

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-4-12-20>

УСТРОЙСТВО УПРАВЛЕНИЯ РАЗВЕРТКОЙ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ ИОНИЗИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОВОКУПНОГО МАСС-СПЕКТРА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© **Андрей Геннадьевич Терентьев^{1*}, Рустем Владиславович Хатымов², Александр Валерьевич Мальцев³**

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, 9; *e-mail: gLsp_9@muctrl.ru

² Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, 450075, г. Уфа, пр-т Октября, 151.

³ ЗАО Специальное конструкторское бюро «Хроматэк», Россия, 424000, г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 94.

*Статья поступила 10 января 2020 г. Поступила после доработки 14 февраля 2020 г.
Принята к публикации 26 февраля 2020 г.*

Для масс-спектрометрических детекторов большинства газовых хромато-масс-спектрометрических комплексов (ГХ/МС) в базовой комплектации штатным является режим работы с положительными ионами, образуемыми действием электронов с высокой заданной энергией (как правило, 70 эВ), заведомо превышающей энергию ионизации молекул. Вместе с тем мы показали, что конструктивно заложенная в некоторых серийных приборах возможность понижать энергию ионизирующих электронов в доионизационную область позволяет получать также и масс-спектры отрицательных ионов (ОИ), что существенно расширяет аналитический потенциал стандартного оборудования. Образование ОИ происходит в диапазоне низких энергий электронов 0 – 15 эВ в процессах резонансного захвата электронов молекулами (РЗЭ). В отличие от положительных ионов, интенсивность образования ОИ резко (резонансным образом) зависит от энергии электронов, причем эта зависимость характеристична для каждого химического соединения. От энергии электронов существенно зависят как относительная интенсивность пиков, так и ионный состав формируемого масс-спектра ОИ. В связи с этими особенностями отрицательного ионообразования при хромато-масс-спектрометрическом анализе сложных смесей разнородных соединений возникает проблема нахождения оптимальной энергии ионизирующих электронов для одинаково эффективного масс-спектрометрического определения всех компонентов смеси. Для решения этой проблемы предложена методика получения совокупных максимально полных по ионному составу и интенсивностям масс-спектров ОИ РЗЭ путем многократной вариации энергии ионизирующих электронов в заданном диапазоне от 0 до 10 эВ. Для технической реализации этой методики в ЗАО СКБ «Хроматэк» было создано специальное электронное устройство [1], прошедшее опытную эксплуатацию в составе комплекса газового хроматографа с квадрупольным масс-спектрометром «Хроматэк». В статье описан принцип работы устройства и представлены результаты проведенных испытаний.

Ключевые слова: масс-спектрометрия; отрицательные ионы; резонансный захват электронов; развертка энергии электронов; ГХ/МС.

A DEVICE FOR CONTROLLING THE ENERGY OF IONIZING ELECTRONS IN THE LOW-ENERGY RANGE DESIGNED TO FORM A COMPLETE MASS SPECTRUM OF NEGATIVE IONS USING A QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER

© **Andrey G. Terentyev^{1*}, Rustem V. Khatymov², Alexander V. Maltsev³**

¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia; *e-mail: gLsp_9@muctrl.ru

² Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 151 prosp. Oktyabrya, Ufa, 450075, Russia; e-mail: rustem@anrb.ru

³ JSC SDO CHROMATEC, 94 Stroiteley ul., Yoshkar-Ola, 424000, Russia.

Received January 20, 2020. Revised February 14, 2020. Accepted February 26, 2020.

Operation with positive ions formed from the impact of high energy electrons (usually 70 eV, which exceeds the ionization energy of the molecules) is a standard mode for mass spectrometric detectors of most

gas chromatography-mass spectrometric complexes (GC/MS) in the basic configuration. At the same time, we have shown that the option of setting the energy of ionizing electrons (maintained in the design of some serial devices) within the pre-ionization region also allows one to obtain mass spectra of negative ions (NI) which, in turn, significantly expands the analytical potential of standard equipment. The formation of NI occurs in the low-energy range of 0 – 15 eV due to resonant capture of electrons by molecules (REC). In contrast to positive ions, the intensity of NI formation sharply (resonantly) depends on the electron energy and this dependence is characteristic of each chemical compound. Both the relative intensity of the mass-peaks and, in general, the ionic composition of the formed mass spectrum of NI significantly depend on the electron energy. The problem of choosing the optimal energy of ionizing electrons providing the same efficiency of mass-spectrometric determination of all components of complex mixtures of dissimilar compounds is also associated with the features of negative ion formation during chromatography-mass spectrometric analysis. To address the problem, we propose a technique providing generation of complete (in NI composition and intensities) mass spectra of NI through repeated variation of the energy of ionizing electrons in a given range of 0 – 10 eV. Technical implementation of the technique [1] was carried out at the Design Bureau "Chromatec" (Yoshkar Ola, Russia) in the form of a special electronic device, which was tested in pilot operation as part of the gas chromatograph complex with a quadrupole mass spectrometer "Chromatec." We describe the principle of operation of the device and present the results of tests.

Keywords: mass spectrometry; negative ions; resonant electron capture; electron energy; GC-MS.

Введение

Большинство современных серийных газохроматографических масс-спектрометрических комплексов (ГХ/МС) может быть переведено в режим работы с отрицательными ионами (ОИ) при оснащении комплектом дополнительного оборудования для химической ионизации. Авторами ранее было обнаружено [2, 3], что достаточно интенсивно генерировать ОИ могут и стандартные источники ионов, изначально предназначенные для работы в классическом режиме положительных ионов с электронной ионизацией. Этот незадокументированный производителями оборудования эффект может быть использован для решения целого ряда аналитических задач, ранее недоступных для комплексов ГХ/МС в базовой комплектации [4]. Для этого достаточно переключить масс-спектрометрический детектор в режим работы с ОИ и понизить энергию ионизирующих электронов в область доионизационных энергий < 10 – 15 эВ.

В этой энергетической области происходят процессы резонансного захвата электронов молекулами (РЗЭ), которые и являются причиной образования ОИ [5 – 7]. Наиболее эффективно ОИ образуются только при строго определенных энергиях электронов, совпадающих с какой-либо из дискретных областей, так называемых резонансов. Энергия последних обусловлена электронной структурой молекул и поэтому сильно отличается от соединения к соединению. Более того, для каждого из резонансов характерны свои каналы диссоциативного распада, поэтому ионный состав и относительная интенсивность пиков формируемого масс-спектра ОИ существенно зависят от энергии электронов. В связи с этим для получения максимального аналитического сигнала ОИ необходимо предварительно найти оптимальную для каждого анализа энергию ионизирующих (захватываемых) электронов, что

на практике может быть достигнуто только экспериментально в ходе достаточно трудо- и времязатратной подготовительной процедуры [8]. Она заключается в многократном напуске индивидуального образца одного представителя класса соединений, ожидаемых в анализируемой смеси, с регистрацией масс-спектров ОИ при разных энергиях ионизирующих электронов в диапазоне от 0 до 10 эВ (с пошаговым приращением 1 эВ). Выбор делают в пользу энергии, при которой была получена наиболее интенсивная совокупность масс-спектральных пиков (полный ионный ток). Вместе с тем ясно, что для хромато-масс-спектрометрического определения неизвестных и/или разнородных веществ, особенно в составе сложных смесей, найти значение энергии ионизирующих электронов для одинаково эффективного одновременного определения всех соединений принципиально невозможно. В этих обстоятельствах идеальным решением было бы ионообразование пучком электронов, в котором одновременно и в равных количествах присутствовали бы электроны всех энергий от 0 до 10 эВ, что позволило бы зарегистрировать интегральный сигнал ОИ, образующихся во всей совокупности резонансных областей любого исследуемого вещества. Помимо всего прочего, это позволило бы методу масс-спектрометрии ОИ приблизиться к уровню количественного анализа. Однако таких источников электронов (катодов), к сожалению, не существует.

Цель работы — разработка методики получения совокупных масс-спектров ОИ РЗЭ при энергиях ионизирующих электронов, охватывающих весь диапазон от 0 до 10 эВ, путем быстрой развертки. Общая суть идеи заключается в следующем: по мере сканирования масс-спектра энергией ионизирующих электронов циклически изменяют в указанном диапазоне. Задаваемая скорость (частота) развертки энергии при этом

должна быть достаточной для многократного установления любого значения энергии за время регистрации каждого масс-спектрального пика ионов. Для технической реализации замысла в ЗАО СКБ «Хроматэк» мы разработали устройство, позволяющее контролируемо варьировать энергию ионизирующих электронов в соответствии с требуемыми расчетными амплитудно-частотными характеристиками. Данное устройство прошло апробацию в составе ГХ/МС комплекса «Хроматэк».

Экспериментальная часть

В состав комплекса входили: газовый хроматограф «Кристалл 5000.2», масс-спектрометр квадрупольного типа «Кристалл», снабженный устройством для ионизации электронами низких энергий (УИЭНЭ), разработанным в ЗАО СКБ «Хроматэк» по предложенным авторами предварительным схемам и расчетам требуемых параметров. Без какого-либо изменения базовой конструкции масс-спектрометра устройство, подключаемое в цепь между катодом и ионным объемом, позволяет в процессе анализа циклически варьировать энергию ионизирующих электронов от 0 до 10 эВ с частотой, синхронизированной со скоростью сканирования масс-спектра. Кроме того, устройство может обеспечивать и стандартный режим работы, т.е. при любом фиксированном значении энергии ионизирующих электронов в диапазоне до 100 эВ, однако в отличие от базового прибора позволяет исключить повреждение (перегорание) катода при работе с низкими энергиями ионизации. Параметры и режим работы хроматографа были следующими: капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя неподвижной жидкой фазы — (5 %-фенил)-метилполисилоксана — 0,25 мкм; скорость газа-носителя (гелия) — 1,1 см³/мин; соотношение сброса в испарителе — 1:10; температура в испарителе — 250 °С; температура интерфейса — 255 °С; температура колонки — режим линейного программирования от 40 до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, с выдержкой 1 мин при начальной температуре и 8 мин при конечной температуре; объем пробы — 1 мкл. Энергия ионизации: для отрицательных ионов — фиксированное значение в диапазоне от 0 до 10 эВ в зависимости от группы исследуемых соединений; для положительных ионов (ПИ) — 70 эВ. Концентрация исследуемых соединений в растворе составляла 0,1 мг/мл.

Обсуждение результатов

Авторы преследовали цель создать УИЭНЭ к хромато-масс-спектрометрическому комплексу, которое позволило бы:

1) получать электроны с четко заданным значением энергии в диапазоне от 0 до 10 эВ с шагом 0,1 эВ. Выбор указанного диапазона обусловлен тем, что энергии резонансов молекулярных ионов и образования отрицательных ионов резонансного захвата электронов органических соединений, как правило, не превышают 10 эВ. При этом должна быть решена проблема сокращения срока службы эмиттера электронов (катода), возникающая в связи со спецификой стабилизации тока электронов в условиях работы в таком низкоэнергетическом диапазоне [9, 10];

2) формировать пучок ионизирующих электронов, равномерно распределенных по энергии во всем диапазоне от 0 до 10 эВ. Это требование также обусловлено резонансной природой образования отрицательных ионов. В общем случае для исследуемого соединения резонансный захват электронов может происходить в нескольких энергетических областях, для каждой из которых характерны свои каналы фрагментации и, соответственно, свой набор осколочных ионов. Облучая вещество пучком, несущим электроны со всеми возможными энергиями в диапазоне от 0 до 10 эВ, можно добиться формирования масс-спектра, максимально полного по ионному составу. В связи с принципиальной невозможностью создания эмиттера электронов с требуемыми характеристиками было предложено реализовать эту идею техническими средствами: широкое распределение электронов по энергиям заменить на быстрое циклическое сканирование энергии электронов, которое за время регистрации масс-спектра в определенном интервале массовых чисел позволяет многократно «пробегать» по диапазону энергий электронов от 0 до 10 эВ. Из-за высокой скорости непрерывной регистрации масс-спектров, необходимой в технике ГХ/МС в связи с быстрым прохождением хроматографического пика (1–2 с), частота сканирования по энергиям должна многократно превышать частоту сканирования по массам, что схематически иллюстрирует рис. 1. В этом случае интенсивность и форма хроматографического пика будут стремиться к характеристикам пиков, записываемых обычным способом (при постоянной энергии). При этом статистические искажения должны быть минимизированы путем нахождения оптимального соотношения между параметрами сканирования по массам и по энергии электронов. Согласно оценочным расчетам оптимальное соотношение частот сканирования полного масс-спектра (в диапазоне m/z от 1 до

1000 Да) и развертки энергии электронов должно составлять примерно 1:5000, что будет соответствовать 10 «пробеганиям» (5 раз в сторону увеличения и 5 раз обратно) по энергии электронов за время прохождения интервала m/z в 1 Да.

Предложенные требования были приняты в качестве вводных параметров в техническом задании для разработки УИЭНЭ. Данное задание было передано в ЗАО СКБ «Хроматэк», где был создан экспериментальный образец такого устройства.

УИЭНЭ предназначено для подачи переменного напряжения на катод масс-селективного детектора (МСД), управления током накала катода и напряжением электронной линзы. Устройство создано для работы совместно с МСД «Хроматэк».

МСД при этом может работать в двух режимах:

1) в «стандартном» режиме, когда управление параметрами осуществляется с помощью контроллера МСД, при этом энергию ионизирующих электронов поддерживают постоянной и проводят стабилизацию тока эмиссии электронов;

2) в «новом» режиме, при котором параметрами управляет УИЭНЭ, которое подает переменное напряжение заданной пилообразной формы для сканирования энергии ионизации и поддерживает стабильность тока накала катода.

Переключать режимы можно программным способом вручную через специально созданную программу, интерфейс которой представлен на рис. 2.

Технические характеристики созданного устройства представлены ниже:

Параметр	Значение
Ток катода, А	0,1 – 2 с шагом 0,1
Энергия ионизации, эВ:	
начальное значение	0 – 10 с шагом 0,1
конечное значение	0 – 10 с шагом 0,1
Максимальная частота сканирования энергии ионизации, Гц	до 750
Индикация тока катода, напряжения катода и тока эмиссии, а также минимального и максимального значений и частоты энергии ионизации	Есть

Таким образом, при создании устройства для ионизации электронами низких энергий предложено решение: для регистрации хромато-масс-спектрограммы отрицательных ионов использовать быструю развертку энергии электронов с частотой до 750 Гц. Это позволяет за время регистрации каждого массового пика изменять несколько раз энергию электронов от 0 до 10 эВ и обратно, чтобы зарегистрировать в масс-спектре пики всех возможных отрицательных ионов,

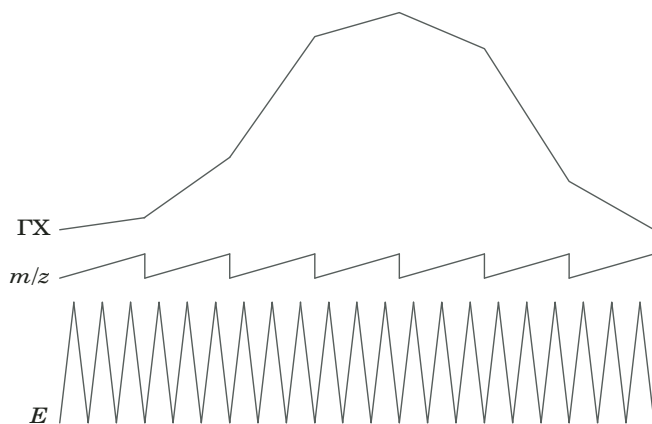


Рис. 1. Масштабы временных интервалов (периодов) сканирования по массам (m/z) и варьирования энергии электронов (E) в сравнении со временем прохождения типичного хроматографического пика (ГХ)

Fig. 1. Scales of time intervals (periods) of scanning by mass (m/z) and variation of electron energy (E) in comparison with the travel time of a typical chromatographic peak (GC)

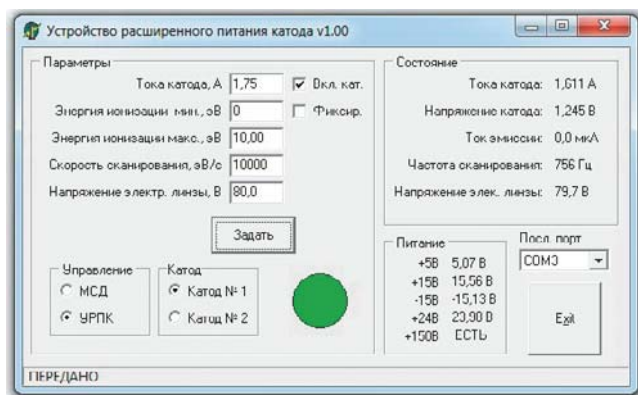


Рис. 2. Панель программного управления устройством для ионизации электронами низких энергий

Fig. 2. Control panel of the device for ionization with low energy electrons

образующихся из данного соединения в разных резонансных областях энергии.

УИЭНЭ в составе хромато-масс-спектрометрического комплекса было поставлено на опытную эксплуатацию в 27 НИЦ МО РФ. В состав комплекса входили газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» и масс-спектрометр квадрупольного типа «Хроматэк». При проведении испытаний особое внимание было уделено следующим аспектам:

способность данного прибора воспроизводить масс-спектры отрицательных ионов, полученные ранее с использованием других масс-спектрометров;

возможность регистрации масс-спектров отрицательных ионов (МС ОИ) как в традицион-

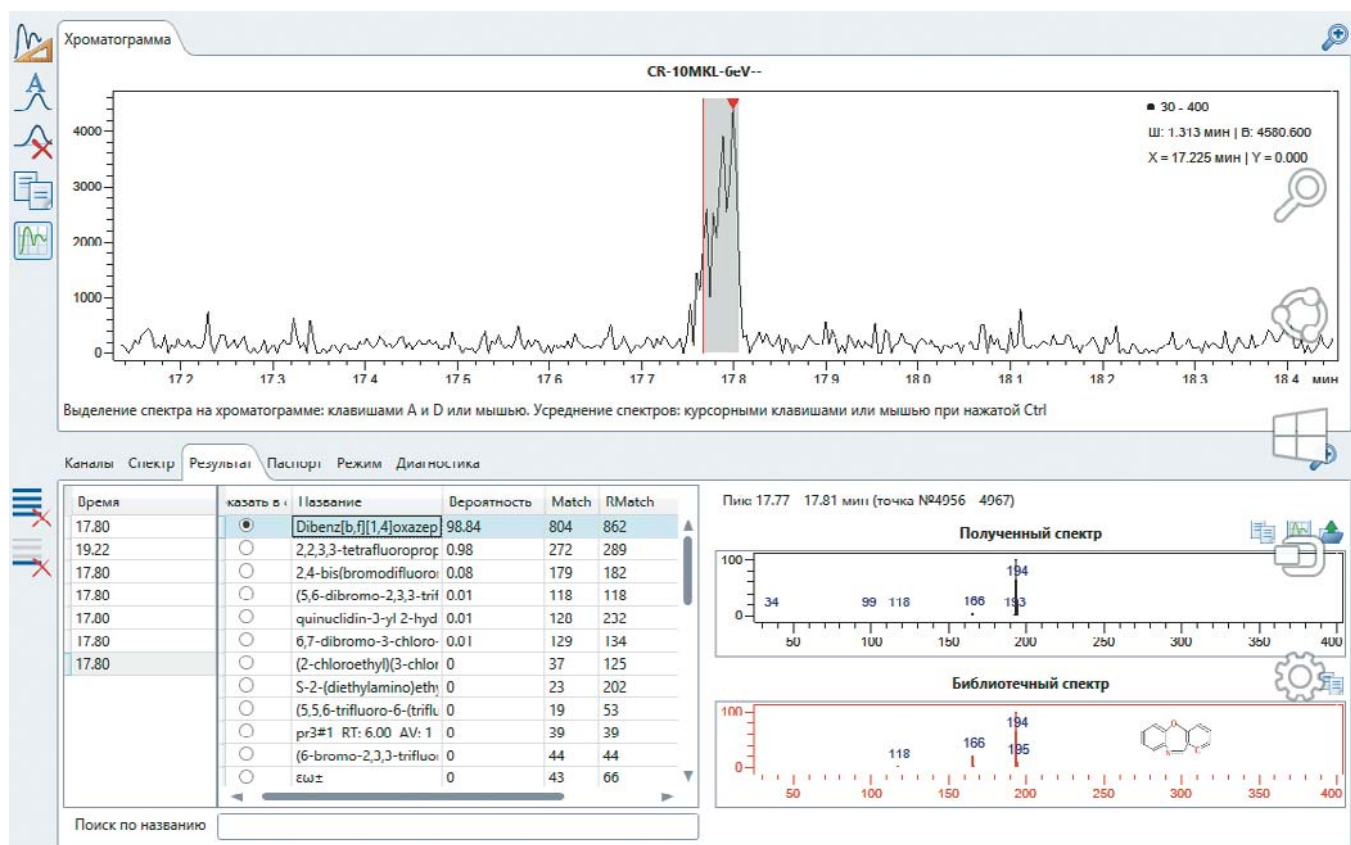


Рис. 3. Участок хроматограммы, масс-спектр ОИ дибенз[*b, f*][1, 4]-оксазефина совместно с результатом поиска по библиотеке масс-спектров отрицательных ионов «Varhzbz», представленные в окне программы «Хроматэк-Спектр»

Fig. 3. Part of a chromatogram, mass spectrum of negative ions for dibenz[*b, f*][1, 4]-oxazepine together with the search result gained from the negative ion mass spectra library «Varhzbz» presented in the program window «Chromatek-Spectrum»

ном режиме ионизации электронами с фиксированной энергией, так и в новом режиме сканирования масс-спектров при постоянно варьируемой энергии электронов.

Важной характеристикой масс-спектров является их воспроизводимость, т.е. получение одинаковых аналитических данных при использовании разных приборов. Хорошая воспроизводимость масс-спектров позволяет широко использовать аналитические базы данных, созданные при работе с различными масс-спектрометрами. Масс-спектры положительных ионов низкого разрешения, полученные с помощью приборов различных типов, характеризуются хорошей воспроизводимостью [11]. Так как до недавнего времени МС ОИ с использованием серийных (не переоборудованных) масс-спектрометров получали эпизодически, для развития метода масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов крайне необходимо проверить воспроизводимость таких масс-спектров.

Для этой цели приготовили растворы нескольких соединений, масс-спектры ОИ которых уже были получены ранее с использованием ГХ/МС комплекса («Кристалл 5000.1» — DSQ

Thermo) [12]. В качестве тестовых образцов были взяты: дибенз[*b, f*][1, 4]-оксазефин (шифр «CR», молекулярная масса 195 Да) и О-пропилдихлорфосфат ($M = 176$ Да).

Полученные экспериментальные данные и результаты поискового запроса по базам данных МС ОИ «Varhzbz» (БД экспериментальных МС ОИ) и «Prognoz» [13] (БД МС ОИ, полученных в результате расчетов по специально разработанным алгоритмам прогнозирования [14, 15]) представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Из рис. 3 и 4 видно, что наиболее вероятными кандидатами при проведении процедуры сравнительного поиска обоих соединений являются масс-спектры ОИ из экспериментальной и спрогнозированной баз данных «Varhzbz» и «Prognoz». Показатели сходности по прямому и обратному поиску данных соединений находятся в диапазоне от 777 до 862 ед. Данные значения величин сходности являются достаточно высокими для надежной идентификации соединений.

На рис. 5 представлены хроматограммы О-пропилдихлорфосфата, полученные в условиях ионизации с фиксированной энергией ионизирующих электронов 4 эВ (а) и с переменной энер-

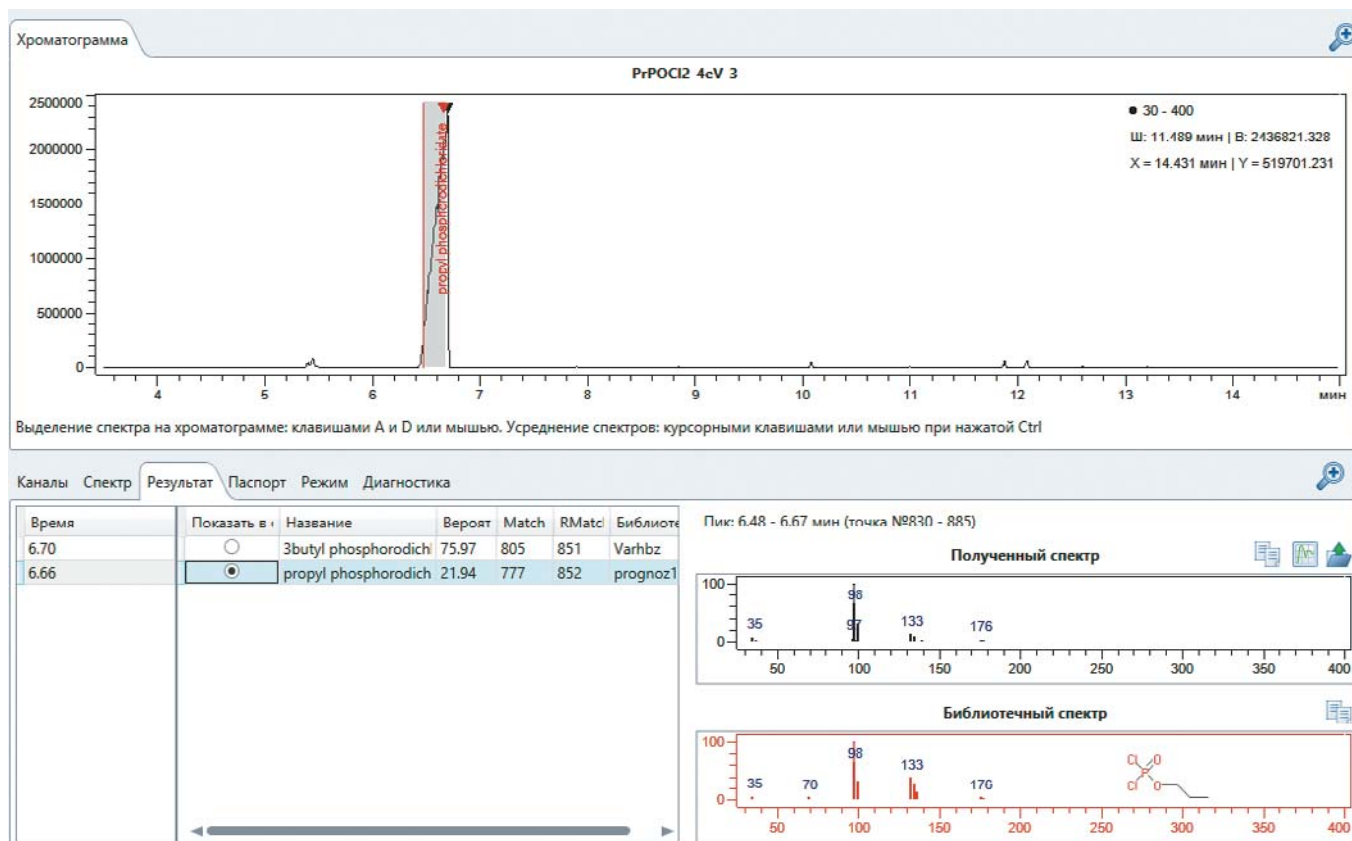


Рис. 4. Скан программы «Хроматэк-Спектр» с результатом сравнения масс-спектра отрицательных ионов О-пропидилхлорфосфата с библиотекой масс-спектров отрицательных ионов «Prognoz»

Fig. 4. Scan of the program “Chromatek-Spectrum”: comparison of the mass spectrum of negative ions of O-propyldichlorophosphate with the data of the “Prognoz” library of mass spectra of negative ions

гией в диапазоне 0 – 10 эВ со скоростью сканирования 1000 эВ/с (б). Сравнивая хроматограммы, полученные при разных режимах ионизации, можно констатировать разделение одного хроматографического пика (см. рис. 5, а) на 10 пиков (назовем их субструктурами) с единым основанием (см. рис. 5, б).

Масс-спектры на вершинах субструктур и у их основания отличаются друг от друга и представлены на рис. 6 [16]. После подробного изучения данного факта и проведения подтверждающих экспериментов с регистрацией масс-спектров ОИ при фиксированных энергиях ионизации 0 и 10 эВ можно сделать следующие выводы.

Во-первых, масс-спектр ОИ на вершине хроматографических субструктур соответствует масс-спектру ОИ, полученному при фиксированной энергии ионизирующих электронов 10 эВ (см. рис. 6, а).

Во-вторых, ионы, образующие МС ОИ в основании хроматографического пика, образованы при энергии ионизирующих электронов 0 эВ (см. рис. 6, б).

В-третьих, интегральный МС ОИ (т.е. масс-спектр, полученный суммированием всех масс-спектров на протяжении хроматографического

пика) хорошо сопоставим с МС, внесенными в базы данных «Varhzbz» и «Prognoz», и также занимает первое место при проведении процедуры поиска и сравнения с БД МС (см. рис. 4).

И в-четвертых, одной из вероятных причин появления субструктур является недостаточно высокая частота варьирования энергии электронов.

Различие в масс-спектрах можно объяснить следующими причинами. При низкой энергии ионизирующих электронов ее недостаточно для интенсивной фрагментации молекулы. Так, для О-пропидилхлорфосфата при этих энергиях имеют место в основном элиминирование атома водорода, а также чуть менее интенсивные процессы фрагментации с отщеплением молекулы хлороводорода и выбросом О-алкильного радикала. Но в целом интенсивность ионообразования при околонулевой энергии ионизации значительно ниже, чем при энергии 10 эВ. Об этом свидетельствуют значения высот хроматографического пика (398 219,344 ед. при 10 эВ и 45 510 ед. при 0 эВ, см. рис. 6). Значительное преобладание ионного сигнала, соответствующего энергии ионизирующих электронов 10 эВ, обуславливает «узнаваемость» масс-спектра и соответствие его

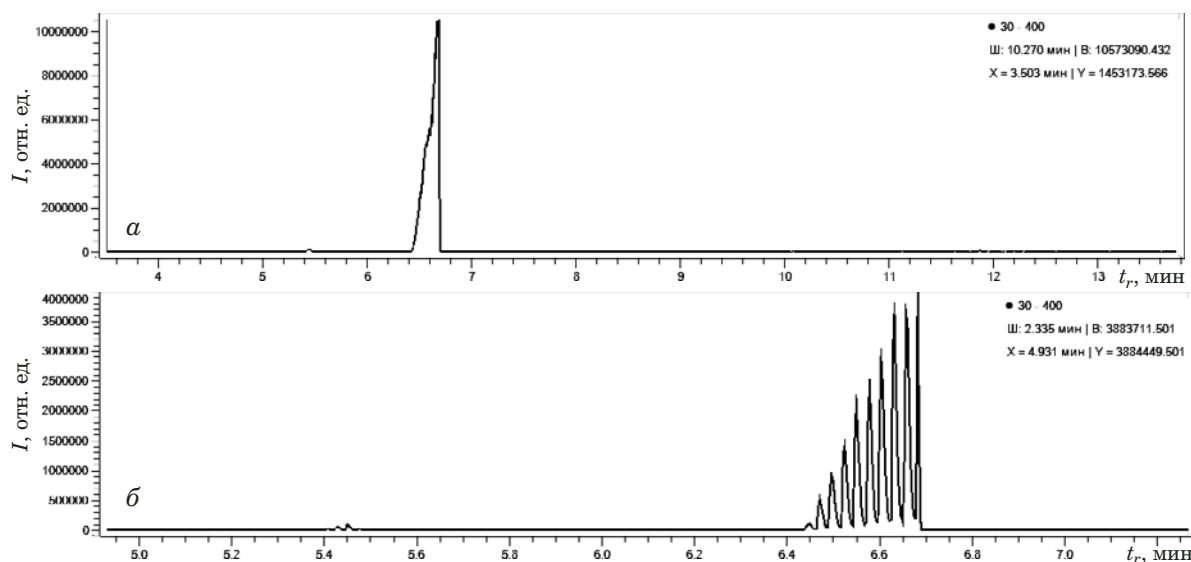


Рис. 5. Хроматограммы по полному ионному току О-пропилдихлорфосфата при ионизации электронами с фиксированной энергией 4 эВ (а) и ионизации электронами с переменной энергией в диапазоне от 0 – 10 эВ со скоростью сканирования энергии 1000 эВ/с

Fig. 5. The total ion current chromatograms of O-propyldichlorophosphate obtained at electron ionization energy of 4 eV (a) and at a variable energy in the range 0 – 10 eV with an energy scanning rate of 1000 eV/sec (b)

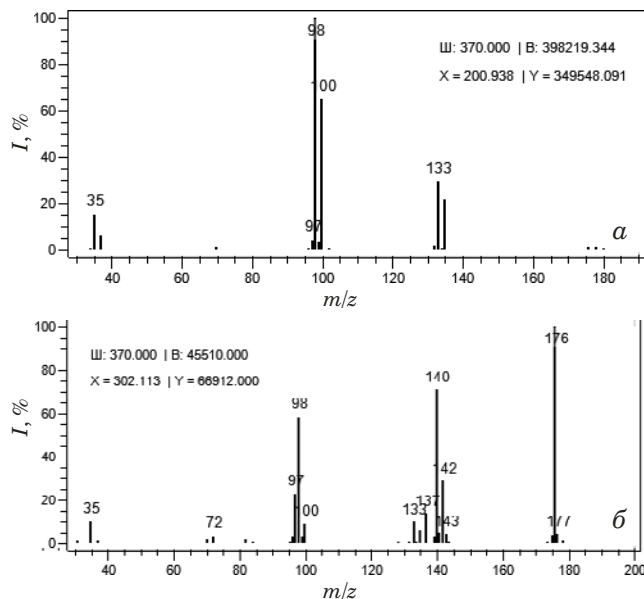


Рис. 6. Масс-спектры отрицательных ионов О-пропилдихлорфосфата при фиксированной энергии электронов 10 эВ [16] (а) и 0 эВ (б)

Fig. 6. The mass spectra of negative ions of O-propyldichlorophosphate at a fixed electron energy of 10 eV [16] (a) and 0 eV (b)

масс-спектрам из баз данных МС ОИ с высокими показателями сходимости при проведении процедуры автоматического поиска и сравнения по алгоритмам NIST Identity и Similarity.

Необходимо отметить, что пик иона с массой 176 Да, интенсивность которого максимальна в масс-спектре при 0 эВ, отвечает депротонированным молекулярным ионам и может служить под-

тверждением молекулярной массы соединения. Обращает на себя внимание факт отсутствия в масс-спектре мультиплетных пиков, обусловленных наличием атомов хлора в молекуле соединения. Для подтверждения этого наблюдения эксперименты в тех же условиях с данным веществом проводили еще пять раз: получены аналогичные результаты. Объяснение этого явления, на наш взгляд, следующее: сочетание изотопного эффекта при образовании отрицательных ионов [5, 17] и «непопадание» в резонанс частоты изменения энергии электронов и скорости сканирования по массам прибора, что опять же связано с недостаточной частотой циклического сканирования энергии электронов.

Заключение

Таким образом, при испытаниях созданного УИЭНЭ было экспериментально подтверждено, что комплементарное использование режимов регистрации масс-спектров ОИ с фиксированными значениями энергии ионизирующих электронов и с непрерывной вариацией энергии электронов в заданном диапазоне позволяет существенно расширить возможности метода МС ОИ.

Масс-спектры отрицательных ионов обладают хорошей межприборной воспроизводимостью, что позволит использовать зарегистрированные базы данных масс-спектров «Varhbz» и «Prognoz» при идентификации органических веществ с помощью других газохроматографических масс-спектрометрических комплексов.

В режиме регистрации масс-спектров ОИ с непрерывной вариацией энергии ионизирующих электронов с частотой изменения энергии до 750 Гц регистрируются интенсивные пики депротонированных молекулярных ионов, что позволяет определять молекулярную массу соединений без применения дополнительного аналитического метода, например метода МС ХИ.

УИЭНЭ дополнительно позволяет выявлять наличие в структуре анализируемых веществ электроноакцепторных функциональных групп, которые методом МС ПИ, как правило, обнаружить не удается [16].

Представленные первые результаты испытаний можно считать успешными и обнадеживающими в плане перспектив развития предложенного метода получения накопленных масс-спектров ОИ. Важным результатом настоящей работы является выявление недостатков разработанного устройства. Для усовершенствования УИЭНЭ необходимы повышение частоты изменения энергии ионизирующих электронов, синхронизация этого параметра на аппаратном уровне со скоростью сканирования масс-спектра, а также дополнительная методическая работа и испытания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 188483 РФ, МПК H01J 49/30. Устройство питания катода масс-спектрометра переменным током для периодической вариации энергии эмитируемых электронов при регистрации масс-спектров отрицательных ионов / Терентьев А. Г., Брусенин А. А., Хатымов Р. В., Тукторов Р. Ф. Опубл. 16.04.2019.
2. Терентьев А. Г., Морозик Ю. И., Рыбальченко И. В. и др. Определение структурных характеристик О-алкил-S-2-(N,N-диалкиламино)этилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации / Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12. № 4. С. 259 – 267.
3. Хатымов Р. В., Иванова М. В., Терентьев А. Г., Рыбальченко И. В. Различение стереоизомеров 2-хлорвинилдихлорарсина и бис-(2-хлорвинил)хлорарсина по данным масс-спектрометрии отрицательных ионов и квантово-химических расчетов / Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1855 – 1863. DOI: 10.1134/S1070363215110158.
4. Терентьев А. Г., Морозик Ю. И., Иванова М. В., Дудкин А. В. Идентификация и установление молекулярной структуры эфиров фосфорных кислот путем совместного применения масс-спектров электронной ионизации с регистрацией положительных и отрицательных ионов / Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 2. С. 132 – 144. DOI: 10.31857/S0044450220020176.
5. Мазунов В. А., Шукин П. В., Хатымов Р. В., Муфтахов М. В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов (учебный обзор) / Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11 – 32.
6. Хвостенко В. И., Рафиков С. Р. Основные правила образования отрицательных ионов при диссоциативном захвате электронов многоатомными молекулами / Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 892 – 894.
7. Хвостенко В. И., Толстиков Г. А. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в органической химии / Успехи химии. 1976. Т. 45 № 2. С. 251 – 279.
8. Терентьев А. Г., Хатымов Р. В., Иванова М. В. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе / Изв. УНЦ РАН 2014. № 3. С. 86 – 90.
9. Wei J., Liu S., Fedoreyev S. A., Voinov V. G. A study of resonance electron capture ionization on a quadrupole tandem mass spectrometer / Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. Vol. 14. N 18. P. 1689 – 1694. DOI: 10.1002/1097-0231(20000930)14:18<1689::AID-RCM75>3.0.CO;2-G.
10. Пат. 158407 РФ, МПК H01J 49/00. Устройство для сохранения катода масс-спектрометра при работе с малыми энергиями ионизации / Терентьев А. Г., Иванова М. В., Хатымов Р. В., Дудкин А. В. Опубл. 27.12.2015.
11. Самохин А. С., Ревельский А. И., Ревельский И. А. Сопоставление масс-спектров ионизации электронами ряда органических соединений (ММ <200 Да), зарегистрированных с помощью различных типов масс-спектрометров / Масс-спектрометрия. 2011. Т. 8. № 2. С. 106 – 110.
12. База данных масс-спектров отрицательных ионов токсичных химикатов (varhzb). Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2015621486 от 24.09.2015 г.
13. База данных спрогнозированных масс-спектров отрицательных ионов соединений групп: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов «LibNegMS 1.0». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016621328 от 28.09.2016 г.
14. Терентьев А. Г., Хатымов Р. В., Легков М. А. и др. Интерпретация и прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов некоторых групп фосфорсодержащих элементоорганических соединений / Масс-спектрометрия. 2016. Т. 13. № 3. С. 193 – 202.
15. Прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов соединений: алкилдихлорфосфатов, диалкилхлорфосфатов, V-газов, О-алкилалкилфторфосфонатов «PRONEGMS 1.0». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016661049 от 28.09.2016 г.
16. Терентьев А. Г., Дудкин А. В., Морозик Ю. И. Получение аналитической информации о соединении для проведения структурно-группового анализа по масс-спектрам отрицательных ионов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 8 – 15. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-8-15.
17. Хвостенко В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. — М.: Наука, 1981. С. 163.

REFERENCES

1. RF patent N 188483. Device for supplying the cathode of a mass spectrometer with an alternating current for periodic variation of the energy of emitted electrons when registering the mass spectra of negative ions / Terentyev A. G., Brusenin A. A., Khatymov R. V., Tuktarov R. F. Publ. April 16, 2019 [in Russian].
2. Terentyev A. G., Morozik Yu. I., Rybal'chenko I. V., et. al. Determination of the structural features of O-Alkyl-S-2-(N,N-Dialkylamino) ethyl alkylthiophosphonates from their electron ionization mass spectra / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 13. P. 1266 – 1274. DOI: 10.1134/S1061934816130104.
3. Khatymov R. V., Ivanova M. V., Terentyev A. G., Rybal'chenko I. V. Discrimination of stereoisomers of 2-chlorovinyl-dichloroarsine and bis(2-chlorovinyl)chloroarsine from the data of negative ion mass spectrometry and quantum-chemical simulation / Rus. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 11. P. 2596 – 2604. DOI: 10.1134/S1070363215110158.
4. Terentyev A. G., Morozik Yu. I., Ivanova M. V., Dudkin A. V. Identification and Determination of the Molecular Structure of Phosphate Esters by the Joint Application of Positive Ion and Negative Ion Electron Ionization Mass Spectrometry / J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75. N 2. P. 208 – 218. DOI: 10.31857/S0044450220020176.
5. Mazunov V. A., Schukin P. V., Khatymov R. V., Muftakhov M. V. Negative ion mass spectrometry in the resonant electron capture mode (tutorial review) / Mass-spektrometriya. 2006. Vol. 3. N 1. P. 11 – 32 [in Russian].

6. **Khvostenko V. I., Rafikov S. R.** Basic rules for the formation of negative ions during dissociative electron capture by polyatomic molecules / *Dokl. AN SSSR*. 1975. Vol. 220. P. 892 – 894 [in Russian].
7. **Khvostenko V. I., Tolstikov G. A.** Application of the Mass Spectrometry of Negative Ions to Organic Chemistry / *Rus. Chem. Rev.* 1976. Vol. 45. N 2. P. 127 – 141.
8. **Terentyev A. G., Khatymov R. V., Ivanova M. V.** Application of negative ion mass spectrometry in the GC-MS apparatus for analytical purposes / *Izv. Uf. NTs RAN*. 2014. N 3. P. 86 – 90 [in Russian].
9. **Wei J., Liu S., Fedoreyev S. A., Voinov V. G.** A study of resonance electron capture ionization on a quadrupole tandem mass spectrometer / *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000. Vol. 14. N 18. P. 1689 – 1694. DOI: 10.1002/1097-0231(20000930)14:18<1689::AID-RCM75>3.0.CO; 2-G.
10. RF Pat. N 158407. Device for saving the cathode of a mass spectrometer when working with low ionization energies / Terentyev A. G., Ivanova M. V., Khatymov R. V., Dudkin A. B. Publ. December 27, 2015 [in Russian].
11. **Samokhin A. S., Revel'skii A. I., Revel'skii I. A.** Comparison of electron ionization mass spectra of some organic compounds (MW <200 Da) recorded on mass spectrometers of various types / *J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 66. N 14. P. 1432 – 1436 DOI: 10.1134/S1061934811140176.
12. Database of mass spectra of negative ions of toxic chemicals (varh bz). Certificate of registration of database N 2015621486 from Sept. 24, 2015.
13. Database of predicted negative ion mass spectra «LibNegMS 1.0». Certificate of registration of database N 2016621328 from Sept. 28, 2016.
14. **Terentyev A. G., Khatymov R. V., Lyogkov M. A., et al.** Interpretation and simulation of negative ion mass spectra of some phosphorus organoelement compounds / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 13. P. 1322 – 1330. DOI: 10.1134/S1061934817130135.
15. Prediction of negative ion mass spectra «PRONEGMS 1.0». Certificate of registration of IBM software N 2016661049 from Sept. 28, 2016.
16. **Terentyev A. G., Dudkin A. V., Morozik Yu. I.** Gaining of analytical information about the compound for structural group analysis using mass spectra of negative ions / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 8. P. 8 – 15 DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-8-15 [in Russian].
17. **Khvostenko V. I.** Mass-spectrometry of the Negative Ions in Organic Chemistry. — Moscow: Nauka, 1981. P. 163 [in Russian].