

БИБЛИОГРАФИЯ

541.132(049.3)

ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ion Formation from Organic Solids: Proceedings of the Second International Conference. Münster, Fed. Rep. of Germany, September 7—9, 1982/Ed. A. Benninghoven.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.— 269 p.— Springer Series in Chemical Physics. V. 25).

Сборник содержит 36 докладов (из них 6 обзорных), представленных на вторую международную конференцию по проблеме образования ионов тяжелых (твердых) органических соединений, которая проходила в университете г. Мюнстера (ФРГ) с 7 по 9 сентября 1982 г.

В сборнике представлена быстро развивающаяся область ионообразования нелетучих, термически неустойчивых твердых соединений, главным образом органических и биорганических. Значительный прогресс, достигнутый в последние годы в этой области, обязан в основном открытию и развитию новых способов ионообразования органических соединений, таких как распыление быстрыми ионами и атомами и лазерно-стимулированная десорбция.

Цель конференции — выяснение основ этих относительно мягких способов ионизации, а также рассмотрение их возможностей, уже достигнутых и ожидаемых.

В обзорных докладах рассмотрены основные закономерности различных процессов ионизации: предположительные модели ионообразования, необходимая и используемая экспериментальная техника, характеристики масс-спектров, влияние параметров возбуждения и оценка их аналитических применений. В следующих за ними докладах рассмотрены различные более узкие аспекты процессов ионизации.

Первые два обзора относятся к рассмотрению основных закономерностей (F. W. Röllgen) и аналитических возможностей (H. R. Schulten) масс-спектрометрии с использованием десорбции ионов сильным электрическим полем. Десорбция ионов органических соединений сильным электрическим полем, открытая Гомером еще в 1953 г., получила интенсивное развитие в 70-е годы, главным образом благодаря работам Беккея и его учеников, два из которых и являются авторами обзоров. Сильное электрическое поле ($\sim 10^8$ В/см) у поверхности твердого тела «поднимает» уровень внешнего электрона адсорбированной частицы до уровня Ферми адсорбента, и в результате ионизации электрон в твердое тело происходит образование и десорбция иона. Этот «мягкий» способ ионизации широко используется в настоящее время для масс-анализа различных многоатомных нелетучих соединений.

В обзорных докладах Беннингховена (A. Benninghoven) и Фенселау (C. Fenselau) и в 15 оригинальных докладах рассмотрено ионообразование при десорбции индуцированной бомбардировкой быстрыми (с энергией в несколько кэВ) ионами и атомами.

Предлагаемая модель способа образования ионов основана на предположении о формировании на поверхности мишени предшественника (precursor) с последующей передачей ему энергии возбуждения с сохранением знака его заряда. При этом, из-за исключительно короткого периода времени (10^{-12} с), в течение которого происходит перенос энергии (импульса) при катодном распылении, колебательное возбуждение эмиттированных молекул и их последующая диссоциация существенно меньше, чем при термоиспарении. Предлагаемая модель — эмпирическая; она хорошо согласуется с основными экспериментальными закономерностями явления, хотя и не находит удовлетворительного теоретического объяснения.

В обзорных докладах дан краткий исторический очерк развития вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) органических соединений и ее разновидности — масс-спектрометрии с бомбардировкой быстрыми атомами (МСББА). К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по закономерностям ионной эмиссии молекул таких важных классов соединений, как аминокислоты, пептиды, нуклеозиды, нуклеотиды, витамины, различные лекарственные вещества и т. д., вплоть до соединений с массой в несколько тысяч а. е. м.

Главными линиями в масс-спектрах ВИМС и МСББА являются ионы $(M + H)^+$, $(M - H)^+$, $(M - H)^-$, позволяющие определять молекулярный вес анализируемого вещества. Эффективность ионообразования сильно зависит от химического состояния адсорбированной молекулы. Последнее определяется химической природой самой молекулы, составом осаждаемого раствора и химической природой подложки. Существенно слабее выражена зависимость эффективности ионообразования от природы бомбардирующих ионов. Кроме того, облучение молекулярного образца потоком ускоренных ионов или быстрых атомов приводит к химическому видоизменению поверхностного слоя, что вызывает изменение масс-спектров во времени и затрудняет их интерпретацию. Этот нежелательный эффект может быть устранен при использовании метода осаждения анализируемого вещества в жидкую матрицу (обычно глицерин). В жидкой матрице молекулы соединения образуют монослой, по мере расхождения которого при бомбардировке быстрыми частицами, он [восполняется за счет выхода анализируемых молекул из объема матрицы.

Десорбция ионов, индуцированная осколками деления ^{252}Cf (или, как принято в литературе, десорбция плазмой ^{252}Cf), рассмотрена в обзоре Макфарлайна (R. D. Macfarlane) и в последующих оригинальных докладах. Этот способ образования ионов подобен предыдущим: быстрыми осколками деления бомбардируется металлическая мишень с нанесенным на нее слоем анализируемого вещества. Существенно большая, чем в ВИМС, энергия бомбардирующих мишень частиц позволяет использовать этот метод, бомбардируя мишень как на отражение, так и на «прострел». В десорбируемом потоке наблюдаются ионы, близкие по массам к молекулярному иону. Подробно рассмотрены вопросы распадов возбужденных ионов в пространстве масс-спектрометра. Рассмотрены основные закономерности образования ионов, аналитические возможности метода и даны примеры его использования для анализа биоорганических соединений. Основное достижение метода состоит в возможности определения молекулярного веса неизвестных веществ (до их выделения в чистом виде).

В обзорном докладе Хилленкампа (F. Hillenkamp) и последующих 7 оригинальных докладах рассмотрены основные закономерности и примеры использования лазерно-индуцированной масс-спектрометрии. Этот способ также позволяет десорбировать ионы тяжелых нелетучих термически нестойких соединений с массой, близкой к молекулярной. Ионизация может происходить за счет нескольких процессов: термического испарения ионов, термического испарения нейтральных частиц с последующей ионизацией в газовой фазе, «чисто» лазерной десорбции, ионообразования в генерируемой лазером плазме.

На конференции были рассмотрены и другие способы ионизации органических веществ, например эмиссия ионов в жидкости (M. L. Vestal) — электрогидродинамический способ, когда ионизация происходит в результате приложения сильного электрического поля к мениску жидкости в конце капиллярной трубки. Важным применением этого способа ионизации является возможность использования его при подключении жидкостного хроматографа к масс-спектрометру для анализа тяжелых органических соединений.

Книга, несомненно, полезна как для физиков и химиков, интересующихся явлениями ионообразования многоатомных частиц, так и для физиков, химиков, биологов, интересы которых связаны с масс-анализом биоорганических соединений.

М. И. Гусева, Н. Х. Джемилев