

УДК 543.226

В.О. ПОКРОВСЬКИЙ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

### ДЕСОРБЦІЙНА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ: ФІЗИКА, ФІЗИЧНА ХІМІЯ, ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

---

*Понад 50 років тому в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР під керівництвом академіка О.І. Бродського вперше в Україні розпочалися роботи зі створення і використання методів мас-спектрометричного аналізу для фізико-хімічних досліджень органічних молекул. Результатом цього стало застосування в Україні методів польової іонізації та польової десорбції як неруйнівних методів іонізації молекул для мас-спектрометрії. Подальший розвиток мас-спектрометричних досліджень в Інституті хімії поверхні НАН України (директор — академік О.О. Чуйко) зумовив переважне використання температурно-програмованої десорбції та різновидів лазерної десорбції/іонізації для вдосконалення методів вивчення перетворень молекул, передусім біологічно активних, що відбуваються на поверхні твердого тіла. Останнім часом мас-спектрометричні дослідження в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка зосереджені на вивченні фізики і хімії наноструктурованих систем методами сучасної мас-спектрометрії.*

*Ключові слова: мас-спектрометрія, польова іонізація, польова десорбція, бомбардування швидкими атомами, лазерна десорбція/іонізація, фізична хімія, хімія поверхні.*

#### О.І. БРОДСЬКИЙ — ЗАСНОВНИК МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ В УКРАЇНІ

Започаткування мас-спектрометрії (МС) прийнято пов'язувати з ім'ям Дж.Дж. Томсона (J.J. Thomson), відомого фізика-експериментатора кінця XIX — початку XX ст., який багато зробив для становлення сучасної фізики. Він став лауреатом Нобелівської премії з фізики в 1906 р. «в ознаменування величезного значення його теоретичних та експериментальних досліджень електропровідності газів». За цим обережним формулюванням Нобелівського комітету криються, зокрема, доказ існування електрона та прямі експериментальні спостереження ізотопів. Для розділення ізотопів Дж. Томсон винайшов так званий «метод парабол», який дав змогу безпосередньо спостерігати і реєструвати ізотопи інертних газів, що утворюються

в газорозрядній трубці, яку, таким чином, слід вважати родоначальницею всіх сучасних мас-спектрометрів. Утім, слід зазначити, що з конструктивного погляду прилад Томсона мав небагато спільного з теперішнім мас-спектрометричним устаткуванням.

Честь зробити наступний крок у розвитку мас-спектрометрії належала учневі Томсона Ф.В. Астону (F.W. Aston). В 1919 р. на горіщі власного будинку з підручних матеріалів йому вдалося сконструювати й виготовити прилад, у якому вже були наявні всі елементи сучасних мас-спектрометрів. Це зумовило успіх Ф. Астона і дало йому можливість отримати фундаментальні результати в дослідженні ізотопів. У 1922 р. Нобелівський комітет, усвідомивши важливість мас-спектрометрії, присудив Ф. Астону Нобелівську премію з хімії «за відкриття за допомогою розробленого ним мас-спектрографа ізотопів великої кількості нерадіоактивних елементів та закону цілих чисел».

Отже, мас-спектрометрію, створену як метод фізико-хімічних досліджень, насамперед ізотопних, і далі продовжували плідно використовувати на межі фізики і хімії. Вона виявилася ефективним знаряддям наукового пошуку і зробила істотний внесок в обидві дисципліни. Особливо важливу роль цей метод відіграв у реалізації проектів, пов'язаних з атомною фізикою.

Таке становище загалом зберігається й дотепер, хоча сфера застосування мас-спектрометрії значно розширилася як у фізиці, так і в хімії, а також охопила численні галузі фундаментальних і прикладних досліджень, результати яких виявилися найвизначнішими в біології, біотехнології, медицині та охороні навколишнього середовища. Щодо матеріалознавства, технології та промисловості взагалі, то наразі практично немає жодної галузі, в якій мас-спектрометрія не відіграла б визначальної ролі, посівши у світовому приладобудуванні другу позицію за обсягами продажу обладнання після хроматографії.

На теренах України ідеологом і засновником мас-спектрометричних методів для вирішення фізико-хімічних проблем без сумніву слід вважати академіка Олександра Ілліча Бродського.

О.І. Бродський вивчав вплив розчинника на хімічну рівновагу, електричні потенціали, оптичні та інші властивості розчинників. Працював у галузі дослідження механізмів хімічних реакцій, а також будови і перетворень вільних радикалів, у тому числі з використанням ізотопних методів. Автор відомого підручника з фізичної хімії для вищої школи [1], монографій з теорії електролітів та хімії ізотопів [2]. У подальшому досягнення в хімії ізотопів були використані науковою школою, створеною Олександром Іллічем, під час розв'язання фундаментальних проблем хімічної науки — побудови теорії реакційної здатності і, зокрема, вивчення механізмів хімічних реакцій.

У післявоєнний період О.І. Бродський заснував в очолюваному ним Інституті перший в Україні підрозділ для вирішення ме-



Олександр Ілліч Бродський (1895–1969)  
український фізико-хімік, академік АН УРСР,  
з 1939 р. — директор Інституту фізичної хімії  
ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР

тодами мас-спектрометрії фізико-хімічних проблем і приділяв його роботі велику увагу. Подальший розвиток подій показав, що і в цьому він виявив притаманну йому далекоглядність.

На жаль, значення наукової діяльності школи О.І. Бродського у становленні й розвитку вітчизняної мас-спектрометрії оцінено недостатньо. Пропонована стаття покликана хоча б частково виправити цю ситуацію.

#### ПОЛЬОВА ІОНІЗАЦІЯ І ПОЛЬОВА ДЕСОРБЦІЯ

У середині 50-х років мас-спектрометрія з допоміжного фізичного методу перетворилася на визнаний метод фізико-хімічних досліджень, особливо в органічній хімії.

Однак два суттєві недоліки, властиві загальноприйнятому на той час методу іонізації досліджуваних молекул електронним ударом, зумовили інтерес фахівців до інших методів іонізації молекул. По-перше, у мас-спектрометрії електронного удару часто відсутній пік молекулярного іона; по-друге,

мас-спектри електронного удару перенасичені лініями іонів-фрагментів, що утруднює їх інтерпретацію і, як наслідок, встановлення структури молекули за її мас-спектром.

Ці недоліки органічно пов'язані зі способом іонізації, в процесі якого енергія, передана молекулі електроном, витрачається не тільки на вилучення електрона з молекули (власне іонізацію), але й на збудження внутрішніх ступенів свободи (коливальних і обертальних). Цей процес є неконтрольованим, оскільки зумовлений деталями механізму взаємодії молекули з іонізуючими електронами. Отже, виникла необхідність у менш руйнівних методах іонізації, за яких збудження ядерної підсистеми молекули було б мінімальним.

Польова мас-спектрометрія використовує явища польової іонізації (ПІ) та польової десорбції (ПД) – спонтанної іонізації молекул у зовнішньому електричному полі. Це явище має суто квантову природу і зумовлене тунельним переходом електрона крізь потенційний бар'єр, створений силами його електростатичного зображення в металі.

Електричні поля (порядку  $1 \text{ В/Å}$ ), потрібні для одержання достатнього іонного струму, створюють у системі двох електродів, один з яких (емітер) має радіус закруглення порядку  $1000 \text{ Å}$ . У разі ПІ та ПД перехід електрона не супроводжується передаванням енергії молекулі ззовні. Відповідно у мас-спектрах спостерігається невелика кількість іонів-фрагментів, інтенсивністю яких можна керувати, адже їх кількість та інтенсивність зростають зі збільшенням напруженості поля. Механізм дисоціації польових іонів виявляється досить складним і стає зрозумілим лише на основі квантово-хімічного розгляду поведінки молекул та їхніх іонів у полі. Крім того, на відміну від спектрів електронного удару, польові мас-спектри в багатьох випадках містять лінії асоційованих іон-молекулярних комплексів, що утворюються в конденсованому стані на поверхні польового емітера.

Отже, польова іонізація молекул має істотні переваги: 1) в мас-спектрах ПІ прак-

тично завжди є інтенсивна лінія молекулярного іона; 2) польові мас-спектри, за достатньо низької напруженості електричного поля, прості за складом та однозначні в інтерпретації; 3) підвищення напруженості електричного поля приводить зазвичай до контрольованого збагачення мас-спектрів лініями іонів-фрагментів; 4) крім електричного поля на склад мас-спектрів значною мірою впливають такі параметри експерименту, як температура, матеріал і форма емітера, що дозволяє цілеспрямовано керувати процесом іонізації, а також одержувати додаткову інформацію про властивості досліджуваних молекул і поверхні польового емітера; 5) специфічні умови, що реалізуються в польовому іонному джерелі мас-спектрометра, дають можливість досліджувати кінетику й динаміку швидкоплинних процесів у характерних інтервалах часу, аж до  $10^{-12} \text{ с}$ .

Реалізація цих переваг утруднена недостатньо наочною процесів, що відбуваються в польовому іонному джерелі. Неочевидним є вплив зовнішнього електричного поля на властивості й поведінку складних молекул та їхніх іонів (зміна розподілу електронної густини, конфігурації, силових коливань, частотних конфігурацій тощо). Зовсім новими є, зокрема, ефекти, пов'язані з наявністю виділеного в просторі напряму, визначеного вектором електричного поля. Однак труднощі в розумінні процесів польової іонізації компенсуються відносною простотою математичного моделювання впливу поля на молекулу порівняно з дією інших факторів іонізації молекул: електронів (електронний удар), розігрітої до високої температури поверхні (термоіонізація), інших іонів (хімічна іонізація) тощо. Тож квантово-хімічний підхід виявився плідним для розуміння механізму іонізації та інтерпретації польових мас-спектрів.

В історичному розвитку польової мас-спектрометрії чітко виділяють два етапи: десятиріччя з середини 50-х до середини 60-х років, для якого характерне використання голчастих емітерів, та наступні роки, коли більшість дослідників почали застосовувати

тонкі ниткоподібні емітери. Цей перехід, який можна розглядати як друге народження польової МС, був зумовлений необхідністю усунення її суттєвого недоліку — малої інтенсивності іонного струму, що спричинює його нестабільність. Однак своїм успіхом такі емітери завдячували не стільки зростанню інтегрального струму, скільки можливості іонізації твердих і рідких речовин, які можуть бути нанесені безпосередньо на емітер. Цей різновид методу дістав назву польової десорбції і значно розширив межі мас-спектрометрії взагалі, зробивши її придатною в таких раніше недосяжних галузях, як біологія і медицина.

Роботи з польової МС було розпочато в 1962 р. у відділі О.І. Бродського в лабораторії, керованій І.В. Гольденфельдом. Вони потребували фундаментального переобладнання наявного мас-спектрометричного устаткування, для чого було докладено значних зусиль та знадобилося багато часу, доки в колишньому СРСР не одержали перший мас-спектр польових іонів. Цей історичний момент зафіксовано на фото.

Перша публікація результатів дослідження з польової МС в Україні, у ДАН СРСР, серія «Фізична хімія» [3], мала дещо незвичайну історію. По-перше, О.І. Бродський, який на всіх етапах виконання роботи брав активну участь у створенні методики й обговоренні отриманих результатів, категорично відмовився від співавторства. Він пояснив своє рішення тим, що безпосередньо не займався експериментом. Роботу представив до опублікування в ДАН СРСР академік В.М. Кондратьєв на особисте прохання Олександра Ілліча, який сам не міг зробити цього, оскільки не був академіком АН СРСР.

Після оприлюднення статті [3] розвиток мас-спектрометричних робіт з використанням методів польової іонізації та польової десорбції за активного сприяння Олександра Ілліча набув швидких темпів [4–9], а згодом накопичений матеріал було узагальнено в колективній монографії «Физические основы полевой масс-спектрометрии»



Автори роботи [3] одержали перший мас-спектр польових іонів. Зліва направо: І.В. Гольденфельд, В.О. Назаренко, В.О. Покровський. Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського, 1964 р.

[10], в якій розглянуто результати досліджень, виконаних в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського АН УРСР (ІФХ) в період з 1965 до 1978 р.

Окремо слід відзначити досягнення школи О.І. Бродського у створенні оригінальних конструктивно-методичних розробок у галузі польової МС, зокрема з використанням методу затримувального потенціалу для вимірювання молекулярних констант, наприклад потенціалів іонізації, безпосередньо в ході мас-спектрометричного експерименту [11–14]. Цей метод було впроваджено у виробництво нових приладів, розроблених Спеціальним конструкторським бюро аналітичного приладобудування АН СРСР. Детальнішу ретроспективу розвитку польової МС у Києві можна знайти в огляді [15].

Варто також звернути увагу на розроблений у той самий час в ІФХ метод бомбардування швидкими атомами (БША), в англійській транскрипції Fast Atom Bombardment (FAB). Тоді метод не мав значного поширення, але останнім часом відбулося його друге народження серед матрично-активованих методів десорбційної іонізації, про що йтиметься далі. Апаратурно-методичні подробиці БША, можливості, які він відкриває в дослідженнях біомолекул, викладено в огляді [16].

Водночас із роботами київських науковців мас-спектрометричні дослідження біологічно активних сполук було розгорнуто в Харкові під керівництвом засновника Фізико-технічного інституту низьких температур АН УРСР (ФТІНТ) академіка Б.І. Веркіна. У 70-ті роки Б.І. Веркін поставив завдання створити нові фізичні методи для молекулярно-біофізичних досліджень біомолекул, насамперед ДНК. За його ініціативою академік І.К. Янсон та його учні Л.Ф. Суходуб (чл.-кор. НАН України з 2008 р.) та А.Б. Теплицький розробили метод температурно-залежної польової МС, призначений для дослідження термодинамічних параметрів міжмолекулярних взаємодій біомолекул [17]. За допомогою цього методу в 1976 р. вперше у світі було встановлено ентальпії взаємодії азотистих основ нуклеїнових кислот [18], що визначають стабільність молекули ДНК. У подальшому метод було успішно застосовано до вирішення таких молекулярно-біофізичних проблем, як гідратація азотистих основ [19] і моделювання білково-нуклеїнового впізнання на молекулярному рівні [20].

Нині дослідження за МС-напрямом у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна продовжують розвиватися під керівництвом М.В. Косевич.

Серед основних досягнень цієї наукової групи у галузі десорбційної мас-спектрометрії – розроблення методу низькотемпературної вторинно-емісійної МС для кріобіофізичних, кріобіологічних та екологічних досліджень [21, 22], за допомогою якого було пояснено деякі механізми кріоушкоджень та дії кріопротекторів на молекулярному рівні. Практично важливими є роботи з установлення молекулярних механізмів дії низки протипухлинних, антимікробних та антималярійних препаратів [23]. Вельми цікавим виявився запропонований підхід до виготовлення графітових емітерів для польової десорбції [24]. Зроблено внесок у розвиток фундаментальних основ десорбційних МС-методів [25], який знайшов продовження в роботі з пояснення механізмів лазерної десорбції/іонізації (ЛДІ) з наноструктурованих графітових поверхонь, здійсненій у співпраці з науковцями Інституту



Група мас-спектрометрії харківського Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна.  
1-й ряд: В.А. Пашинська, М.В. Косевич (керівник групи); 2-й ряд: В.Г. Зобніна, В.В. Чаговець, О.А. Боряк,  
В.В. Орлов, В.С. Шелковський

хімії поверхні НАН України (ІХП) [26]. Разом із цим колективом також виконано роботу з МС-дослідження нанокластерів срібла [27]. Нещодавно завідувач відділу молекулярної біофізики ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна В.О. Карачевцев ініціював застосування МС для вирішення нанотехнологічних завдань, таких як розроблення й діагностика наноматеріалів для використання в біосенсорах та інших нанопристроях [28].

#### ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАМОВАНА ДЕСОРБЦІЯ

Подальший розвиток мас-спектрометричних досліджень у Києві відбувався в ІХП. З ініціативи та за участю його засновника і першого директора академіка О.О. Чуйка було розпочато роботи з температурно-програмованої десорбційної (ТПД) мас-спектрометрії як оптимального методу дослідження високодисперсних і наноструктурованих систем, зокрема для вирішення проблем фізики та хімії поверхні [29–35].

Як метод дослідження елементарних процесів на поверхні твердих тіл термодесорбційний експеримент являє собою визначення кількості десорбованих продуктів як функції часу за заданого закону зміни температури зразка. Аналіз літератури свідчить, що найбільші успіхи, досягнуті на сьогодні методом ТПД МС, пов'язані з вивченням взаємодії поверхні монокристалів (переважно металів і напівпровідників) з малими молекулами, як правило двохатомними. Такі системи зручні для дослідження, але здебільшого не є цікавими й актуальними для проблем хімії поверхні. Ані монокристали, ані метали як такі не є технічно важливими адсорбентами чи об'єктами хімічного модифікування. Зазвичай матеріали, які використовують у хімії поверхні, — це діелектрики та напівпровідники в полікристалічному або аморфному стані, а найголовніше — для них характерні наноструктурні особливості.

Основні труднощі, що виникають під час інтерпретації результатів ТПД МС експерименту для подібних систем, зумовлені недоліками модельних уявлень, які мали б адек-



Олексій Олексійович Чуйко (1930–2006)  
вчений у галузі хімії, фізики та технології поверхні,  
академік НАН України; з 1986 р. — директор  
Інституту хімії поверхні НАН України

ватно відображувати деталі процесів десорбції з їхньої поверхні. В огляді [36], присвяченому реакціям на однорідних поверхнях, зокрема на гранях монокристалів, показано, що навіть у найпростіших випадках адекватне теоретичне відображення кінетики відповідних процесів потребує, як мінімум, урахування латеральних взаємодій та процесів перенесення енергії в приповерхневому шарі. Ще більш обмежені можливості сучасних теоретичних методів дослідження явищ на поверхні твердого тіла у випадку наноструктурованих систем. Ці обмеження зумовлені складністю структури, високою питомою поверхнею, різноманітністю й варіабельністю активних центрів тощо, тобто саме тими властивостями, які роблять ці системи перспективними матрицями для синтезу різноманітних композицій, особливо таких, що містять біологічно активні молекули.

В експериментальному плані останні десятиріччя також переконливо продемонстрували високу ефективність різних видів десорбційної мас-спектрометрії у вивченні адсорбованих біологічно активних молекул, однак переважно в разі просто й регулярно організованих носіїв, таких як монокристали, поверхні рідин тощо. Щодо об'єктів, з якими має справу хімія поверхні, — активними центрами поверхні, функціональними

групами всередині твердого тіла, в нанопорах, на міжфазних межах, на поверхні наночастинок, нанокластерів, нанотрубок тощо — успіхи були значно скромнішими. Відомі приклади успішного застосування ТПД МС у дослідженні складних біологічно активних молекул, іммобілізованих на поверхні наноструктурованих матриць [37–39], але й донині подібних робіт виконано небагато.

Слід особливо відзначити фундаментальну аналогію між методами ТПД МС і термічного аналізу. Характерною особливістю зразків, які зазвичай вивчають у хімії поверхні, є велика питома поверхня (сотні м<sup>2</sup>/г). Адсорбційна ємність такого зразка забезпечує десорбцію до 10<sup>-3</sup> його маси. Це дає «виграш» інтенсивності близько 10<sup>5</sup> за кількістю адсорбованої речовини порівняно з масивними зразками, і загальна експериментальна схема ТПД для зразків з такою питомою поверхнею стає подібною до термічного аналізу, який супроводжується мас-спектрометричною реєстрацією летких компонент розкладання. Ця схожість визначається тим, що в обох випадках речовина перебуває в конденсованому стані. З одного боку, процеси на межі поділу фаз, зокрема термодесорбція, відіграють визначальну роль у більшості топонімічних моделей, які використовують для інтерпретації результатів, отриманих за допомогою термічного аналізу. З іншого боку, типова картина термічного розкладання адсорбційного шару, що супроводжується багатоканальними хімічними перетвореннями, характерними для термічного аналізу, неодноразово спостерігалася в наших експериментах з ТПД МС.

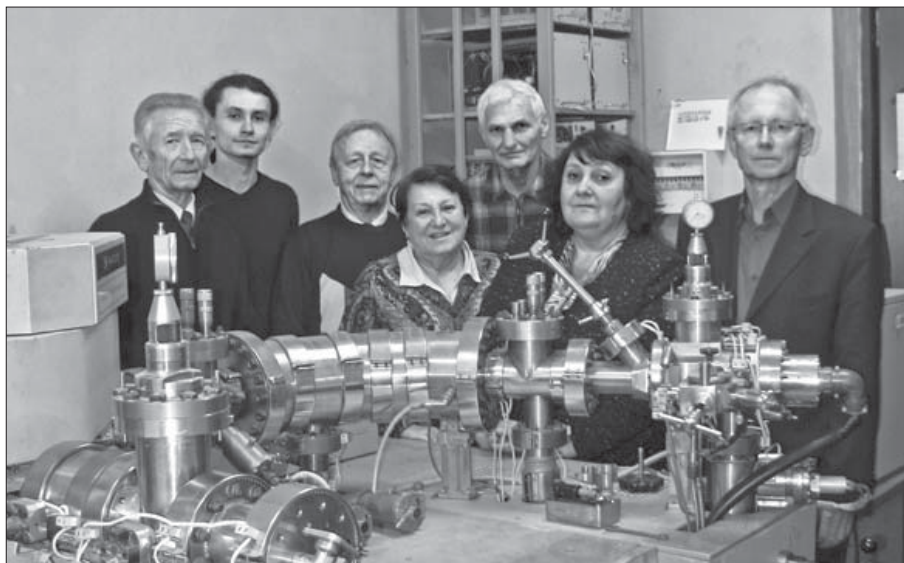
Отже, термічний аналіз і температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія в певному сенсі є взаємно доповнювальними методами, а їх комбінація дає змогу порівнювати й перевіряти механізми термічного розкладання молекул як усередині конденсованої фази, так і адсорбованих на поверхні високодисперсних оксидів. У нашій практиці не було випадку, щоб такий порівняльний підхід не приніс інформативних результатів.

Кількісне оброблення результатів термічного аналізу і ТПД має ґрунтуватися на теорії перехідного стану. Нам вдалося застосувати цю теорію до деяких хімічних реакцій в адсорбційному шарі, використовуючи моделі деструкції поверхневих комплексів [32, 33].

Подібно до інших температурно-програмованих методів дослідження зразок піддають нагріванню за лінійним законом. Зростання температури відбувається повільно для уникнення значних температурних градієнтів у зразку. Зазвичай швидкість підвищення температури не перевищує 10°С/хв, що забезпечує надійну ідентифікацію летких продуктів, які зі зростанням температури вивільнюються зі зразка, а також дозволяє відстежувати механізм неізотермічного розкладання поверхневих комплексів адсорбованих молекул. Ідентифікація надійна, оскільки мас-спектр індивідуальної сполуки є, так би мовити, її «відбитком пальця».

Після того, як продукти розкладання ідентифіковано, а неізотермічну кінетику розкладання досліджено, можна робити вірогідні припущення щодо початкової структури поверхневих груп, проміжних стадій термічного розкладання та про остаточний результат розігрівання зразка. Таким чином, порядок реакції, передекспоненційний множник і енергія активації процесу термічної десорбції та/або термічного розкладання — основні параметри, які обчислюють за експериментальними результатами, а теорія перехідного стану — головний інструмент інтерпретації характерних особливостей неізотермічної кінетики. Як уже було зазначено, матеріали з високою питомою поверхнею найбільш придатні для досліджень методами ТПД МС, оскільки в процесі експерименту в реакції бере участь відносно велика кількість досліджуваної речовини.

Реакційний об'єм, у якому відбувається розігрівання зразка, має бути відкритий у напрямі іонного джерела мас-спектрометра, щоб можна було знехтувати дифузійними ефектами, а система напуску не повинна мати температурних градієнтів, які можуть впливати на кінетику транспортування про-



Спільна лабораторія мас-спектрометричного аналізу хімічного факультету (кафедра фізичної хімії) Київського національного університету імені Тараса Шевченка та Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. 1-й ряд: Б.Г. Місчанчук, Н.П. Галаган, О.В. Іщенко, О.В. Місчанчук; 2-й ряд: О.А. Беда, В.О. Покровський, О.Г. Образков

дуктів десорбції в іонне джерело. Загалом прийнято вважати, що необхідні для надійної інтерпретації умови квазістаціонарності виконано, якщо форма й локалізація десорбційного максимуму не залежать від температури вакуумного інтерфейсу, дисперсності та розміру досліджуваного зразка. Прилад для досліджень методом ТПД МС складається з вакуумної системи, устаткування для підігрівання досліджуваного зразка та його газофазного модифікування, іонного джерела, напускної системи, вакуумного забезпечення і реєстраційної системи. Найбільша перевага ТПД МС — це просте, зручне й ефективне обладнання, реєстрація мас-спектрів та оброблення результатів вимірювань. Значна кількість експериментального матеріалу є наслідком високої чутливості цього мас-спектрометричного методу. Загалом можливо забезпечити однозначну ідентифікацію легких продуктів термічного розкладання, запропонувати надійну інтерпретацію кінетики розкладання й десорбції, а також зробити обґрунтовані припущення щодо структури поверхневих комплексів.

Весь обсяг експериментальних робіт з температурно-програмованої десорбції було виконано співробітниками ІХП ім. О.О. Чуйка у співпраці з колективом кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка (хімічний факультет). У тексті подано колективне фото цієї наукової групи, а назви деяких опублікованих ними праць можна знайти в посиланнях [40–45].

Поряд з перевагами метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії має три суттєвих недоліки:

1) метод є відносним, що значно обмежує його практичне аналітичне застосування. Неодноразово робилися спроби використати ТПД МС для кількісних вимірів або ввести внутрішній стандарт для калібрування інтенсивності, однак усі вони досі не мали успіху, так що кількісна інтерпретація інтенсивності ліній мас-спектра в ході ТПД-експерименту може спричинити (і часто спричинює) серйозні помилки;

2) ключовою стадією ТПД МС-експерименту є інтерпретація термограм. Практично



важливі хімічно модифіковані наноструктуровані системи виявляють цікаві й несподівані властивості як під час термічної десорбції, так і в процесі термічного розкладання комплексів на поверхні, зокрема латеральні взаємодії й навіть фазові переходи в адсорбційному шарі. Застосування численних багатопараметричних моделей до таких складних систем пов'язане з небезпекою отримати узгодження з експериментом виключно за рахунок варіювання параметрів та ілюзію розуміння процесів незалежно від адекватності моделі. Отже, можливості математичних моделей, у тому числі й наведених у роботах [32–34], не слід переоцінювати. Втім, зручність запропонованого простого методу обчислення термограм полягає в тому, що результати одержують в аналітичній формі. Це полегшує всебічний аналіз отриманих результатів, забезпечуючи надійність інтерпретації експериментальних даних;

3) особливу увагу під час роботи з термограмами компонент мас-спектра слід приділяти особливостям летких продуктів розкладання. На шляху від досліджуваного зразка до іонного джерела мас-спектрометра молекули проходять зони з різною температурою. У разі, коли їх леткість недостатня, відбувається неконтрольована реадсорбція в системі напуску. В результаті вивчається не кінетика перетворень у зразку, а кінетика дифузії та реадсорбції продуктів термолізу в системі напуску мас-спектрометра, тобто апаратурний артефакт. На жаль, такі випадки трапляються досить часто, особливо під час роботи з біологічно активними молекулами.

#### ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦІЙНА ІОНІЗАЦІЯ

З ініціативи та за активної підтримки академіка О.О. Чуйка в Інституті хімії поверхні було придбано необхідне устаткування й розпочато роботи з вирішення проблем хімії поверхні нанорозмірних систем мас-спектрометричними методами, в яких використовують матрично активовану та безматричну лазерну десорбцію/іонізацію (МАЛДІ та ЛДІ). Нижче наведено приклади результатів, одержаних цими методами під час дослі-

дження наноструктурованих систем різної природи й будови [46].

Розвиток методу МАЛДІ несподівано відродив інтерес до безматричних підходів у десорбційній мас-спектрометрії, в основі яких лежать методи польової іонізації та польової десорбції. Звертаючись до історії розвитку МАЛДІ, слід зазначити, що в перших експериментах із застосуванням цього методу як матрицю використовували високодисперсний металевий порошок з часточками розміром кілька десятків нанометрів і, безперечно, ефекти ПІ та локальне розігрівання поверхні відігравали велику роль у десорбції/іонізації молекул досліджуваного зразка.

Згодом застосування твердотільних органічних матриць витіснило спочатку вживані металеві наноструктуровані підкладки і лише через 20 років після того, як метод МАЛДІ став загальновідомим, використання поруватого кремнію (ПК) як поверхні, що стимулює іонізацію адсорбованих молекул, надало нового імпульсу розвитку методів безматричної десорбційної МС.

З кінця 90-х років безматричні підходи до ЛДІ МС зазнали помітних змін. По-перше, успішне використання наноструктурованих матеріалів, таких як графіт і ПК, визначили особливості, які повинні мати поверхні підкладок: наявність великої кількості поверхневих дефектів, низька теплопровідність та інтенсивне поглинання в УФ-діапазоні. По-друге, спрямоване гідроксилювання поверхні ПК відкрило можливості функціоналізувати її різноманітними хімічними сполуками й одержувати зразки з наперед заданими властивостями поверхні, що сприяє аналізу обраних речовин [47]. Зокрема, використання поруватого кремнію, модифікованого іонообмінними групами, як іонізаційної підкладки для аналізу іоногенних низькомолекулярних речовин показало, що адсорбція відповідних молекул на модифікованій поверхні ПК значно зменшує ступінь фрагментації іонів досліджуваного зразка порівняно з випадком, коли молекули нанесено безпосередньо на поверхню немодифікованої під-

кладки. Таким чином, наявність протиіона в адсорбованому стані відкриває можливість прямої дисоціативної іонізації.

Передусім зусилля дослідників було сконцентровано на створенні уніфікованої методики одержання поруватого кремнію, який мав бути активним у десорбції/іонізації на його поверхні (Desorption Ionization on Silicon, DIOS). У подальшому було запропоновано здійснювати цілеспрямоване модифікування поверхні ПК для одержання гідрофобних і гідрофільних поверхонь, що дало змогу вдосконалити процес пробопідготовки, проводячи його безпосередньо на поверхні іонізаційної підкладки.

У літературі також широко обговорювали механізми впливу наноструктурованої поверхні поруватого кремнію на процеси десорбції/іонізації досліджуваних молекул. Безматричні методи десорбційної мас-спектрометрії за останні десять років значно розширили як діапазон застосувань, так і спектр наноструктурованих поверхонь, що їх використовують як підкладки, об'єднавшись нині під узагальненою назвою «поверхнево-активована лазерна десорбція/іонізація» (Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization, SALDI).

Зусилля мас-спектрометричної групи ІХП були спрямовані на аналіз результатів застосування безматричної МС з використанням поруватого кремнію як іонізаційної підкладки та на вирішення двох проблем: по-перше, створення наноструктурованої поверхні, яка мала б селективність відносно певних класів хімічних сполук для якісної екстракції їх із сумішей; по-друге, оптимізація процесів десорбції/іонізації на такій специфічній поверхні під дією лазерного випромінювання за умови, що досліджувані молекули не поглинають на довжині хвилі використовуваного лазера (337 нм).

Роботи з селективного вилучення досліджуваних речовин із розчинів поверхнею ПК було розпочато нами зі створення поруватих підкладок, модифікованих аніон- і катионообмінними функціональними групами. Це дозволило за допомогою іонообмінної адсорбції фіксувати на поверхні іонізаційної

підкладки досліджувані молекули, які можуть бути переведені в іонну форму в розчині. Як було показано на прикладі барвника метиленового блакитного, в результаті іонообмінного закріплення зразка на поверхні поруватого кремнію, модифікованого сульфогрупами (ПК-SO<sub>3</sub>), отримані мас-спектри майже повністю вільні від іонів – фрагментів досліджуваних молекул, на відміну від безпосереднього нанесення барвника на вихідну й окиснену поверхню ПК.

При використанні функціоналізованого ПК було також встановлено, що модифікатори дають змогу створювати іонізаційні підкладки, за допомогою яких у ході МС-експерименту можна контролювати доступність протон- та електрондонорних центрів поверхні. Тобто можна досліджувати процеси перенесення заряду під час аналізу досліджуваних речовин, що виявляють окисно-відновні властивості. Таким чином, подальше використання поруватого кремнію для десорбційної МС дозволить розширити кількість низькомолекулярних речовин, які можна вивчати методом DIOS, не тільки в результаті закріплення їх на поверхні методом іонообмінної адсорбції, але також завдяки більш широкому колу селективних взаємодій модифікатор – адсорбат.

Вивчення характеру впливу наноструктурованої поверхні на процеси десорбції/іонізації базується на тому, що, по-перше, не всі поруваті матеріали виявляють SALDI-активність, а лише графіт, поруваті кремній і германій (серед металів було досліджено тільки частинки золота та срібла); по-друге, як було встановлено в наших експериментах, обов'язковою вимогою до поруватого кремнію є не лише існування нанорозмірних утворень на поверхні, а й різке зниження тепловідведення в підкладку під час її лазерного опромінення. Крім того, ефективні підкладки повинні мати високу поглинальну здатність в УФ-діапазоні. На прикладі DIOS піридоксину на поверхні квантових точок Si/Ge, поруватого і полірованого кремнію було показано, що елементарні стадії процесів десорбції та іонізації залежать від

кількості енергії, переданої матеріалу підкладки [48].

Беручи до уваги, що головним фактором, який спричинює іонізацію адсорбованої молекули, є наявність локальних електричного й електромагнітного полів поблизу від наноструктурних особливостей поверхні, можна дійти висновку, що саме процес десорбції залежить від ефективності передавання енергії матеріалу підкладки. Таким чином, процеси десорбції та іонізації досліджуваних молекул на наноструктурованій поверхні розділяти недоцільно, а варто розглядати вплив локальних полів і температури підкладки як результат їх сукупної дії на молекулу, що десорбується.

У подальших експериментах ми зробили спробу поєднати поруватий кремній з наночастинками золота для одержання ефективної десорбції/іонізації зразка за нижчих значень потужності опромінення внаслідок виникнення поверхневих плазмонів у наночастинках металу. Спостерігалось зниження мінімального значення енергії лазерного випромінювання, необхідного для одержання мас-спектрів досліджуваних молекул. Було також встановлено, що частинки золота можуть конкурувати за електрони з молекулами зразка, пригнічуючи тим самим процес відновлення редокс-активних речовин.

На основі експериментальних даних, отриманих методом SALDI, можна зробити висновок про те, що безматрична лазерно-десорбційна мас-спектрометрія за останні 10 років поповнила свій арсенал принаймні двома перспективними матеріалами – поруватим кремнієм і графітом, та продовжує розвиватися в напрямі створення нових наноструктурованих матеріалів для вирішення проблем хімії поверхні.

Згадані вище методи МАЛДІ і БША належать до матричних методів десорбційної іонізації у мас-спектрометрії. Їх відмінність полягає в тому, що в разі БША десорбція зумовлена бомбардуванням високоенергетичними частинками (нейтральними атомами Ar, Xe) або іонами (наприклад, Cs<sup>+</sup>, (CsI)<sub>n</sub>Cs<sup>+</sup>), у разі ж МАЛДІ – лазерним опромі-

ненням (найчастіше це азотний лазер з довжиною хвилі 337 нм і тривалістю імпульсу кілька наносекунд). Крім того, що важливо для подальшого розвитку, ці методи відрізняються тим, що матриці для них обирають у різних агрегатних станах. Для МАЛДІ це зазвичай органічні кислоти, що перебувають за кімнатної температури у твердому стані, тоді як для БША – нелеткі рідини, які можуть знаходитись у вакуумі без зміни агрегатного стану. Обидва методи використовують для аналізу речовин, що належать до різних класів хімічних сполук, особливо ефективно їх застосування до біомолекул.

У методі БША іони аналізу генеруються з краплі розчину об'ємом кілька мікролітрів. Найпоширенішими матрицями в БША є гліцерин, тіогліцерин, *m*-нітробензиловий спирт та інші. У процесі бомбардування досліджуваного розчину відбувається пряма іонізація, тобто у вакуум переміщуються вже наявні на поверхні іони молекул або кластерів. Це характерно для більшості органічних і неорганічних солей, сильних основ та кислот. Іон, що утворюється під час прямої іонізації, має непарну кількість електронів в оболонці, тобто є нестабільним іон-радикалом. Навпаки, іони, одержані за допомогою «хімічної іонізації» внаслідок приєднання протона, є більш стабільними. Механізм такої іонізації полягає в тому, що значна частина іонів утворюється в газовій фазі в результаті іон-молекулярних реакцій.

У методі МАЛДІ іонізацію молекул, що відбувається безпосередньо під час викиду матеріалу з конденсованого стану, прийнято розглядати як первинну. У факелі, що розширюється, трапляються безперервні зіткнення частинок. Зокрема, можливі іон-молекулярні реакції між зарядженими частинками матриці та молекулами аналізованої речовини, що спричинюють іонізацію останньої (вторинна іонізація), яка зазвичай відіграє суттєву роль в іоноутворенні. Інакше кажучи, вторинна іонізація може відбуватися в результаті таких процесів, як перенесення протона (H<sup>+</sup>), електрона (e<sup>-</sup>), металкатіонів (Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> та ін.). Найчастіше як мат-



Співробітники відділу мас-спектрометрії нанорозмірних систем та Центру колективного користування МАЛДІ-ТОФ Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. 1-й ряд: Т.В. Фесенко, О.Г. Образков, В.О. Покровський (завідувач відділу та керівник центру), І.В. Лагута, Т.Ю. Громовий; 2-й ряд: В.О. Габович, Н.С. Настасієнко, Г.Є. Павлік, І.Л. Орел, О.В. Севериновська, О.В. Місчанчук; 3-й ряд: Т.Г. Омельченко, О.Б. Карпенко, Б.Г. Місчанчук, П.О. Кузема, В.Ю. Таякін, О.М. Ставинська; 4-й ряд: В.М. Лагута

рицю для МАЛДІ використовують слабкі органічні кислоти (наприклад, синапову).

У літературі зустрічається також порівняння мас-спектрометричних результатів з використанням ЛДІ та БША. Результати таких досліджень доводять, що «м'якший» метод МАЛДІ дає змогу одержувати мас-спектри з меншою кількістю фрагментів та більшою інтенсивністю. Однак використання цього методу спричинює радіаційні пошкодження досліджуваної речовини і матриці, характерні для десорбції з поверхні твердих зразків. Навпаки, в методі БША під час опромінення зразків відбувається постійне поповнення приповерхневого шару непошкодженими досліджуваними молекулами. Поєднання цих двох різновидів МС, а саме використання в методі МАЛДІ десорбції з рідкої фази, характерної для БША, до-

зволяє значно розширити його можливості. Таке методичне рішення має ще кілька позитивних особливостей. Оскільки десорбція відбувається з розчину, досліджувана молекула переходить у факел у вигляді іона в сольватній оболонці. Поглинання оболонкою надлишкової енергії оберігає молекулярний іон аналіту від руйнування, що може істотно зменшити фрагментацію, характерну для БША, і, крім того, дати можливість отримувати молекулярні й асоціативні іони комплексних сполук.

Надзвичайний інтерес становить методична можливість поєднання методів БША і МАЛДІ з вищеописаним методом DIOS.

Можна очікувати також, що зіставлення результатів, отриманих при використанні матричних і безматричних методів іонізації молекул лазерним опроміненням, дасть

зможу з'ясувати деталі процесів, які відбуваються при цьому. У разі реалізації можливості одержання МАЛДІ мас-спектрів із рідкої фази МАЛДІ МС може значно наблизитися до вирішення проблеми отримання адекватної інформації про склад розчинів.

Наразі мас-спектрометричні дослідження з використанням температурно-програмованої десорбції та лазерної десорбції/іонізації виконуються у відділі мас-спектрометрії нанорозмірних систем та Центрі колективного користування МАЛДІ-ТОФ Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України у співробітництві з відділеннями хімії, фізики і астрономії, біохімії, фізіології і молекулярної біології. Також Центр співпрацює з деякими закордонними науковими центрами та бере участь в підготовці фахівців у галузі мас-спектрометрії в провідних вищих навчальних закладах України.

#### ВИСНОВКИ

Сучасні методи мас-спектрометричних досліджень спрямовані переважно на вивчення біомолекул у процесі їх взаємодії з наноструктурованими поверхнями. При цьому головну роль відіграє встановлення кореляцій у послідовності: синтез і хімічне модифікування біологічно активних наноконструктивів → вивчення їхніх фізико-хімічних властивостей → визначення їхньої біологічної активності.

Мас-спектрометрія займає позицію в середині цієї послідовності — серед ефективних методів вивчення фізико-хімічних властивостей наноструктурованих систем. Можна висловити обґрунтоване припущення, що стратегічна мета сучасних МС-досліджень — забезпечити розуміння детальних механізмів біорозпізнавання як головної властивості живих систем.

Серед фізико-хімічних методів дослідження перетворень на поверхні наноструктурованих об'єктів температурно-програмована мас-спектрометрія є одним з найперспективніших. У цьому методі виділення стабільних летких продуктів десорбції та деструкції відбувається у квазістаціонарних

умовах, забезпечуючи надійну інформацію про порядок реакцій, енергію активації та передекспоненційні множники реакцій органічних, особливо біологічно активних, молекул, що відбуваються на досліджуваній поверхні. Саме це визначає цінність ТПД МС як ефективного методу дослідження наноструктурованих систем.

Метод ТПД МС найефективніший у поєднанні з методом ЛДІ МС. Перший з них — повільний, квазістаціонарний, орієнтований на реєстрацію стабільних продуктів хімічних реакцій. Другий — фіксує процеси в наносекундній шкалі часу, дає можливість одержувати і реєструвати асоціативні, молекулярні, фрагментні іони біомолекул, а також фіксувати короткоіснуючі інтермедіати, надаючи таким чином інформацію про деталі механізмів десорбції/іонізації та іон-молекулярних реакцій.

Поєднання цих методів сприяє ґрунтовному і всебічному розумінню процесів, що відбуваються в адсорбційному шарі. Серед наноструктурованих поверхонь, які вивчають методами ЛДІ та ТПД МС, найперспективнішими видаються системи на основі кремнію та, останнім часом, вуглецю (карбонізовані поверхні, терморозширений графіт, нанотрубки, фулерени, графени тощо). Щодо мас-спектрометрії наноструктурованих вуглецевмісних систем уже накопичено значний експериментальний матеріал, який потребує окремого й детального розгляду.

Прогрес мас-спектрометрії, що визначається кількістю та якістю публікацій у провідних фахових журналах, спостерігається нині переважно в таких напрямках: інструментальні методи і техніка, фармакологія, токсикологія та вивчення природних продуктів.

Сучасну мас-спектрометрію поки що недостатньо використовують для вирішення фундаментальних проблем фізичної хімії та хімії поверхні наноструктурованих систем. Це зумовлено новизною предмета й методологічними труднощами, на подолання яких, власне, і спрямовані сьогодні у світі інтенсивні роботи з удосконалення інструментальної техніки й нових методів дослідження.

Незважаючи на певні методичні проблеми, кількість наукових досліджень, в яких мас-спектрометричні методи застосовують для розв'язання завдань нанобіології, наномедицини, нанофармакології і, взагалі, наноматеріалознавства, демонструє тенденцію до швидкого і сталого зростання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бродский А.И. Физическая химия: учебник для хим. ВТУзов: в 2 т. — Харків, Дніпропетровськ: Кокс і хемія, 1933. — Т. 2. — 380 с.
2. Бродский А.И. Химия изотопов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — 595 с.
3. Гольденфельд И.В., Назаренко В.А., Покровский В.А. Масс-спектры воды при ионизации ее сильным электрическим полем // ДАН СССР. — 1965. — Т. 161. — С. 861–864.
4. Goldenfeld I.V., Nazarenko V.A., Pokrovskiy V.A. Field ionization theory // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. — 1970. — V 5. — P. 337–347.
5. Goldenfeld I.V., Korol E.N., Nazarenko V.A., Pokrovskiy V.A. The dynamic theory of field ionization // Adv. Mass Spectrom. — 1971. — V. 5. — P. 337–340.
6. Pokrovsky V.A., Goldenfeld I.V., Korol E.N. Temperature dependencies in field ionization // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. — 1973. — V. 11, N 1. — P. 1–9.
7. Гольденфельд И.В., Бондаренко Р.Н., Головатый В.Г. Нитевидные металлические эмиттеры с развитой поверхностью // Приборы техн. эксперим. — 1973. — № 3. — С. 166–168.
8. Korol E.N., Lobanov V.V., Pokrovsky V.A. Field dissociation of molecules. I. Diatomic molecules // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. — 1975. — V. 18. — P. 229–236.
9. Korol E.N., Lobanov V.V., Pokrovsky V.A. Field dissociation of molecules. II. Polyatomic molecules // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. — 1977. — V. 24. — P. 297–309.
10. Король Э.Н., Лобанов В.В., Назаренко В.А., Покровский В.А. Физические основы полевой масс-спектрометрии. — К.: Наук. думка, 1978. — 196 с.
11. Покровский В.А., Глухой А.М. Ионный источник к масс-спектрометру МИ-1305 для измерений методом полевой десорбции // Приборы техн. эксперим. — 1980. — № 1. — С. 187–189.
12. Покровский В.А., Мисчанчук Б.Г., Король Э.Н., Шабельников В.П. Применение метода задерживающего потенциала для изучения механизмов образования полевых ионов // Теорет. эксперим. хим. — 1982. — Т. 18. — С. 200–206.
13. Покровский В.А., Мисчанчук Б.Г., Грабовый П.Н. Устройство для автоматической регистрации энергетических распределений ионов, образующихся при полевой десорбции // Приборы техн. эксперим. — 1986. — № 6. — С. 147–149.
14. Покровский В.А., Борисевич В.И., Глухой А.М. Ионный источник с ионизацией быстрыми атомами для масс-спектрометра МХ-1310 // Приборы техн. эксперим. — 1987. — № 1. — С. 156–157.
15. Покровский В.А. Полевая масс-спектрометрия // Автоионная и автоэлектронная микроскопия и спектроскопия / под ред. А.Л. Суворова. — М.: Академпринт, 2003. — С. 117–143.
16. Покровский В.А., Мосин В.В. Бомбардировка быстрыми атомами: метод и его применения // Теорет. эксперим. хим. — 1987. — Т. 23, № 1. — С. 62–68.
17. Веркин Б.И., Янсон И.К., Суходуб Л.Ф., Теплицкий А.Б. Взаимодействия биомолекул. Новые экспериментальные подходы и методы. — К.: Наук. думка, 1985. — 164 с.
18. Sukhodub L.F., Yanson I.K. Mass spectrometric studies of binding energies for nitrogen bases of nucleic acids in vacuo // Nature. — 1976. — V. 264, N 5583. — P. 245–247.
19. Sukhodub L.F., Yanson I.K., Shelkovski V.S., Wierzchowski K.L. Mass-spectrometric investigations on hydration of nucleic acid components in vacuum // Biophys. Chem. — 1982. — V. 15, N 2. — P. 149–155.
20. Shelkovsky V.S., Stepanian S.G., Galetich I.K. et al. Modeling of recognition sites of nucleic acid bases and amide side chains of amino acids. Combination of experimental and theoretical approaches // Eur. Phys. J. D. — 2002. — V. 20, N 3. — P. 421–431.
21. Kosevich M.V. Low temperature secondary emission mass spectrometry. Cryobiological applications // Eur. J. Mass Spectrom. — 1998. — V. 4, N 4. — P. 251–264.
22. Благой Ю.П., Шеина Г.Г., Иванов А.Ю. и др. Низкотемпературные экспериментальные исследования в молекулярной биофизике (обзор) // Физика низких температур. — 1999. — Т. 25, № 10. — С. 1003–1020.
23. Pashynskaya V.A., Kosevich M.V., Gomory A. et al. Mechanistic investigation of the interaction between bisquaternary antimicrobial agents and phospholipids by liquid secondary ion mass spectrometry and differential scanning calorimetry // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 2002. — V. 16, N 18. — P. 1706–1713.
24. Kosevich M.V., Shelkovsky V.S. A new type of graphite emitters for field ionization/field desorption mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 1993. — V. 7, N 9. — P. 805–811.
25. Kosevich M.V., Shelkovsky V.S., Boryak O.A., Orlov V.V. Bubble chamber model of fast atom bombardment induced processes // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 2003. — V. 17, N 15. — P. 1781–1792.

26. Шелковский В.С., Косевич М.В., Чаговец В.В. и др. О возможном вкладе процесса полевой ионизации в механизм образования ионов красителей в условиях лазерной десорбции/ионизации с наноструктурированной поверхности графита // Масс-спектр. — 2009. — Т. 6, № 4. — С. 271–279.
27. Косевич М.В., Чаговец В.В., Севериновская О.В. и др. Масс-спектрометрическое исследование образования нанокластеров серебра в среде полиэфиров. 1. Лазерная десорбция/ионизация // Масс-спектр. — 2011. — Т. 8, № 3. — С. 201–208.
28. Chagovets V.V., Kosevich M.V., Stepanian S.G. et al. Noncovalent interaction of methylene blue with carbon nanotubes: theoretical and mass spectrometry characterization // J. Phys. Chem. C. — 2012. — V. 116, N 38. — P. 20579–20590.
29. Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. — К.: Наук. думка, 1992. — 246 с.
30. Чуйко А.А., Покровский В.А., Устюжанин П.Ф. Термодесорбционный эксперимент и особенности кинетики химических реакций на поверхности дисперсных твердых тел // Деп. ВИНТИ. — № 1326-B.80 от 02.1989.
31. Чуйко А.А., Назаренко В.А., Покровский В.А. Десорбционная масс-спектрометрия и ее применения в химии поверхности // Вестн. АН УССР. — 1989. — Т. 10. — С. 31–41.
32. Gunko V.M., Pokrovsky V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry of butoxysilyl groups on silica surfaces // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. — 1994. — V. 148. — P. 45–54.
33. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies // Rapid Commun. Mass Spectrom. — 1995. — V. 9. — P. 588–590.
34. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry // J. Therm. Anal. Calorim. — 2000. — V. 62. — P. 407–415.
35. Gromovoy T.Yu., Palyanytsya B.B., Pokrovskiy V.A. et al. Interaction of Thermally Pretreated Carbon Nanomaterials with Water Vapor // J. Nanosci. Nanotechnol. — 2004. — V. 4, N 1–2. — P. 77–81.
36. Покровский В.А., Чуйко А.А. Температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия и особенности неизотермических реакций на поверхности дисперсных твердых тел // Химия поверхности кремнезема / под ред. А.А. Чуйко. — К.: Наук. думка, 2001. — С. 79–116.
37. Покровский В.А., Яцимирский К.Б., Назаренко В.А., Мельниченко Г.Н. Масс-спектрометрическое исследование термолиты цианкобаламина // Теорет. эксперим. хим. — 1987. — Т. 23, № 3. — С. 377–380.
38. Покровский В.О., Кулик Т.В., Галаган Н.П., Чуйко О.О. Масс-спектрометричне визначення ціанкобаламіну на поверхні дисперсних оксидів // Фармацев. журн. — 1997. — № 5. — С. 52–57.
39. Pokrovskiy V.A., Galagan N.P., Chuiko A.A. Interaction of cells with nanoparticles // Surface chemistry in biomedical and environmental science / Eds. J.P. Blitz, V.M. Gunko. — Dodrecht: Springer, 2006. — P. 277–286.
40. Ищенко О.В. Масс-спектрометрия. — К.: Київський університет, 1998. — 42 с.
41. Ischenko E.V., Matzui L.Yu., Gayday S.V. et al. Thermo-Exfoliated Graphite Containing CuO/Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>:(Co<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) Composites: Preparation, Characterization and Catalytic Performance in CO Conversion // Mater. — 2010. — V. 3. — P. 572–584.
42. Беда О.А., Ищенко Е.В. Метод расчета кинетических параметров процесса десорбции для случая плохо разделенных пиков при исследовании углеродных нанотрубок и карбида кремния // Сверхтвд. матер. — 2010. — № 5. — С. 10–15.
43. Byeda O., Ischenko E., Yatsimirsky V. Compensation effect on Cu-Co-Fe oxide catalysts of CO oxidation // Chem. Phys. Technol. Surf. — 2010. — V. 1, N 3. — P. 228–234.
44. Byeda O.A., Ischenko E.V., Gromovoy T.Yu., Lisnyak V. Characterization of precursors of the catalysts of CO oxidation containing gerhardite phase Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> // Global J. Phys. Chem. — 2011. — V. 2, N 1. — P. 39–47.
45. Ischenko E.V., Yatsimirsky A.V., Maksimov Yu.V. et al. Physicochemical, structural and catalytic properties of CuO/Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>:(Co:Fe) composites // Global J. Phys. Chem. — 2011. — V. 2, N 3. — P. 255–263.
46. Покровский В.А. Масс-спектрометрия наноструктурированных систем // Поверхность. — 2010. — № 2(17). — С. 63–93.
47. Shmigol I.V., Alekseev S.A., Lavrynenko O.Yu. et al. Chemically modified porous silicon for laser desorption/ionization mass spectrometry of ionic dyes // J. Mass Spectrom. — 2009. — V. 44, N 8. — P. 1234–1240.
48. Шмыголь И.В., Покровский В.А., Водяницкий А.И., Козырев Ю.Н. Лазерно-стимулированная ионизация биомолекул на поверхности нанопористого кремния и с квантовых точек Si/Ge // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. — К.: Наук. думка, 2007. — Т. 1. — С. 300–313.

Стаття надійшла 27.08.2012 р.

*В.А. Покровский*

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко  
Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

ДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ:  
ФИЗИКА, ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ,  
ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Более 50 лет назад в Институте физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР под руководством академика А.И. Бродского впервые в Украине начались работы по созданию и использованию методов масс-спектрометрического анализа для физико-химических исследований органических молекул. Результатом этого стало применение в Украине методов полевой ионизации и полевой десорбции как неразрушающих методов ионизации молекул для масс-спектрометрии. Дальнейшее развитие масс-спектрометрических исследований в Институте химии поверхности НАН Украины (директор — академик А.А. Чуйко) предопределило преимущественное использование температурно-программированной десорбции и разновидностей лазерной десорбции/ионизации для последующего совершенствования методов изучения превращений молекул, в первую очередь биологически активных, происходящих на поверхности твердого тела. Последнее время масс-спектрометрические исследования в Институте химии поверхности им. А.А. Чуйко сосредоточены на изучении физики и химии наноструктурированных систем методами современной масс-спектрометрии.

*Ключевые слова:* масс-спектрометрия, полевая ионизация, полевая десорбция, бомбардировка быстрыми атомами, лазерная десорбция/ионизация, физическая химия, химия поверхности.

*V.A. Pokrovskiy*

Chuiko Institute of Surface Chemistry  
of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 Gen. Naumova St., Kyiv, 03164, Ukraine

DESORPTION MASS SPECTROMETRY:  
PHYSICS, PHYSICAL CHEMISTRY,  
SURFACE CHEMISTRY

More than 50 years ago in the Pisarzhevskiy Institute of Physical Chemistry of AS UkrSSR, under supervision of academician O.I. Brodskiy first in Ukraine the work started for development and applications of mass spectrometric analytical methods for physical and chemical investigation of organic molecules. This work resulted in creation and development in Ukraine the methods of field ionization and field desorption as nondestructive methods of ionization for mass spectrometry. Further development of mass spectrometric investigations in the Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine (director — academician O.O. Chuiko) predetermined primary applications of temperature-programmed desorption and variants of laser desorption/ionization for further improvement of methods for studies on transformation of adsorbed molecules, first of all those biologically active, which occur on solid surface. Recently mass spectrometric investigations in Chuiko Institute of Surface Chemistry are concentrated on physics and chemistry of nanostructured systems by means of modern mass spectrometry.

*Keywords:* mass spectrometry, field ionization, field desorption, fast atom bombardment, laser desorption/ionization, physical chemistry, surface chemistry.