

УДК 537.534.8:544.137.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ГЛИЦЕРИНОВЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ МСВИ АНАЛИЗЕ

**В.Н. Мельников, В.А. Литвинов, В.Т. Коппе, В.В. Бобков, В.В. Товстяк**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61077*

*E-mail: plip@lin.com.ua*

Поступила в редакцию 25 марта 2005 г.

Работа посвящена исследованию изменений концентрации молекул растворенного вещества в глицериновой матрице, связанных с процессами, возникающими под влиянием бомбардировки образца-раствора первичными ионами при анализе методом масс-спектрометрии вторичных ионов. В качестве объектов исследований использованы растворы в глицерине органических красителей: родамин 6Ж, нейтральный красный, метиленовый синий, феноловый красный, метиловый оранжевый. Установлено, что концентрация молекул растворенного вещества в приповерхностном слое глицериновой матрицы определяется конкуренцией процессов разрушения молекул красителя первичными ионами во время анализа и обновления этого слоя неповрежденными молекулами, диффундирующими из объема раствора. Уже при плотностях тока ионов  $Ag^+$  около  $0,3 \text{ мкА/см}^2$  отмечалось уменьшение равновесной концентрации молекул растворенного вещества в приповерхностном слое образца, что следует учитывать при использовании данной методики масс-спектрометрии вторичных ионов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** масс-спектрометрия вторичных ионов, глицериновая матрица, влияние ионной бомбардировки, органические красители.

В последнее время наблюдается большой интерес к применению эмиссионных методов анализа, в частности масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ), для исследования органических и биоорганических объектов [1-4]. Это связано с такими факторами: возможность получения масс-спектров нелетучих и термически нестойких соединений с большими молекулярными массами, как при положительных, так и при отрицательных отношениях  $m/e$ ; большой объем получаемой информации относительно структуры соединений; высокая чувствительность и др. Все это дает основания использовать метод МСВИ для решения разнообразных задач органической химии, биологии, медицины, охраны окружающей среды и т.д. Одним из существенных усовершенствований метода, которое позволило значительно упростить анализ органических и биоорганических соединений, стало применение матриц из нелетучих жидкостей [5-7]. Этот подход достаточно просто позволяет существенно уменьшить эффекты, связанные с воздействием ионного зонда на изучаемый объект. В то же время при анализе вещества в жидкой матрице необходимо учитывать ряд специфических моментов, которые характерны именно для таких систем. В частности, концентрационные эффекты вторичной ионной эмиссии для растворов органических красителей в глицерине рассмотрены в работе [8]. Данная работа посвящена исследованию изменений в масс-спектрах вторичных ионов, связанных с процессами, возникающими в жидкой матрице под влиянием бомбардировки первичными ионами.

### МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использование жидкой матрицы имеет два основных достоинства: во-первых, она позволяет проводить исследование неповрежденных молекул растворенного вещества при значительно больших, чем при статическом режиме МСВИ [9], плотностях тока пучка первичных ионов; во-вторых, допускает корректное проведение исследований при сравнительно невысоком (не сверхвысоком) вакууме. Первое обусловлено сравнительно быстрым обновлением приповерхностного слоя образца за счет процессов диффузии, в результате чего из анализируемой зоны уходят фрагменты разрушенных молекул растворенного вещества, возникающие в процессе анализа, а их место занимают неповрежденные молекулы. Второе объясняется тем, что частицы, попадающие на поверхность образца из газовой фазы, быстро уходят в объем образца и поверхность остается чистой.

В данной работе в качестве жидкой матрицы был использован глицерин. Выбор именно глицерина обусловлен двумя основными факторами:

- а) он имеет довольно малую упругость пара (при комнатной температуре  $\sim 10^{-2}$  Па);
- б) глицерин является хорошим растворителем многих органических веществ.

Измерения проведены с использованием глицерина производства фирмы "Vaishali Pharmaceuticals" (Индия), содержание воды – 0,175 %, хлоридов – не более 0,0005 %, тяжелых металлов – менее 0,0001 %. Исследовались растворы в глицерине органических красителей марки ЧДА: родамин 6Ж (Р6Ж) –  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ , нейтральный красный (НК) –  $C_{15}H_{17}N_4Cl$ , метиленовый синий (МС) –  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ , феноловый красный (ФК) –  $C_{19}H_{14}O_5S$ , метиловый оранжевый (МО) –  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ . Раствор наносился на фильтровальную бумагу, закрепленную на подложке из металлической фольги. Контрольные измерения для растворов, нанесенных на специальным образом перфорированную танталовую фольгу или на держатель из свитой тонкой медной проволоки, показали, что эффекты, наблюдаемые при использовании в качестве держателя фильтровальной бумаги,

качественно сохраняются и в этом случае. Измерения проведены при обычных условиях (комнатной температуре образца).

Для зондирования жидкой матрицы часто используют быстрые атомы. Наряду с известными достоинствами [5] использование быстрых атомов имеет и свои недостатки. Основной из них – невозможность надежно контролировать и изменять параметры пучка бомбардирующих частиц. В данной работе в качестве бомбардирующих частиц использовались ионы  $\text{Ag}^+$  с энергией 8 кэВ. Ток пучка первичных ионов варьировался от 0,0125 мкА до 0,5 мкА в зависимости от требований эксперимента; размер облучаемого участка  $\sim 10 \times 1,7$  мм. Плотности тока ионов  $j_0$  составляли при этом от 0,075 мкА/см<sup>2</sup> до 3 мкА/см<sup>2</sup>.

Проводились измерения двух основных типов:

1) при нескольких фиксированных значениях  $j_0$  последовательно, начиная с 0,075 мкА/см<sup>2</sup>, при установившемся значении тока характерных вторичных ионов пучок первичных ионов уводился с образца. Через заданное время  $\Delta t$  (обычно 15 с) пучок первичных ионов возвращался на мишень, и проводилась съемка зависимости  $I(t)$  ( $I$  – величина тока выбранных вторичных ионов;  $t$  – время) до установления стационарного  $I_{\text{ст}}$  (или близкого к нему) значения тока. При этом фиксировались величина тока вторичных ионов в момент подачи пучка первичных ионов на образец  $I_0$ ,  $I_{\text{ст}}$  и вид зависимости  $I(t)$ ;

2) при большой плотности тока первичных ионов, обычно 3 мкА/см<sup>2</sup>, и установившемся значении тока характерных вторичных ионов проводилась серия измерений зависимостей  $I(t)$  после отключения бомбардировки образца первичными ионами на фиксированное время  $\Delta t_i$  (обычно выбирался такой ряд значений  $\Delta t_i$ : 5; 10; 15; 30; 60; 120; 240 с). При каждом значении  $\Delta t_i$  съемка зависимости  $I(t)$  проводилась подобно тому, как это делалось при проведении измерений первого типа.

В качестве характерных вторичных ионов выбирались либо ионы протонированной молекулы красителя (феноловый красный), либо комплекс  $\text{M}^+$  для красителей, имеющих структуру вида  $\text{MCl}$  (нейтральный красный, родамин 6Ж, метиленовый синий). В случае метилового оранжевого, имеющего структуру вида  $\text{MNa}$ , вторичные ионы протонированной молекулы красителя ( $\text{MNaH}^+$ ) регистрировались, но их пики имели значительно меньшую интенсивность, чем пики ионов  $\text{MNH}^+$ , поэтому для исследований обычно использовались именно эти ионы (в некоторых экспериментах анализировалось поведение ионов  $\text{M}^+$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 как типичные приведены зависимости  $I_{\text{ст}}(j_0)$  и  $I_0(j_0)$ , измеренные для растворов нейтрального красного и фенолового красного при концентрациях растворов  $C = 30$  ммоль/л. На рисунках кр. 1 соответствует токам  $I_{\text{ст}}$ , кр. 2 –  $I_0$ . Время отключения бомбардировки образца составляло 15 с.

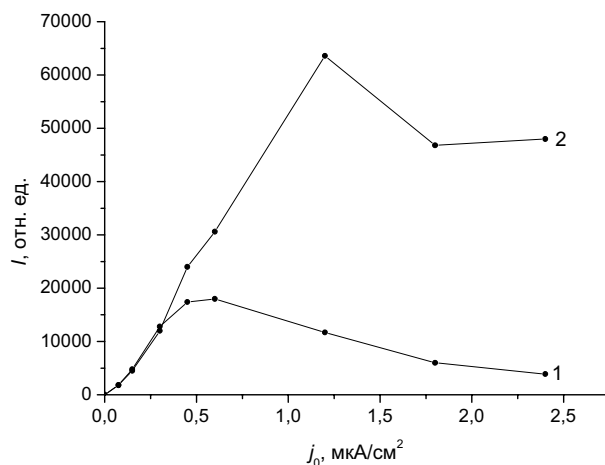


Рис. 1. Зависимости тока вторичных ионов  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4^+$  ( $m = 253$  Да) от плотности тока первичных ионов для раствора нейтрального красного в глицерине.  $C = 30$  ммоль/л,  $\Delta t = 15$  с. 1 –  $I_{\text{ст}}$ ; 2 –  $I_0$ .

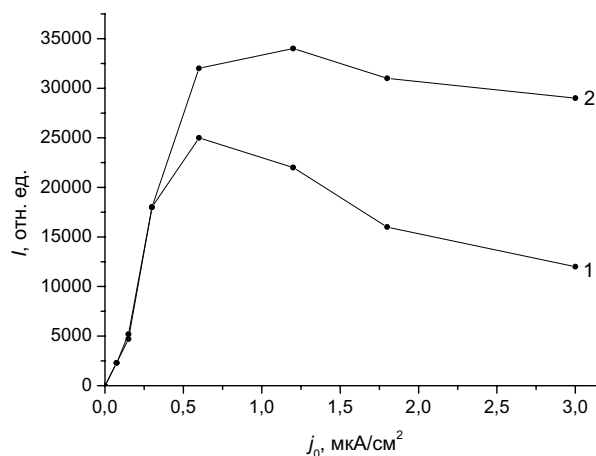


Рис. 2. Зависимости тока вторичных ионов  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{SH}^+$  ( $m = 355$  Да) от плотности тока первичных ионов для раствора фенолового красного в глицерине.  $C = 30$  ммоль/л,  $\Delta t = 15$  с. 1 –  $I_{\text{ст}}$ ; 2 –  $I_0$ .

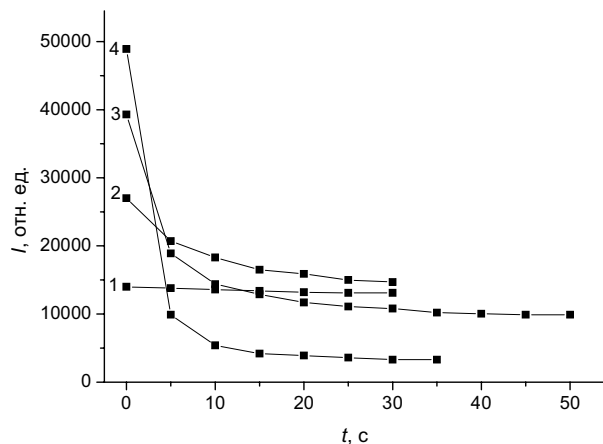
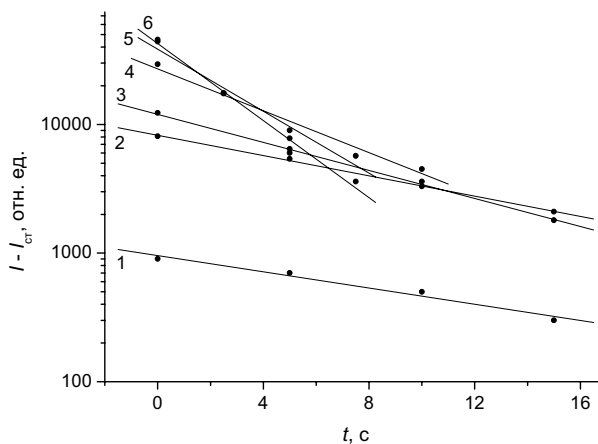
Видно, что для растворов обоих красителей в области малых плотностей токов ( $j_0 < 0,3$  мкА/см<sup>2</sup>) величины токов  $I_{\text{ст}}$  и  $I_0$  совпадают и наблюдается близкое к прямо пропорциональному изменению этих токов с изменением плотности тока первичных ионов. При  $j_0 > 0,3$  мкА/см<sup>2</sup> наблюдается различный ход зависимостей  $I_{\text{ст}}(j_0)$  и  $I_0(j_0)$ . Токи  $I_0$  начинают превышать  $I_{\text{ст}}$ . Величина эффекта зависит от объекта. При времени выдержки раствора без бомбардировки первичными ионами, равном 120 с, величины отношений  $I_0/I_{\text{ст}}$  для растворов различных красителей приведены в табл. 1. Видно, что наибольший эффект наблюдается для растворов родамина 6Ж, нейтрального красного и метилового синего (даже при меньшем значении  $\Delta t$  для НК); наименьший эффект в исследованном ряду красителей наблюдается для раствора метилового оранжевого.

Таблица 1. Отношения токов  $I_0$  и  $I_{ст}$  характерных вторичных ионов для растворов различных красителей в глицерине.

Краситель	Родамин 6Ж	Метиленовый синий	Нейтральный красный	Феноловый красный	Метиловый оранжевый
Масса иона, Да	443	284	253	355	304
$j_0$ , мкА/см <sup>2</sup>	2,4	3,0	3,0	3,0	2,4
$I_0/I_{ст}$	14	4,3	10*	3,3	2,2

\* Измерено при  $\Delta t = 30$  с.

На рис. 3 приведены зависимости  $I(t)$ , полученные при различных  $j_0$  в случае раствора нейтрального красного (вторичные ионы  $C_{15}H_{17}N_4^+$ ). Видно, что различие в величинах токов  $I_0$  и  $I_{ст}$  тем больше, чем больше плотность тока первичных ионов;  $I_0$  монотонно увеличивается с ростом  $j_0$ ,  $I_{ст}$  проходит через небольшой максимум и даже несколько уменьшается с ростом  $j_0$  при  $j_0 > 0,6$  мкА/см<sup>2</sup>. Аналогичные временные зависимости за вычетом  $I_{ст}$  в полулогарифмическом масштабе представлены на рис. 4. Видно, что измеренные зависимости при каждом значении  $j_0$  допускают аппроксимацию экспоненциальной функцией  $I - I_{ст} \sim e^{-k_n t}$ , где  $k_n$  – абсолютное значение тангенса угла наклона прямой при  $n$ -ом значении  $j_0$ . Параметр  $k$  увеличивается с ростом плотности тока первичных ионов. Измеренные величины  $k$  в случае НК составляют 0,032; 0,039; 0,055; 0,082; 0,12; 0,15 с<sup>-1</sup> при  $j_0$  равном 0,3; 0,45; 0,6; 1,2; 1,8 и 2,4 мкА/см<sup>2</sup> соответственно. Как видно, изменение параметра  $k$ , характеризующего процесс фрагментации (уменьшения концентрации) молекул красителя в приповерхностном слое образца, при изменении  $j_0$  близко к линейному в исследованном диапазоне плотностей токов первичных ионов.

Рис. 3. Зависимости тока вторичных ионов  $C_{15}H_{17}N_4^+$  ( $m = 253$  Да) от времени бомбардировки после предварительного отключения пучка ионов на 15 с для раствора нейтрального красного в глицерине,  $C = 30$  ммоль/л.  $j_0$ , мкА/см<sup>2</sup>: 1 – 0,3; 2 – 0,6; 3 – 1,2; 4 – 2,4.Рис. 4. Зависимости разности  $I - I_{ст}$  для вторичных ионов  $C_{15}H_{17}N_4^+$  от времени бомбардировки после предварительного отключения пучка ионов на 15 с для раствора нейтрального красного в глицерине,  $C = 30$  ммоль/л.  $j_0$ , мкА/см<sup>2</sup>: 1 – 0,3; 2 – 0,45; 3 – 0,6; 4 – 1,2; 5 – 1,8; 6 – 2,4.

На рис. 5 приведены зависимости  $I(t)$ , полученные при различных  $\Delta t$  и  $j_0 = 1,2$  мкА/см<sup>2</sup> в случае раствора метиленового синего (вторичные ионы  $C_{16}H_{18}N_3S^+$ ). Видно, что величина эффекта достаточно велика уже при времени отключения 5 с и возрастает с увеличением продолжительности отключения пучка первичных ионов. Стационарное значение тока вторичных ионов практически не зависит от продолжительности отключения пучка первичных ионов. На рис. 6 приведены аналогичные зависимости в случае красителя фенолового красного (ионы  $C_{19}H_{14}O_5SH^+$ ), полученные при плотности тока первичных ионов 3,0 мкА/см<sup>2</sup>. Видно, что величина эффекта для фенолового красного сопоставима с тем, что наблюдается для метиленового синего, лишь при плотности тока в 2,5 раза большей. Уменьшение тока со временем в случае ФК происходит значительно медленнее.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты легко поддаются объяснению, если принять, что концентрация молекул красителя в приповерхностном слое образца-раствора определяется конкуренцией процессов разрушения молекул красителя во время анализа и обновления приповерхностного слоя образца (анализируемая зона) неповрежденными молекулами, диффундирующими из объема раствора. Фрагменты разрушенных молекул диффундируют в объем раствора. При малых плотностях тока пучка первичных ионов ( $j_0 < 0,3$  мкА/см<sup>2</sup>) процессы диффузии преобладают над процессами разрушения молекул растворенного вещества, качество раствора практически не меняется во время анализа. При повышении плотности тока пучка первичных ионов обновление раствора неповрежденными молекулами начинает отставать от их разрушения. Отставание тем больше, чем больше плотность тока пучка первичных ионов. Это приводит к нелинейному ходу зависимости  $I_{ст}(j_0)$ .

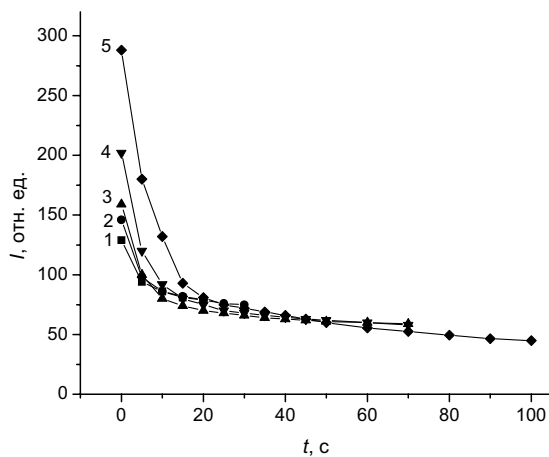


Рис. 5. Зависимости тока ионов  $C_{16}H_{18}N_3S^+$  от времени после отключения пучка ионов на фиксированное время  $\Delta t_i$  для раствора метиленового синего.  $j_0 = 1,2 \text{ мкА/см}^2$ .  $\Delta t_i$ , с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 240.

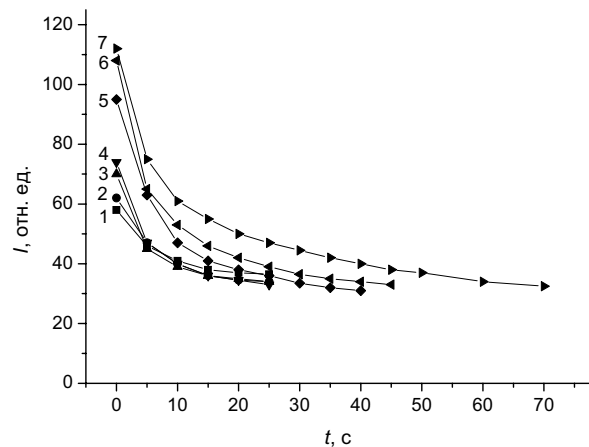


Рис. 6. Зависимости тока ионов  $C_{19}H_{14}O_5SH^+$  от времени после отключения пучка ионов на фиксированное время  $\Delta t_i$  для раствора фенолового красного.  $j_0 = 3,0 \text{ мкА/см}^2$ .  $\Delta t_i$ , с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 30; 5 – 60; 6 – 120; 7 – 240.

Прекращение ионной бомбардировки приводит к восстановлению раствора в приповерхностном слое образца, тем более полному, чем больше время, на которое прекращена бомбардировка. О степени восстановления раствора можно судить по току  $I_0$  (ток характерных вторичных ионов в момент  $t = 0$ , т. е. в момент подачи пучка ионов на образец после отключения). Показателем полного восстановления образца будет служить отсутствие увеличения тока  $I_0$  при дальнейшем увеличении времени отключения пучка  $\Delta t$ .

Если верно предположение о том, что концентрация молекул красителя  $C$  в анализируемой зоне восстанавливается за счет диффузии неповрежденных молекул красителя из объема, то изменение  $C$  в этом слое раствора при прекращении бомбардировки образца на время  $\Delta t$  должно происходить по закону

$$C = (C_0 - C_{cm})(1 - e^{-K\Delta t}) + C_{cm}, \quad (1)$$

где  $C_{cm}$  – стационарная концентрация молекул красителя во время бомбардировки;  $C_0$  – исходная концентрация раствора;  $K$  – параметр, зависящий от коэффициента диффузии и градиента концентраций “объем раствора-анализируемая зона”. В данных измерениях были выбраны концентрации красителей, при которых ток характерных вторичных ионов пропорционален концентрации раствора ( $I \sim C$ ). Тогда зависимость (1) принимает вид

$$I_0 - I_{cm} = I_1(1 - e^{-K\Delta t}), \quad (2)$$

где  $I_1 = \lim (I_0 - I_{cm})$  при  $\Delta t \rightarrow \infty$ .

Как видно, зависимость (2) в координатах  $\lg(I_1 - (I_0 - I_{cm}))$  от  $\Delta t$  – это прямая линия, абсолютное значение тангенса угла наклона которой равно  $K$ .

Рассмотрим для примера экспериментальные результаты, полученные в случае раствора фенолового красного. Представим экспериментальные данные в виде зависимости разности токов  $I_0 - I_{cm}$  для вторичных ионов  $C_{19}H_{14}O_5SH^+$  от времени прекращения бомбардировки образца (рис. 7), по аналогии с выражением (2). Видно, что практически полное восстановление концентрации молекул красителя в анализируемой зоне раствора происходит за время около 200 с. Примем, что при  $\Delta t = 240$  с  $I_0 - I_{cm} = I_1$ , и построим данную зависимость в координатах  $\lg(I_1 - (I_0 - I_{cm}))$  от  $\Delta t$  (рис. 8). Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию с учетом 15%-й ошибки измерения, что подтверждает правильность сделанных предположений. По тангенсу угла наклона прямой находим коэффициент  $K$ ,  $K = 0,009 \text{ с}^{-1}$ .

Что касается различий величины эффекта для разных красителей, можно предложить следующее объяснение. Все красители, величина эффекта для которых велика (Р6Ж, НК, МС), имеют химическую формулу вида  $MSl$ . При растворении этих красителей в глицерине молекула красителя диссоциирует на ионы  $M^+$  и  $Sl^-$ . Это подтверждается исследованием масс-спектров вторичных ионов. Действительно, при анализе растворов этих красителей в масс-спектрах вторичных ионов регистрируются вторичные ионы  $M^+$  и  $Sl^-$  и фрагменты комплекса  $M$ . Ионы вида  $MSl^+$  (ионы молекулы красителя),  $(MSl + H)^+$ ,  $(MSl - H)^-$  или более сложные, включающие целую молекулу, в масс-спектрах зарегистрированы не были. В качестве иллюстрации в табл. 2 приведены характерные участки масс-спектра положительных вторичных ионов для раствора в глицерине нейтрального красного ( $C = 30 \text{ ммоль/л}$ ). Кажется логичным предположить, что при больших плотностях тока первичные ионы  $Ag^+$  создают в приповерхностном слое образца избыточный положительный заряд. Возникающее при этом электрическое поле оттягивает положительно заряженные частицы в глубь образца. В результате содержание комплексов  $M^+$  в приповерхностном слое образца уменьшается, а величина наблюдаемого эффекта для этих красителей увеличивается. Красители феноловый красный и метиловый оранжевый присутствуют в растворе в

виде молекул (или диссоциированы частично). Во всяком случае, в масс-спектрах вторичных ионов при анализе растворов этих красителей регистрируются ионы протонированной молекулы красителя, которые обычно реги-

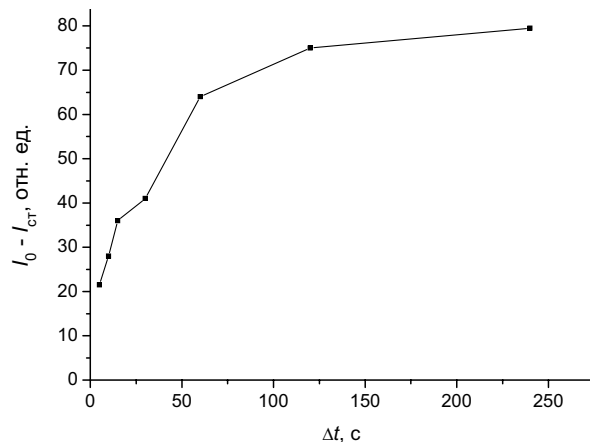


Рис. 7. Зависимость разности токов  $I_0 - I_{ct}$  от времени прекращения бомбардировки образца в случае раствора фенолового красного ( $C = 30$  ммоль/л);  $j_0 = 3$  мкА/см<sup>2</sup>.

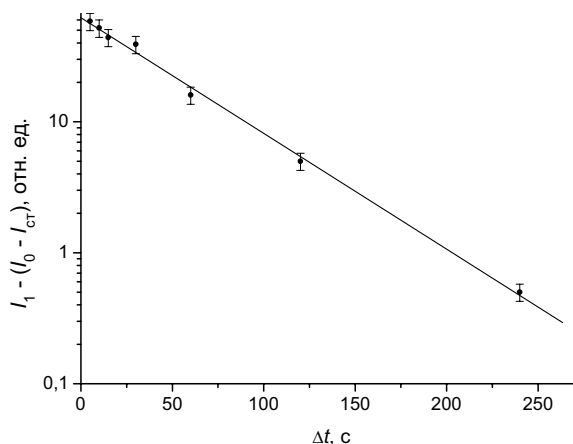


Рис. 8. Зависимость  $I_1 - (I_0 - I_{ct})$  от времени прекращения бомбардировки образца в случае раствора фенолового красного ( $C = 30$  ммоль/л);  $j_0 = 3$  мкА/см<sup>2</sup>.

стрируются при анализе в глицерине веществ, присутствующих в растворе в виде целой молекулы [5, 10]. В табл. 3 приведены характерные участки масс-спектра положительных вторичных ионов для раствора в глицерине метилового оранжевого ( $C = 30$  ммоль/л). Видно, что в случае этого красителя в масс-спектре регистрируются пики вторичных ионов, обусловленные присутствием недиссоциированной молекулы красителя в рас-

Таблица 2. Фрагменты масс-спектра положительных вторичных ионов для раствора нейтрального красного в глицерине ( $C = 30$  ммоль/л).

$m$ , Да	$I$ , отн. ед.	Интерпретация
239	220	$C_{14}H_{15}N_4^+$
240	80	$C_{14}H_{16}N_4^+$
252	150	$C_{15}H_{16}N_4^+$
253	1700	$C_{15}H_{17}N_4^+$
254	700	$C_{15}H_{18}N_4^+$
287	0	$C_{15}H_{16}N_4Cl^+$
288	3	$C_{15}H_{17}N_4Cl^+$
289	3	$C_{15}H_{18}N_4Cl^+$
290	0	$C_{15}H_{17}N_4Cl^+$

Таблица 3. Фрагменты масс-спектра положительных вторичных ионов для раствора метилового оранжевого в глицерине ( $C = 30$  ммоль/л).

$m$ , Да	$I$ , отн. ед.	Интерпретация
224	3000	$C_{14}H_{14}N_3^+$
225	2800	$C_{14}H_{15}N_3^+$
226	3300	$C_{14}H_{16}N_3^+$
304	660	$C_{14}H_{14}N_3O_3S^+$
305	2800	$(C_{14}H_{14}N_3O_3S)H^+$
306	7800	$(C_{14}H_{14}N_3O_3S)HH^+$
327	1200	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa^+$
328	2200	$(C_{14}H_{14}N_3O_3SNa)H^+$
329	1100	$(C_{14}H_{14}N_3O_3SNa)HH^+$

творе. Поэтому эффекты, связанные с зарядкой поверхности образца, для этих красителей выражены значительно слабее. Кстати, именно с зарядкой поверхности может быть связан падающий с ростом тока первичных ионов вид зависимости  $I_{ct}(j_0)$  при больших плотностях тока первичных ионов.

## ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы. При исследовании органического вещества в жидкой (глицериновой) матрице с использованием МСВИ наблюдается конкуренция процессов разрушения молекул растворенного вещества первичными ионами в приповерхностном слое образца и обновления этого слоя за счет процессов диффузии. При этом образовавшиеся фрагменты молекул уходят в глубь раствора, а неповрежденные молекулы диффундируют из объема раствора в анализируемую зону. При малых плотностях тока первичных ионов процессы диффузии преобладают, и анализируемая зона раствора успевает полностью обновляться. В этом случае можно считать, что информация при анализе вещества в растворе методом МСВИ получается только от неповрежденных молекул. Существует критическая плотность тока первичных ионов, выше которой процессы восстановления анализируемой зоны начинают отставать от разрушающего воздействия первичных ионов, и раствор теряет свои исходные характеристики. Концентрация неповрежденных молекул в растворе уменьшается. В случае исследованных органических красителей (родамин 6Ж, нейтральный красный, метиленовый синий, феноловый красный, метиловый оранжевый) критическая плотность тока первичных ионов составляет около 0,3 мкА/см<sup>2</sup>. Дальнейшее увеличение плотности тока ионов приводит к развитию процессов, приводящих к разрушению анализируемого слоя образца. Например, при плотности тока первичных ионов 3 мкА/см<sup>2</sup> концентрация неповрежденных комплексов  $M^+$  в растворе в случае родамина 6Ж и нейтрального красного уменьшается на порядок и более.



В заключение еще раз подчеркнем, что при проведении МСВИ-исследований с использованием жидкой матрицы для получения корректных результатов необходимо с большой осторожностью относиться к выбору рабочей плотности тока первичных ионов, чтобы избежать описанных выше эффектов изменения концентрации растворенного вещества в процессе анализа.

Работа выполнена при поддержке Научно-Технологического Центра Украины, проект № 2155.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourdos N., Kollmer F., Benninghoven A., Ross M., Sieber M., and Galla H.-J. Analysis of Lung Surfactant Model Systems with Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry // *Biophysical J.* – 2000. – V. 79. – P. 357–369.
2. Vanden Eynde X., Bertrand P. ToF-SIMS Quantification of Polystyrene Spectra based on Principal Component Analysis (PCA) // *Surf. Interface Anal.* – 1997. – V. 25. – P. 878–888.
3. Life Sciences. In Proc. XII Intern. Conf. "Secondary Ion Mass Spectrometry" / Edited by: A. Benninghoven, P. Bertrand, H-N. Migeon, H.W. Werner. – 2000. – Amsterdam: Elsevier – P. 885–956.
4. Henry M., Dupont-Gillain C., Bertrand P. Conformation Change of Albumin Adsorbed on Polycarbonate Membranes as Revealed by ToF-SIMS // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 6271–6276.
5. Покровский В.А., Мосин В.В. Бомбардировка быстрыми атомами в масс-спектрометрии: метод и его применение // *Теор. и эксп. хим.* – 1987. – № 1. – С. 62–78.
6. Suizdak G. *Mass Spectrometry for Biotechnology.* – New York: Academic Press, 1996. – 161 p.
7. Kosevich M.V. Low temperature secondary emission mass spectrometry. Cryobiological applications // *Eur. Mass Spectrom.* – 1998. – V. 4, N 4. – P. 251–264.
8. Melnykov V.N., Litvinov V.A., Koppe V.T., Bobkov V.V., Tovstyak V.V. Concentration effects in secondary ion emission for solutions of organic dyes in glycerol // In Proc. 4<sup>th</sup> European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry "SIMS Europe 2004". – Münster, September 26-29, 2004. – P. 91.
9. Benninghoven A. Surface investigation of solids by the Statical method of secondary ion mass-spectrometry (SIMS) // *Surf. Sci.* – 1973. – V. 35. – P. 427-457.
10. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ. – Киев: Наукова Думка, 1992. – 344 с.

#### STUDIES OF PROCESSES TAKING PLACE AT SIMS ANALYSIS IN GLYCEROL SOLUTIONS OF ORGANIC DYES

V.N. Melnykov, V.A. Litvinov, V.T. Koppe, V.V. Bobkov, V.V. Tovstyak

*Kharkov National University, Svobody sq. 4, Kharkov 61077*

*E-mail: plip@lin.com.ua*

The work is devoted to investigations of changing of molecule concentration of solute substance in glycerol matrix in result of processes going under a bombardment of sample-solutions by primary ions at secondary ion mass-spectrometry. The objects of investigations were solutions in glycerol of organic dyes: rhodamine 6G, neutral red, methylene blue, phenol red, methyl orange. It was shown that the molecule concentration of solute substance in near surface layer of glycerol matrix had been formed as a result of competition of processes: destruction of molecules by primary ions during the analysis and renewal of this layer with undamaged molecules diffusing from the solution bulk. Even at the ion current density  $Ar^+$  about 0.3 mA/cm<sup>2</sup> lowering of equilibrium concentration of molecules of solute substance in near surface layer of a sample was noted, that should be taken into account at secondary ion mass-spectrometry.

**KEY WORDS:** secondary ion mass-spectrometry, glycerol matrix, ion bombardment influence, organic dyes.