УДК 543.544.45+543.51

ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ И ИОНИЗАЦИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ

© 2020 г. И. А. Полунина¹, К. Е. Полунин¹, А. К. Буряк^{1, *}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия *e-mail: akburyak@mail.ru Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г. Принята к публикации 22.06.2020 г.

Методом масс-спектрометрии исследованы ионизированные продукты десорбции тиосемикарбазидов с поверхности стальной мишени до и после нанесения на нее твердых растворов тиосемикарбазидов в органических матрицах (никотиновая кислота, α-циано-4-гидроксикоричная кислота, 2,5-дигидроксибензойная кислота, дитранол). Обнаружено, что в условиях матрично-активированной десорбции/ионизации 2,5-дигидроксибензойная кислота является универсальной матрицей для исследования синтезированных тиосемикарбазидов. По сравнению с α-циано-4-гидроксикоричной кислотой ее применение позволяет в 100 раз снизить предел обнаружения тиосемикарбазидов. Исследования процессов распада метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, ускоренных в ионном источнике, позволили предложить схемы их фрагментации и механизм ионизации.

DOI: 10.31857/S0023291220060099

введение

Тиосемикарбазиды – биологически активные полифункциональные соединения, содержащие атомы азота и серы. Их использование в качестве дериватов алкилгидразинов оказалось весьма успешным при проведении хроматографического анализа микроколичеств этих токсикантов в объектах окружающей среды [1-4]. Для идентификации тиосемикарбазидов в водных и органических растворах были использованы методы спектрофотометрии, а в газовой фазе – масс-спектрометрии (MC). Многие S,N-производные гидразинов малолетучие и термолабильные вещества, для их анализа необходимо применять методы более мягкой ионизации, чем ионизация электронами, обычно используемая в хромато-масс-спектрометрии [5].

В основе метода лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) лежит взаимодействие вещества с лазерным излучением с последующей десорбцией с поверхности мишени и ионизацией [6]. Метод ЛДИ позволяет анализировать смеси протонированных и катионированных молекул низкомолекулярных компонентов в присутствии буферов и примесных соединений. Для увеличения эффективности метода ЛДИ к целевым соединениям добавляют органические или неорганические матрицы (метод матрично-активированной ЛДИ, МАЛДИ) [7]. Основные требования к матрицам заключаются в их высокой способности поглощать лазерное излучение, кристаллизоваться, включая в свою структуру анализируемое вещество, переносить протоны в ходе процесса ионизации, инертности по отношению к анализируемому веществу, хорошей растворимости в используемых растворителях и низкой летучести в условиях вакуума. В качестве органических матриц хорошо зарекомендовали себя такие соединения, как коричная и никотиновая кислоты, 3-амино-4-гидроксибензойная кислота, α-циано-4-гидроксикоричная кислота, 2,5-дигидроксибензойная кислота, 6,7-дигидроксикумарин, 2-(4-гидроксифенилазо)бензойная кислота, 3-гидроксипиколиновая кислота, 2,4,6-тригидроксиацетофенон и многие другие [8]. Отмечено влияние кислотности матрицы на выход ионов анализируемого вещества [9]. Взаимодействие матриц с органическими веществами мало изучено, множество экспериментальных параметров, таких как длина волны и мощность лазерного излучения, различные способы нанесения матрицы, ее состав и концентрация влияют на выход ионов [7]. Как правило, вещества матрицы на несколько порядков больше, чем изучаемого вещества, а так как большинство соединений, используемых в качестве матриц, имеют молекулярную массу ниже 500 Да, ионы матрицы могут стать помехой в определении целевых соединений. Значительно снизить фоновый сигнал матрицы позволяет вариация соотношения матрица/ана-

Тиосемикарбазид	R	\mathbf{R}^1	R ²	<i>М</i> , Да
1	Et	Me	Me	147
2	All	Me	Me	159
3	Ph	Me	Me	195
4	All	Н	Me	145
5	All	Me	Et	173
6	Ph	Н	Me	181
7	Ph	Me	Et	209

Таблица 1. Химический состав и молекулярная масса M синтезированных 4-R-1,1-R¹, R²-тиосемикарбазидов

лизируемое вещество, которое подбирается экспериментально для каждого нового образца. Поскольку фундаментальные процессы образования ионов в варианте ионизации методом МАЛДИ еще не до конца исследованы, накопление экспериментальных результатов и методов их интерпретации позволят создать новые подходы к разработке оригинальных теоретических положений.

Цель работы — исследование лазерной десорбции и ионизации этил-, аллил- и фенилтиосемикарбазидов с поверхности стальной мишени до и после нанесения на нее твердых растворов органических матриц и исследуемых соединений, а также изучение механизма ионизации и фрагментации молекул тиосемикарбазидов, десорбирующихся с поверхностей разного типа.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистые 4-R-1,1-R¹, R²-тиосемикарбазиды были получены по методике [2] в результате взаимодействия 1-метил-, 1,1-диметил- и 1,1-метилэтилгидразинов с этил-, аллил- и фенилизотиоцианатами RNCS (табл. 1).

Экспериментальные исследования ЛДИ тиосемикарбазидов выполнены на масс-спектрометре Ultraflex II TOF (Bruker Daltonics, Германия) с азотным лазером ($\lambda = 337$ нм, энергия излучения 110 мкДж, частота импульса 20 Гц, количество импульсов для получения спектра 25-50, время между импульсами 1 мкс), времяпролетным масс-анализатором с рефлектроном и программным обеспечением FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. (Bruker, Германия). Спектры получены в режиме регистрации положительных ионов. Ускоряющее напряжение и напряжение на рефлектроне – 25 и 26.5 кВ соответственно. Калибровку масс осуществляли по методам внешнего и внутреннего стандарта, используя значения масс пиков ионов матриц. При этом достигнута точность определения масс $\Delta m \leq 0.1$ Да. Для изучения фрагментации исходных метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов применяли режим распада за пределами ионного источника. Массспектры ионов-продуктов регистрировали с помощью метода FAST (Bruker Daltonics). Для повышения воспроизводимости результатов анализа каждый масс-спектр получали усреднением 5 масс-спектров. Относительное стандартное отклонение зарегистрированного суммарного ионного сигнала составило 8%.

В качестве матриц использовали следующие вещества: 2,5-дигидроксибензойную кислоту (DHBA) и α -циано-4-гидроксикоричную кислоту (CHCA) от Bruker Daltonics (Германия), никотиновую кислоту и дитранол от Acros Organics (Бельгия). Растворы матриц с концентрацией 1 мг/мл готовили в 80%-ном растворе метанола в воде. Использовалась деионизированная вода, полученная на установке Milli-Q (Millipore, США), и метанол (Sigma, США).

В качестве мишени использовали планшеты AnchorChip (Bruker, Германия), содержащие гидрофильные металлические участки строго заданного диаметра, равного 600 мкм. На поверхность мишени наносили 1 мкл раствора матрицы и после высушивания на воздухе добавляли 1 мкл анализируемого раствора. Во избежание образования крупных кристаллов проводили перекристаллизацию полученных "точек", добавляя 1 мкл метанола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные тиосемикарбазиды (табл. 1) практически не поглощают излучения в области рабочей частоты азотного лазера масс-спектрометра (337 нм) [2], что затрудняет их ионизацию. Тем не менее, при облучении короткими лазерными импульсами тиосемикарбазидов, нанесенных на стальную мишень в количестве 5 нг, удалось наблюдать их десорбцию, т.е. переход анализируемого вещества с поверхности мишени в газовую фазу. В плотной высокотемпературной плазме над поверхностью образца наряду с протонированными молекулами тиосемикарбазидов $[M + H]^+$ обнаружены их катионированные молекулы, содержащие катионы стальной подложки, в частности ионы натрия и калия, обладающие наибольшей эффективностью ионизации (табл. 2). Абсолютная интенсивность образования ионов тиосемикарбазидов является невысокой, при этом относительная интенсивность пиков протонированных молекул существенно выше, чем интенсивность пиков их катионированных молекул. Высокие значения S/N – отношения интенсив-

Тиосемикарбазид	Кластерные ионы	m/z	Относительная интенсивность, %	S/N
1	$[M + H]^+$	147.990	100	27
	$[M + Na]^+$	169.976	27	11
	$[M + K]^+$	185.952	17	6
2	$[M + H]^+$	160.005	65*	245
	$[M + Na]^+$	181.996	6.6	29
	$[M + K]^+$	197.984	7	31
3	$[M + H]^{+}$	195.992	100	114
	$[M + Na]^+$	217.957	40	46
	$[M + K]^{+}$	233.920	59	67

Таблица 2. Состав кластерных ионов тиосемикарбазидов в условиях ЛДИ, а также относительная интенсивность их сигналов и отношение интенсивности сигнала к шуму (*S*/*N*)

* Относительная интенсивность иона К⁺ составляет 100%.

ности сигнала протонированных молекул к шуму, позволяют надежно их идентифицировать в масс-спектре.

Причиной наблюдаемой ионизации тиосемикарбазидов в условиях ЛДИ может быть либо образование ионизирующих фотоэлектронов при взаимодействии лазерного излучения с поверхностью мишени [6], либо образование в результате таутомерного превращения алкилгидразинов HS-кислоты, которая, вероятно, протонирует тиосемикарбазиды по наиболее осно́вной аминогруппе (схема 1). Второй вариант ионизации более вероятен, иначе в масс-спектрах ЛДИ тиосемикарбазидов доминировали бы кластерные ионы, образовавшиеся за счет эмиссии катионов с поверхности стальной мишени.



Схема 1. Образование протонированных молекул тиосемикарбазидов в условиях ЛДИ.

Нанесение матрицы на мишень должно облегчить десорбцию и ионизацию исследуемых соединений и повысить чувствительность их анализа [7]. Универсальных матриц, одинаково хорошо

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 6 2020

Матрица	Структурная формула	Максимум поглощения λ, нм	<i>М</i> , Да
3-Пиридин-карбоновая (никотиновая) кислота	O N OH	266	123.11
2,5-Дигидрокси-бензойная кислота (DHBA)	ОН ОН ОН	337 и 353	154.22
α-Циано-4-гидрокси-коричная кислота (СНСА)	но-Он	337 и 353	189.16
1,8-Дигидрокси-9-антрон (дитранол)	OH O OH	337	226.23

Таблица 3. Структура и физико-химические характеристики матриц

подходящих для ионизации всех классов соединений, пока не обнаружено, поэтому подбор оптимальной матрицы осуществляется экспериментальным путем. В табл. 3 приведены физикохимические характеристики исследованных матриц.

Применение никотиновой кислоты в качестве матрицы не позволило зарегистрировать протонированные молекулы этил- и фенилтиосемикарбазидов 1 и 3 при содержании этих соединений на мишени ниже 100 нг. Это связано с плохой совместимостью данных веществ с матрицей, в результате чего молекулы тиосемикарбазидов неравномерно распределяются по поверхности быстро образующихся кристаллов матрицы, и сигналы кластерных ионов плохо воспроизводятся. Протонированные молекулы аллилтиосемикарбазида **2** $[M + H]^+$ с m/z 160 и его катионированные молекулы $[M + Na]^+$ с m/z 182 и $[M + K]^+$ с *m/z* 198 удалось зарегистрировать лишь при 1000-кратном превышении доли матрицы над долей тиосемикарбазида 2 (мольное соотношение матрица/аналит Mt/A = 1000). В этом случае сокристаллизация матрицы с соединением 2 была удовлетворительной, однако наблюдался сильный фоновый сигнал матрицы, а масс-спектр 2 характеризовался крайне низкой интенсивностью и плохой воспроизводимостью.

Использование дитранола (*m*/*z* 226), в качестве матрицы позволило зарегистрировать протонированные молекулы этил- и аллилтиосемикарба-

зидов **1** и **2** (с m/z 148 и 160 соответственно) только при их содержании на мишени более 1 мкг. Ионизация тиосемикарбазидов с дитранолом наблюдалась при значении Mt/A = 1000. Предел обнаружения тиосемикарбазидов **1** и **2** с дитранолом составил всего 10 мг/л.

В результате проведенных экспериментов установлено, что эффективность ионизации синтезированных тиосемикарбазидов в режиме МАЛДИ при использовании никотиновой кислоты и дитранола в качестве матриц оказалась неудовлетворительной.

α-Циано-4-гидроксикоричная кислота (СНСА) и 2,5-дигидроксибензойная кислота (DHBA) широко используются в качестве матриц для анализа низкомолекулярных соединений в условиях ЛДИ. В масс-спектре СНСА-матрицы (рис. 1а) наблюдаются ее протонированные молекулы [Mt + H]⁺ с m/z 190, кластерные ионы [Mt + Na]⁺ с m/z 212 и [Mt + K]⁺ с m/z 228, а также ион [2Mt + H]⁺ с m/z 379. В масс-спектре DHBA-матрицы (рис. 16) наблюдаются ее протонированные молекулы [Mt + H]⁺ с m/z 155 и катионированные молекулы [Mt + Na]⁺ с m/z 177 и [Mt + K]⁺ с m/z 193.

Масс-спектры МАЛДИ тиосемикарбазидов 1 (*m*/*z* 148) и 3 (*m*/*z* 196) в присутствии матриц из DHBA и CHCA приведены на рис. 2. Наряду с указанными выше пиками кластерных ионов в масс-спектрах наблюдаются пики молекулярных ассоциатов тиосемикарбазидов с матрицей.



Рис. 1. Масс-спектры МАЛДИ матриц из СНСА (а) и DHBA (б) в режиме регистрации положительных ионов.

На рис. 3 приведены результаты исследования зависимости интенсивности пика протонированных молекул тиосемикарбазида $2 (m/z \ 160)$ от его концентрации на мишени. Обнаружено, что при увеличении концентрации соединения $2 \ в \ 100 \ раз$ (при постоянной концентрации СНСА-матрицы) выход ионов тиосемикарбазида увеличивается всего в 2 раза.

Экспериментально установлено, что для анализа тиосемикарбазида 1 подходит только DHBA-матрица, поскольку использование в этом качестве CHCA осложняется наличием значительного числа ее фрагментных ионов, перекрывающих пики анализируемого соединения. Пик протонированной молекулы 1 (m/z 148.091) маскируют пики основного и изотопного ионов [$Mt_{CHCA} + H - CO_2$]⁺ с m/z 146.061 и 148.066 соответственно. Предел обнаружения тиосемикарбазида 2 практически одинаков при использовании обеих матриц (1 мг/л). Предел обнаружения тиосемикарбазида 3 с DHBA-матрицей составляет 0.01 мг/л, что в 100 раз лучше, чем с CHCA-матрицей. Таким образом, для анализа синтезированных тиосемикарбазидов методом МАЛДИ-МС наиболее универсальной матрицей является DHBA.

Исследование влияния концентрации DHBAматрицы на выход ионов различных тиосемикарбазидов позволило обнаружить, что максимальная интенсивность пиков протонированной молекулы тиосемикарбазида 1 достигается применением 100-кратного избытка вещества матрицы (Mt/A = 100), для тиосемикарбазида 2 эффективное соотношение Mt/A = 1, для соединения 3 Mt/A = 1000 (рис. 4). При этом тиосемикарбазид 3 может быть обнаружен в количестве 10⁻¹² г. Причиной влияния концентрации DHBAматрицы на эффективность ионизации этил-, аллил- и фенилтиосемикарбазидов 1-3, по-видимому, является различие в электронной конфигурации и основных свойствах этих молекул, отличающихся природой заместителя R.



Рис. 2. Масс-спектры МАЛДИ тиосемикарбазида 1 с матрицей из DHBA (а) и тиосемикарбазида 3 с матрицей из CHCA (б). Звездочкой отмечены пики ионов матрицы.

Таким образом, обнаружено, что для исследования тиосемикарбазидов в условиях ЛДИ наибольшая эффективность ионизации и наиболее низкий предел обнаружения вещества достигаются при использовании в качестве матрицы DHBA, которая обладает наибольшей кислотностью по Бренстеду. Исследование процессов распада метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, ускоренных в ионном источнике, позволило предложить схемы их фрагментации и ионизации. В табл. 4 приведены значения m/z обнаруженных кластерных ионов и протонированных молекул.

Таблица 4. Масс-спектры метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, ускоренных в ионном источнике

Тиосемикарбазид	<i>m/z</i> кластерных ионов
1	46, 61, 78, 103, 114, 146, 148
2	46, 58, 61, 78, 103, 115, 126, 158, 160
3	46, 61, 78, 103, 152, 162, 192, 194, 196
4	47, 58, 89, 144, 146
5	58, 60, 73, 75, 92, 117, 170, 172, 174
6	47, 89, 165, 182
7	58, 60, 73, 75, 92, 94, 117, 151, 176, 206, 208, 210

* Жирным шрифтом выделены значения *m/z* исходных протонированных молекул.



Рис. 3. Зависимость интенсивности сигналов протонированной молекулы тиосемикарбазида 2 (m/z 160) от его концентрации на мишени, равной 0 (I), 500 (2) и 50000 пг (3), при одинаковой концентрации СНСАматрицы.

Анализ фрагментов метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, позволяет предположить, что их распад происходит в результате разрыва химических связей, ближайших



Рис. 4. Зависимость интенсивности образования протонированных молекул тиосемикарбазидов **1–3** (кривые *1–3* соответственно) от отрицательного логарифма их мольного соотношения с DHBA-матрицей.

к атому азота с присоединенным протоном (схема 2). Распад молекул тиосемикарбазидов **1–3** приводит к элиминированию нейтральных аминосоединений (этиламина, аллиламина, анилина и диметилгидразина), а также молекулы сероводорода.



Схема 2. Распад метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов 1–3, ускоренных в ионном источнике.

Соединения, указанные на схеме 2, регистрируются масс-спектрометром в виде соответствующих протонированных молекул. Это полностью соответствует данным [10] об основных схемах фрагментации аминов в процессе ЛДИ в растворах и газовой фазе.

МАЛДИ масс-спектры фрагментации метастабильных протонированных молекул 5 и 7 (производные 1,1-метилэтилгидразина) близки к масс-спектрам соединений 1-3 (производные 1,1-диметилгидразина) и отличаются на гомологическую разность 14 Да. Масс-спектры фрагментации метастабильных протонированных молекул 4 и 6 (производные 1-метилгидразина) содержат ионы метилгидразиния с m/z 47 и протонированного 1-метиламиноизотиоцианата с m/z 89. Рас-

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 6 2020



Рис. 5. Масс-спектры МАЛДИ тиосемикарбазида 3 (А/Мt_{DHBA} = 1) при энергии лазера 35 (1) и 40% (2).

пад всех аллилтиосемикарбазидов (2, 4, 5) сопровождается образованием ионов аллиламмония с m/z 58, а фрагментация всех фенилтиосемикарбазидов (3, 6, 7) строго индивидуальна и зависит от природы радикалов R¹ и R² (табл. 1 и 4).

Кроме того, в МАЛДИ масс-спектрах фрагбольшинства тиосемикарбазидов ментации (табл. 4) присутствуют пики кластерных ионов $[M + H - 2]^+$ и $[M + H - 4]^+$. Вероятно, их образование обусловлено протекающими в условиях МАЛДИ процессами дегидрирования протонированных молекул аминов, которые впервые были описаны в [10]. Экспериментально установлено, что интенсивность образования дегидрированных ионов тиосемикарбазидов зависит от природы вещества и матрицы, концентрации аналита на мишени и мощности лазерного излучения. В частности, при энергии лазера 35% (в линейном режиме) и соотношении A/Mt_{DHBA} = = 1 доля дегидрированных ионов $[M + H - 4]^+$ относительно ионов [М + Н]⁺ у этилтиосемикарбазида 1 составляет 12%, у фенилтиосемикарбазида 3 - 45%, у аллилтиосемикарбазида 2 она не определяется, т.к. пик его дегидрированного иона [М + Н – 4]⁺ маскируется изотопным пиком матрицы [Mt_{DHBA} + H]⁺ с *m/z* 156. Для соединения **3** увеличение энергии лазера с 35 до 40% приводит к увеличению доли дегидрированных ионов $[M + H - 4]^+$ с 45 до 82.5% (рис. 5).

Депротонирование тиосемикарбазидов 1 и 3 при использовании в качестве матрицы СНСА характеризуется низкой воспроизводимостью отношения $[M + H - 4]^+/[M + H]^+$ как от точки к точке на мишени при постоянном соотношении А/Мt_{CHCA}, так и при изменении этого соотношения. При уменьшении концентрации вещества на мишени в 1000 раз (от А/Мt_{CHCA} = 1 до А/Мt_{CHCA} = 0.001) доля дегидрированных ионов $[M + H - 4]^+$ относительно ионов $[M + H]^+$ у фенилтиосеми-карбазида 3 снижается с 72 до 34%, а у этилтиосемикарбазида 1 – с 52 до 30%.

Образование ионов $[M + H - 4]^+$ тиосемикарбазида **3** при использовании дитранола в качестве матрицы отчетливо наблюдается при содержании вещества на мишени свыше 5 мкг, при этом пики ионов матрицы практически отсутствуют в спектрах, в отличие от матриц из DHBA и CHCA, протонированные молекулы которых подвергались фрагментации в ионном источнике. При увеличении содержания соединения **3** на мишени с 5 до 50 мкг доля ионов $[M + H - 4]^+$ относительно $[M + H]^+$ увеличивается с 6 до 80%.

При использовании всех матриц обнаруженные пики ионов $[M + H - 2]^+$ были гораздо менее интенсивны, чем пики ионов $[M + H - 4]^+$ (рис. 5).

Анализ литературных данных [7–10] и полученных экспериментальных результатов позволяет предположить, что распад метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, ускоренных в ионном источнике, сопровождается элиминированием нейтральной молекулы водорода и циклизацией кластерных ионов в ионы [М + H – H₂]⁺ гидро-1,3,4-тиадиазолов, часть которых после элиминирования второй молекулы водорода трансформируется в катионы 1,3,4-тиадиазолия $[M + H - 2H_2]^+$ (схема 3). Интенсивность образования дегидрированных кластерных ионов зависит от химического состава вещества и матрицы, их соотношения на мишени и интенсивности лазерного излучения.



Схема 3. Механизм образования дегидрированных кластерных ионов тиосемикарбазидов в результате распада их метастабильных протонированных молекул, ускоренных в ионном источнике.

Природа взаимодействия органических матриц с тиосемикарбазидами, как и другими соединениями, пока недостаточно изучена, но накопление новых экспериментальных данных в дальнейшем позволит уточнить предложенные схемы ионизации и фрагментации анализируемых соединений в режиме МАЛДИ.

выводы

Методом ЛДИ исследованы ионизированные продукты десорбции полифункциональных тиосемикарбазидов с поверхности стальной мишени. Использование 2,5-дигидрооксибензойной кислоты (DHBA) и α-циано-4-гидроксикоричной кислоты (CHCA) в качестве органических матриц позволило увеличить интенсивность образования протонированных и катионированных молекул тиосемикарбазидов. По сравнению с СНСА применение DHBA снижает в 100 раз предел обнаружения тиосемикарбазидов. К тому же использование матрицы из СНСА осложняется наличием значительного числа ее фрагментных ионов, маскирующих пики анализируемых соединений.

Исследования процессов распада метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, протекающих после ускорения в ионном источнике, позволили предложить схемы их фрагментации. Обнаружено, что распад молекул этил-, аллил- и фенилтиосемикарбазидов приводит к элиминированию нейтральных молекул аминосоединений и сероводорода. Кроме того, процесс распада сопровождается дегидрированием исходных метастабильных протонированных молекул и образованием кластерных ионов-продуктов $[M + H - 2]^+$ и $[M + H - 4]^+$. Интенсивность их образования зависит от природы тиосемикарбазида и матрицы, их соотношения на мишени и интенсивности лазерного излучения. Предложен механизм образования дегидрированных фрагментных ионов тиосемикарбазидов в присутствии матриц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01224а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. С. 517.

- 2. Полунин К.Е., Матюшин Д.Д., Ульянов А.В., Полунина И.А., Буряк А.К. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 493.
- 3. Полунин К.Е., Матюшин Д.Д., Ульянов А.В., Полунина И.А., Буряк А.К. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 634.
- Полунин К.Е., Матюшин Д.Д., Ульянов А.В., Полунина И.А., Буряк А.К. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 788.
- 5. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином, 2003.
- 6. Алимпиев С.С., Гречников А.А., Никифоров С.М. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. С. 207.
- 7. Karas M., Krüger R. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 427.
- 8. *Meier M.A.R., Adams N., Schubert Ul.S.* // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 863.
- Gimon-Kiusel H., Preston-Schaffter L.M., Kinsel G.R., Russell D.H. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 2534.
- Lou X., Spiering A.J.H., de Waal B.F.M., van Dongen J.L.J., Vekemans J.A.J.M., Meijer E.W. // J. Mass Spectrom. 2008. V. 43. P. 1110.