

А. Г. Терентьев (к.х.н., гл. спец.)<sup>1</sup>, Р. В. Хатымов (к.ф.-м.н., с.н.с.)<sup>2</sup>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО МАСС-СПЕКТРАМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
кафедра химии и технологии органических соединений азота  
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9; e-mail: glsp\_9@muctr.ru

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,  
лаборатория масс-спектрометрии отрицательных ионов и спектроскопии молекул  
450075, г. Уфа, пр. Октября, 151; e-mail: rustem@anrb.ru

A. G. Terentyev<sup>1</sup>, R. V. Khatymov<sup>2</sup>

## DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF SOME PHOSPHOROUS ORGANIC SUBSTANCES USING NEGATIVE ION MASS SPECTRA

<sup>1</sup> Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia  
9, Miusskaya Ploschad Str., 125047 Moscow, Russia; e-mail: glsp\_9@muctrl.ru

<sup>2</sup> Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the RAS  
151, Prospekt Oktyabrya Str., 450075 Ufa, Russia; e-mail: rustem@anrb.ru

В работе обозначены основные преимущества и недостатки стандартного, наиболее распространенного аналитического метода установления качественного и количественного состава органических соединений и их смесей, основанного на комплексном применении газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ/МС). Одним из наиболее значимых недостатков масс-спектрометрии в классическом исполнении с электронной ионизацией при энергии электронов 70 эВ является частое отсутствие в масс-спектре положительных ионов пика, принадлежащего молекулярному иону. Показано, что одним из эффективных и малозатратных путей расширения аналитических возможностей данного метода является запись масс-спектров в режиме генерации отрицательных ионов при малых энергиях ионизирующих электронов (до 10 эВ). На примере нескольких фосфорсодержащих органических веществ показана возможность определения молекулярной массы по масс-спектрам положительных ионов и отрицательных ионов, содержащим взаимно комплементарную информацию.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия; ГХ/МС; молекулярная масса; отрицательные ионы; резонансный захват электронов; фосфорорганические соединения.

Main advantages and drawbacks are designated for the conventional, most widespread analytical tool for qualitative and quantitative determination of composition of substances and their mixtures, based on joint application of gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). One of the most significant weakness of mass spectrometry used in classical embodiment with electron ionization at electron energy 70 eV is frequent lack of a molecular ion peak in the positive ion mass spectra. The effective and inexpensive way to expand the analytical capability of GC/MS suggested in this work is to record mass spectra in the regime of generation of negative ions at low ionizing electron energies <10 eV. On the example of some phosphorus-containing organic compounds, the feasibility is demonstrated of determining the molecular weights and molecular structures on the basis of positive and negative ion mass spectra which, as it turned out, provide mutually complementary data.

**Key words:** mass spectrometry; GC/MS; molecular weight; negative ions; phosphororganic compounds; resonance electron capture.

Дата поступления 21.01.20

Фосфорсодержащие органические вещества (ФСОВ) имеют разнообразные сферы применения — от боевых отравляющих веществ, пестицидов до пищевых добавок <sup>1, 2</sup>. Для идентификации фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) в настоящее время разработано большое количество методик, использующих различные физико-химические методы анализа <sup>3</sup>. Для тетраалкилпирофосфатов же (пищевых добавок) таких методик существенно меньше.

Для определения низкомолекулярных органических соединений наиболее распространенным до настоящего времени остается метод масс-спектрометрии в сочетании с газовой хроматографией (ГХ/МС). В то же время, для надежной идентификации целевого соединения в наиболее важных случаях, например при определении фактов применения отравляющих веществ, для проведения анализа требуются привлечение, как минимум, двух независимых методов <sup>4</sup>. В качестве основного метода анализа, как правило, используется стандартный метод масс-спектрометрии с электронной ионизацией (ЭИ) и регистрацией положительных ионов (ПИ) в сочетании с газовой хроматографией (ГХ/МС-ЭИ), обладающий высоким быстродействием, чувствительностью и селективностью <sup>5</sup>. Наличие обширных библиотек, включающих хроматографические и масс-спектральные характеристики более 500 тысяч органических соединений, позволяет эффективно использовать метод ГХ/МС-ЭИ при автоматизированном скрининге, однако в этих библиотеках <sup>6</sup> удается обнаружить лишь отрывочные сведения о масс-спектрах ПИ ФСОВ. Более того, насколько известно авторам, в литературе отсутствуют и сведения о путях масс-фрагментации этих соединений в условиях ЭИ, что в свою очередь создает трудности при их идентификации в сложных пробах.

Известно, что масс-спектр, содержащий пик молекулярного иона, значительно упрощает процесс идентификации. Однако масс-спек-

тры, имеющиеся в вышеупомянутых библиотеках, измерены при ионизации электронами с энергией 70 эВ, при которой молекулярные ионы эффективно фрагментируют и зачастую не «доживают» до момента масс-спектрометрической регистрации. Так, в работе <sup>7</sup> показано, что при ионизации электронами в стандартных условиях (70 эВ) пик молекулярных ионов  $M^+$  с аналитически значимой интенсивностью (не менее 5% по отношению к интенсивности основного пика) регистрируется лишь для 37% известных низкомолекулярных соединений. К сожалению, для большинства ФСОВ молекулярные ионы в масс-спектрах ЭИ ПИ не наблюдаются.

В этой связи, для надежной идентификации крайне необходимы подтверждающие методы, которые бы позволяли получить информацию о молекулярной массе целевого соединения. В качестве таких методов традиционно применяют метод высокоэффективной жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ/МС), а также метод газовой хромато-масс-спектрометрии с химической ионизацией (ГХ/МС-ХИ) с регистрацией ПИ или ОИ <sup>8</sup>.

Процесс ионообразования при ХИ осуществляется в результате ионно-молекулярных реакций анализируемого вещества с газом-реагентом, вводимым в источник ионов. На рис. 1 в качестве примера представлены схемы ионно-молекулярных реакций, происходящих при химической ионизации О-изопропилметилфторфосфоната метаном <sup>8</sup>. Установить молекулярную массу исследуемого соединения позволяет регистрация пиков «квазимолекулярных» ионов — ионов-аддуктов  $[M+H]^+$  (протонированных молекул) при положительной ХИ или — в случае отрицательной ХИ — фрагментных ионов  $[M-H]^-$  (депротонированных молекул), отличающихся по массе от ожидаемых молекулярных ионов всего на 1 Да. Данный метод относится к «мягким» методам ионизации: поскольку избыточная энергия родительских ионов не превышает 5 эВ, фрагментация,

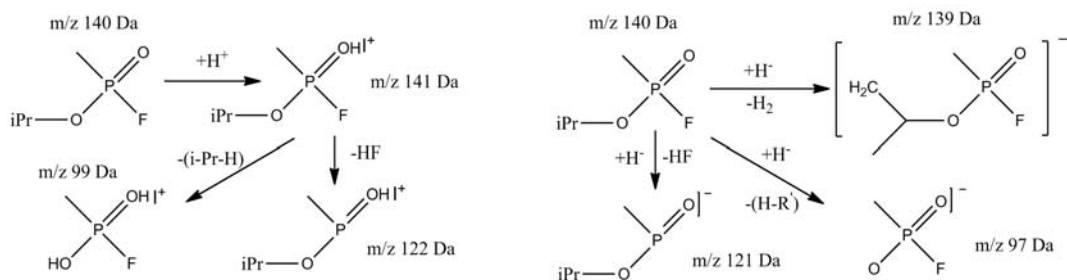


Рис. 1. Схема фрагментации положительно заряженных (слева) и отрицательно заряженных (справа) ионов О-изопропилметилфторфосфоната при химической ионизации метаном <sup>8</sup>.

как правило, оказывается незначительной. Масс-спектры ХИ зачастую представлены только единственным пиком квазимолекулярных ионов<sup>9</sup>, т.е. тоже оказываются недостаточно информативными для установления структуры соединения. Кроме того, данный метод требует использования дополнительного дорогостоящего и ресурсоемкого оборудования, которое поставляется производителями комплексов ГХ/МС опционально и доступно не во всех аналитических лабораториях. Особенно это актуально для появившихся в последнее время мобильных хромато-масс-спектрометров, основанных на методе ГХ/МС-ЭИ, в которых опция ХИ даже не предусмотрена.

Для преодоления этих трудностей в рамках метода ГХ/МС-ЭИ ранее предлагалось применение импульсного режима химической ионизации (ИХИ)<sup>10</sup>. Способ ИХИ заключается в следующем: в испаритель хроматографа вводится анализируемая проба, затем в рассчитанный по формуле (1) момент времени  $t$  инжектируется вещество-инициатор в концентрации 1000:1 по отношению к анализируемому соединению.

$$t = t_a - t_{ic} \quad (1)$$

где  $t_a$  и  $t_{ic}$  — время газохроматографического удерживания анализируемого вещества и вещества-инициатора, соответственно.

Проведенные эксперименты показали, что для О-изопропилметилфторфосфоната приемлемыми веществами-инициаторами могут быть этанол, ацетонитрил, диэтиламин. Применение всех этих инициаторов для импульсной химической ионизации в рамках стандартного комплекса ГХ/МС-ЭИ позволило авторам<sup>10</sup> надежно зарегистрировать квазимолекулярные ионы  $[M+H]^+$  О-изопропилметилфторфосфоната с  $m/z$  141 Да (рис. 1). Недостатком данного способа является необходимость проведения предварительных экспериментов по определению  $t_a$  и  $t_{ic}$ . Наряду с этим требуется тщательный подбор веществ-инициаторов и их эффективных концентраций, что еще более повышает трудоемкость анализа.

В качестве альтернативного подхода для определения молекулярной массы ФСОВ нами предлагается метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ). Теоретические основы и приборное обеспечение метода МС ОИ РЗЭ<sup>11</sup> разрабатывались в 1960–1970 гг. в г. Уфе проф. В.И. Хвостенко с сотрудниками<sup>12</sup>. Этот метод не получил широкого распространения в аналитической химии из-за его

высокой трудоемкости и длительности эксперимента (записываемые масс-спектры представляют собой трехмерный массив), а также достаточно громоздкого и специфического оборудования<sup>12, 13</sup> (ныне включенного в Перечень уникальных научных установок Российской Федерации, <http://www.ckp-rf.ru/usu/353466/>). Метод всегда был ориентирован, главным образом, на фундаментальные исследования физических аспектов процессов низкоэнергетического электронно-молекулярного взаимодействия (квантовых состояний молекул и анионов, определение сечения, энергетики и кинетики ионообразования, времен жизни ОИ и т.д.)<sup>14–17</sup>. Ранее нами было показано, что двумерный аналог масс-спектров ОИ РЗЭ можно воспроизвести и на серийном комплексе ГХ/МС<sup>18</sup>. Для этого потребовалось лишь незначительное усовершенствование (в техническом плане — упрощение) системы электронного управления масс-спектрометрического детектора без вмешательства в его конструкцию<sup>19</sup>. В результате проведенного цикла исследований различных классов соединений была показана достаточная информативность таких масс-спектров ОИ для идентификации веществ, а также некоторые достоинства и целесообразность использования данного метода для структурно-аналитических исследований с помощью серийного комплекса ГХ/МС в базовой комплектации<sup>20–24</sup>. В обзоре<sup>14</sup> отмечалось, что «когда в масс-спектре положительных ионов пик  $M^+$  отсутствует, то в масс-спектре ОИ регистрируется либо  $M^-$ , либо  $[M-H]^-$ ». В настоящей работе на примере нескольких фосфорорганических соединений исследована возможность определения молекулярного веса соединений по масс-спектрам ОИ РЗЭ.

## Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на ГХ-МС комплексе, состоящем из газового хроматографа «Кристалл 5000.1» (СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола) и масс-спектрометрического квадрупольного детектора DSQ (Thermo Finnigan, США). Режимы работы газового хроматографа: неполярная кварцевая капиллярная колонка DB-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура инжектора 250 °С, хроматографирование в режиме программирования температуры термостата от 40 до 250 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка температуры после ввода пробы 1 мин, расход газа-гелия 1.1 мл/мин, температура интерфейса 255 °С. Параметры масс-спектрометрического детекто-

ра: диапазон сканируемых масс 30–400 Да; температура источника ионов 257 °С; энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ при регистрации ПИ. При регистрации ОИ энергия электронов устанавливалась на значение 4 эВ, однако энергетическое распределение термоэмитируемых ренийевым катодом электронов имеет широкий размах, что не исключает возможное присутствие в ионизационной камере и электронов с тепловой энергией (около 0 эВ) <sup>24</sup>. Для увеличения срока службы катода масс-спектрометр был незначительно доработан <sup>19</sup>.

## Результаты и обсуждение

В ранних работах нами приводились масс-спектры ОИ РЗЭ некоторых представителей

фосфорсодержащих отравляющих веществ: О-этил-S-2-(N,N-диизопропиламино)этилметилтиофосфоната, О-изобутил-S-2-(N,N-диэтиламино)этилметилтиофосфоната <sup>20</sup>; О-изопропилметилфторфосфоната <sup>22</sup>. В масс-спектрах ОИ указанных соединений присутствуют пики депротонированных молекул с интенсивностью до 5% от максимального пика в масс-спектре. В настоящей работе представлены масс-спектры положительных ионов (рис. 2) и ОИ РЗЭ (рис. 3) О,О'-диэтил-О-(2-изопропил-4-метилпиримидил-6)тиофосфата (диазинон, действующее вещество пестицидов; номинальная молекулярная масса 304 Да) (1), О,О'-пропилфосфоната (2); 180 Да), О-пропилдихлорфосфата (3); 176 Да) и О,О'-этилпирофосфоната (4); 230 Да).

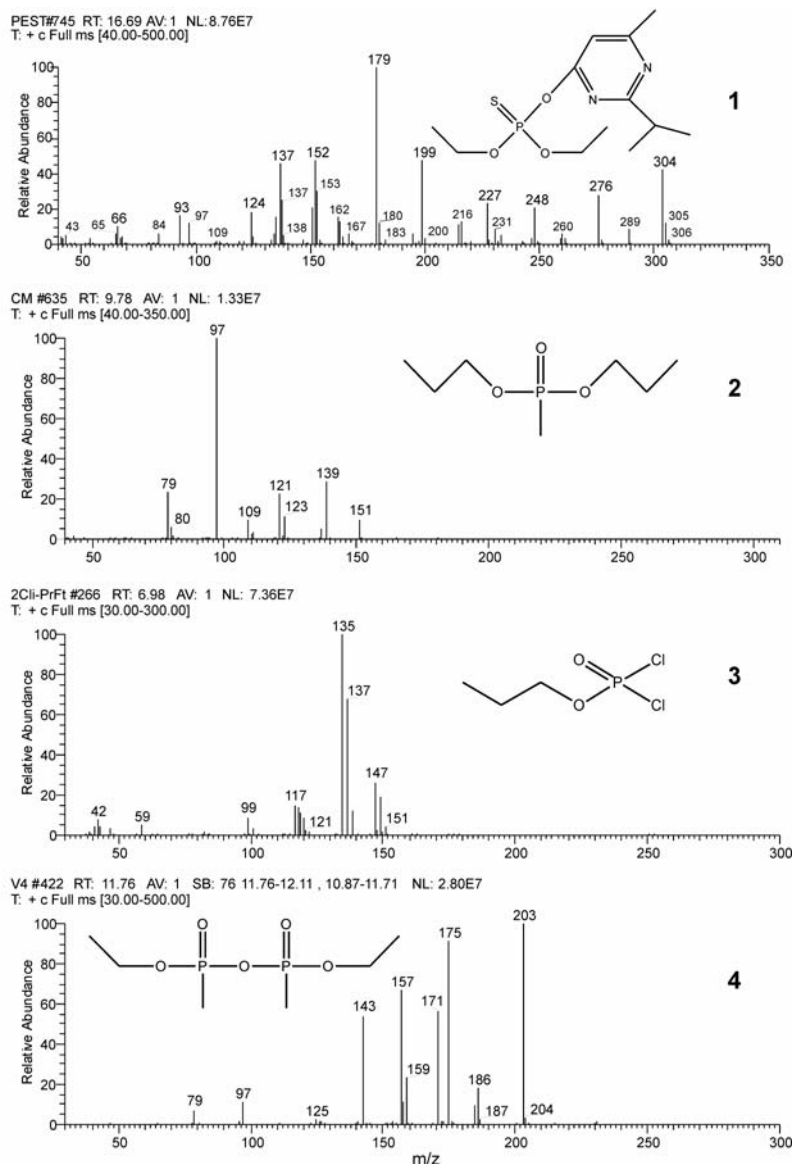
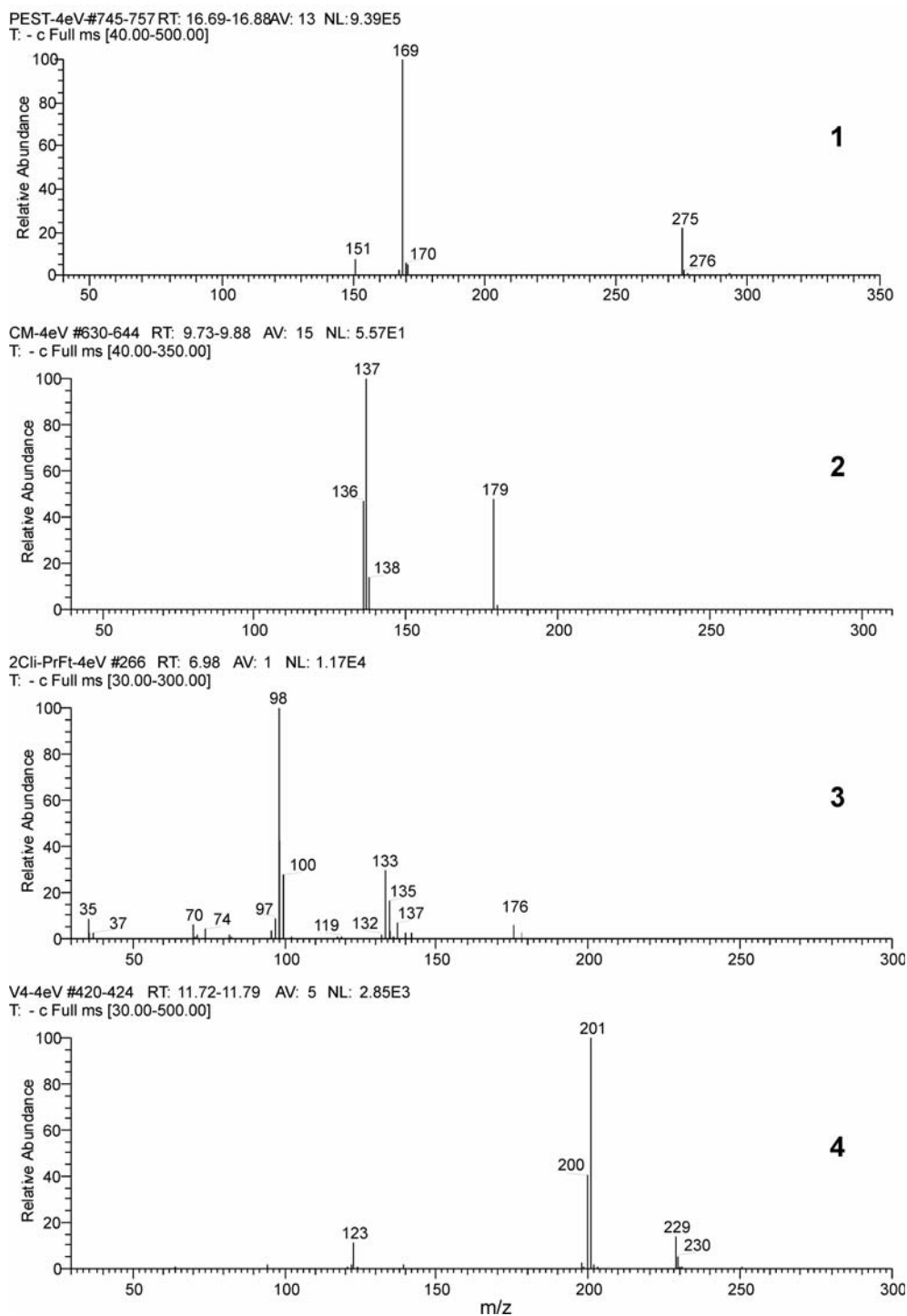
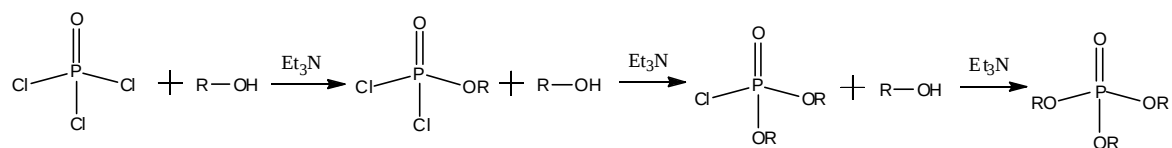


Рис. 2. Масс-спектры положительных ионов: 1 – диазинона; 2 – О,О'-пропилфосфоната; 3 – О-пропилдихлорфосфата; 4 – О,О'-этилпирофосфоната.



**Рис. 3. Масс-спектры отрицательных ионов:** 1 – диазинона; 2 – *O,O'*-пропилфосфоната; 3 – *O*-пропил-дихлорфосфата; 4 – *O,O'*-этилтирофосфоната.

Последние три из них являются побочными продуктами при синтезе алкилдихлор-, диалкилхлор-, триалкилфосфатов, получаемых по схеме:



где R – радикалы нормального строения с числом углеродных атомов от 1 до 5.

Если в масс-спектре положительных ионов диазинона **1** (рис. 2) наблюдается интенсивный пик молекулярных ионов с  $m/z$  304 Да, то для остальных соединений 2–4 значимых пиков, позволяющих идентифицировать их молекулярную массу, не наблюдается. В масс-спектрах же отрицательных ионов (рис. 3) наблюдается обратная картина: для диазинона ожидаемый пик молекулярных ОИ отсутствует, в то время как для трех остальных соединений отчетливо проявляется либо пик дегидрированных ОИ  $[M-H]^-$  (для соединений **2** и **4**), либо пик молекулярных ионов  $M^-$  (соединение **3**). Эти пики при идентификации соединений вполне могут быть приняты в качестве надежных масс-спектральных дескрипторов молекулярной массы в случае отсутствия таковых в классических масс-спектрах положительных ионов (рис. 2).

Несомненным достоинством масс-спектров ОИ можно считать также и их малолинейчатость и легкую интерпретируемость/прогнозируемость<sup>22</sup>. Действительно, немногочисленные пики фрагментных ионов отвечают простому разрыву наиболее слабой связи (для алкоксильных соединений это связь O-Alkyl при атоме кислорода<sup>25</sup>) и отщеплению из молекулярных ОИ нейтрального (алкильного, пиримидильного, пирофосфонатного) оксозаместителя как целого (рис. 3). Определение же состава фрагментных ионов, наблюдаемых в богатых пиками масс-спектрах положительных ионов (рис. 2), напротив, оказывается задачей не столь тривиальной, поскольку аналогичная с виду фрагментация часто сопровождается перегруппировочными процессами — «Н-сдвигом», причем в одних случаях к заряженному фрагменту, а в других — лишней

атом водорода уносится с отщепляемым нейтральным продуктом. Таким образом, при отсутствии пиков молекулярных ионов однозначно идентифицировать ранее неизвестное соединение практически невозможно, но при совместном анализе масс-спектров положительных и отрицательных ионов эта задача существенно упрощается.

Из анализа МС ОИ исследуемых соединений можно прийти к заключению, что общей характерной чертой для них является:

- отрыв от молекулярного иона заместителя при атоме кислорода с сохранением отрицательного заряда на фосфорсодержащем фрагменте молекулы;

- для соединений, в масс-спектрах положительных ионов которых пик молекулярных ионов отсутствует, наличие пиков депротонированных ионов  $[M-H]^-$ , интенсивность которых может достигать 50% от максимального пика в масс-спектре, или же непосредственно самих молекулярных ионов  $M^-$ .

Таким образом, в результате проведенного исследования фосфорсодержащих органических веществ подтверждена возможность применения метода МС ОИ РЗЭ для установления молекулярной массы соединений путем регистрации молекулярных  $M^-$ , или же депротонированных ионов  $[M-H]^-$ . Взаимно дополнительная информация о молекулярной массе и фрагментном составе соединений, получаемая на одном и том же хроматомасс-спектрометрическом приборе при совместном использовании двух масс-спектрометрических методов на ионах противоположного знака, предоставляет возможность надежно идентифицировать данные соединения в составе анализируемых сложных проб без привлечения дополнительного оборудования.

## Литература

1. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение.— М.: Химия, 1987.— 712 с.
2. Использование пирофосфатов в пищевой промышленности. <https://foodandhealth.ru/dobavki/pirofosfaty-e450>.
3. Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament / Ed. P. Vanninen.— Helsinki: The Ministry for Foreign Affairs of Finland, 2017.— 809 p.
4. Criteria for acceptable performance of laboratories in proficiency testing // Proceedings of the Decisions of OPCW Conference of the State Parties.— The Hague, The Netherlands, 1997, C-I/DEC.62.
5. Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений.— М.: МАИК «Наука-Интерпериодика», 2001.— 286 с.

## References

1. Mel'nikov N.N. *Pestitsidy. Khimiya, tekhnologiya, primeneniye* [Pesticides. Chemistry, technology, applications]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 712 p.
2. Application of pyrophosphates in food industry. <https://foodandhealth.ru/dobavki/pirofosfaty-e450>.
3. [Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament]. Ed. P. Vanninen. Helsinki, The Ministry for Foreign Affairs of Finland Publ., 2017, 809 p.
4. [Criteria for acceptable performance of laboratories in proficiency testing]. [Proceedings of the Decisions of OPCW Conference of the State Parties]. The Hague, The Netherlands, 1997, C-I/DEC.62.
5. Zaikin V.G., Varlamov A.V., Mikaya A.I., Prostakov N.S. *Osnovy mass-spektrometrii*

6. NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library. Version 2.2, June 10, 2014.
7. Самохин А.С., Ревельский И.А. Интенсивность пика молекулярного иона в масс-спектрах электронной ионизации // Масс-спектрометрия. — 2012. — Т.9, №1. — С.58-60.
8. Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Savchuk V.I., Suvorkin V.N. Chemical Ionization Methods in Selective Chromatography-Mass Spectrometry of Alkylphosphonic Acid Derivatives // Journal of Analytical Chemistry. — 2002. — V.57, №6. — Pp.529-536.
9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. — С.93.
10. Bogdanov V.A., Vasilevskii S.V., Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Kholstov V.I. Determination of Molecular Masses of Organophosphorus Compounds by the Pulsed Chemical Ionization Method // Journal of Analytical Chemistry. — 2001. — V.56, №6. — Pp.567-571.
11. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. — М.: Наука, 1981. — 163 с.
12. Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В. Отечественная история создания и развития физических методов химии в идеях и лицах. Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов // История науки и техники, 2011. — №3. — С.11-25.
13. Мазунов В. А., Хвостенко В.И. Работа с отрицательными ионами на промышленных масс-спектрометрах // Приборы и техника эксперимента. — 1969. — №4. — С.224-225.
14. Мазунов В.А., Щукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов // Масс-спектрометрия. — 2006. — Т.3, №1. — С.11-32.
15. Муфтахов М.В., Хатымова Л.З., Хатымов Р.В., Мазунов В.А. Инструментальный метод масс-спектрометрии резонансного захвата электронов для фундаментальных и прикладных исследований органических соединений. // Известия Уфимского научного центра РАН. — 2014. — №4. — С.38-49.
16. Хатымов Р.В., Туктаров Р.Ф., Щукин П.В., Муфтахов М.В. Диссоциативный распад отрицательных ионов фторфуллеренов: статистический подход. // Баш. хим. ж. — 2010. — Т.17, №1. — С.16-19.
17. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Tuktarov R.F., Raitman O.A., Shokurov A.V., and Pankratyev E.Yu. Fragmentation and slow autoneutralization of isolated negative molecular ions of phthalocyanine and tetraphenylporphyrin // The Journal of Chemical Physics. — 2019. — V.150. — Pp.134301.
18. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Иванова М.В. Применение масс-спектрометрии отрицательных ионов в аналитических целях на ГХ-МС комплексе // Известия Уфимского научного центра РАН. — 2014. — №3. — С.86-90.
19. Патент на полезную модель № 158407 РФ. Устройство для сохранения катода масс-спектро-  
*organicheskikh soedineniy* [Fundamentals of mass spectrometry of organic compounds]. Moscow, MAIK «Nauka-Interperiodika» Publ., 2001, 286 p.
6. NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library. Version 2.2, June 10, 2014.
7. Samokhin A.S., Revelsky I.A. [Intensity of molecular ion peak in electron ionization mass spectra]. *J. Anal. Chem.*, 2012, vol.67, pp.1066-1068.
8. Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Savchuk V.I., Suvorkin V.N. [Chemical Ionization Methods in Selective Chromatography-Mass Spectrometry of Alkylphosphonic Acid Derivatives]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2002, vol.57, no.6, pp.529-536.
9. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii* [Mass spectrometry in organic chemistry]. Moscow, Binom Publ., 2003, p.93.
10. Bogdanov V.A., Vasilevskii S.V., Kireev A.F., Rybal'chenko I.V., Kholstov V.I. [Determination of Molecular Masses of Organophosphorus Compounds by the Pulsed Chemical Ionization Method]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol.56, no.6, pp.567-571.
11. Khvostenko V.I. *Mass-spektrometriya otritsatel'nykh ionov v organicheskoy khimii* [Negative Ion Mass Spectrometry in Organic Chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1981, 163 p.
12. Khatymova L.Z., Mazunov V.A., Khatymov R.V. *Otechestvennaya istoriya sozdaniya i razvitiya fizicheskikh metodov khimii v ideyakh i litsakh. Mass-spektrometriya otritsatel'nykh ionov rezonansnogo zakhvata elektronov* [Domestic History of Becoming and Development of Physical Methods of Chemistry in Ideas and Personalities. Resonant Electron Capture Mass Spectrometry]. *Istoriya nauki i tekhniki* [History of Science and Engineering], 2011, no.3, pp.11-25.
13. Mazunov V.A., Khvostenko V.I. Operation of industrial mass spectrometers in negative ion mode. Instruments and Experimental Techniques (Pribory i Tekhnika Eksperimenta), 1969. - No 4. - Pp. 224-225.
14. Mazunov V.A., Shchukin P.V., Khatymov R.V., Muftakhov M.V. *Mass-spektrometriya otritsatel'nykh ionov v rezhime rezonansnogo zakhvata elektronov* [Negative ion mass spectrometry in resonant electron capture mode (tutorial)]. *Mass Spektrometriya* [Mass spectrometry], 2006, vol.3, no.1, pp.11-32.
15. Muftakhov M.V., Khatymova L.Z., Khatymov R.V., Mazunov V.A. *Instrumental'nyy metod mass-spektrometrii rezonansnogo zakhvata elektronov dlya fundamental'nykh i prikladnykh issledovaniy organicheskikh soedineniy* [Resonant electron capture mass spectrometry as a tool for fundamental and applied studies of organic compounds]. *Izvestiya Ufmskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre], 2014, no.4, pp.38-49.
16. Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Shchukin P.V., Muftakhov M.V. *Dissociativnyy raspad otritsatel'nykh ionov ftorfullerenov: statisticheskiy podkhod* [Dissociative decay of negative ions of fluorofulle-

- метра при работе с малыми энергиями ионизации // Терентьев А.Г., Иванова М.В., Хатымов Р.В., Дудкин А.В. // Б.И.— 2015.— №36.
20. Терентьев А.Г., Морозик Ю.И., Рыбальченко И.В., Дудкин А.В., Смирнов А.О., Галеев Г.В. 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.
21. 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 квантовохимических расчетов // ЖОХ.— 2015.— №11.— С.1855-1863.
22. Терентьев А.Г., Хатымов Р.В., Легков М.А., Дудкин А.В., Рыбальченко И.В. Интерпретация и прогнозирование масс-спектров отрицательных ионов некоторых групп фосфорсодержащих элементоорганических соединений // Масс-спектрометрия.— 2016.— Т.13, №3.— С.193-202.
23. 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.
24. Терентьев А. Г., Хатымов Р.В. Сравнение чувствительности методов масс-спектрометрии положительных и отрицательных ионов на примере нитротолуолов // Известия РАН, Сер. Хим.— 2020.— №5.— С.899-908.
25. Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Yakushchenko I.K., Yarmolenko O.V., Pankratyev E.Yu. Unified statistical RRKM approach to the fragmentation and autoneutralization of metastable molecular negative ions of hexaazatrinaphthylenes // Physical Chemistry Chemical Physics.— 2020.— V.22.— Pp.3073-3088.
- renes: statistical approach]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2010, vol.17, no.1, pp.16-19.
17. Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Tuktarov R.F., Raitman O.A., Shokurov A.V., Pankratyev E.Yu. [Fragmentation and slow autoneutralization of isolated negative molecular ions of phthalocyanine and tetraphenylporphyrin]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, vol.150, pp.134301.
18. Terentyev A.G., Khatymov R.V., Ivanova M.V. *Primeneniye mass-spektrometrii otritsatel'nykh ionov v analiticheskikh tselyakh na GKH-MS komplekse* [Application of negative ion mass spectrometry in the GC-MS apparatus for analytical purposes]. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre], 2014, no.3, pp.86-90.
19. Terentyev A.G., Ivanova M.V., Khatymov R.V., Dudkin A.V. *Ustroystvo sokhraneniya katoda mass-spektrometra pri rabote s malymi energiyami ionizatsii* [A device for saving the cathode of a mass spectrometer when working with low ionization energies]. Patent RF, no.158407, 2015.
20. Terentyev A.G., Morozik Y.I., Rybal'chenko I.V., Dudkin A.V., Smirnov A.O., Galyaev G.V. [Determination of the structural features of O-alkyl-S-2-(N,N-dialkylamino) ethyl alkylthiophosphonates from their electron ionization mass spectra]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol.71, pp.1266-1274.
21. Khatymov R.V., Ivanova M.V., Terentyev A.G., and Rybal'chenko I.V. [Discrimination of Stereoisomers of 2-Chlorovinylidichloroarsine and Bis(2-chlorovinyl)chloroarsine from the Data of Negative Ion Mass Spectrometry and Quantum-Chemical Simulation]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol.85, no.11, pp.2596-2604.
22. Terentyev A.G., Khatymov R.V., Lyogkov M.A., Dudkin A.V., and Rybal'chenko I.V. [Interpretation and simulation of negative ion mass spectra of some phosphorus organoelement compounds]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol.72, no.13, pp.1322-1330.
23. Terentyev A.G., Dudkin A.V., Morozik Y.I. *Polucheniye analiticheskoy informatsii o soedinenii dlya provedeniya strukturno-grupпового analiza po mass-spektram otritsatel'nykh ionov* [Gaining of analytical information about a compound for structural group analysis using mass spectra of negative ions]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2019, vol.85, no.8, pp.8-15.
24. Terentyev A.G., Khatymov R.V. [Comparison of sensitivity for methods of positive and negative ion mass spectrometry, exemplified by nitrotoluenes]. *Russian Chemical Bulletin*, 2020, vol.69, pp.899-908.
25. Khatymov R.V., Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Yakushchenko I.K., Yarmolenko O.V., Pankratyev E.Yu. [Unified statistical RRKM approach to the fragmentation and autoneutralization of metastable molecular negative ions of hexaazatrinaphthylenes]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol.22, pp.3073-3088.