Сопоставление пределов детектирования ряда имитаторов фосфорорганических отравляющих веществ и силильных производных метилфосфоновой кислоты и ее О-алкиловых эфиров при использовании газовой хроматографии/масс-спектрометрии с различными способами ионизации и с беспламенным термоионизационным детектором

Юрий Сергеевич Яшин, Игорь Александрович Ревельский, Ирина Николаевна Тихонова, Валентина Григорьевна Караваева, Эдуард Даниэлевич Вирюс, Дмитрий Александрович Чепелянский, Александр Игоревич Ревельский

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские Горы, д. 1. стр. 3, 119992 Москва, Россия
E-mail: i.revelsky@gmail.com

doi:10.25703/MS.2019.16.21

Поступила в редакцию 08.04.2019 г.; после переработки – 14.05.2019 г.

В работе исследованы масс-спектры электронной (**ЭИ**) и химической ионизации (**ХИ**) некоторых фосфатов и фосфонатов (имитаторов фосфорорганических отравляющих веществ, **ФОВ**) и силильных производных метилфосфоновой кислоты и ее О-алкиловых эфиров (маркеров продуктов гидролиза ФОВ). Для тех же соединений изучены масс-спектры фото- и фотохимической ионизации при атмосферном давлении (**ФИАД**, **ФХИАД**), выбраны условия, обеспечивающие возможность регистрации масс-спектров, состоящих только из пиков ионов M^+ либо $[M+H]^+$, определены пределы детектирования в режиме регистрации одного иона. Кроме того, определены пределы детектирования для всех изученных фосфорорганических соединений (**ФОС**) при использовании газового хроматографа в сочетании с беспламенным термоионизационным детектором. Пределы детектирования для имитаторов ФОВ при использовании ГХ/МС (ЭИ) (МС/МС), ГХ/МС (ХИ), ГХ/МС (ФИАД), ГХ/МС (ФХИАД) в режиме селективной регистрации одного иона составили (пг): 0.2–1.0, 1.0–6.0, 10–30, 0.1–0.3, соответственно. Для силильных производных метилфосфоновой кислоты и О-алкиловых эфиров соответствующие пределы детектирования составили (пг): 0.2–4.0, 1.0–5.0, 10–25 и 1.0–3.0. Пределы детектирования для всех исследуемых ФОС при использовании газового хроматографа с беспламенным термоионизационным детектором (**БПТИД**) составили 0.3–0.6 пг. При сопоставлении полученных данных установлено, что быстрый скрининг проб на присутствие изученных ФОС целесообразно осуществлять с использованием газового хроматографа с БПТИД и последующим уточнением состава отобранных проб с использованием ГХ/МС (ФХИАД) либо ГХ/МС (ЭИ) (МС/МС).

Ключевые слова: *газовая хроматография/масс-спектрометрия, электронная ионизация, химическая ионизация, фото- и фотохимическая ионизация при атмосферном давлении, фосфорорганические соединения, беспламенное термоионизационное детектирование.*

Comparison of the detection limits of a number of surrogates of organophosphorus toxic agents and silyl derivatives of methylphosphonic acid and its O-alkyl esters using gas chromatography / mass spectrometry with various ionization methods and with a flameless thermion-ionization detector

Yu.S. Yashin, I.A. Revelsky, I.N. Tikhonova, V.G. Karavaeva, E.D. Virus, D.A. Chepelyansky, A.I. Revelsky

Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskie gory, 1-3, Russia
E-mail: i.revelsky@gmail.com

Electron ionization (EI) and chemical ionization (CI) mass spectra of phosphates and phosphonates (surrogates of respective chemical war agents) and silyl derivatives of methylphosphonic acid and its O-alkyl esters (markers of hydrolysis products of chemical war agents) were investigated and respective detection limits were determined using GC/MS (EI) and GC/MS (CI) in a single ion monitoring mode. Atmospheric pressure photo- and photochemical ionization (APPhI/APPhCI) mass spectra of the same compounds were investigated using GC/MS (APPhI/APPhCI) and conditions providing registration of mass spectra consisting of the only one peak, corresponding to M^+ or $[M+H]^+$ ion, were chosen and detection limits in single ion monitoring mode were determined. In addition, the detection limits for all studied compounds using GC with flameless thermionic detector (FTID) were determined as well. Detection limits for phosphates and phospanates using GC/MS (EI) (MS/MS), GC/MS (CI), GC/MS (APPhI) and GC/MS (APPhCI) and single ion monitoring mode were 0.2–1.0 pg, 1.0–6.0 pg, 10–30 pg, 0.1–0.3 pg, respectively. For silyl derivatives of methylphosphonic acid and its O-alkyl esters respective detection limits were 0.2–4.0 pg, 1.0–5.0 pg, 10–25 pg and 1.0–3.0 pg. Detection limits for all studied compounds using GC with FTID were 0.3–0.4 pg. This means, that fast screening of the samples to be investigated should be based on the latter method and GC/MS has to be used only for selected samples.

Keywords: *GC/MS, electron ionization, chemical ionization, atmospheric pressure photo- and photochemical ionization, phosphorus organic compounds, flameless thermoionic detector*

Введение

Для быстрого высокочувствительного и высокоселективного обнаружения имитаторов фосфорорганических отравляющих веществ (**ФОВ**) на уровне следов представляло интерес изучение возможностей применения газовой хроматографии/масс-спектрометрии (**ГХ/МС**) с различными методами ионизации, такими как электронная (**ИЭ**) и химическая ионизация (**ХИ**), фото и фотохимическая ионизация при атмосферном давлении (**ФИАД** и **ФХИАД**). Для обеспечения техники безопасности прямой анализ ФОВ заменен анализом соответствующих им имитаторов, близких по физико-химическим свойствам, таких как фосфаты и фосфонаты.

Наряду с анализом имитаторов представляло интерес и изучение возможности обнаружения метилфосфоновой кислоты и ее О-алкиловых эфиров (после предварительного их силилирования), которые могут образовываться в результате гидролиза соответствующих ФОВ. Эти соединения являются маркерами соответствующих ФОВ. Масс-спектры ИЭ фосфорорганических соединений (**ФОС**), как правило, не содержат пиков молекулярных ионов [1]. Известно, что существенное увеличение интенсивности пиков молекулярных ионов либо протонированных молекул $[M+H]^+$ возможно при использовании масс-спектрометрии с ХИ [2]. В этом случае интенсивность характеристичных ионов составляет от процентов до 50%.

Следует отметить, что чувствительность обнаружения при использовании масс-спектрометрии с ХИ существенно зависит от условий эксперимента и конструкции прибора.

Наибольшими возможностями с точки зрения селективной и высокочувствительной регистрации молекулярного иона обладают методы масс-спектрометрии с ФИАД и ФХИАД [3]. Масс-спектры большого количества изученных соединений, зарегистрированные этими методами в оптимальных условиях, состоят только из пика молекулярного иона $M^{+\cdot}$ либо протонированной молекулы $[M+H]^+$ [3–7]. Этим методом в сочетании с газовой хроматографией были изучены зависимости масс-спектров трех триалкилфосфатов и диалкилметил- и диалкилбутил фосфонатов [8] от условий эксперимента (концентрации в газе-носителе, температуры источника ионизации и концентрации вещества-реагента).

Были определены пределы детектирования по иону $[M+H]^+$ в режиме масс-хроматографии и регистрации одного иона. Они составили 3–5 пг и десятые доли пикограмма, соответственно. При использовании ВЭЖХ в сочетании с тандемной масс-спектрометрией предел детектирования для метилфосфоновой кислоты (после предварительной дериватизации) составил 2 пг [9], а для ряда О-алкиловых эфиров метилфосфоновой кислоты (**МФК**) (без дериватизации) – 0.2–1.0 пг [10].

В настоящей работе проведено исследование масс-спектров ИЭ, ХИ, ФИАД и ФХИАД ряда ФОС, полученных с использованием капиллярной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией с соответствующими источниками ионизации. Целью работы являлись разработка условий анализа методом ГХ/МС, обеспечивающих возможность высокочувствительного и селективного определения как имитаторов ФОВ, так и силильных производных МФК, а также ряда ее кислых эфиров, соответствующих продуктам гидролиза ФОВ и определение соответствующих пределов детектирования при использовании различных способов ионизации, рассмотренных выше, а так же определение пределов детектирования исследуемых ФОВ при сочетании КГХ с беспламенным термоинизационным детектором.

Экспериментальная часть

Работу проводили с использованием хроматомасс-спектрометров моделей “Automass Multi” (Thermo Quest) и “Trace GC/Polaris Q” (Thermo Quest) с возможностью МС/МС при исследовании масс-спектров ЭИ как эфиров фосфорной и фосфоновой кислот (имитаторов ФОВ), так и силильных производных метилфосфоновой кислоты и ряда ее «кислых эфиров» (О-алкилметил фосфонатов). Условия экспериментов при анализе эфиров фосфорной и метилфосфоновой кислот методом МС/МС приведены в работе [11].

Масс-спектры ХИ для тех же имитаторов ФОВ и силильных производных регистрировали на масс-спектрометре “Automass Multi” (Thermo Quest). В качестве газа-реагента использовали изобутан.

Исследование масс-спектров ФИАД и ФХИАД для имитаторов ФОВ, силильных производных метилфосфоновой кислоты и ее О-алкиловых эфиров проводили с использованием хроматомасс-спектрометра модели «4021» фирмы Finnigan с источником фото- и фотохимической ионизации, разработанным нами [5]. К этому источнику через обогреваемую линию была подсоединена капиллярная колонка. По другой обогреваемой линии в источник подавался гелий (скорость до 60 мл мин$^{-1}$) для поддержания в источнике атмосферного давления и для подачи паров вещества-реагента (ацетона) при осуществлении фотохимической ионизации. Концентрация паров вещества-реагента составляла 10^{-6}–10^{-5} г см^3. ФИАД проводили с использованием криптоновой газоразрядной лампы; энергия квантов УФ-излучения составляла 10.2 эВ.

В качестве модельных веществ-имитаторов ФОВ (близких по физико-химическим свойствам к ФОВ) использовали триэтилфосфат (**ТЭФ**), диизобутилметилфосфонат (**ДИБМФ**), трипропилфосфат (**ТПФ**), диамилметилфосфонат (**ДАМФ**), дипинаколилметилфосфонат (**ДПМФ**) и трибутилфосфат (**ТБФ**).

При оптимизации условий разделения этих соединений использовали капиллярные колонки DB-5 MS, SE-52, SE-54, RTX-5 различной длины (1.5–15 м), толщина слоя фазы составляла (0.25–1 мкм) и внутренний диаметр (0.25–0.32 мм). Разделение модельных соединений проводили в режиме программирования температуры термостата колонок при различных скоростях нагрева. Температура инжектора составляла 250 °С. Ввод пробы осуществляли

Таблица 1. Пределы детектирования, полученные для ряда фосфатов и фосфонатов в режиме ИЭ при использовании различных хроматомасс-спектрометров

№	Соединение	ММ	Характе-ристичный ион, *m/z*	Предел детектирования, пг			
				“Automass Multi”		“Polaris Q”	
				Масс-хроматограмма	СИД	Масс-хроматограмма	МС/МС
1	ТЭФ	182	99	3.0	1.0	5.0	0.6
2	ДИБМФ	208	97	2.0	0.7	3.6	0.9
3	ТПФ	224	99	2.0	0.7	1.4	0.2
4	ДАМФ	236	97	2.0	0.8	3.0	3.0
5	ДПМФ	264	97	8.0	4.0	4.2	0.8
6	ТБФ	266	99	1.0	0.4	4.0	0.2

без деления потока. Объем пробы раствора имитаторов ФОВ в этаноле составлял 1 мкл. Концентрация аналитов составляла 10^{-9}–10^{-11} г мкл$^{-1}$, в зависимости от прибора и вещества.

Исследование возможности определения изучаемых ФОС на уровне следовых количеств проводили также на газовом хроматографе «Trace GC» с беспламенным термоионным детектором (**БПТИД**) модели «TD 80». Температура инжектора и детектора составляла 220 °С и 300°С, соответственно. Аналиты разделяли на капиллярной колонке DB-5MS (15 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Для оценки пределов детектирования в инжектор вводили 1 мкл раствора аналитов, концентрация которых составляла 2.5×10^{-11} г мкл$^{-1}$.

Была изучена возможность определения метилфосфоновой кислоты и О-алкилметилфосфонатов («кислых эфиров») в виде соответствующих силильных производных на уровне следовых количеств. В связи с этим были оптимизированы условия получения триметилсилил- (**ТМС**) и *трет*-бутилдиметилсилильных (**ТБДМС**) производных рассматриваемых соединений и их хроматографического разделения. Кроме того были изучены масс-спектры ИЭ, ХИ и ФИАД/ФХИАД с целью минимизации пределов детектирования соответствующих силильных производных. Эксперименты проводили на различных хроматомасс-спектрометрах и газовом хроматографе с БПТИД, описанных выше.

ТМС и ТБДМС производные получали с использованием силилирующих агентов БСТФА и МТБСТФА соответственно. Пробу раствора в метаноле объемом 10 мкл, содержащую 10^{-5} г анализируемого соединения упаривали досуха и добавляли 200 мкл реагента. Полученную смесь нагревали и выдерживали при 60°С в течение часа, затем разбавляли тем же реагентом до концентрации 10^{-8}–10^{-10} г мкл$^{-1}$ (для каждого аналита).

В качестве модельных соединений использовали силильные производные, такие как МФК-ТМС, изопропилметилфосфонат (**ИПМФ**)-ТМС, изобутилметилфосфонат (**ИБМФ**)-ТМС, пинаколилметилфософнат (**ПМФ**)-ТМС, МФК-ТБДМС, ИБМФ-ТБДМС, ИПМФ-ТБДМС, ПМФ-ТБДМС.

Разделение смесей этих соединений проводили в режиме программирования температуры при использовании такой же капиллярной колонки DB-5MS, как при работе с БПТИД. Пробу объемом 1 мкл вводили в инжектор без деления потока. Концентрация компонентов составляла 5×10^{-11}–10^{-10} г мкл$^{-1}$.

Таблица 2. Пределы детектирования для модельных ФОС (имитаторов ФОВ), полученные при использовании масс-спектрометрии с ХИ

№	Соединение	ММ	Характеристичный ион, *m/z*	Предел детектирования, пг	
				Масс-хроматограмма	СИД
1	ТЭФ	182	183	8.0	1.0
2	ДИБМФ	208	209	9.0	2.0
3	ТПФ	224	225	10.0	1.0
4	ДАМФ	236	237	10.0	1.0
5	ДПМФ	264	265	30.0	6.0
6	ТБФ	266	267	7.0	0.8

Результаты и обсуждение

Первым этапом исследования было изучение масс-спектров ЭИ алкилфосфатов и алкилфосфонатов, полученных с использованием двух типов масс-спектрометров – квадрупольного (“Automass Multi”) и оборудованного ионной ловушкой (“Polaris Q”) с возможностью осуществления режима МС/МС. Как известно, и это подтвердили наши эксперименты, фоновый сигнал, связанный с присутствием в системе газового хроматографа остаточных количеств растворителя или присутствующих в нем примесей, может приводить к снижению чувствительности определения. Наиболее значимое влияние эти факторы оказывают на чувствительность ионной ловушки особенно при вводе пробы в хроматограф без деления потока.

Нашей целью было сопоставление пределов детектирования исследуемых имитаторов ФОВ при использовании двух типов хроматомасс-спектрометров с ИЭ в режиме регистрации масс-хроматограмм при полном сканировании и селективном ионном детектировании (**СИД**). Перед измерением пределов детектирования была проведена оптимизация хроматографических условий разделения для минимизации ширины регистрируемых пиков аналитов. Кроме того, были изучены масс-спектры аналитов с целью выбора характеристических ионов. Были зарегистрированы также масс-спектры фона.

Наиболее характеристичными ионами для фосфатов и фосфонатов были ионы с *m/z* 99 и 97, соответственно. Пределы детектирования, полученные для изученных ФОС (имитаторов ФОВ) при использова-

Таблица 3. Пределы детектирования ряда ФОС при использовании ГХ/МС (ФИАД) и ГХ/МС (ФХИАД) в режиме регистрации масс-хроматограмм и селективной регистрации одного иона

№	Соединение	ММ	ГХ/МС (ФИАД)			ГХ/МС (ФХИАД)		
			Характеристичный ион, (2M)H	Предел детектирования, пг		Характеристичный ион, *m/z*	Предел детектирования, пг	
				Масс-хроматограмма	СИД		Масс-хроматограмма	СИД
1	ТЭФ	182	365	370	20	183	23	0.14
2	ДИБМФ	208	417	43	9	209	25	0.13
3	ДИПМФ	264	529	420	33	265	45	0.33
4	ТБФ	266	533	320	11	267	21	0.08

нии электронной ионизации и двух типов хромато-масс-спектрометров, приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, величина предела детектирования (S/N=3:1) зависит от типа прибора. Минимальное значение (0.2–1 пг) определяется в большинстве случаев при использовании "Polaris Q" в режиме МС/МС при селективной регистрации ионов-продуктов, для "Automass Multi" – около 1 пг.

Масс-спектры ХИ для этих же имитаторов ФОВ были изучены в случае использования хроматомасс-спектрометра модели "Automass Multi". Необходимо отметить, что в случае источника как с ЭИ, так и с химической ионизацией для регистрации соответствующих ионов, применялся фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), в отличие от других масс-спектрометров, в большинстве своем использующих вторичный электронный умножитель (ВЭУ). В качестве газа-реагента использовали изобутан. Концентрация компонентов в растворе искусственной смеси изученных соединений, который вводили в хроматограф, составляла $n \times 10^{-10}$ г мкл$^{-1}$. В масс-спектрах всех изученных соединений наиболее интенсивным был пик, отвечавший протонированной молекуле $[M+H]^+$. В таблице 2 приведены пределы детектирования для изученных имитаторов ФОВ, полученные при использовании масс-спектрометрии с ХИ. Видно, что пределы детектирования, полученные в режиме регистрации одного иона, при электронной и химической ионизации и использовании хроматомасс-спектрометра "Automass Multi" с квадрупольным масс-анализатором и ФЭУ близки между собой (табл. 1, 2).

Нами были изучены масс-спектры, полученные с фото- и фотохимической ионизацией при атмосферном давлении для ТЭФ, ДИБМФ, ДПМФ и ТБФ, смесь которых разделяли на капиллярной колонке DB-5 MS (15 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) с программированием температуры. Объем пробы – 1 мкл с концентрацией аналитов в случае ГХ/МС (ФИАД) 5×10^{-9}–5×10^{-10} г мкл$^{-1}$ и 5×10^{-11}–5×10^{-12} г мкл$^{-1}$ в случае ГХ/МС (ФХИАД).

Пределы детектирования, полученные для обоих способов ионизации по масс-хроматограммам при полном сканировании и в режиме СИД, приведены в таблице 3. Была проведена оптимизация условий как хроматографического анализа, так и состава масс-спектров. Она включала в первом случае минимизацию ширины пиков, а во втором – подавление кластерообразования и максимизацию интенсивности пика иона $[M+H]^+$.

Величина пределов детектирования по масс-хроматограммам в случае ГХ/МС (ФИАД) примерно в 10 раз выше, чем для ГХ/МС (ФХИАД). При селективной регистрации одного иона это различие превышает 100 раз. Низкая чувствительность в случае ГХ/МС (ФИАД) обусловлена близостью энергий ионизации аналитов и энергии квантов УФ излучения лампы. Кластерные ионы $(2M)H^+$ образуются в связи с высокой концентрацией аналитов в газовой фазе и уменьшение их концентрации с целью декластеризации невозможно в связи с низкой чувствительностью определения аналитов в варианте ГХ/МС (ФИАД).

Для всех аналитов при их количестве ниже 10^{-10} г в случае ГХ/МС (ФХИАД) регистрируется ион $[M+H]^+$и предел детектирования ниже 10^{-12} г. Масс-спектры ФИАД и ФХИАД ТЭФ и ТБФ были изучены в работе [8], однако более детальная численная информация приведена в настоящей работе.

Сопоставление пределов детектирования, полученных для рассматриваемых ФОС с использованием методов ГХ/МС (ЭИ), ГХ/МС (ХИ) и ГХ/МС (ФХИАД), показывает, что наименьшие значения были достигнуты в режиме СИД в случае ГХ/МС (ФХИАД). Близкие к этим пределы детектирования были получены при использовании метода ГХ/МС (ЭИ) в режиме МС/МС.

Нами также были изучены пределы детектирования ряда ФОС (включая рассмотренные) при использовании КГХ с беспламенным термоионным детектором (БПТИД) (табл. 4). Полученные величины сопоставимы с пределами детектирования для методов ГХ/МС (ЭИ) в режиме МС/МС и ГХ/МС (ФХИАД). Поэтому для осуществления быстрого скрининга проб на присутствие ФОС целесообразно использование ГХ (БПТИД) совместно с ГХ/МС. Отобранные в результате скрининга пробы следует более детально исследовать с помощью ГХ/МС (МС/МС) либо ГХ/МС (ФХИАД).

Были также изучены масс-спектры ИЭ и ХИ силильных производных метилфосфоновой кислоты и ее О-алкиловых эфиров, определены пределы детектирования методами ГХ/МС (ЭИ), ГХ/МС (ХИ) и сопоставлены с величинами, полученными методами ГХ/МС (ФИАД), ГХ/МС (ФХИАД) и ГХ/БПТИД. Это исследование проводилось с целью

Таблица 4. Пределы детектирования ряда ФОС (имитаторов ФОВ), полученные при использовании ГХ (БПТИД)

№	Соединение	ММ	Предел детектирования, пг
1	ТЭФ	182	30
2	ДИБМФ	208	35
3	ТПФ	224	30
4	ДАМФ	236	27
5	ДИПМФ	264	40
6	ТБФ	266	50

изучения возможности обнаружения следовых количеств метилфосфоновой кислоты и соответствующих ее О-алкиловых эфиров («кислых эфиров»), включая О-изопропил, О-пинаколил и О-изобутилметилфосфонатов, образующихся при гидролизе соответствующих ФОВ и являющихся их маркерами. Пределы детектирования, полученные для силильных производных изученных ФОС при использовании ГХ/МС (ЭИ) (табл. 5). Концентрации аналитов составляли 10^{-10}–10^{-8} г мкл$^{-1}$. Объем пробы – 1 мкл.

Как видно из таблицы 5, величина пределов детектирования для изученных соединений зависит от типа прибора, и находится на уровне пикограммов, однако полученные значения в несколько раз выше, чем для фосфатов и фосфонатов (имитаторов ФОВ) (табл. 1). В таблице 6 представлены данные для пределов детектирования ТМС-производных МФК и ее О-алкиловых эфиров, полученные при использовании ГХ/МС (ХИ).

Исследование проводили на хроматомасс-спектрометре “Automass Multi” с тем же источником ионов, с помощью которого изучали масс-спектры ХИ фосфатов и фосфонатов. При сравнении данных (табл. 5, 6) можно отметить, что соответствующие пределы детектирования, полученные при ХИ для тех же ТМС- производных такие же, либо существенно ниже, чем полученные при ЭИ. Это связано, по-видимому, с меньшим влиянием фона в первом случае, чем во втором.

Мы изучили также масс-спектры и пределы детектирования для ряда ТМС- и ТБДМС-производных МФК и ее О-алкиловых эфиров в случе использования ГХ/МС (ФИАД) и ГХ/МС (ФХИАД). Полное изложение результатов исследования соответствующих масс-спектров приведено в работе [12].

Для удобства сопоставления полученных значений в таблице 7 приведены уточненные результаты определения пределов детектирования, полученные различными методами.

Методом ГХ/МС (ФИАД) при больших концентрациях (около 10^{-7} г мкл$^{-1}$) ТМС- производных регистрировали ионы $[M+H]^+$и $[M+Si(CH)_3]^+$, а для ТБДМС-производных – ионы $[M+H]^+$и $[M+Si(C_4H_9)(CH_3)_2]^+$. В случае ГХ/МС (ФХИАД) для ТМС-производных были характерны ионы $[MMaH]^+$ (где М – молекулярная масса ТМС-производного, Ма – молекулярная масса ацетона как вещества-реагента), а для ТБДМС-производных были характерны ионы

Таблица 5. Пределы детектирования для ТМС-производных метилфосфоновой кислоты (МФК) и ее О-алкиловых эфиров, полученные при использовании ГХ/МС (ЭИ)

№	Соединение	ММ	Характеристичный ион, *m/z*	Предел детектирования, пг			
				“Automass Multi”		“Polaris Q”	
				Масс-хроматограмма	СИД	Масс-хроматограмма	МС/МС
1	МФК-ТМС	240	225	10	6	8	0.2
2	ИБМФК-ТМС	224	153	20	9	2	1
3	ИПМФК-ТМС	210	153	70	30	7	2
4	ПМФК-ТМС	252	153	90	30	6	4

Таблица 6. Пределы детектирования ТМС-производных МФК и ее О-алкиловых эфиров, полученные при использовании ГХ/МС (ХИ)

№	Соединение	ММ	Характеристичный ион, *m/z*	Предел детектирования, пг	
				Масс-хроматограмма	СИД
1	МФК-ТМС	240	241	5	1
2	ИБМФК-ТМС	224	225	10	2
3	ИПМФК-ТМС	210	211	10	4
4	ПМФК-ТМС	252	253	20	5

$[MMa]^+$. При низких концентрациях как ТМС-, так и ТБДМС-производных наиболее характерным был соответствующий ион $[M+H]^+$.

Как видно из таблицы 7, пределы детектирования для ТМС-/ТБДМС-производных в случае ГХ/МС (ФХИАД) и режиме СИД были близки к таковым, полученным с использованием ГХ/МС (ЭИ), ГХ/МС/МС и ГХ/МС (ХИ). Полученные методом ГХ/МС (ФИАД) пределы детектирования были примерно на порядок выше (около 2.5×10^{-11} г). Сопоставление пределов детектирования для фосфатов и фосфонатов (имитаторов ФОВ) и ГМС/ТБДМС-производных МФК и ее кислых эфиров (маркеров ФОВ) с применением ГХ/МС (ФХИАД), показало, что в случае первых они примерно в 10 раз ниже, чем для вторых.

Нами была изучена возможность определения ТМС-/ТБДМС-производных МФК и ей соответствующих кислых эфиров на газовом хроматографе «Trace GC» с беспламенным термоионным детектором (**БПТИД**) модели «TD 80». Условия анализа приведены в экспериментальной части. Для оценки пределов детектирования в инжектор вводили 1 мл раствора силильных производных с концентрацией аналитов около 2.5×10^{-11} г мкл$^{-1}$. Отметим, что по-

Таблица 7. Пределы детектирования ТМС-/ТБДМС-производных МФК и ее О-алкиловых эфиров, полученных при использовании ГХ/МС (ФИАД) и ГХ/МС (ФХИАД) в режиме селективной регистрации одного иона

№	Соединение	ММ	ГХ/МС (ФИАД)		ГХ/МС (ФХИАД)	
			Характеристичный ион $[M+H]^+$	Предел детектирования, пг	Характеристичный ион, $[M+H]^+$	Предел детектирования, пг
1	МФК-ТМС	240	241	16.0	241	2.0
2	ИБМФК-ТМС	224	225	25.0	225	3.0
3	ИПМФК-ТМС	210	211	25.0	211	3.0
4	ПМФК-ТМС	252	253	8.0	253	13.0
5	МФК-ТБДМС	324	325	20.0	325	3.0
6	ИБМФК-ТБДМС	266	267	24.0	267	1.0
7	ИПМФК-ТБДМС	252	253	26.0	253	1.0
8	ПМФК-ТБДМС	294	295	10.0	295	3.0

Таблица 8. Пределы детектирования ТМС-/ТБДМС- производных МФК и ее кислых эфиров, полученные при использовании ГХ/БПТИД

№	Соединение	Предел детектирования, пг
1	МФК-ТМС	0.6
2	ИБМФК-ТМС	0.5
3	ИПМФК-ТМС	0.6
4	ПМФК-ТМС	0.5
5	МФК-ТБДМС	0.4
6	ИБМФК-ТБДМС	0.4
7	ИПМФК-ТБДМС	0.5
8	ПМФК-ТБДМС	0.4

лученные пределы детектирования при использовании БПТИД (табл. 8) в 3–5 раз ниже, чем в случае ГХ/МС (ФХИАД).

По нашему мнению, целесообразно проводить скрининг анализируемых проб как на присутствие соответствующих ФОВ (их имитаторов), так и силильных производных продуктов гидролиза ФОВ (их маркеров) с помощью ГХ/БПТИД. Только пробы, отобранные в результате скрининга, должны подлежать дополнительному анализу методом ГХ/МС.

Заключение

В результате проведенного исследования масс-спектров электронной и химической ионизации, фото- и фотохимической ионизации при атмосферном давлении ряда фосфатов и фосфонатов (имитаторов ФОВ) и силильных производных метилфосфоновой кислоты (МФК) и ее О-алкиловых эфиров (маркеров продуктов гидролиза ФОВ) и их оптимизации определены условия регистрации масс-спектров, состоящих только из пика характеристичного иона, который в случае химической ионизации и фотохимической ионизации при атмосферном давлении соответствует иону $[M+H]^+$. Пределы детектирования составляют от пикограммов до долей пикограммов в зависимости от аналита, способа ионизации и прибора. Наименьшие пределы детектирования имитаторов ФОВ можно получить в случае ЭИ в режиме МС/МС и МС (ФХИАД). Пределы детектирования для всех изученных ФОС на уровне долей пикограммов определены и при использовании газового хроматографа с беспламенным термоионным детектором. Целесообразно применение этого метода для быстрого скрининга проб на присутствие заданных ФОС с последующим анализом отобранных проб методами ГХ/МС (ФХИАД) либо ГХ/МС (ЭИ) в режиме МС/МС.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 19-03-00732 А

Конфликт интересов

Конфликта интересов нет.

Список литературы

1. Gillis R.G., Occolowitz J.L. The mass spectrometry of phosphorus compounds // Analytical Chemistry of phophorus compounds, Ch. 6; Edited by M. Halmann. New York : Wiley-Interscience, 1972.
2. Соловьев А.А., Каденцев В.И., Чижов О.С. Масс-спектрометрия с химической ионизацией // *Успехи химии*. 1979. Т. 48. С. 1182–1207.
3. А.С. 1159412 СССР. Способ масс-спектрометрического анализа газовой смеси / Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. № 3546684/24-25; заявл. 24.01.83; опубл. 23.12.85, Бюл. № 47.
4. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Вознесенский В.Н., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Масс-спектрометрия с фотоионизации при атмосферном давлении н-алканов, спиртов, кетонов, сложных эфиров и аминов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. Т. 35, №. 9. С. 1987–1992.
5. Ревельский И.А., Яшин Ю.С. Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении // Масс-спектрометрический анализ смесей с применением

ионно-молекулярных реакций / под ред. А.А. Поляковой. М.: Химия, 1989. С. 202–227.

6. Ревельский И.А., Яшин Ю.С., Курочкин В.К., Костяновский Р.Г. Масс-спектрометрия с фотоионизацией при атмосферном давлении и анализ многокомпонентных смесей без разделения // *Заводская лаборатория*. 1991. Т. 57. С. 1–4.
7. Яшин Ю.С., Ревельский И.А., Тихонова И.Н. Сочетание газовой хроматографии на коротких капиллярных колонках и масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении для быстрого обнаружения фталатов в сложных смесях // *Масс-спектрометрия*. 2006. Т. 3, № 2. С. 101–106.
8. Яшин Ю.С., Ревельский И.А., Тихонова И.Н. Хромато-масс-спектрометрический анализ эфиров фосфорной и фосфоновой кислот с применением фотоионизации при атмосферном давлении // *Масс-спектрометрия*. 2006. Т. 3, № 2. С. 107–112.
9. Rodin I.A., Baygildiev T.M., Stavrianidi A.N., Braun A.V., Rybalchenko I.V., Shpigun O.A. Hydrophilic interaction liquid chromatography tandem mass spectrometry methylphosphonic acid determination in water samples after derivatization with p-bromophenacyl bromide // *Chromatographia*. 2015. Vol. 78. N 7–8. P. 585–591.
10. Rodin I.A., Baygildiev T.M., Stavrianidi A.N., Braun A.V., Lebedev A.T., Rybalchenko I.V., Shpigun O.A. Hydrophilic interaction liquid chromatography tandem mass spectrometry methylphosphonic and alkyl methylphosphonic acids determination in environmental samples after pre-column derivatization with p-bromophenacyl bromide // *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1442. P. 19–25.
11. Вирюс Э.Д., Ревельский И.А., Ревельский А.И., Яшин Ю.С., Брайцев Р.Н. Изучение возможности применения газовой хроматографии/тандемной масс-спектрометрии для определения фемтограммовых количеств эфиров фосфорной и метилфосфоновой кислот // *Масс-спектрометрия*. 2004. Т. 1, № 3. С. 207–212.
12. Yashin Yu.S., Revelsky I.A., Tikhonova I.N. Analysis of silyl derivatives of methylphosphonic acid esters by gas chromatography-mass spectrometry with atmospheric pressure photoionization // *J. Anal. Chem*. 2014. V. 69. № 14. P. 1356–1360.

References

1. Gillis R.G., Occolowitz J.L. The mass spectrometry of phosphorus compounds // Analytical Chemistry of phophorus compounds Ch. 6; Edited by M. Halmann. New York : Wiley-Interscience, 1972.
2. Solov'ev A.A., Kadentsev V.I., Chizhov O.S. // *Uspekhi Khimii*. 1979. Vol. 48. P. 1182–1207.
3. USSR Patent 1159412. Sposob mass spectrometricheskogo analiza gazovoi smesi / Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Voznesenskii V.N. et al.: № 3546684/24-25; zayavl. . 24.01.83; opubl. 23.12.85 , Bull. № 47.
4. Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Voznesenskii V.N., et al. // *Izv. AN SSSR. Ser. Khim.*. 1986. Vol. 35, N 9. P. 1987–1992.
5. Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Mass-spectrometriya s photoionizatsiei pri atmosphernom davlenii // Mass-spectrometricheski analiz smesei s primeneniem ionno-moleculyarnikh reactrsii; pod red. A.A. Polyakova, M., Khimiya, 1989. P. 202–227.
6. Revelsky I.A., Yashin Yu.S., Kurochkin V.K., et al. // *Zavodskaya laboratoriya*. 1991. Vol. 57. P. 1–4.
7. Yashin Yu.S., Revelsky I.A., Tikhonova I.N. // *Mass-spektrometriya*. 2006. Vol. 3, N 2. P. 101–106.
8. Yashin Yu.S., Revelsky I.A., Tikhonova I.N. // *Mass-spektrometriya* 2006. Vol. 3, N 2. P. 107–112.
9. Rodin I.A., Baygildiev T.M., Stavrianidi A.N., et al. // *Chromatographia*. 2015. Vol. 78, N 7–8. P. 585–591.
10. Rodin I.A., Baygildiev T.M., Stavrianidi A.N., et al. // *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1442. P. 19–25.
11. Virus E.D., Revelsky I.A., Revelsky A.I., et al. // *Mass-spektrometriya*. 2004. Vol. 1, № 3. P. 207–218.
12. Yashin Yu.S., Revelsky I.A., Tikhonova I.N. // *J. Anal. Chem*. 2014. V. 69, N 14. P. 1356–1360.