включены в текст.

6. Ссылки на цитируемую литературу нумеруются в тексте арабскими цифрами в виде надстрочного индекса в порядке упоминания. Ссылки в списке литературы обязательно должны содержать инициалы и фамилии всех авторов, сокращенные названия журналов (в соответствии с системой, используемой в Chemical Abstract) и быть оформлены аналогично оформлению ссылок при подготовке статей к публикации в журнале «Масс-спектрометрия».

Тезисы докладов принимаются в электронном виде по электронной почте mail@vmso.ru **до 01.07.2007**. Тезисы докладов, оформленные с существенным нарушением требований, изложенных выше, к опубликованию не принимаются.

Конкурс среди работ молодых ученых, доложенных на конференции

Победители конкурса (3 человека) получают премию в виде гранта на поездку на научную конференцию (семинар) по выбору лауреата. Условием получения гранта помимо победы в конкурсе на конференции является предоставление печатной статьи (краткого сообщения), подготовленного по материалам тезисов, для последующей публикации в журнале «Масс-спектрометрия». Замена оплаты поездки на конференцию денежной компенсацией не предусматривается.

Требования к конкурсантам

1. Конкурсант должен являться членом ВМСО.
2. Год рождения конкурсанта — не ранее 1973 г.
3. Количество авторов доклада — не более 3 человек (включая конкурсанта).
4. Конкурсант должен являться докладчиком (допускается представление как стендовых, так и устных докладов).
5. Обязательно присутствие конкурсанта на конференции и личное представление доклада.

Заявки на участие в конкурсе присылайте по e-mail: mail@vmso.ru. В заявке в свободной форме должны быть указаны ФИО конкурсанта, авторы и название доклада.

Регистрационная форма участника конференции

«МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ЕЕ ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ»

Ф.И.О. (полностью) _____

_____

Член ВМСО ☐ Не член ВМСО ☐
Студент ☐ Аспирант ☐

Ученая степень, звание, должность _____

_____

Организация _____

_____

Оплата физическое лицо ☐ юридическое лицо ☐

Почтовый адрес _____

_____

ИНН/КПП, юридический адрес, банковские реквизиты (в случае плательщика-юридического лица)

_____

_____

_____

_____

Телефон/факс _____

E-mail _____

Секция (укажите номер из списка научных секций на стр. 56 или «Иное» (укажите, что именно))

_____

Название доклада _____

_____

_____

Авторы _____

_____

Участие с устным докладом ☐ в качестве слушателя ☐
со стендовым сообщением ☐ участник выставки оборудования ☐

Нуждаетесь ли в гостинице*

☐ проживание «люкс»** (от 1600 руб./сутки, 1-, 2- или 3-комнатный номер, проживание 1 человек в номере)

☐ проживание «стандарт» (от 1200 руб./сутки, 2–3-комнатный номер, проживание по 1 человеку в комнате)

☐ проживание «эконом»*** (от 600 руб./сутки в 2–3-комнатном номере, по 2 человека в комнате)

☐ без проживания

* Стоимость питания не включена.
** Кол-во мест «люкс» ограничено.
*** Кол-во мест ограничено, предоставляются только при условии полного заполнения комнаты. В случае отсутствия возможности подселения в комнату предоставляются места «стандарт».

Памяти Бориса Александровича Мамырина

Мировое масс-спектрометрическое сообщество понесло тяжелую утрату. Вечером 5 марта 2007 года на 88 году жизни скончался ученый с мировым именем Борис Александрович Мамырин — выдающийся физик, доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, академик Российской академии естественных наук, главный научный сотрудник лаборатории масс-спектрометрии Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, почетный член Всероссийского масс-спектрометрического общества.

Борис Александрович Мамырин родился в 1919 году, пережил блокаду Ленинграда и Великую Отечественную войну. В 1948 году он стал сотрудником Ленинградского физико-технического института. Борис Александрович посвятил свою жизнь масс-спектрометрии и ее приложениям в различных областях науки и техники. Под его руководством были сконструированы несколько типов магнитных резонансных масс-спектрометров. Прикладные исследования также становились фундаментальными. Так на резонансном масс-спектрометре его лаборатории удалось создать метод сверхточного измерения отношение содержания 3He к 4He, что позволило картографировать сейсмическую активность в разных частях России.

Борис Александрович был физиком, а его основные интересы лежали в области увеличения точности определения элементарных констант. Он был председателем Российского отделения Комитета по элементарным константам. Развивая метод масс-спектрометрии, Б.А. Мамырин и его сотрудники получили ряд фундаментальных результатов, зарегистрированных как открытия. В 70-е годы прошлого века Б.А. Мамырин со своими учениками провел самые точные измерения магнитного момента протона в ядерных магнетронах, что позволило уточнить значения всех электромагнитных физических констант.

Важнейшими результатами прикладных исследований Б.А. Мамырина и его сотрудников является выпуск серии промышленных масс-спектрометров, не имеющих аналогов в мировом приборостроении, которые, в частности, применялись для непрерывного автоматического контроля процессов производства стали.

В его лаборатории разработана масс-спектрометрическая методика, позволившая впервые в мире экспериментально доказать влияние поля электронных оболочек атомов на период полураспада ядер трития.

Полное признание мировой научной общественности получила схема безмагнитного время-пролет-

ного масс-спектрометра, известного в мире как «масс-рефлектрон Мамырина». Сегодня масс-спектрометры с использованием рефлектронов выпускаются практически всеми мировыми приборостроительными фирмами. Они широко применяются в физике, химии, биологии, экологии, медицине и технике. Фактически, эта разработка обессмертила имя Бориса Александровича.

За работы по организации серийного выпуска масс-рефлектронов и их внедрение в промышленность страны Б.А. Мамырину в 1982 г. была присуждена премия Президиума АН СССР им Б.П. Константинова. В 2000 году Борису Александровичу была присуждена премия и медаль Американского масс-спектрометрического общества «За выдающийся вклад в масс-спектрометрию», а в 2005 году он стал первым награжденным золотой медалью Всероссийского масс-спектрометрического общества «За выдающиеся достижения в области масс-спектрометрии».

Профессор Б.А. Мамырин создал мощную научную школу. Под его руководством защищено около 20 кандидатских и 3 докторских диссертации. Он — автор 335 научных работ: статей, докладов, авторских свидетельств, патентов и двух монографий.

Память о Борисе Александровиче сохранится в сердцах людей, знавших его, а новые поколения ученых, безусловно, узнают о нем по его научным достижениям.

Всероссийское масс-спектрометрическое общество выражает свое самое искреннее соболезнование родным и близким Бориса Александровича Мамырина, а также всем, знавшим и любившим этого выдающегося человека.

Конференции, симпозиумы, семинары

Март–апрель 2007 г. Екатеринбург, Россия	**Всероссийская конференция молодых ученых «Проблемы глобальной и региональной экологии»** тел. (343) 260-82-55
10–13 апреля 2007 г. Москва, Россия	**АналитикаЭкспо 2007**
23–25 апреля 2007 г. Алгарве, Португалия	**Air Pollution 2007** www.wessex.ac.uk
30 мая 2007 г. Москва, Россия	**Семинар «Масс-спектрометры Applied Biosystems для анализа белков и малых молекул»** тел. (495) 781-81-91, 8 (915) 359-94-17 e-mail: Evgeni.Podvalni@eur.appliedbiosystems.com
Май–июнь 2007 г. Нижний Новгород, Россия	**XII Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»** тел. (8312) 12-77-50
3–7 июня 2007 г. Индианаполис, США	**55th ASMS Conference on Mass Spectrometry** http://www.asms.org
26–30 июня 2007 г. Стирия, Австрия	**Trends in Sample Preparation'2007** http://www.trisp07.at
7–14 июля 2007 г. Дубровник, Хорватия	**2nd Summer Course on Mass Spectrometry and Medicine Center for Advanced Academic Studies** http://goodlab.mchem.washington.edu e-mail: msbm07@uni-muenster.de
22–27 июля 2007 г. Левистоун, США	**Biological Molecules in Gas Phase: Mass Spectrometry, High-resolution Spectroscopy and Theory** http://www.grs.org/programs/2007/gasphase.htm
3–8 сентября 2007 г. Москва, Россия	**III съезд ВМСО и Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»** http://www.vmso.ru
Сентябрь 2007 г. Азов, Россия	**Школа молодых ученых в рамках IV Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды** тел./факс: (863) 266-56-77, тел. (863) 243-47-00
Сентябрь 2007 г. Туапсе, Россия	**XIX Симпозиум «Современная химическая физика»** тел./факс: (495) 137-82-73
Сентябрь 2007 г. Уфа, Россия	**VI Семинар «Химия и медицина» со школой для молодых ученых** тел. (3472) 35-55-60
9–12 сентября 2007 г. Торун, Польша	**11th International Conference on Chemistry and the Environment «Chemistry, Environment and Human Activity in Civilization Development»** www.chem.uni.torun.pl/en
9–12 сентября 2007 г. Антверп, Бельгия	**Euroanalysis 14** http://www.euroanalysisXIV.ua.ac.be
23–28 сентября 2007 г. Москва, Россия	**XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии** http://www.chemend.ru
7–12 октября 2007 г. Краснодар,Россия	**Всероссийская конференция «Аналитика России»** e-mail: analyt@chem.kubsu.ru
14–18 октября 2007 г. Мемфис, США	**34-d FACSS-34-d National Meeting for the Society for Applied Spectroscopy** http://facss.org/facss
14–15 ноября 2007 г. Кейптаун, ЮАР	**Solid-Liquid Separation 07** http://www.min-eng.com/sls07/index.html
5–8 декабря 2007 г. Инвернес, Шотландия	**8th European Meeting on Environmental Chemistry** http://emec8.uhi.ac.uk/

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛА «МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ»

Цель и области интересов журнала

Журнал «Масс-спектрометрия» предназначен для быстрой публикации оригинальных научных статей, обзоров, учебных и некоторых справочных материалов по всем разделам теории и практики масс-спектрометрии. Основной его целью является оперативное информирование научных сотрудников, преподавателей, аспирантов, соискателей и студентов, занимающихся фундаментальными и прикладными масс-спектрометрическими исследованиями, а также специалистов, использующих масс-спектрометрические методы на практике для решения экологических и аналитических задач в различных областях науки и техники, о новейших разработках в этих областях. Авторами журнала могут быть как российские, так и зарубежные ученые. Журнал издается с периодичностью 4 выпуска в год и не является гонорарным.

В сферу интересов журнала входят следующие исследования:

- разработка и усовершенствование масс-спектральных приборов и различных вариантов аппаратурного оформления комбинированных методов на их основе;
- экспериментальное и теоретическое изучение структуры, энергетических и механистических аспектов реакционной способности ионов в газовой фазе;
- изучение явлений ионообразования и фрагментации в условиях всевозможных типов ионизации (в том числе многофотонной) в газах, жидкостях и твердых телах;
- масс-спектрометрическое изучение ионно-молекулярных реакций;
- исследования в области теории, методологии и практики применения матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации, электрораспыления/ионизации и других новых методов ионизации;
- дальнейшее усовершенствование время-пролетных анализаторов, тандемных масс-спектрометров, масс-спектрометров с Фурье-преобразованием (ион-циклотронного резонанса);
- определение структуры биоорганических молекул и биополимеров, протеомика, геномика;
- анализ смесей органических соединений масс-спектрометрическими методами;
- применение масс-спектрометрии к исследованию и характеризации синтетических полимеров и пластиков;
- применение масс-спектрометрии в неорганической химии;
- все типы масс-спектрометрического элементного и изотопного анализов и препаративного разделения тяжелых изотопов;
- применение автоматизированной и компьютерной техники в масс-спектрометрии;
- разработка и усовершенствование масс-спектральных баз данных;
- применение масс-спектрометрии в биоорганической химии, нефтехимии, геохимии, охране окружающей среды, медицине, метаболомике, фармакологии, токсикологии, допинг-контроле и других областях науки и техники.

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

Типы статей, публикуемых в журнале

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

- **Оригинальные научные статьи** должны излагать собственные экспериментальные, теоретические или прикладные результаты авторов, содержать необходимое количество экспериментальных или расчетных деталей, которые обеспечат воспроизведение данных, и должны восприниматься как описание достаточно завершенных исследований. Эти статьи не имеют ограничений в объеме.
- **Письма редактору** должны в краткой форме описывать новые, особенно важные и впечатляющие результаты авторов. Они также должны содержать достаточную экспериментальную или расчетную информацию, позволяющую читателю воспроизвести результаты. В виде письма редактору могут публиковаться и дискуссионные комментарии к уже опубликованным статьям как в журнале «Масс-спектрометрия», так и других отечественных и зарубежных периодических изданиях. Авторы обсуждаемых работ могут также принять участие в дискуссии в рамках данного типа публикаций. В виде письма редактору могут публиковаться предложения по номенклатуре и терминологии, практические советы по проведению экспериментов и обработке данных. Письма редактору публикуются вне очереди. Объем таких публикаций не должен превышать 3–4 журнальных страницы.
- **Обзоры** должны рассматривать актуальные проблемы масс-спектрометрии с критическим анализом данных, опубликованных в последние 20–30 лет. Допускаются авторские обзоры. Обзорные статьи, как правило, имеют заказной характер. Однако возможны обзоры, темы которых предложены авторами. В этом случае до написания обзора необходимо согласование с редакцией журнала.
- **Статьи о достаточно новых, но перспективных и активно развивающихся направлениях** обычно представляются учеными, внесшими наибольший вклад в разработку данного направления либо проявляющими значитель-

ный интерес к данной области. Эти статьи также имеют заказной характер, однако предложения со стороны авторов также будут рассматриваться.

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

Рукопись

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

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

Структура рукописи

Материал рукописи должен быть организован следующим образом.

1. *Полное название статьи* (желательно не использовать никакие аббревиатуры).
2. *Авторы* (инициалы, фамилия полностью). Если авторы представляют разные организации, после фамилии надстрочным буквенным индексом (*а*, *б*, *в*) обозначается принадлежность автора соответствующей организации. Звездочкой обозначается автор, с которым будет вестись переписка в процессе подготовки рукописи к печати и которому в дальнейшем могут направляться требования на оттиски.
3. *Полное название института или организации, почтовый адрес* (улица и номер дома, почтовый индекс, город, страна). Если статья представлена от нескольких организаций, название и адрес каждой начинается с новой строки, причем в начале надстрочным буквенным индексом (*а*, *б*, *в*) обозначается организация для соответствующих авторов. После адреса организации пишется адрес электронной почты автора, с которым будет осуществляться связь.
4. *Краткая аннотация работы объемом до 300 слов*. Аннотация должна кратко и ясно описать цель исследования, принципиальные результаты и основные выводы. Для писем в редакцию, рецензий на книги или информаций о конференциях аннотация не требуется.
5. *Ключевые слова* (до 10).
6. *Основная часть рукописи* должна содержать следующие разделы в указанной последовательности:
   - Введение
   - Экспериментальная часть
   - Обсуждение результатов
   - Заключение
   - Благодарности
   - Список литературы
7. На отдельной странице должны быть даны *подписи к рисункам*. Подписи должны содержать номер рисунка и краткое описание в одном-двух предложениях условий эксперимента.
8. Рукопись заключает *подборка таблиц и рисунков* (желательно каждую пронумерованную таблицу и рисунок представить на отдельной странице). Таблицы должны быть пронумерованы последовательно арабскими цифрами. Каждая таблица должна иметь краткое название, описывающее ее содержание.
9. На отдельной странице дается *английский перевод полного названия статьи, авторов, организаций, аннотации, ключевых слов*. Для статей на английском языке этот материал не требуется.
10. Для писем в редакцию расположение материала такое же, как и для больших статей (рубрики не обозначаются).
11. Обзоры, перспективные обзорные и учебные статьи не содержат специальных разделов экспериментальной части и обсуждения результатов. Однако аннотацию можно сопроводить оглавлением, а всю статью разбить по соответствующим рубрикам.

Оформление рукописи

1. **Рукописи направляются в редакцию только в электронном виде.** При подготовке материалов на компьютере необходимо использовать следующие программы и форматы файлов:
   - *Текст* должен быть напечатан в Microsoft Word (версии от 6.0) через 1.5 интервала.
   - *Таблицы* необходимо формировать только в табличных редакторах MS Excel или MS Word. Формировать таблицы с помощью отступов, пробелов и табуляции нельзя.
   - *Графические рисунки и фотографии* должны быть представлены в формате TIFF, сканирование и обработка рисунков должны быть сделаны с разрешением не менее 1200 dpi для штриховых рисунков и 300 dpi для черно-белых рисунков и цветных фотографий. Кривые, графики и прочие штриховые рисунки, если будут получены сканированием с бумажных оригиналов, следует давать в формате EPS (AI).
   - Для набора *химических структур, схем реакций, механизмов фрагментации* и т.д. можно использовать любую специализированную программу, например, ChemWindow, HyperChem, ChemDraw, ChemOffice, ISIS Draw.
   - Все *математические и химические символы, формулы и уравнения, а также схемы реакций и фрагментации* должны быть вставлены в соответствующие места текста.
2. **Текст статьи** можно печатать с использованием любых шрифтов, но более предпочтительны такие распространенные шрифты как Times New Roman, Arial, Courier.

   Названия химических соединений должны даваться по номенклатуре, рекомендованной ИЮПАК («Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», 1979 г.). Для обозначения некоторых химических соединений, терминов, заместителей в тексте (но не в названии статьи и аннотации) можно пользоваться общепринятыми аббревиатурами, например, алкил (Alk), арил (Ar), галоген (Hal), метил (Me), этил (Et), пропил (Pr), изопропил (*i*-Pr), бутил (Bu), *трет*-бутил (*t*-Bu); аминокислоты — глицин (Gly), аланин (Ala), валин (Val) и т.п.

При обозначении некоторых растворителей в тексте также можно использовать устоявшиеся сокращения, например ДМСО — диметилсульфоксид, ТГФ — тетрагидрофуран, ДМФА — диметилформамид, ТМС — триметилсилан и пр.

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

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

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

Математические уравнения начинать с красной строки и нумеровать арабскими цифрами в круглых скобках справа от уравнений. Латинские буквы в уравнениях, схемах, тексте, таблицах, рисунках давать курсивом, а греческие прямо.

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

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

   Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы в порядке появления ссылки на них в тексте (табл. 1, табл. 2 и т.д., рис. 1а, рис. 2г, рис. 5 и т.д.). На поле самих рисунков давать обозначения а, б, в и т.д. без скобок. *Цифровые обозначения на кривых давать курсивом.* На графиках масс-спектров координатные оси обозначать так: ось абсцисс — m/z ; ось ординат — Относительная интенсивность, %.

4. **В экспериментальной части** необходимо дать сведения о чистоте исследованных соединений, способе их получения со ссылкой на соответствующую литературу. Для вновь синтезированных соединений следует достаточно подробно описать реакции, а также привести физико-химические константы и спектральные данные (не масс-спектральные), подтверждающие их структуру. Масс-спектрометрический эксперимент должен быть представлен перечислением марки прибора, способа и условий ионизации, использованной системы ввода образцов, хроматографической техники (колонки, стационарные и подвижные фазы, условия хроматографирования) и т.д. Нестандартные масс-спектрометрические эксперименты следует описать более подробно.

5. **Ссылки на цитируемую литературу** нумеруются в тексте арабскими цифрами в квадратных скобках в порядке упоминания. Ссылки в списке литературы обязательно должны содержать инициалы и фамилии всех авторов, полные названия статей, сокращенные названия журналов (в соответствии с системой, используемой в Chemical Abstracts) и быть оформлены следующим образом:

   - **Книги:**

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

   - **Журналы:**

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

   - **Тезисы:**

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

   - **Патенты:**

   10. А.с. 33333333 СССР: Бюл. изобрет. 33 (номер), 33 (страница) (3333) (год).
   11. Пат. 3333333 США; *Chem. Abstr.* **333** (том), 3333 (страница) (3333) (год).

   - **Диссертации:**

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

   - **Депонированные статьи:**

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

Представление статей и материалов для публикации в журнале

Для обеспечения максимально быстрой публикации статей рукописи должны быть представлены в электронном виде на диске в общей папке (куда должен быть включен весь текстовой и иллюстрационный материал) по электронной почте в редакцию журнала

(vmso@rambler.ru) и параллельно главному редактору (zaikin@ips.ac.ru). В сопроводительном сообщении можно указать фамилию редактора, который будет курировать прохождение подготовки рукописи к печати. Параллельно авторы должны прислать в редакцию по почте (119234, г. Москва, а/я 51) акты экспертизы с сопроводительным письмом от организации. О получении рукописи и сопроводительных документов авторы уведомляются по электронной почте. *До получения редакцией актов экспертизы статья публиковаться не будет.*

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

Контактные данные:

- *Редакция журнала «Масс-спектрометрия»:*
  119234 Москва, а/я 51
  тел. +7 (495) 939-14-07
  e-mail: mail@vmso.ru
- *Главный редактор:*
  Заикин Владимир Георгиевич
  119991 Москва, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29
  Тел./факс: +7 (495) 954-22-69
  e-mail: zaikin@ips.ac.ru

Процесс публикации

Для получения более объективного заключения о возможности публикации статьи в журнале «Масс-спектрометрия» рукопись рецензируется не менее, чем двумя специалистами. Рецензенты обычно выбираются редактором. Авторы могут предлагать свои кандидатуры рецензентов, сообщив в редакцию их фамилии и точные почтовые и электронные адреса (электронная почта, телефон, факс). В течение 2 недель рецензии переправляются главному редактору в электронном виде и *параллельно в распечатанном виде с подписью рецензента в редакцию журнала*. Рецензии могут быть написаны в произвольной форме и должны осветить следующие вопросы: достаточно ли полно в рукописи отражена новизна работы; какой вклад вносит работа в теорию и/или практику масс-спектрометрии; достаточно ли ясно и логично написана статья; достаточно ли полно процитирована имеющаяся по данной проблеме литература; достаточно ли адекватно проиллюстрирована работа.

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

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

После научного и технического редактирования рукопись передается на верстку.

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

Авторы получают 25 оттисков своих статей и 1 экземпляр журнала, в котором вышла статья.

INSTRUCTION FOR AUTHORS OF THE «MASS SPECTROMETRY» JOURNAL

Goals and Scope

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

The scope of the Journal encompasses the following investigations:

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

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

Types of papers published in the Journal

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

- **Original Scientific Articles** most appropriate for publication should describe experimental, theoretical and practical results with sufficient experimental and calculation details that can allow the data to be reproduced. The material should be considered as a rather completed investigation. No limitation in length of the article is stated.
- **Letters to the Editor** are restricted to reports of unusual urgency, significance, and interest. Sufficient experimental or computational information should be deposited as supporting information to enable readers to reproduce results. Some discussion comments on papers published in the journal «Mass Spectrometry», as well as in other Russian or foreign periodic journals may be also published in the form of *Letters to the Editor*. In this case, the authors discussed will ordinarily be allowed to reply in the framework of this type of publications. Proposals as to nomenclature and terminology, practical advice on experimental technique and data treatment may be published as *Letters to the Editor* as well. *Letters to the Editor* will be considered on an accelerated schedule. *Letters to the Editor* are limited to four Journal pages.
- **Reviews** should consider thorough and critical analysis of recent research (publications of past 20–30 years), either pure or applied, in the general field of mass spectrometry. Most reviews are written at the invitation of one of the Co-Editors. Authors who wish to prepare an unsolicited review of a particular subject are invited to write to one of the Co-Editors, giving enough details to permit decision. In all cases the author and Co-Editors need to agree on an outline before the review is prepared.
- **Papers concerning rather new, significant, and intensively developing methodologies** are usually submitted by the experts in the field or by researchers with a considerable contribution in the area. These papers may be invited. However, the suggestions of authors can be also considered.
- **Education articles and materials.** Education articles presenting new or evolving approaches for mass spectrometry related education in the classroom and the laboratory. These articles include topics of relevance to academia and industry. Articles can also discuss problems in current educational practices and structures and can present future challenges for consideration. These articles will be prepared by scientist with a considerable contribution in the area.

Manuscript

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

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

Structure of manuscript

Material of manuscript should be arranged as follows.

1. *Title*. The title should accurately, clearly, and concisely reflect the emphasis and content of the article. One should avoid the use of any abbreviations in the title.
2. *Authorship*. Author's first name, middle initial, and last name are generally adequate for the correct identification. After the last names insert superscript letter (*a*, *b*, *c etc.*), if the authors represent different institutions. Indicate the corresponding author by an asterisk.
3. *Affiliation*. The affiliation should comprise the department, institution (university or company), mailing address, city and state (or nation); e-mail address and Fax number are desirable. If an article is submitted from authors of different institutions, each affiliation should be started from a new line, first being author's superscript letter (*a*, *b*, *c etc.*).
4. *Abstracts, no longer than 300 words,* are required for all articles. Abstracts should describe briefly and clearly the purpose of the research, the principal results, and the major conclusions. An abstract is not required for the following: Letters for the Editor, book reviews, and computer software reviews.
5. *Keywords for all papers are required* (about 10).
6. *The manuscript is recommended to be organized as follows:*
   - Introduction
   - Experimental
   - Results and discussion
   - Conclusions
   - Acknowledgments
   - References
7. *Figure legends* should be given on a separate sheet. Each figure must have a caption that includes the figure number and a brief description, preferably one or two sentences giving some experimental details. All figures must be mentioned in the text consecutively and numbered with Arabic numerals.
8. *Tables and Figures* can be included on separate pages at the end of the manuscript. Tables also should be numbered consecutively with Arabic numerals. Each table must have a brief title that describes its contents.
9. For the authors of Russian papers *an English translation of full title of a paper, authors, institutions, abstract, and keywords* should be given on a separate page.
10. **Letters to the Editor.** Arrangement of the manuscript is the same as for original papers but sections are not mentioned
11. **Reviews and education articles** do not include special sections, such as experimental and discussion of results. A *Table of Contents* listing the major divisions and subdivisions of the paper should follow the title page.

Manuscript preparation

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

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

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

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

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

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

   Mathematic equations begin on a new line and are numbered with Arabic numerals in parentheses placed at the right-hand side of each equation. Roman characters should be given in italic and Greece characters as straight.

   Formulas or names of compounds mentioned more than once are numbered consecutively with boldface Arabic numerals in the order of appearance in the text.

Reaction and fragmentation schemes are numbered (without additional titles or captions) by consecutive capital Roman numerals and are referred to them in the text.

Tables and figures should be numbered with Arabic numerals following their mention in the text (Table 1, Table 2 *etc.*, Figure 1a, Figure 2c, Figure 5 *etc.*). Coordinate axes for mass spectral bar graphs should be marked as follows: *x*-axis — *m/z*; *y*-axis — Relative Intensity, %.

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

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

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

   - **Books:**

   1. R.A. Khmel'nitsky, A.A. Poljakova, *Mass Spectrometry in Organic Chemistry* (Russian), Khimija, Leningrad, 1972.
   2. T. Watson, *Introduction to Mass Spectrometry*, Lippincott-Raven, Philadelphia, 1997.

   - **Contribution to a book:**

   3. O.S. Chizhov, V.I. Kadentsev, «Chemistry of carbohydrate derivatives in the gas phase», in *Mass Spectrometry and Chemical Kinetics* (ed. V.L.Tal'rose) (Russian), Nauka, Moskva, 271–282 (1985).
   4. J.M. Halket, «Derivatives for gas chromatography-mass spectrometry», in *Handbook of Derivatives for Chromatography* (eds. K.Blau, J.M.Halket), John Wiley & Sons, Chichester, 297–327 (1993).

   - **Journal article:**

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

   - **Abstracts:**

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

   - **Patents:**

   10. Patent #93045434/25, METHOD FOR BURYING RADIOACTIVE WASTE. L.I.Garanin, I.L.Garanin, E.L.Garanin, M.L.Garanin. // *Official bulletin of the Russian Federation Committee for patents and trade-marks «Izobretenia»*. 1996. № 7. p. 111.
   11. Patent 3333333 of USA; *Chem. Abstr.* 333 (volume), 3333 (page) (3333) (year).

   - **Thesis:**

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

   - **Deposited papers:**

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

Submission of articles and information materials for publication to the Journal

For fastest handling, manuscripts should be submitted only in electronic format in a single folder (where all the text and illustration material should be included) by e-mail to Publishing office (vmso@rambler.ru) and simultaneously to the Editor-in-Chief (zaikin@ips.ac.ru). A message can contain the name of the editor who will be responsible for the publication of a paper. Authors will receive acknowledgement of receipt of their manuscript.

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

Contacts

- **Publishing office of the «Mass Spectrometry» Journal**
  PO Box 51, Journal «Mass Spectrometry»,
  119234 Moscow, Russia
  tel. +7 (495) 939 1407
  e-mail: mail@vmso.ru

- **Editor-in-Chief**
  Professor Vladimir G. Zaikin,
  Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis
  Russian Academy of Sciences,
  Leninskii prospect 29,
  119991 Moscow, Russia
  Phone/Fax: +7(495)9542269
  e-mail: zaikin@ips.ac.ru

Publication process

The editors usually seek the advice of two experts in the field about the manuscript. Reviewers are usually selected by an editor. Authors are also urged to suggest persons competent to review the manuscript (with their names, and postal and e-mail addresses; telephone and Fax numbers are desirable). Reviews should be sent to the Editor-in-Chief by e-mail and to the Publishing office by mail as a signed hard-copy in two weeks. Reviewers should estimate the scientific value of the article and indicate if the paper is of widespread interest to the readership. The reviewer should indicate whether the writing is clear, concise and relevant.

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

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

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

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

The corresponding author will receive 25 free reprints and a Journal copy where the paper was published.

Подписка на 2007 год

ВНИМАНИЕ! Журнал «Масс-спектрометрия» включен в каталог агентства «Роспечать» «Газеты. Журналы» на 2 полугодие 2007 года. Индекс издания – 20000.
На весь 2007 год вы можете оформить редакционную подписку,
а также приобрести отдельные архивные и текущие номера.

Редакционная подписка на 2007 год

Для юридических лиц

Вы можете оформить годовую подписку на весь 2007 год.

Поставщик: **Всероссийское масс-спектрометрическое общество**
Адрес: **117628, г. Москва, ул. Знаменские Садки**
Адрес для корреспонденции: **119234, г. Москва, а/я 51.**

Образец заполнения платежного поручения

ИНН 7727268148	КПП 772701001		
Получатель: Всероссийское масс-спектрометрическое общество		Сч. №	40703810700750021532
Банк получателя: ЗАО «ГЛОБЭКСБАНК», г. Москва		БИК	044525243
		Сч.№	30101810000000000243

Счет № _____
от _____

Заказчик: _____
Плательщик: _____

№	Наименование	Кол-во экз.	Цена 1 номера, руб.	Сумма, руб.
1	Подписка на журнал «Масс-спектрометрия» на 2007 год (4 номера) с учетом почтовых расходов на доставку по России	1	236=00	944=00
			Итого:	944=00
			Итого НДС 10%:	94=40
			Всего к оплате:	1038=40

Всего к оплате: одна тысяча тридцать восемь рублей 40 копеек,
в том числе НДС 10% девяносто четыре рубля 40 копеек.

Президент Главный бухгалтер

Внимание!

Указанные цены действуют с 01.01.2007 г. до 30.06.2007 г. В стоимость подписки входит доставка журнала заказными бандеролями по России. К каждому журналу прилагается счет-фактура и товарная накладная.

Вы можете подписаться на любое количество номеров.
Стоимость одного номера в этом случае 300 руб. 00 коп., плюс НДС 10% 30 рублей 00 коп.

После оплаты отправьте копию платежного поручения с указанием вашего почтового адреса по факсу (495) 939-14-07 или заполните и вышлите нам Бланк-заказ с указанием номеров, за которые производилась оплата.

Редакционная подписка

для физических лиц

Уважаемые коллеги, специалисты в области масс-спектрометрии и все, кто интересуется данным методом!

Подписаться на наш журнал очень легко! Все, что от Вас требуется – заполнить бланк в Сбербанке. При заполнении Бланка укажите требуемую сумму.

После оплаты обязательно сообщите нам свой адрес, номера, которые вы хотите получить, заполнив Бланк-заказ, и перешлите Бланк-заказ на оформление подписки в редакцию (письмом, факсом или электронной почтой). Сохраняйте квитанцию об оплате до получения подтверждения об оплате – на платежных поручениях, оплачиваемых через Сбербанк, часто отсутствует наименование плательщика.

Стоимость подписки на 2007 год (с учетом пересылки по России и всех налогов)*:

	для физических лиц – членов ВМСО	**для прочих физических лиц**
1 номер	77 руб. 00 коп.	187 руб. 00 коп.
Подписка на 4 номера	250 руб. 80 коп.	660 руб. 00 коп.

* Указанные цены действуют с 1 января 2007 г.

Вы также можете оплатить и получить номера журнала, вышедшие до 2007 года. Со стоимостью и порядком приобретения номеров журнала можно ознакомиться в редакции журнала.

Тел. для справок по приобретению журнала: (495) 939-14-07.

Контактное лицо – секретарь редакции Хрущева Мария Леонидовна.

БЛАНК-ЗАКАЗ

Куда: 119234, г.Москва, а/я 51
Кому: Общероссийская общественная организация «Всероссийское масс-спектрометрическое общество»
Или по e-mail: mail@vmso.ru; или по факсу: (495) 939-14-07.

_____
(название организации или ФИО)

заказываю журнал «Масс-спектрометрия»: **Т.1** № 1, 2, 3 **Т.2** № 1, 2, 3, 4 **Т.3** № 1, 2, 3, 4 **Т.4** № 1, 2, 3, 4
(вычеркнуть лишнее)

в кол-ве_____экз.

адрес: _____

_____ Тел.: _____

e-mail: _____ Факс: _____

Для оплаты редакционной подписки можно использовать квитанции и формы платежного поручения со стр. 70 и 72.

Внимание! Стоимость подписки, указанная в квитанции, действительна только при оформлении подписки членами ВМСО в количестве 1 экземпляра. Для оформления подписки лицами, не являющимися членами ВМСО, либо членами ВМСО в количестве более 1 экземпляра обращайтесь в редакцию журнала.
Проверяйте правильность указанного в документах периода и стоимости подписки!

<table>
<tr><td rowspan="4">ИЗВЕЩЕНИЕ