

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (71)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Т. В. ХАРЛАМОВА

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан

**ПРОГРЕСС МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ:
ОТ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОНА ДО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТЕОМА**
Сообщение 1.
**Предпосылки зарождения метода масс-спектрометрии
и создание первого спектрографа парабол**

Аннотация. На сегодняшний день масс-спектрометрия добилась впечатляющих успехов и значительных достижений в различных сферах человеческой деятельности. Она стала важным инструментом практически во всех областях естественных наук, промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Масс-спектрометрия имеет длинную и интересную историю и сыграла важную роль во многих научных открытиях и разработках. История развития метода уходит своими корнями в физико-химические исследования природы вещества. Еще в середине XIX века истинные значения масс, размеров и другие характеристики атомов и молекул оставались неизвестными. Толчком к развитию метода масс-спектрометрии послужило изучение газовых разрядов и последующие эксперименты с газоразрядными трубками, а также исследование поведения образующихся лучей в электрических и магнитных полях, что привело к открытию с начала «катодных лучей», а потом, и положительных «анодных» или «канальных лучей». Эксперименты с «катодными лучами» привели к открытию электрона, что было важнейшим научным достижением, показавшим, что атомы имеют сложное строение. Исследование положительных «канальных лучей» привело к зарождению метода масс-спектрометрии, а его уникальные возможности изложены еще в монографии Дж. Томсона, изданной в 1913 году «Rays of positive electricity and their application in chemical analysis».

Ключевые слова: масс-спектрометр, масс-спектрометрия, масс-спектр.

Введение. В основе метода масс-спектрометрии лежат фундаментальные знания природы вещества и основополагающие физические явления. Его развитию как научного и инструментального метода послужил накопленный научный опыт ученых по разработке теоретических и экспериментальных подходов к определению масс атомов, молекул, ионов, а также их поведению в электрическом и магнитном полях. Зарождению метода способствовали исследования газовых разрядов в середине XIX века, которые привели к открытию Ю. Плюккером (Julius Plücker) «катодных лучей», а впоследствии, и «анодных» или «канальных лучей» О. Гольштейном (Eugen Goldstein). Исследование положительных «канальных лучей» привело к появлению метода масс-спектрометрии, рождение которого приписывают физику Дж. Дж. Томсону (Joseph John Thomson). Прогресс в исследовании «канальных лучей» привел к разработке в 1907 году грубого «масс-спектрографа», названного параболическим спектрографом или спектрографом парабол (parabola spectrograph). С этого момента начинается развитие, как приборного

оснащения метода, так и областей его прикладного использования, что сыграло важную роль во многих научных открытиях и разработках XX века. Уникальные возможности практического использования этого метода изложены Дж. Томсоном в монографии «Rays of positive electricity and their application in chemical analysis», изданной в 1913 году.

Развитие атомистических представлений и предпосылки создания метода. Развитие атомистических представлений в науке прошло долгий путь [1]. Гипотеза о том, что все вещества состоят из мельчайших элементарных частиц возникла еще в Древней Греции и получила развитие в трудах Левкиппа, Демокрита и Эпикура (5-3 вв. до н. э.) [1-6]. Именно Демокрит назвал неделимые частицы атомами. Он считал, что «... ничего не существует, кроме атомов и пустого пространства. Атомы бесконечны в числе и бесконечно различны по форме» [3]. Дальнейшее развитие представлений об атомах выработались значительно позже, в результате развития физики и химии, базирующихся на научном эксперименте [4-9].

В начале XVII века в защиту атомизма выступил Френсис Бэкон (Francis Bacon), который являлся сторонником экспериментального естествознания. Позднее, идея атомистики была заложена в работах Р. Бойля (Robert Boyle) [10], который использовал ее как основу своих химических представлений и объяснения химических процессов соединением и разъединением атомов. Идеи Р. Бойля поддержал М.В. Ломоносов. Как указывает историк науки Н.А. Фигуровский, основные концепции, которые принимал М.В. Ломоносов, были следующими: атомно-молекулярной теории строения вещества; кинетической теории материи; принципа сохранения вещества и движения [7]. Важную роль атомистика играла в работах И. Ньютона.

Начиная с конца XVIII века, в результате быстрого развития химии, была заложена основа количественных аспектов атомистического учения, которая нашла отражение в трудах А. Лавуазье (Antoine Laurent de Lavoisier), Ж. Пруста (Joseph Louis Proust), Дж. Дальтона (John Dalton) и других ученых [4-11]. А. Лавуазье принадлежит формулировка закона сохранения масс, которая гласит, что «суммарная масса продуктов реакции полностью равна массе использованных реагентов». Ж. Пруст смог доказать постоянство состава чистых химических соединений и сформулировать закон, состоящий в том, что «всякое чистое вещество имеет фиксированный набор и соотношение входящих в его молекулы элементов». Дж. Дальтон сформулировал закон кратных отношений (1803 г.), ввел понятие атомного веса и дал оценки атомных весов некоторых элементов. Создание атомистической теории Дальтона и формулировка основных постулатов атомистики, которую он развил в своей книге «Новая система химической философии», изданной в 1808 году, послужило мощным прорывом к теоретическому обоснованию эмпирических данных. Я. Берцелиус (Jacob Berzelius) рассматривал теорию Дальтона как величайшее открытие, а научным достижением Дальтона – введение им в химию атомных масс химических элементов. Работы Берцелиуса внесли существенный вклад в разработку новой химической

символики. Ж. Гей-Люссаком был установлен закон объемных отношений (1808 г.), атомистическую интерпретацию которого дал позже А.Авогадро (Amadeo Avogadro). Авогадро принадлежит представление о молекуле, как состоящей из атомов наименьшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Он предположил, что в равных объемах любых газов при одних и тех же условиях заключается одинаковое число молекул (закон Авогадро). В 1811 году он написал статью «Очерк метода определения относительных масс элементарных молекул тел и пропорций, согласно которым они входят в соединения», в которой он изложил два основных положения, составляющих фундамент его теории. Молекулярная гипотеза Авогадро не была принята большинством физиков и химиков первой половины XIX века в виду того, что ученые-современники не могли отчетливо понять различия между атомом и молекулой. Уи. Прауту (William Prout) принадлежит гипотеза о сложном строении атомов химических элементов, а ее историческое значение состоит в том, что она была первой научной гипотезой о сложности строения атома и послужила инициатором работ по точному определению атомной массы химических элементов. Важным историческим событием явился первый Международный конгресс химиков прошедший 1860 году в Карлсруэ [12], на котором благодаря усилиям С. Каниццаро (Stanislao Cannizzaro) стало утверждение атомно-молекулярного учения, были определены понятия атомного веса, а также молекулы и атома, что сыграло основополагающую роль в открытии периодического закона Д.И. Менделеевым [4-9].

Интенсивные исследования проходили и в физической науке. О существовании частиц, являющихся носителями электрического заряда, высказывались ещё в XVIII в [4-9]. Здесь следует отметить деятельность Франклина, который вошел в историю как один из основателей учения об электричестве. Важное значение имела с гипотеза Франклина (Benjamin Franklin) о существовании специфического электрического флюида или электрической жидкости, состоящей из маленьких невесомых частичек. Важным этапом в развитии науки об электричестве являлся переход к количественному описанию электрических явлений. Это было сделано Кулоном [16], который открыл фундаментальный закон взаимодействия электрических зарядов. Последовавшие за тем теоретические работы Гаусса, Лапласа, Пуассона развили этот основной закон природы в ту стройную теорию электростатического поля [13-15]. В начале XIX века представление о дискретной, зернистой структуре электричества было выдвинуто в работах И. Риттер (Johann Wilhelm Ritter) (1801 г.) [16]. В 40-е гг. XIX в. немецкий физик В. Вебер (Wilhelm Eduard Weber) предпринял первую попытку построения электродинамики, основанной на представлении о зернистом строении «электрического флюида» [13-15].

Важное значение имели работы М. Фарадея (Michael Faraday), Р. Клаузиуса (Rudolf Julius Emanuel Clausius), Дж. Максвелла (James Clerk Maxwell), И. Лошмидта (Johann Josef Loschmidt), Ж. Перрена (Jean Baptiste Perrin) и

других ученых [16]. Активным сторонником атомистических представлений являлся Людвиг Больцман (Ludwig Eduard Boltzmann) – основатель статистической механики и молекулярно-кинетической теории.

Однако, несмотря на достигнутые результаты науки XIX века истинные значения масс, размеров и другие характеристики атомов и молекул оставались неизвестными. Прогресс в этой области связан с проведением опытов с газоразрядными трубками и по исследованию поведения образующихся лучей в электрических и магнитных полях.

Опыты с газоразрядными трубками и исследование свойств «катодных лучей». Для исследователей в XIX веке чрезвычайно перспективным направлением было исследование газовых разрядов. Одним из первых ученых, исследовавших газовый разряд был М. Фарадей (Michael Faraday). В 1837-1838 гг. он исследовал различные виды разрядов в газах и изучал разряд при пониженном давлении. Он писал: «Результаты, связанные с различными явлениями положительного и отрицательного заряда, повлияют на теорию электричества сильнее, чем мы теперь думаем» [17]. Важное значение исследованию газового разряда придавал и Д. Максвелл (James Clerk Maxwell), который говорил: «... Явления электрического разряда чрезвычайно важны, и когда они будут лучше поняты, они прояснят природу электричества» [17]. Результаты исследований газовых разрядов легли в основу важнейших открытий физической науки [13-16].

Прогресс в этом направлении наметился после изобретения Г. Гейслером (Johann Heinrich Wilhelm Geißler) специальных стеклянных вакуумированных трубок и появления ртутного вакуумного насоса (1855 г.), а в последствии и диффузионного насоса, позволяющего вакуумировать системы под давлением порядка 10^{-5} Торр и сделавшего возможным получение хорошего вакуума [14]. Последующие экспериментальные исследования в этом направлении были осуществлены Ю. Плюккером, В. Гитторфом, У. Круксом, О. Гольштейном, А. Шустером и др. учеными [16].

Опыты Ю. Плюккера (Julius Plücker) привели к открытию в 1858 году невидимых «катодных лучей» [18,19], название которым позже ввел немецкий физик О. Гольштейн (Eugen Goldstein) [20]. Откачивая из трубки газ с использованием воздушного насоса, в котором роль поршня выполнял столб ртути, он обнаружил свечение возле катода, которое имело тенденцию к расширению при увеличении разряджения, а также наблюдал свечение трубки вблизи катода. Он также исследовал действие магнита на различные части разряда.

Катодные лучи наблюдал в 1869 году и ученик Ю. Плюккера И.В. Гитторф (Johann Wilhelm Hittorf), который впоследствии описал их свойства и доказал прямолинейность их распространения по тени тел помещенных в это свечение. В 1869 году Гитторф обнаружил отклонение лучей в магнитном поле, а в 1884 году показал, что нагревание отрицательного электрода облегчает разряд в вакууме [17]. Явление флуоресценции стекла трубки, в которой происходит разряд и который наблюдали Ю. Плюккер и И. Гитторф, объяс-

нил в 1871 г. Кромвель Флитвуд Варли (Cromwell Fleetwood Varle), как следствие соударения со стенками некоторых агентов, вылетающих с катода и высказал ионную гипотезу катодных лучей.

Исследованию катодных лучей посвящены и работы выдающегося английского физика У. Крукса (William Crookes) [16], который показал, что основой электрического разряда в вакууме является поток заряженных частиц, исходящих из отрицательного электрода (1873 г.). В более поздних исследованиях Крукс повторил исследования по изучению «катодных лучей», добившись значительно большего разрежения в трубках, благодаря улучшенной конструкции ртутного насоса с давлением 10^{-3} мм рт.ст., которым он придавал самую различную форму, и которые в последствии получили название «круксовых трубок». Введя в трубку радиометр, он наблюдал его вращение, когда он оказывался на пути катодного пучка, что позволило ему сделать вывод, что катодные лучи обладают механическим действием. После того, как Крукс поместил в трубку металлический крест он увидел на флуоресцирующем стекле тень и пришел к выводу, что катодные лучи распространяются внутри трубки прямолинейно. Приблизив магнит к тонкому пучку катодных лучей, прошедших сквозь щель, он обнаружил, что флуоресцирующее пятно сместилось, что привело его к заключению, что магнитное поле искривляет катодные лучи. Крукс считал, что катодные лучи это «лучистая материя», и предлагал назвать его «четвертым состоянием вещества», которое «ни жидко, ни твердо, ни газообразно». В 1874 г. Уильям Крукс выступил в Шеффилде с докладом «Лучистая материя или четвертое состояние вещества». Он говорил: «При изучении этого четвертого состояния вещества создается представление, что мы имеем, наконец, в своем распоряжении «окончательные» частицы, которые мы с полным основанием можем считать лежащими в основе Вселенной» [21]. В своем докладе ученый выдвинул гипотезу, суть которой состояла в том, что «катодные лучи» – поток частиц, движущихся с огромной скоростью и заряженных отрицательным электричеством [13,14,17].

Изучением «катодных лучей» занимался и О. Гольштейна (Eugen Goldstein) [16] приписывая им волновые свойства (волновая гипотеза Гольштейна). В 1876 году показал, что они распространяются прямолинейно и испускаются перпендикулярно к поверхности катода, в 1880 г. он обнаружил их отклонение в магнитном поле, в 1882 г. – их диффузное отражение от анода, а в 1895-1898 гг. – свечение солей под действием катодных лучей [13,14,17,20].

Следует отметить и работы А. Шустера (Franz Arthur Friederich Schuster) [16], который изучал прохождение тока через газы и доказал, что проводимость газа обусловлена его ионами. При исследовании отклонения «катодных лучей» в магнитном поле в 1884 г. он пришел к выводу, что отношение заряда к массе составляющих их частиц можно определить по отклонению лучей в магнитном поле, а также позднее, в 1890 г., установил верхний и нижний пределы этого соотношения [22,23]. Однако, он не сделал верных

выводов из своих экспериментов и продолжал считать «катодные лучи» потоком заряженных атомов или молекул газа.

С целью опровергнуть корпускулярную природу «катодных лучей» опыты с катодными лучами поставил и немецкий физик Генрих Герц (Heinrich Rudolf Hertz) [16]. Так, в одном из экспериментов он показал, что «катодные лучи» могут проникать через тонкие металлические листочки золота и алюминия. Также он заметил, что в другом опыте «катодные лучи» не отклоняются под действием электрического поля (1883 г.). Исследования Герца были продолжены году Ф. Ленардом (Philipp Eduard Anton von Lenard) [16], который занимался изучением способности «катодных лучей» проникать через тонкие слои металлов, особенно после изобретения в 1892 году разрядных трубок, названных его именем, а также «окошечка» Ленарда. Это «окошечко» было сконструировано из тонкой алюминиевой фольги и он закрыл им небольшое отверстие на конце катодной трубки, сохраняя при этом в трубке вакуум. В результате эксперимента он показал, что катодные лучи можно выводить наружу из трубки [13-15].

В 1895 году, Жан Перрен (Jean Baptiste Perrin) продемонстрировал результаты своего эксперимента. Он поместил внутри разрядной трубки против катода закрытый металлический цилиндр с небольшим отверстием против катода на расстоянии 10 см от него и соединил цилиндр с электрометром. При работающей трубке пучок «катодных лучей» проникал в цилиндр, причем цилиндр всегда оказывался заряженным отрицательно. Для доказательства, что «катодные лучи» переносят отрицательный заряд он отклонял их магнитным полем таким образом, чтобы они не попали в цилиндр, а измерение заряда цилиндра показывала, что цилиндр был нейтральным. Это послужило основанием сделать вывод, что «катодные лучи» – это отрицательно заряженные частицы, и их материальная природа представляется значительно более вероятной, чем волновая [17].

В течение длительного периода ученые не могли прийти к пониманию природы «катодных лучей». Молекулярной гипотезе о природе «катодных лучей», которую поддерживали ученые Варлей (в 1871 г.), У. Крукс (в 1879 г.) и другие английские физики, противостояла волновая гипотеза, которая была поддержана немецкими учеными Видеманом, Гольдштейном, Герцем и Ленардом. Однако волновая гипотеза была несовместима с фактом отклонения «катодных лучей» магнитом, потому что на световые волны магнитное поле не действует. Сторонники волновой теории утверждали, что катодом могут испускаться отрицательно заряженные частицы, но они не соглашались с тем, что именно эти частицы и являются катодными лучами. Приверженцы корпускулярной гипотезы не могли объяснить ряда явлений, например, обнаруженного в 1892 г. эффекта прохождения катодных лучей через тонкую алюминиевую фольгу. Несмотря на накопленные данные о свойствах «катодных лучей» оставался нерешенным вопрос о их природе, что требовало дополнительных экспериментальных данных.

Опыты Дж. Дж. Томсона с «катодными лучами» и открытие электрона. После успешных экспериментов Томсона по исследованию электропроводности газов, изучению действия рентгеновских лучей на разряд в газе, по ионизации и его теоретическому объяснению, он обратил свое внимание на изучение природы «катодных лучей» [24]. Эксперименты с катодными лучами явились продолжением его экспериментов с газами, через которые пропускаться электрический разряд. В книге 1903 года «Прохождение электричества через газ» он писал: «Изучение электрических свойств газов, по-видимому, представляет наиболее обещающее поле для исследования природы электричества и строения материи...» [14, с. 109].

Дж. Томсон повторяет, в несколько усовершенствованном виде, опыт Ж. Перрена и получает аналогичный результат, что «катодные лучи» несут отрицательный заряд, а направление отклонения лучей подтверждало, что они представляют собой отрицательно заряженные частицы (рисунок 1). Он поместил цилиндр Перрена не перед катодом, а сбоку. В результате эксперимента поднесенный магнит искривлял катодные лучи так, чтобы они попадали в отверстие цилиндра, цилиндр заряжался отрицательно и одновременно смещалось флуоресцирующее пятно на стекле; заряд оказывался неотделимым от лучей.

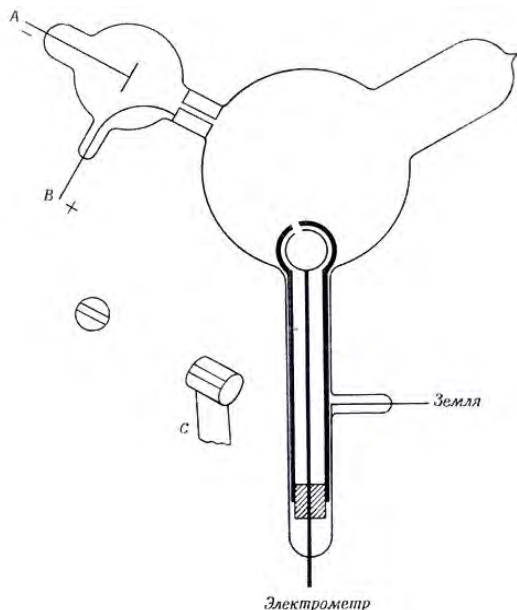


Рисунок 1 – Вариант трубки Перрена, используемый в экспериментах Дж. Томсоном [25]

«Катодные лучи», выходящие из катода А и ограниченные металлической диафрагмой, попадают на стенки трубки, вызывая ее флуоресценцию.

Если их отклонить магнитом так, чтобы они попали в отверстие цилиндра, то цилиндр зарядится отрицательно. Однако открытым оставался вопрос о том, что представляют эти частицы: молекулу, атом или еще более мелкую частицу. Определив качественную природу лучей, необходимо было также дать им точную количественную характеристику.

Действие магнитного поля на «катодные лучи» было обнаружено многими исследователями, однако выводы и заключения в отношении действия электрического поля у ученых вызывали разногласия. «Исследования, которые привели к открытию электрона, – писал позже Томсон в своих воспоминаниях, – начались с попыток объяснения расхождения поведения катодных лучей под действием магнитных и электрических сил». В последствие, Дж. Томсон показал, что это расхождение обусловлено низкой техникой откачки газа и связано с тем, что остатки ионизированного газа нейтрализуют влияние внешнего электрического поля. Важный шаг к открытию электрона связан также с обнаружением такого явления как фотоэлектронный эффект, исследованием которого занимались Г. Герц, А. Столетов, В. Гальвакс, А. Риги, Ф. Ленард и др. [13-16].

С 1895 г. Джозеф Джон Томсон в Кавендишской лаборатории Кембриджского университета начинает количественное изучение отклонения «катодных лучей» в электрических и магнитных полях работая с трубкой Гейсслера. Если катодные лучи представляют собой отрицательно заряженные частицы, то законы электродинамики требуют, чтобы они отклонялись в электростатическом поле. Первоначальны трудности в этом эксперименты были вызваны недостаточным вакуумом, однако последующие попытки, на сконструированной Томсоном трубке, показали отклонение катодных лучей, что подтвердило, что они представляют собой отрицательно заряженные частицы. Таким образом, ему удалось установить, что неудачи в опытах Г. Герца в опыте с «катодными лучами», которые не отклоняются под действием электрического поля, были связаны с недостаточным вакуумом. Установка Томсона представляла трубку, внутри которой были укреплены две металлические пластинки, соединенные с полюсами батареи. Пучок лучей пропускался между этими пластинками и наблюдался на экране трубки. Томсон усовершенствовал технику откачки и получил заметные отклонения катодного пучка электрическим полем (рисунок 2). Трубка Томсона с впаянными в нее пластинками конденсатора стала прообразом современной электронно-лучевой трубки. Следующий шаг – определение скорости и удельного заряда «катодных лучей».

Основываясь на опыте А. Шустера, который определил соотношение заряда к массе (e/m) по отклонению «катодных лучей» в магнитном поле, он начинает исследования для более точного определения этого соотношения с использованием магнитного и электрического полей. Первый набор результатов основывался исключительно на отклонениях, создаваемых магнитным полем, и включал отдельные измерения количества электричества, переносимого частицами, их кинетической энергии и радиуса кривизны их пути.

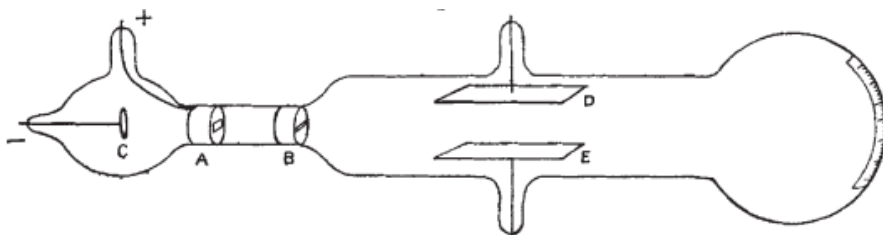


Рисунок 2 – Трубка, используемая в экспериментах Дж. Томсоном с «катодными лучами» для определения значения e/m и представленная в работе, опубликованной в журнале «Philosophical Magazine» в 1897 г. [25]:
 А – анод, С – катод, В – щель, D, E – параллельные алюминиевые пластины (длина 5 см, ширина 2 см) на расстоянии 1–5 см друг от друга

Томсон начинает проводить эксперименты с одновременным действием электрического и магнитного полей, а также меняя величину этих полей так, чтобы они компенсировались, катодные лучи не отклонялись и создаваемое на стекле светящееся пятно не смещалось [21]. Для определения скорости частиц Томсон помещает в трубку две пластины, между которыми создается электрическое поле, а его силовые линии перпендикулярны линиям магнитной индукции и направлению движения ионов. При значениях разности потенциалов, при котором выполняется условие, что сила, действующая со стороны электростатического поля равна силе со стороны магнитного поля, то есть $F_3 = F_M$, можно определить скорость ионов [17].

Электрическая сила вычисляется как произведение заряда частицы на напряжённость электрического поля; магнитная сила вычисляется как произведение этого заряда на скорость частицы и на индукцию магнитного поля (пусть угол между векторами скорости и индукции составляет 90°). Тогда получаем $eE = evB$, а скорость движения заряженной частицы v вычисляется, как отношение напряжённости электрического поля E к индукции магнитного поля B , то есть $E = vB$, значит $v = E/B$.

Опыты Дж. Томсона показали, что скорость частиц возрастает по мере увеличения разряда в трубке и что она достаточно больше скорости, приписываемой молекулам остаточного газа в трубке. Помимо этого, скорость зависит от разности потенциалов, которую проходит заряд [21]. Томсон показал, что они движутся значительно медленнее скорости света, из чего следовало, что катодные лучи могут быть только частицами, поскольку любое электромагнитное излучение, включая сам свет, распространяется со скоростью света. Первоначальная величина скорости составила $1/10$ скорости света, а в последствии была уточнена и ее значение было определено как $1/3$ скорости света.

Томсон использовал измерение смещение светящегося пятна при одновременном действии электрического и магнитного полей для определения соотношения e/m . Известно, что сила Лоренца сообщает заряженной частице центростремительное ускорение v^2/r ; тогда:

$$\frac{mv^2}{r} = eVB$$

можно найти значение удельного заряда частицы, т.е. отношение заряда к массе частицы:

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Br} = \frac{E}{B^2 r}$$

Данные эксперимента по определению соотношения e/m для различных газов, в пределах эксперимента показало, что это отношение оказалось независимым от природы газа в трубке и в тысячу раз большим, чем отношение e/m для водородного иона, которое было полученное из законов электролиза. Если принять, что заряд катодной частицы равен заряду водорода, то масса катодной частицы оказывается в тысячу раз меньше массы атома водорода, самого легкого атома. Этот результат был ошеломляющим. Томсон писал: «... постоянство значений e/m для ионов, составляющих катодные лучи, есть поразительный контраст изменчивости соответствующих величин для ионов, которые несут ток в электролитах... Если мы сравним значение $e/m=7,7 \times 10^6$ для ионов в катодных лучах с соответствующими величинами для ионов, которые несут ток в электролитах, мы придем к очень интересному значению: наибольшее значение e/m приблизительно 10^4 » [17, с. 39]. Значение e/m не зависело от остаточного газа, формы трубки, материала электродов и других физических параметров. Таким образом, соотношение e/m являлось универсальной постоянной. Постоянство отношения e/m указывало на индивидуальные свойства этих частиц. Несколькими годами позже Дж. Томсон дал для e/m значение $1,7 \times 10^7$, сопоставление которого с современным данными $(1,760 \pm 0,002) \times 10^7$ дает представление о точности методов используемых Томсоном [21].

Исследованием этого отклонения в конце XIX века в Европе занимались и другие ученые (см. таблицу) [14]. Независимо от Дж. Томсона, исследования по определению отношения заряда к массе для электрона были проведены немецкими учеными Э. Вихерт (Johann Emil Wiechert) [16] и В. Кауфманом (Walter Kaufmann) [16]. Э. Вихерт показал, что масса этой частицы в 2000-4000 раз меньше массы атома водорода [26], а В. Кауфману [27] удалось получить более точную величину. Эмиль Вихерт провел опыты по отклонению канальных лучей и сообщил об этом в печати еще в январе 1897 года. Об этом писал и сам Томсон в книге 1903 года «Прохождение электричества через газ»: «В январе 1897 г. Вихерт опубликовал границы значений, между которыми должно лежать отношение e/m ». Отношение заряда к массе у него находилось в пределах от $1,01 \times 10^7$ до $1,55 \times 10^7$. Данные Томсона, изучавшего отклонение катодных лучей в магнитном и электростатическом поле в 1897 году, составили значение $e/m = 7,7 \times 10^6$. В 1899 году Вихерт осуществил целую серию сложных экспериментов по измерению скорости катодных лучей, которые пропускались через переменные электрические и магнитные поля и он опубликовал число $1,01 \times 10^7$. Ленард в этом же году привел два

числа по методу магнитного отклонения и запаздывания в электрическом поле он получил значение $6,8 \times 10^6$, а по методу магнитного и электростатического отклонения - $6,39 \times 10^6$. Томсон в 1899 году провел эксперименты с ультрафиолетовым светом и получил число $7,6 \times 10^6$, а также провел эксперименты с раскаленными металлами, которые дали значение $8,7 \times 10^6$. Значение отношения e/m определенное Кауфманом в 1897 году составило $1,86 \times 10^7$, а данные полученные Беккерелем в 1900 году, который экспериментировал с радием дали число близкое к 10^7 [14]. Позже, в период 1901-1903 годов Кауфман провёл серию экспериментов, впервые установивших зависимость отношения заряд/масса для электрона от его скорости, показав релятивистское изменение массы электрона [28-30]. В первом издании книги Дж. Томсона «Прохождение электричества через газы», вышедшей в 1903 г., он приводит данные по методам измерения e/m и приводит таблицу значений e/m [14].

Данные значений соотношения e/m , полученные разными методами

Имя ученого	Год	Источник ионов	Метод определения e/m	Значение e/m
Дж. Томсон	1897	Катодные лучи	Магнитное и электростатическое отклонение	$7,7 \times 10^6$
Дж. Томсон	1897	Катодные лучи	Магнитное отклонение и тепловой эффект	$1,17 \times 10^7$
В. Кауфман	1897	Катодные лучи	Магнитное отклонение и разность потенциалов	$1,86 \times 10^7$
Симон	1899	Катодные лучи	Магнитное отклонение и разность потенциалов	$1,865 \times 10^7$
Э. Вихерт	1899	Катодные лучи	Магнитное отклонение и скорость ионов	$1,01 \times 10^7$ - $1,55 \times 10^7$
Ф. Ленард	1899	Лучи Ленарда (катодные лучи выпущенные через «окошечко» Ленарда)	Магнитное и электростатическое отклонение	$6,39 \times 10^6$
Ф. Ленард	1899		Магнитное отклонение и запаздывание в электрическом поле	$6,8 \times 10^6$
Дж. Томсон	1899	Ультрафиолетовый свет	Задерживание разряда магнитным полем	$7,6 \times 10^6$
Ф. Ленард	1900		Магнитное отклонение и разность потенциалов	$1,15 \times 10^7$
Дж. Томсон	1899	Раскаленные металлы	Задерживание разряда магнитным полем	$8,7 \times 10^6$
Беккерель	1900	Радий	Магнитное и электростатическое отклонение	10^7

Результат, полученный Томсоном, был подвергнут им тщательной проверке. Он улучшает методику эксперимента с целью более точного определения значения e/m . Чтобы лучше зафиксировать отклонение лучей в электрическом поле, Томсон использовал новую, более сложную катодную трубку нанеся на один из торцов трубки фосфоресцирующее вещество, что позволило ему более точно измерить величину отклонения. При измерении отношения заряда электрона к его массе Томсон нашел, что данное отношение, по крайней мере, в тысячу раз больше, чем оно наблюдалось для ионов водорода (H^+) [21].

Его эксперименты показали, что катодные лучи в 1000 раз легче атома водорода и что их масса была одинаковой вне зависимости от типа атома. Ученый пришел к выводу, что лучи состоят из очень легких, отрицательно заряженных частиц. В результате эксперимента он определил соотношение заряда к массе составляющих эти лучи легких отрицательно заряженных частиц, которое составило по его данным $2,3 \cdot 10^7$ [17].

Томсон приходит к следующим заключениям [17]:

1. «... атомы не неделимы, отрицательно заряженные частицы могут вылетать из них под действием электрических сил, удара быстро движущихся атомов, ультрафиолетового света или тепла»;

2. «... все эти частицы одинаковой массы и несут одинаковый заряд отрицательного электричества от любого рода атомов, и они являются составной частью всех атомов»;

3. «... масса этих частиц меньше одной тысячной массы атома водорода».

Томсон назвал эти частицы "корпускулы" ("corpuscles") [17], хотя позднее ученые предпочли название "электроны", предложенное Джорджем Джонстоном Стони (G.J. Stoney) в 1894 г. [31].

Первое сообщение об открытии электрона было сделано 29 апреля 1897 года на заседании Королевского института, а полная версия этой работы Томсона были опубликованы в журнале "Philosophical Magazine" в октябре 1897 года [25]. Открытие электрона было скептически воспринято некоторыми физиками, поскольку атом считался неделимым, однако последующие исследования Томсона, а также результаты школы физики, организованной им в Кавендишской лаборатории и научные эксперименты его учеников, не только подтвердили это открытие, но и развили его в своих работах.

В качестве дальнейшего направления необходимо было определить заряд и массу одного электрона, что позволило бы уточнить массы атомов всех элементов, а в последствии рассчитать массы молекул. Томсон приступил к измерению заряда на этих частицах с помощью метода, который он использовал ранее для получения ионов, образующихся в газе с помощью рентгеновских лучей [34]. Принцип состоял в том, чтобы измерить ток и приравнять его к произведению числа ионов на единицу объема, их заряда и их средней скорости. Ток измерялся квадрантным электрометром, а скорость была известна из его более ранних экспериментов с Резерфордом. Метод, используемый для оценки плотности ионов, был сложным и оригинальным.

Аппарат состоял из сосуда, частично заполненного водой и ионизированный газ и подключены к вакуумному приводному расширительному устройству (рисунок 3), работа которого привела к конденсации капель воды вокруг ионов, которые служили ядрами.

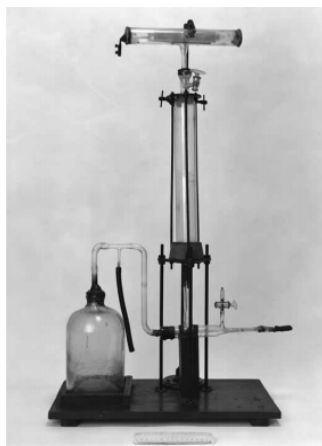


Рисунок 3 – Схема аппарата, используемая Дж. Томсоном для определения заряда электрона [24]

Томсон рассчитал размер капель по скорости их падения под действием силы тяжести, используя уравнение Стокса для конечной скорости сферических объектов, падающих в вязкую среду. Комбинируя это с измерением общего количества отложившейся воды, он оценил количество ионов в известном объеме. Эксперименты Дж. Томсона дали среднее значение заряда иона, равное $6,5 \times 10^{-10}$ эл.-стат. ед., что согласовалось с известным значением заряда иона водорода. Этот результат и укрепил убеждение Томсона в существовании «материи в состоянии более тонкого дробления» [13,14,21,24].

Позже, с помощью прибора, изобретенного Чарльзом Томсоном Рисом Вильсоном (Charles Thomson Rees Wilson) [16], удалось получить значение заряда электрона. Он создал, и в дальнейшем совершенствовал специальную камеру, в которой с помощью поршневого насоса можно было резко изменять объем и давление, создавая условия для конденсации пара. Эта камера в последствие получила название «камера Вильсона». Это изобретение в последствии, оказало значительное влияние на развитие атомной физики. Проводя опыты он заметил, что катодные лучи и радиоактивное излучение, проходя через камеру, вызывают образование ионов, которые становятся видимыми благодаря капелькам влаги, что позволило «увидеть» невидимую частицу по оставляемую ею следу. В 1909 году Томсон, под руководством которого работал Вильсон, об этом приборе писал так: «Мы должны теперь рассматривать замечательную серию исследований Ч.Т.Р. Вильсона об

условии конденсации воды в обеспыленных газах, насыщенных водяным паром. Эти исследования не только значительно увеличили наши знания по исследуемой проблеме, но и открыли новый и поразительный метод исследования ионизированного газа» [17].

Томсон показал, что заряд ионизированной молекулы равен заряду электрона, т.е. что упомянутые методы, определяя заряд ионизированной молекулы, одновременно определяют заряд электрона. И этот заряд появляется совершенно независимо от способа ионизации веществ и всегда оказывается равным заряду одновалентного иона при электролизе. Подставляя это значение заряда в выражение e/m , можно найти массу электрона. Она оказывается равной $m=1,2 \times 10^{-27}$ г, т.е. около $1/1700$ массы атома водорода. Эти первые численные результаты первых экспериментов в дальнейшем были уточнены, за счет усовершенствования приборов и методов исследования [21].

В 1901 году Томсон опубликовал результаты исследований в статье «Существование тел, меньших атома», где исследовал природу этих частиц не только в катодных трубках, но и доказал также, что электроны испускаются при фотоэффекте и при термоэлектрических явлениях. Он исследовал отношение e/m для частиц, вырывааемых ультрафиолетовым светом, для частиц, испускаемых накалившимся катодом, и порядок этого отношения оказался таким же, как для «катодных лучей» [17,32,33]. Ученый пришел к выводу, что они являются универсальным строительным материалом для атомов, которая оказывается одной и той же, какими бы путями она ни получалась.

История открытия электрона была долгой и трудной в которой участвовали многие ученые. Однако максимальный вклад и в экспериментальную и теоретическую часть сделал английский физик Дж. Дж. Томсон. В 1906 году он удостоен Нобелевской премии по физике.

В современной физике масса и заряд электрона являются фундаментальными константами и в настоящее время для электрона приняты следующие характеристики:

- масса (в граммах) 9.109383×10^{-28} г,
- масса (в а.е.м.) 0.0005485799 а.е.м.,
- заряд (в Кулонах) $1.602\ 176\ 487 \times 10^{-19}$ Кл.

Элементарную частицу заряда (заряд электрона) определили Р. Милликен и Х. Флетчер в 1909 году [35].

Атомы перестали быть элементарными и неделимыми частицами без внутреннего строения, а сам атом должен представлять какую-то сложную систему. В 1904 г. Дж.Дж. Томсон предложил одну из первых моделей строения атома. В статье Томсона, опубликованной в журнале "Philosophical Magazine" он рассмотрел три правдоподобных варианта возможного строения атома, объясняющие его электронейтральность и другие свойства [36]. Атом, по Томсону, состоит из электронов, помещённых в некоторое размазанное положительно заряженное тело, компенсирующее величину отрицательные заряды электронов, то есть положительно заряженного ядра в модели

Томсона не было. Модель получила название «пудинговой моделью атома» («пудинг с изюмом», «сливовый пудинг», «пудинговая модель») [17].

В 1907 году вышла его книга «Корпускулярная теория материи» (Thomson J.J. *The Corpuscular Theory of Matter*. London: Constable, 1907, 239 p.), которая стала важным достижением для химии: он описал роль электронов в атомной валентности, химическую связь, периодические свойства элементов и радиоактивность. Модель атома Дж.Дж. Томсона имела ряд недостатков и вызывала ряд возражений. Главным из них был вопрос о распределении положительного заряда в атоме и размерах положительно заряженной сферы. Об этом сам писал Дж.Томсон: «В каком виде положительное электричество прибывает в атоме - это вопрос, относительно которого мы в настоящее время осведомлены весьма мало... За отсутствием определенных сведений о том, в каком виде положительное электричество находится в атоме, мы рассмотрим такое распределение положительного электричества, которое представляет собой случай, наиболее доступный для математического вычисления, именно – когда это электричество представляет собой шар постоянной плотности» [17]. Модель атома позволяла объяснить линейчатый спектр атомов, но не объясняла закономерности в спектрах. Трудности возникали и при объяснении периодической системы, хотя и обнаруживала сходство с законом Менделеева.

Экспериментальные исследования строения атома были выполнены в 1911 году Э. Резерфордом (Ernest Rutherford) [16], с сотрудниками, которые провели серию опытов по рассеянию α -частиц. Результаты исследований явились основанием для создания планетарной модели атома Резерфорда, согласно которой атом состоит из тяжелого положительно заряженного атомного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Впоследствии модель была усовершенствована с квантовых позиций Н. Бором (Niels Henrik David Bohr) [13-16].

Открытие «канальных лучей» и начало развития масс-спектрометрии. Положительно заряженные лучи были открыты немецким физиком О. Гольштейном (Eugen Goldstein) при разряде трубок, имеющих отверстие в катоде, при низком давлении. В 1886 г. он с помощью катодной трубки с перфторированным катодом обнаружил новый вид излучения, которое проникало через отверстие в катоде в направлении, противоположном потоку самих «катодных лучей» [3,13]. Гольштейн показал, что это свечение вызывается особым рода излучением, которое выходит из отверстий (каналов) катода и распространяется прямолинейно в закатодной части трубки. Поскольку эти лучи проходили через каналы в катоде, то ученый назвал их «kanalstrahlen» – «канальными лучами» (иначе – положительные или закатодные лучи). Эти лучи были невидимыми, а в экспериментах с различными газами он установил, что их цвет зависит от газа в разрядной трубке. Так, воздух, неон и водород давали соответственно желтый, красный и розовый цвет. Используемые О. Гольштейном вакуумированные газоразрядные

трубки служили простейшими источниками ионов, которые в дальнейшем использовал в экспериментах В. Вин, а позднее Дж. Томсон и Ф. Астон.

Началом развития масс-спектрометрии являются работы В. Вина (Wilhelm Wien) [37], который провел в 1898 году пионерские исследования «канальных лучей» и показал, что положительно заряженные частицы, перемещающиеся в электрическом и магнитном полях, отклоняются от прямолинейного направления, причем величины их отклонения зависят от массы и заряда частицы. В. Вин заметил, что для отклонения «канальных лучей» требуется более сильное электрическое и магнитное поле, чем в случае «катодных лучей». Кроме того, в отличие от последних «канальные лучи» образуют на экране несколько линий, что свидетельствует о различной массе заряженных частиц, составляющих эти лучи. Его данные показали, что масса частиц, составляющих положительные лучи, была больше, чем масса катодных частиц. В. Вин пришел к выводу, что канальные лучи имеют корпускулярную природу и несут положительный заряд. Для газоразрядных трубок наполненных водородом, значение e/m для положительных лучей имело близкие значения к значениям для ионов водорода при электролизе. Несмотря на то, что В. Вин не создал прибора, содержащего все устройства необходимые для функционирования масс-спектрометра, он был пионером в области применения магнитных и электрических полей для отклонения и разделения ионных пучков, что до сих пор используется во многих масс-спектрометрических системах [14,15].

Создание первого спектрографа парабол. Период исследований Дж. Томсона с 1906 по 1914 годы связан с его экспериментальной деятельностью и работой над изучением положительно заряженных (анодных) лучей [38-41]. Первые неточные масс-спектры были получены Вином и Томсоном, использовавшими один и тот же принцип для разделения пучка положительно заряженных ионов на компоненты по массам. В последующих экспериментах Томсона (1910 г.) коллимированный пучок положительных ионов проходил через комбинированное электростатическое и магнитное поля, которые были параллельны друг другу и перпендикулярны направлению движения ионов. Под воздействием полей ионы отклонялись от своего первоначального пути, и смещения траекторий пучка были взаимно перпендикулярны. Положение ионов за пределами поля регистрировалось с использованием фотопластинки. Если углы отклонения невелики, то на пластинке возникает ряд параболических кривых. Получаемый рисунок кривой соответствует ионам с определенным отношением массы к заряду, а ее длина характеризует распределение ионов по энергиям в исходном пучке. В дальнейшем, занимаясь определением относительных количеств ионов различных типов, Томсон заменил фотографическую пластинку металлической, в которой была вырезана параболическая щель. Изменение напряженности магнитного поля обеспечило возможность развертки масс-спектра и регистрацию токов различных типов ионов [42].

В исследованиях положительных лучей с 1910 г. Дж. Томсону помогал его ученик Френсис Уильям Астон (Francis William Aston). Исследования Дж. Томсона по отклонению «канальных лучей» под действием параллельных магнитного и электростатического полей показали, что все частицы с одинаковым отношением заряда к массе движутся по собственным параболам, что можно использовать для определения качественного состава лучей [39]. Его успех привел к разработке в 1907 году грубого «масс-спектрографа», названного параболическим спектрографом или спектрографом парабол (*parabola spectrograph*), разрешающая способность которого составляла $R = 13$. Параболический масс-спектрограф Томсона не создает сфокусированного ионного пучка и вследствие этого обладает низкой разрешающей способностью и чувствительностью. Его прибор содержал круглую стеклянную колбу, наполненную газом, анод и катод в виде трубки, параллельно расположенные электромагнит, электростатические пластины, флуоресцентный экран или фотопластинку (рисунок 4). Положительно заряженные ионы в таком устройстве генерировались в вакуумированной колбе под действием электрического тлеющего разряда. Далее, проходя через трубку катода они попадали в сосуд с более низким давлением, чем в газоразрядной трубке. Ионы в этом сосуде проходили между полосками электромагнита и электростатических пластин, которые создавали параллельные гомогенные силовые поля. Траектория иона в такой системе представляла искривленную линию, а ее радиус кривизны зависел от массы иона и напряженности магнитного поля. Перпендикулярно направлению первичного ионного луча ставили флуоресцирующую пластину, на которой происходила фиксация ионов в виде парабол. Частицы разной масс проявлялись на фотопластинке в виде собственных самостоятельных парабол [41,43].

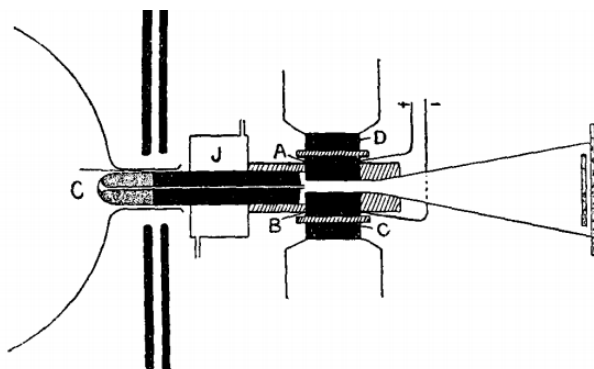


Рисунок 4 – Оригинальный рисунок конструкции разработанный Астоном и используемый в экспериментах с «канальными лучами» Дж. Томсоном представленный в работе, опубликованной в журнале «Philosophical Magazine» в 1912 году [42]:

C – катод, J – водный кожух, A, B – железные пластины в эбонитовой коробке, C, D – электромагнит

Результатом этого были параболические полосы, видимые на флуоресцентном экране, состоящем в первоначальном варианте из природного силиката цинка (виллемита) (willemite), а позже, для получения постоянной записи о том, что наблюдалось, вместо виллемита была использована фотопластинка. Копия фотопластинок показана на рисунке 5. Фотографии давали ценную информацию о природе лучей и процессах происходящих в газовом разряде, поскольку каждая отдельная частица давала свою собственную параболу. Метод также позволял определить электрическое состояние частиц. В 1910 году Дж. Томсон публикует первые масс-спектры, зарегистрированные на масс-спектрографе парабол [39]. Дж. Томсоном впервые были получены параболы, обусловленные водородом (ионизированные атомы и молекулы), кислородом, азотом, угарным газом, углекислым газом, фосгеном, ртутью. Он также впервые наблюдал отрицательно заряженные, многозарядные и метастабильные ионы. Используемый Томсоном метод не зависел от чистоты газа, а примеси не искажали полученные данные, поскольку давали новые параболы.

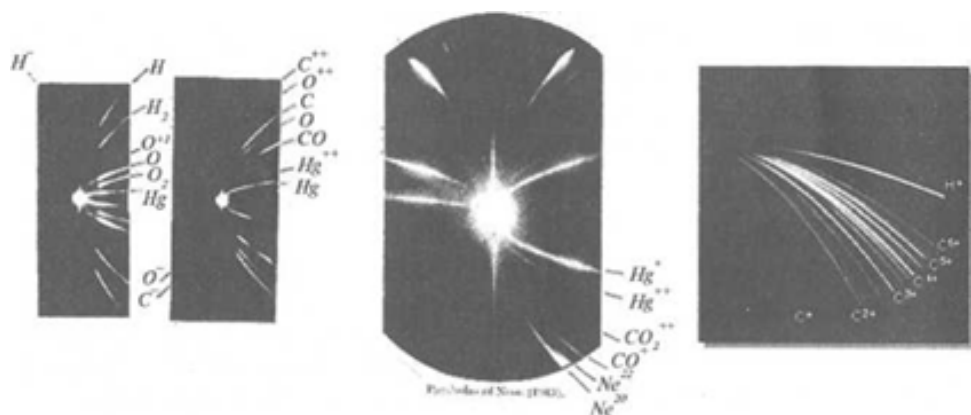


Рисунок 5 – Масс-спектры в виде парабол, зарегистрированные Дж. Томсоном [38,41]

В большой степени успех Томсона в его исследованиях с положительными лучами зависел от создания хорошего вакуума. В первоначальных исследованиях использовались насосы Sprengel или Topler, однако работа с ними была сопряжена с утомительным ручным трудом, а достижимый вакуум, в лучшем случае, был плохим по нашим стандартам (от 10^{-2} до 10^{-3} Торр). Появление ртутного насоса, изобретенного Геде в 1905 году, облегчило эту ситуацию, сделав вакуум доступным от 10^{-5} до 10^{-6} Торр. Последующее развитие механических насосов с очищающими лопастями, а также диффузионных и конденсационных насосов решило вопрос для последующих масс-спектроскопистов [38].

Следует отметить, что чувствительность фотопластинки к ионам различной массы сильно отличалась, и интенсивности параболических изображений

нельзя был использовать в количественном анализе, потому впоследствии была произведена замена фотопластины электроскопом Уилсона (Wilson), установленным позади щели выхода параболы. С помощью такого электрометрического детектора и изменения напряженности магнитного поля на небольшой инкремент величины Томсон зарегистрировал первый масс-спектр в виде зависимости величины ионного тока от отношения массы к заряду [41]. В результате Дж. Томсоном был продемонстрирован первый сканирующий масс-спектрометр, а в 1912 г. он опубликовал первый масс-спектр в форме графика зависимости интенсивности ионов от их массы [43]. Такой масс-спектр позволил довольно надежно определять количественное соотношение компонентов анализируемой смеси.

В начале своего развития, в начале XX века, масс-спектрометрия использовалась для исследования фундаментальных аспектов атомной и молекулярной структуры, что отмечено выдающимися достижениями в этой области.

Важным результатом исследований Дж. Томсона, проводимым вместе со своим учеником Ф. Астоном (Francis William Aston), по воздействию на «каналовые лучи» (конкретно для ионов неона) одновременно электрического и магнитного полей стал факт, что неон показал две различные параболы. Пучок ионов неона в его опытах разделялся на два параболических потока: яркий, соответствовавший атомной массе 20 и более слабый, соответствовавший атомной массе 22, в соотношении 9:1 [44]. Из этого Томсон сделал вывод о том, что содержащийся в атмосфере Земли неон является смесью двух разных газов. Мысль о том, что атомы одного и того же химического элемента могут иметь разные атомные массы теперь получила экспериментальное подтверждение. Фактически, это было первым свидетельством существования стабильных нерадиоактивных изотопов. Ф.У. Астон, помогавший в этих экспериментах Дж. Томсону, в дальнейшем не только окончательно приписал параболу при массе 22 изотопу ^{22}Ne , но и доказал, что атмосферный неон является смесью этих двух изотопов, а также обнаружил еще один малораспространенный (меньше 1 % по объему) изотоп ^{21}Ne [45]. Полученный результат имел огромное значение не только для атомной физики, но и для последующего развития физики экспериментальной, так как давал способ измерения масс различных изотопов. Таким образом, на основе масс-спектрометрического исследования было сделано фундаментальное открытие в ядерной физике – изотопия. Ф.Содди, давая оценку результатам исследований Томсона, писал: «Это открытие представляет собой самое неожиданное приложение того, что было найдено для одного конца Периодической системы, к элементу другого конца системы; оно подтверждает предположение о том, что структура материи вообще существенно сложнее, чем это проявляется в одном лишь периодическом законе» [21, с. 381].

Уникальные возможности использования масс-спектрометрии изложены в монографии Дж. Томсона изданной в 1913 году «Rays of positive electricity and their application in chemical analysis» [46]. В книге предсказываются

возможности использования метода масс-спектрометрии в химии, особенно в аналитической химии с целью идентификации компонентов газовой смеси, определения атомных и молекулярных масс, дифференциации одноатомных и двухатомных газов, возможность анализировать примеси независимо от основного компонента и другие направления.

Работа выполнена в рамках программы ПЦФ Министерства образования и науки Республики Казахстан № BR05234667 «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заданными свойствами» и проекта «Поиск новых лекарственных веществ на основе имеющихся синтетических аналогов природных производных антрахинона»(IRN: AP05131788).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зубов В.П. Развитие атомистических представлений до начала XIX века. – М.: Наука, 1965. – 372 с.
- [2] Философский словарь. Под ред. Фролова И.Т. – М.: Республика, 2001. – 719 с.
- [3] Абрамов А.И. История ядерной физики. – М.: КомКнига, 2006. – 232 с.
- [4] Соловьев Ю.И. История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. – М.: Просвещение, 1983. – 368 с.
- [5] Штрубе В. Пути развития химии. – М.: Мир, 1984. – Т. 1. – 240 с.
- [6] Штрубе В. Пути развития химии. – М.: Мир, 1984. – Т. 2. – 278 с.
- [7] Фигуровский Н.А. История химии. – М.: Просвещение, 1979. – 311 с.
- [8] Савинкина Е.В., Логинова Г.П., Плоткин С.С. История химии. – М.: Бином. Лаб. знаний, 2007. – 199 с.
- [9] Джуа М. История химии. – М.: Мир, 1975. – 450 с.
- [10] Крицман В.А. Роберт Бойль, Джон Дальтон, Амадео Авогадро Создатели атомно-молекулярного учения в химии. – М.: Просвещение, 1976. – 144 с.
- [11] Биографии великих химиков // Перевод с немецкого под редакцией Г. В. Быкова. – М.: Мир, 1981. – 320 с.
- [12] Фасерштейн М.Г. К столетию первого Международного конгресса химиков в Карлсруе // Вопросы истории естествознания и техники. – 1960. – Т. 10. – С. 25.
- [13] Дорфман Я.Г. Всемирная история физики. С начала XIX до середины XX в. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – 204 с.
- [14] Кудрявцев П.С. История физики. – М.: Просвещение, 1971. – Т. 3. – 448 с.
- [15] Спасский Б.И. История физики. – М.: Высшая школа, 1977. – Т. I, II.
- [16] Храмов Ю.А. Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. – М.: Наука, 1983. – 400 с.
- [17] Кудрявцев С.П. Д.Д. Томсон. – М.: Просвещение, 1986. – 80 с.
- [18] Plücker J. Fortgesetzte Beobachtung ueber die Electriche Entladung in GasverdunntenRaumen // Ann. der Physik. – 1859. – Vol. 183. – P. 77.
- [19] Plücker J. Ueber die Einwirkung des Magneten auf die Elektrischen Enladungen in Verdünnten Gasen // Poggenforff Ann. – 1858. – Vol. 108. – P. 88.
- [20] Goldstein E. Ueber eine nochnichtuntersuchte Strahlungform an der Kathodeinducirter Enladungen // Berlin Ber. – 1886. – Vol. 39. – P. 691.
- [21] Льюиди М. История физики. – М.: Мир, 1970. – 464 с.
- [22] Schuster A. The Bakerian lecture: Experiments of the discharge of the electricity through gases. Sketch of the theory // Proc. R. Soc. Lond. – 1884. – Vol. 37. – P. 307.
- [23] Schuster A. The discharge of the electricity through gases // Proc. R. Soc. Lond. – 1890. – Vol. 47. – P. 526.

- [24] Davis E.A. Discovery of the electron: commentary on J. J. Thomson's classic paper of 1897 // *Philosophical Magazine Letters*. – 2007. – Vol. 87, Issue 5. – P. 293-301.
- [25] Thomson J.J. Cathode rays // *Philosophical Magazine*. – 1897. – Vol. 44. – P. 293-316.
- [26] Wiechert E. Ergebnisse seiner Messung der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen // *Schriften der Physikalisch-ökonomisch Gesellschaft zu Königsberg*. – 1897. – Vol. 38. – P. 3.
- [27] Kaufmann W. Die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen und ihre Abhängigkeit vom Entladungspotential // *Ann der Physik and Chemie*. – 1897. – Vol. 61. – P. 544.
- [28] Kaufmann W. Die magnetische und elektrische Ablenkbarkeit der Bequerelstrahlen und die scheinbare Masse der Elektronen // *Göttinger Nachrichten*. – 1901. – Vol. 2. – P. 143.
- [29] Kaufmann W. Die Entwicklung des Elektronenbegriffs // *Physikalische Zeitschrift*. – 1901. – Vol. 3(1). – P. 9.
- [30] Kaufmann W. Die elektromagnetische Masse des Elektrons // *Physikalische Zeitschrift*. – 1902. – Vol. 4(1b). – P. 54.
- [31] Stoney G.J. Of the "Electron" or Atom of Electricity // *Philosophical Magazine, Series V*. – 1894. – Vol. 38. – P. 418
- [32] Андерсон Д. Открытие электрона. Развитие атомных концепций электричества. – М.: Атомиздат, 1964. – 160 с.
- [33] Липсон Г. Великие эксперименты в физике. – М.: Мир, 1972. – 215 с.
- [34] Thomson J.J. On the charge carried by the ions produced by Rontgen rays // *Philosophical Magazine*. – 1898. – Vol. 46. – P. 528.
- [35] Millikan R.A. A new modification of the cloud method of determining the elementary electrical charge and the most probable value of that charge // *Philosophical Magazine, Series XIX*. – 1910. – Vol. 6. – P. 209.
- [36] Thomson J.J. On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a number of Corpuscles arranged at equal intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure // *Philosophical Magazine, Series 6*. – 1904. – Vol. 7. – P. 39.
- [37] Wien W. Untersuchungen über die Elektrische Entladung in Verdünntgasen // *Ann. Physik*. – 1898. – Vol. 65. – P. 440.
- [38] Svec H.J. Mass spectroscopy-ways and means. A Historical prospectus // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. – 1985. – Vol. 66. – P. 3-29.
- [39] Thomson J.J. On rays of positive electricity // *Philosophical Magazine, Ser. 6*. – 1907. – Vol. 13. – P. 561.
- [40] Thomson J.J. Rays of positive electricity // *Philosophical Magazine, Series 6*. – 1910. – Vol. 20. – P. 752.
- [41] Munzenberg G. Development of mass spectrometers from Thomson and Aston to present // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2013. – Vol. 349. – P. 350.
- [42] Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. – М.: Мир, 1964. – 704 с.
- [43] Thomson J.J. Further experiments on positive rays // *Philosophical Magazine*. – 1912. – Series 6, Vol. 24. – P. 209.
- [44] Thomson J.J. The Appearance of helium and neon in vacuum tubes // *Nature*. – 1913. – Vol. 90. – P. 645.
- [45] Aston I. W. Constitution of atmospheric neon // *Philosophical Magazine*. – 1920. – Vol. 39. – P. 449.
- [46] Thomson J.J. Rays of positive electricity and their application in chemical analysis. – London: Longmans. Green and Co., 1913. – 127 p.

Резюме

T. B. Харламова

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯҒЫ ПРОГРЕСС:
ЭЛЕКТРОНДЫ АШУДАН БАСТАП ПРОТЕОМДЫ ЗЕРТТЕУГЕ ДЕЙІН.
Хабарлама 1**

Масс-спектрометрия әртүрлі салада әсерлі жетістіктерге және табысқа жетті. Ол көптеген ғылыми жаңалықтар дышуда және дамытып жетілдірудің маңызды роль атқарды. Жариялымдағы мағлұматты масс-спектрометрия әдісінің XX ғысырдың басындағы дамуы көрсетілген.

Түйін сөздер: масс-спектрометр, масс-спектрометрия, масс-спектр.

Summary

T. V. Kharlamova

**PROGRESS OF MASS SPECTROMETRY:
FROM DISCOVERY OF ELECTRON TO RESEARCH OF PROTEOM.
1-st Report**

Mass spectrometry has significant successes and achievements in various fields. She played an important role in many scientific discoveries and developments. The publication presents material on the development of mass spectrometry in the early 20-th century.

Key words: mass spectrometer, mass spectrometry, mass spectrum.