

НАУЧНЫЕ СТАТЬИ, ПОСВЯЩЕННЫЕ
ПАМЯТИ Л.Н. ГАЛЛЬ

УДК 543.422

© И. Р. Галль, В. Д. Саченко, Н. Р. Галль, 2025

**ВКЛАД Л.Н. ГАЛЛЬ В РАЗВИТИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ:
ПРОШЛОЕ И СОВРЕМЕННОСТЬ**

Статья посвящена развитию отечественного масс-спектрометрического приборостроения в последние 60 лет и вкладу Лидии Николаевны Галль в его создание и развитие. Рассмотрены основные решенные ею научные задачи, связанные с созданием серийных и уникальных изотопных и химических масс-спектрометров. Отмечены выдвинутые Л.Н. Галль физические и ионно-оптические принципы построения оптимальных источников ионов с электронной ионизацией, с поверхностной термоионизацией и на основе электрораспыления (ЭРИАД), которые используются в современных отечественных и зарубежных масс-спектрометрах.

Ключевые слова: масс-спектрометр, масс-анализатор, разрешающая способность, чувствительность, проба, ионы, источник ионов, масс-спектр, элементный, изотопный, ЭРИАД, электроспрей

EDN: VQTUOY

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия является сегодня одним из основных методов аналитической химии, биотехнологии, одной из базовых технологий атомной промышленности. Без масс-спектрометрии невозможно представить современную цивилизацию, получать энергию из атомных реакторов, создавать и совершенствовать водородную энергетику, создавать новые, высокоэффективные лекарства, легкие и прочные конструкционные материалы, синтетические ткани, надежные средства обороны, развивать методы и методики в геологии и геохронологии, эффективно вести поиски залежей полезных ископаемых и ценных металлов. В настоящее время масс-спектрометрия занимает значительное место в общем объеме научного приборостроения и по уровню технического прогресса, и по объему рынка, и в развитии новейших методов современных технологий [1–5].

Л.Н. Галль стояла у истоков разработки отечественных серийных масс-спектрометров, разработала ряд фундаментальных принципов и концепций, широко применяемых до сих пор разработчиками современных статических масс-спектрометров, создала научную школу, щедро передавая свой опыт и знания — ее ученики являются в настоящее время значимыми фигурами в масс-спектрометрических компаниях и лабораториях в России и за ее пределами. Целью настоящей работы является обзор базовых концепций, созданных Л.Н. Галль в контексте их современного понимания и применения.

НАЧАЛО

Лидия Николаевна Галль, в девичестве Логинова, родилась в Ленинграде в 1934 г., ее отец работал в оборонной промышленности (был конструктором танков KB), мать была домохозяйкой. В 1957 г. Л.Н. Галль закончила Радиофизический факультет Ленинградского Политехнического института, получив по его окончании два диплома: по теоретической физике, факультативно сдав знаменитый "теорминимум Л.Д. Ландау", и по экспериментальной физике, блестяще защитив дипломную работу, выполненную под руководством акад. В.М. Кельмана. После окончания Политехнического института она была распределена в ГСКБ приборов газового анализа, которому по поручению Правительства было суждено стать в будущем по существу единственным в СССР центром разработки отечественных масс-спектрометров, остро востребованных наукой и промышленностью страны.

ИЗОТОПНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Первый этап работы Л.Н. Галль — с конца 50-х по начало 70-х гг. — был связан с созданием изотопных масс-спектрометров для атомной промышленности страны. При этом требованиями к изотопным масс-спектрометрам в то время, актуальными по сути и поныне спустя почти 70 лет [6], являлись:

1. Разрешающая способность — примерно 800, но с высокими требованиями к качеству масс-

спектрометрических пиков, плоскостности их вершин.

2. Высокая и сверхвысокая точность измерения изотопных отношений.

3. Высокая изотопическая чувствительность, т.е. возможность измерения соседних пиков с интенсивностью, отличающейся на несколько порядков.

4. Высокая абсолютная чувствительность.

5. Образец в виде раствора или газовой смеси.

6. Максимальное соответствие состава ионов составу пробы: ионизация и анализ должны проходить с минимальной дискриминацией ионных компонент по массам.

7. Эффективное прохождение ионного пучка через всю ионно-оптическую систему с максимально возможным подавлением вклада рассеянных ионов.

Особые дополнительные условия предъявляются к приборам для анализа водородно-гелиевых смесей.

Для изотопного анализа традиционно использовались и продолжают использоваться магнитные статические масс-анализаторы с одинарной или двойной фокусировкой, с источниками ионов с электронной ионизацией (для газовой фазы), с поверхностной термоионизацией или с ионизацией в индуктивно связанной плазме (для жидкой фазы) [7].

Несмотря на то, что теория расчета таких масс-анализаторов уже существовала, известные в то время методы расчета ограничивались анализом движения ионов в средней плоскости прибора на основе упрощенной модели учета влияния рассеянных краевых полей физических элементов ионно-оптической системы (ИОС), заключающейся в замене их реальными механическими границ так называемыми "эффективными границами" рассеянного поля, и без рассмотрения вклада траекторий ионов, движущихся вне средней плоскости в абберационное уширение фокуса ионного пучка в области его регистрации.

Лидия Николаевна предложила несколько инновационных решений, которые легли в основу разработки серийных приборов, ориентированных на измерения изотопного состава элементов в газовой и твердой фазах. Разработанные с ее непосредственным участием изотопные масс-спектрометры МВ2301 (1958 г.) и позже МВ2302 (1964 г.), ориентированные на анализ изотопного состава водородно-гелиевых смесей, содержащих мультиплеты масс, имели уже в то время выдающиеся результаты. Так, уже на первом из указанных приборов удалось достигнуть разрешающую способность порядка 5000 (!) на 50% высоте пиков с возможностью измерений в диапазоне масс от 1 до 200 а.е.м. Прибор был

разработан для Научного центра атомной промышленности (впоследствии известного как Арзамас-16) и стал первым в мире магнитным спектрометром со столь высокой разрешающей способностью, достигнутой за счет применения неоднородного магнитного поля и удачной конструкции магнитного анализатора. Масс-спектрометр был отмечен золотой медалью на Международной выставке в Брюсселе. Именно Л.Н. Галль, еще недавняя выпускница Ленинградского Политехнического Института, предложила оригинальную ионно-оптическую систему данного прибора.

Не менее знаменательной разработкой был изотопный прибор МИ1306 для анализа урана в твердой фазе (1960 г.) [8], разработанный на базе магнитного масс-анализатора с круглыми границами, что позволило скомпенсировать сферическую абберацию и получить стабильно высокую разрешающую способность — порядка 800 на уровне 10%. Впервые предложенная Л.Н. Галль конструкция трехленточного источника ионов с поверхностной термоионизацией позволила получить рекордную по тому времени чувствительность по урану — порядка 10^{-12} г; при этом использовался счетчик ионов с вторичным электронным множителем открытого типа. Эти удачные технические решения затем были повторены в многочисленных последующих разработках и вошли в состав изотопных масс-спектрометров, выпускавшихся как СКБ АП АН СССР, так и Сумским заводом (серия МИ1201, СЕЛМИ, Украина), а также были использованы английской компанией VG в масс-спектрометре SECTOR.

Знаменательной работой СКБ АП была завершенная в 1966 г. по заказу Института атомных реакторов разработка уникального многокаскадного масс-спектрометра МВ3301 с тройной фокусировкой (по двум направлениям и по энергии) для изотопного анализа микропримесей в микроколичествах урана и трансурановых элементов (рис. 1). Прибор обладал рекордной абсолютной чувствительностью — 10^{-14} г по урану, при рекордной изотопической чувствительности — 10^{-7} на соседних массах в области урана (рис. 2) [9]. При создании прибора впервые в мире была предложена и реализована обращенная геометрия ионно-оптической системы Е-Н, а также новые источники ионов и системы детектирования. Все эти достижения изотопного приборостроения в дальнейшем были применены в широко известных и используемых многими предприятиями, институтами и комбинатами Минатома масс-спектрометрах: МИ 3304, МИ 3305, МИ 1320, МИ 1340 и других.

Ионизатор масс-спектрометра МВ3301 (рис. 3) этого источника совмещал в своей конструкции принципы камеры Кнудсена с однородным

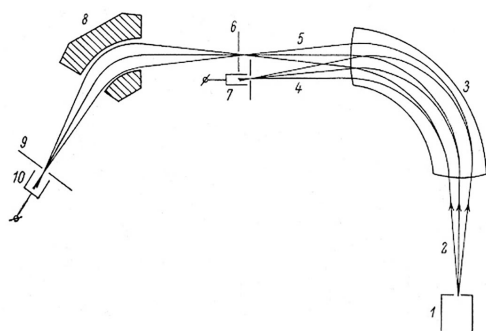


Рис. 1. Ионно-оптическая схема масс-спектрометра MB3301.

1 — источник ионов, 2 — траектории ионов в первом плече масс-анализатора, 3 — диспергирующий магнит масс-анализатора, 4 — траектории ионов на пути к промежуточному приемнику ионов, 5 — траектории ионов на пути к энергетической щели, 6 — энергетическая щель, 7 — промежуточный приемник, 8 — электростатический конденсатор масс-анализатора. 9 — разрешающая щель приемника, 10 — основной приемник ионов

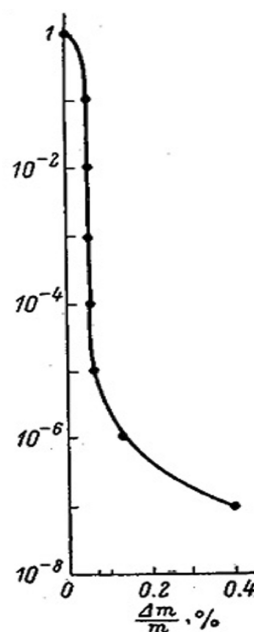


Рис. 2. Форма линии масс-спектра для масс-спектрометра MB3301.

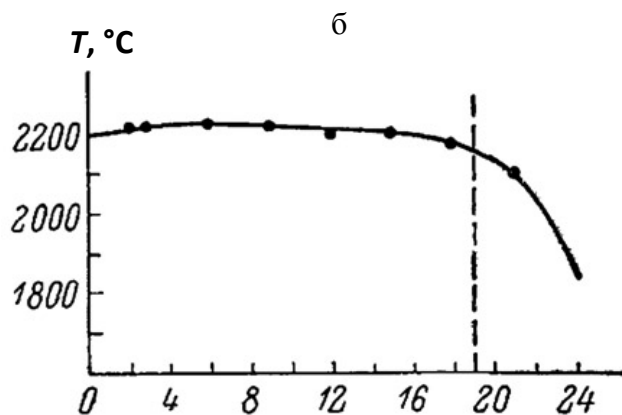
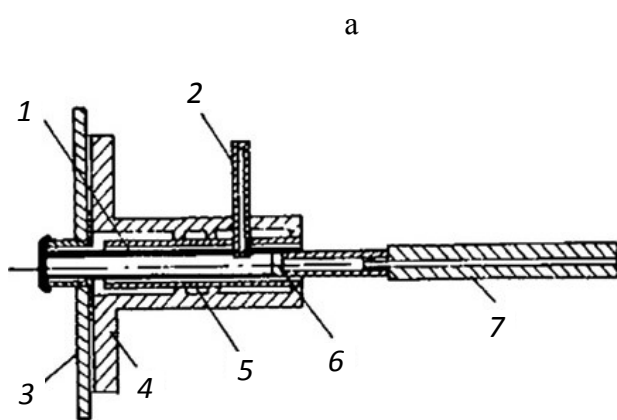


Рис. 3. Конструкция трубчатого ионизатора для поверхностной термоионизации (а) и зависимость распределения температуры вдоль ионизатора (б).

1 — вольфрамовый нагреваемый элемент; 2 — молибденовый капилляр для ввода пробы; 3 — выходной токоподводящий электрод; 4, 5 — термические экраны; 6, 7 — входной молибденовый электрод.

По оси абсцисс (б) — длина ионизатора в направлении от выходной части

вытягивающим полем, что позволило получить абсолютный рекорд по чувствительности, не превзойденный и до настоящего времени: уверенно регистрировать сигнал от пробы, содержащей всего 10^4 атомов урана (10^{-19} г) [10].

Отметим, что в настоящее время последовательность каскадов Н-Е используется в наи-

более совершенных масс-спектрометрах, предназначенных для анализа элементного и/или изотопного состава, в частности в масс-спектрометрах МАТ-95 с разрешающей способностью 30 000 и в современных приборах ELEMENT и NEPTUNE производства компании Thermo Scientific (США-Германия).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В 60-х гг. началось стремительное развитие нефтехимии, и возникла необходимость создания методов и масс-спектрометрических приборов для определения химического состава — как исходного сырья, так и продуктов переработки нефти. Нефтехимия на долгие годы стала заказчиком и основным потребителем масс-спектрометров с высокой разрешающей способностью; с ее развитием связано появление первых масс-спектрометрических комплексов ГХ-МС. Это было время развития отечественной статической магнитной масс-спектрометрии с двойной фокусировкой, и Л.Н. Галль приняла в нем активное участие как в совершенствовании теории расчетов, так и непосредственно в разработках приборов. Выдающимся событием 70-х гг. было создание серийного масс-спектрометра МХ1310 (рис. 4), позволявшего достигать разрешающую способность свыше 100 000 на уровне 5% интенсивности пика. Данный прибор получил золотую медаль на Промышленной выставке в Париже и оказался настолько удачным, что до настоящего времени в научных лабораториях еще сохранились его отдельные экземпляры, высоко ценимые химиками за надежность, чувствительность и множество реализуемых методик. На рисунке (рис. 4) представлен

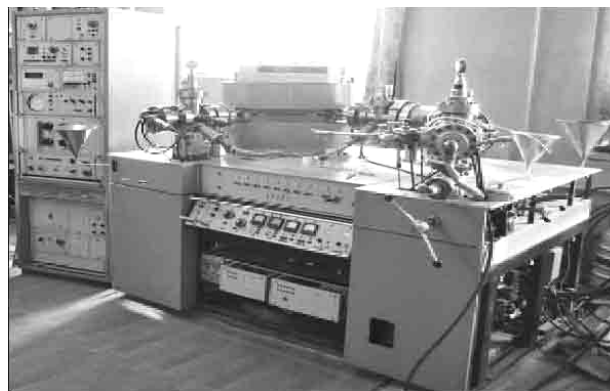


Рис. 4. Внешний вид масс-спектрометра МХ1310, до настоящего времени работающего в Казани в Институте физической и органической химии.

масс-спектрометр МХ1310, в Институте физической и органической химии в Казани работающий у них до настоящего времени [11].

Выдающимся по своим параметрам также был призменный масс-спектрометр, позволявший достигать разрешающую способность порядка 200 000 [12] (рис. 5). Этот прибор работает до настоящего времени в решении задач химической кинетики, демонстрируя сверхвысокую чувствительность в области разрешений 50 000–70 000.

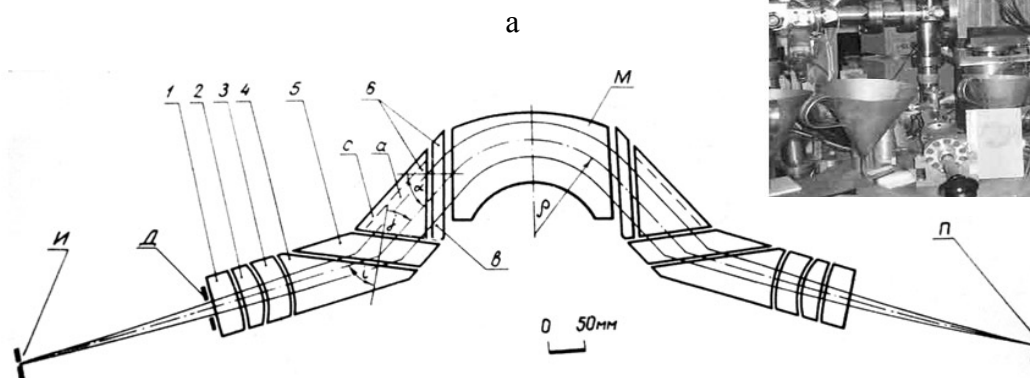


Рис. 5. Призменный масс-спектрометр.

а — ионно-оптическая схема, б — внешний вид.

И — источник ионов; Д — входная диафрагма; 1, 2, 3 — электроды входной трансаксиальной линзы; 4, 5, 6 — входная часть призменного энергоанализатора; i, j, α — ионно-оптические углы призменного энергоанализатора; a, b — границы пучка ионов внутри призменного магнита; c — граница однородности магнитного поля; ρ — радиус поворота центральной траектории ионов в диспергирующем магните; М — призменный диспергирующий магнит; П — приемник ионов

Все эти успехи в области статической масс-спектрометрии были связаны как с совершенствованием ионно-оптической теории статических масс-анализаторов, так и с впервые разработанной Л.Н. Галль методикой, основанной на применении теории транспортировки пучков ионов, успешно использованной при разработке ускорителей заряженных частиц. Л.Н. Галль писала в те годы: "...параметры масс-анализаторов на основе секторных магнитных полей могут быть значительно улучшены за счет

- 1) точного учета эффектов краевых полей;
- 2) исследования aberrаций изображения и развития методов их коррекции, включая вертикальные aberrации;
- 3) оптимизации параметров анализатора с целью достижения наилучшего соотношения между разделением масс и фокусировкой для каждой массы и в конечном итоге с целью увеличения разрешающей способности;
- 4) оптимизации с целью достижения наилучшего соотношения между разрешающей способностью и абсолютной чувствительностью" [13].

Для решения последней из этих задач Л.Н. Галль впервые предложила применить концепцию согласования эмиттанса ионного пучка, сформированного источником ионов, с аксептансом масс-анализатора на основе матричного описания транспортировки ионов в масс-анализаторе одновременно с расчетом его разрешающей способности. Отметим, что данная концепция впервые была применена в теории расчетов статических масс-анализаторов.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИЙ

Один из самых глобальных вызовов, возникших в масс-спектрометрии 70–80 гг., был мотивирован проблемами анализа свойств и структуры нелетучих соединений, в первую очередь — биологического происхождения. До того времени единственными методами исследования таких веществ были оптическая спектроскопия, ЯМР и жидкостная хроматография. Для масс-спектрометрии этот вызов явился сигналом к необходимости разработки методов ионизации биополимеров, позволяющих объединить в единый приборный комплекс такие плохо подходящие друг к другу приборы, как жидкостной хроматограф и масс-спектрометр, а также к необходимости создания новых принципов масс-спектрометрического анализа для веществ с большой и очень большой массой. Инициатором идеи создания ХЖ-МС был Виктор Львович Тальрозе, лауреат медали Томсо-

на 2002 г., в те годы руководивший развитием научного приборостроения в Академии наук СССР.

В реализацию идеи анализа нелетучих биологических соединений Л.Н. Галль внесла значительный личный вклад. Включившись в поиски принципиального решения проблемы анализа нелетучих соединений — ею уже занимались масс-спектрометристы всего мира, — группа молодых энтузиастов, руководимая Л.Н. Галль, в 1982 г. разработала метод, известный сейчас как электроспрей; тогда в России его называли ЭРИАД — по первым буквам русских слов "Экстракция Растворенных Ионов при Атмосферном Давлении". И с того же 1982 г. в Институте аналитического приборостроения АН СССР (сейчас РАН) в лаборатории Л.Н. Галль начали интенсивно проводиться экспериментальные работы по совершенствованию нового метода и анализу нелетучих соединений как органических, так и неорганических.

Метод был реализован на статическом масс-

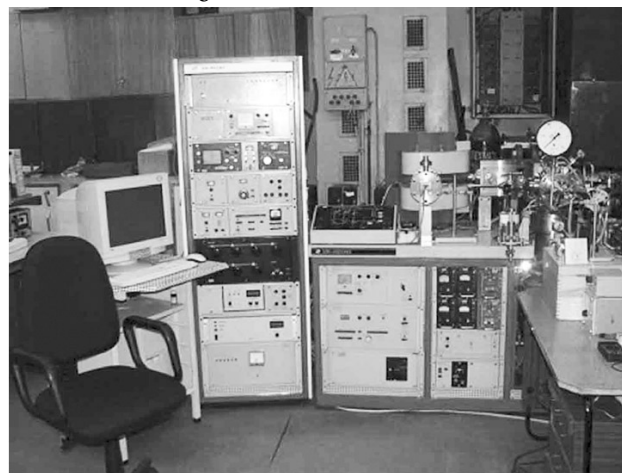
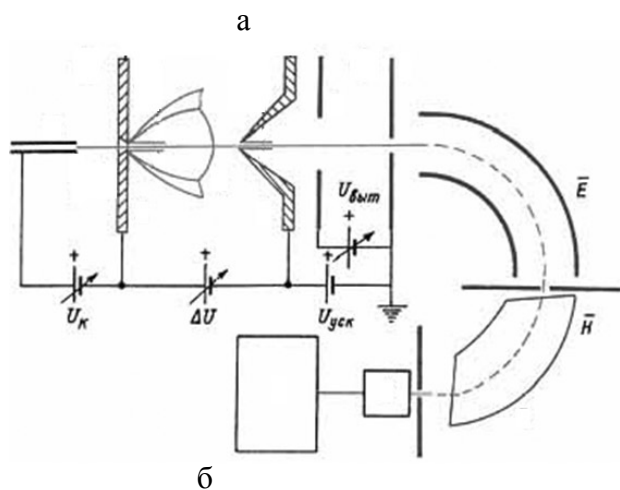


Рис. 6. Ионно-оптическая схема (а) и внешний вид (б) первого в мире серийного масс-спектрометра с ионизацией электрораспылением (ЭРИАД) MX3303.

спектрометре с двойной фокусировкой. Уже в 1983 г. впервые были получены масс-спектры, содержащие многозарядные ионы, до того времени считавшиеся исходя из существовавших тогда моделей их появления невозможными. На рис. 6 представлены ионно-оптическая схема и внешний вид первого в мире серийного масс-спектрометра с ионизацией электрораспылением (ЭРИАД) MX3303 [14, 15].

В 1983 г. с помощью метода ЭРИАД были получены многочисленные масс-спектры антибиотиков, пептидов, витаминов и других биологически активных веществ. В 1984 г. под руководством Л.Н. Галль был реализован первый комплекс ХЖ-МС и начались широкие научные исследования в области элементов газодинамической масс-спектрометрии, позволяющих увеличить чувствительность метода.

На сегодняшний день метод электроспрей (ЭРИАД) используется во всем мире: работают тысячи научных групп, использующих ионизацию электрораспылением для решения задач фармакологии, диагностической и лечебной медицины, развития биотехнологии; крупнейшие приборостроительные компании выпускают универсальные или специализированные масс-спектрометры, оснащенные данным методом ионизации.

ПЕРЕСТРОЕЧНЫЕ ГОДЫ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ СЕРИИ МТИ-350

Экономическая катастрофа в России, известная как "перестройка", привела к разрушению промышленности высоких технологий, в частности разработок отечественного научного приборостроения. Страна практически перестала

выпускать отечественные масс-спектрометры и фактически закрыла все их разработки, предпочтя их импорт под лозунгом "мы все купим". Разработки перестали финансироваться, а уникальные отечественные специалисты, оказавшись невостребованными, разъехались по миру,

Однако уже к концу 90-х гг. стало понятно, что атомно-промышленный комплекс страны не может ориентироваться на импортные приборы, по крайней мере в разделительном производстве, т.к. это грозило полной потерей суверенитета. В результате по инициативе Л.Н. Галль была создана Программа разработки и замещающего производства специализированных масс-спектрометров, которая поддержана правительством, назначив инициатора заместителем главного конструктора по этой Программе. Л.Н. Галль удалось получить некоторую финансовую поддержку этой программы и привлечь к этой программе молодых разработчиков и оставшихся опытных специалистов, с помощью которых удалось частично восстановить утраченный уровень масс-спектрометрических разработок. В результате была разработана и запущена в производство линейка масс-спектрометров МТИ-350, обеспечивающая возможности контроля и управления на всех технологических этапах получения и переработки как гексафторида урана, так и ядерных отходов (рис. 7–9). Были разработаны изотопные приборы серии МТИ трех типов: для управления сублиматным производством получения гексафторида урана, для прецизионного контроля изотопных соотношений газообразного UF_6 в процессе разделения изотопов и для контроля состава твердой пробы [16].



Рис. 7. Фотография масс-спектрометра Ми-350Г.



Рис. 8. Фотография масс-спектрометра Ми-350ГС.



Рис. 9. Фотография масс-спектрометра Ми-350Т.

ПОСЛЕДНИЕ ГОДЫ: ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ ЭРИАД

В оригинале метод ЭРИАД, изобретенный группой, руководимой Л.Н. Галль, в выгодную сторону отличался от электроспрея, применяемого за рубежом, дополнительной возможностью направленно управлять фрагментацией образующихся ионов за счет того, что конструкция интерфейса позволяла подавать высокую разность потенциалов (до 1000 В) между соплом и скиммером. На примере соли урана (рис. 10) показана возможность управлять фрагментацией ионов на счет разности потенциалов ΔU между соплом и скиммером: на рис. 10, а, — ионы водных кластеров соли, далее, б, — область существования молекулярного иона соли, а рис. 10, в, при $\Delta U = 600$ В — только ионы урана и его окислов.

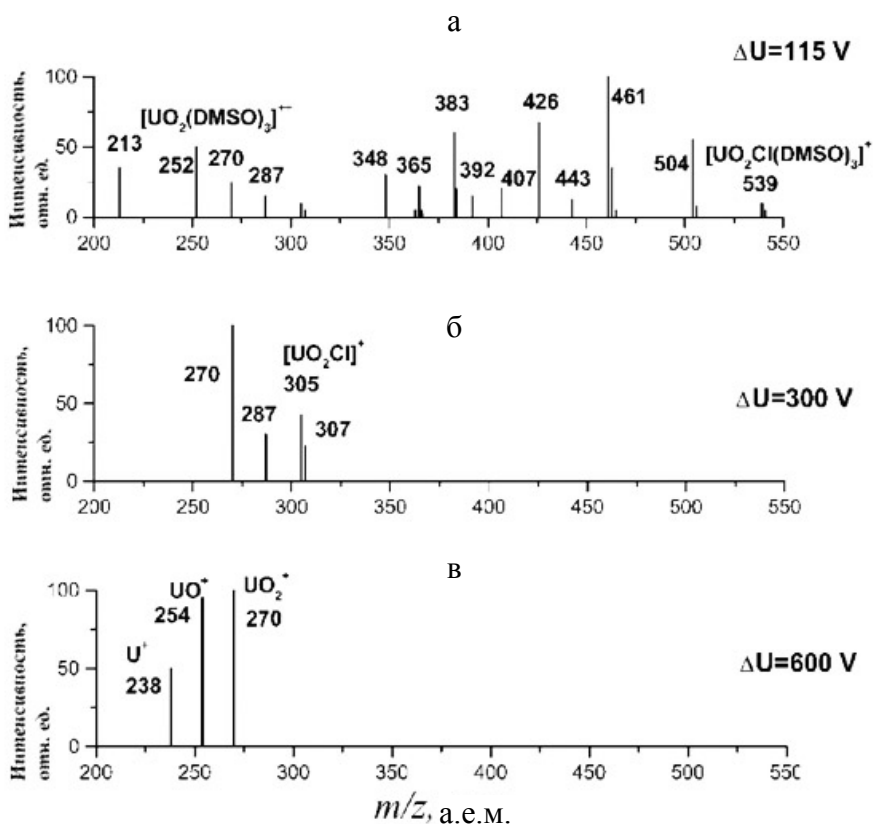


Рис. 10. Масс-спектры соли урана при различных ΔU .
а — 115 В, б — 300 В, в — 450 В. Использовалась комплексная соль $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ с концентрацией 10^{-6} М, вода–метанол 20 : 80

Эта особенность ЭРИАД позволяет использовать его как метод элементного [17] и даже изотопного анализа [18]. Это направление, предложенное Л.Н. Галль, стало активно развиваться в последние десятилетия ее жизни. Под ее руководством был разработан масс-спектрометр МИ-20 LowMass для изотопного анализа лития методом ЭРИАД, который показал возможность получения очень высокой точности измерения изотопных отношений на уровне 0.03%. В настоящий момент к испытаниям готовится масс-спектрометр DirectMass, ориентированный на широкий круг элементов от калия до урана. Использование метода ЭРИАД по сравнению с традиционными методами "индуктивно связанной плазмы" и поверхностной термоионизацией позволяет резко повысить скорость анализа и упростить конструкцию прибора без потери чувствительности и точности измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Л.Н. Галль внесла огромный вклад в развитие отечественной масс-спектрометрии, опубликовала более 250 научных статей, 6 научных книг и написала научно-методическое пособие для студентов, аспирантов и разработчиков статических и динамических масс-спектрометров. При этом со свойственным ей юмором она относилась к тому, что не была отмечена государственными наградами и не была избрана в академию: "...не прочь бы стать академиком. Да вот, не берут...".

По представлению масс-спектрометрических обществ ряда стран, включая Россию и США, "За огромный вклад в мировую масс-спектрометрию" Л.Н. Галль была награждена медалью Томсона — высшей наградой в области научного приборостроения, имеющей статус "малая Нобелевская премия" в этой области, которая ежегодно присуждается международным масс-спектрометрическим комитетом. Эта награда в полной мере отразила международное признание сообществом масс-спектрометристов значительный вклад Л.Н. Галль в масс-спектрометрию. Награждение, состоявшееся в 2022 г. в Бразилии, было для Л.Н. Галль лучшим и особенно ценным признанием ее заслуг.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Newton P.N., Chesson L.A., Mayxay M., Dondorp A., Tamberno P., Howa J.D., Cerling T.E. Forensic investigation of falsified antimalarials using isotope mass spectrometry: a pilot investigation // *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14. Id. 3995. DOI: 10.1038/s41598-024-54168-9
2. Brobbin V., Mistri E., Bianchini G. Multi stable isotope ratio analysis for the traceability of northern Italian apples // *Food Chemistry: X*. 2022. Vol. 16. Id. 100514. DOI: 10.1016/j.fochx.2022.100514
3. Birch Q.T., Potter P.M., Pinto P.X., Dionysiou D.D., Al-Abed S.R. Isotope ratio mass spectrometry and spectroscopic techniques for microplastics characterization // *Talanta*. 2021. Vol. 224. Id. 121743. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121743
4. de Graaf S., Vonhof H.B., Weissbach T., Wassenburg J.A., Levy E.J., Kluge T., Haug G.H. A comparison of isotope ratio mass spectrometry and cavity ring-down spectroscopy techniques for isotope analysis of fluid inclusion water // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2020. Vol. 34, iss. 16. Id. e8837. DOI: 10.1002/rcm.8837
5. Rankin-Turner S., Heaney L.M. Applications of ambient ionization mass spectrometry in 2020. Special Issue: Analytical Science Advances in Analytical Sciences // *Analytical Science Advances*. 2021. Vol. 2, iss. 3-4. DOI: 10.1002/ansa.202000135
6. Александров М.Л., Галль Л.Н., Галль Р.Н., Павленко В.А., Саченко В.Д. Теоретические основы расчета статических химических и изотопных масс-спектрометров // Сб. "Приборы для научных исследований". М., 1980. Т. 1. С. 262.
7. Галль Л.Н., Шерешевский А.М. Основы практической методики расчета ионно-оптических систем // Сб. "Физическая электроника". Госатомиздат, 1962. С. 65–76.
8. Галль Л.Н., Галль Р.Н., Рутгайзер Ю.С., Шерешевский А.М. Трехленточный источник ионов // *ЖТФ*. 1962. Т. 32, № 2. С. 202–207.
9. Галль Л.Н., Саченко В.Д., Соколов Б.Н., Ганзбург-Преснов В.М., Ненарокова Н.А. Принципы и методы расчета ионно-оптических схем масс-спектрометров для изотопно-химического анализа // *Научная аппаратура*. 1988. Т. 3, № 4. С. 3–17.
10. Галль Л.Н., Бердников А.С., Хасин Ю.И., Галль Н.Р. Формирование пучка ионов в современном поверхностно-ионизационном источнике масс-спектрометра МТИ-350Т для изотопного анализа урана и трансуранов в твердой фазе // *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20, № 3. С. 9–13. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/full3/Art2.pdf>
11. Медынский Г.С., Акоюн М.Е., Галль Л.Н., Каллиотов К.О., Клейменов В.И., Сергеев Ю.Л., Тогатов Д.В., Чистяков А.Б., Хасин Ю.И. Спектрометр кинетических энергий ионов на базе масс-спектрометра с фотоионизацией МХ 1311 // IV Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии, Сумы, 16–19 сентября 1986 г. Тезисы. С. 49.
12. Кельман В.М., Галль Л.Н. Масс-спектрометры с двумерной магнитной призмой // *ЖТФ*. 1961. Т. 31, № 9. С. 1083–1091.
13. Галль Р.Н., Галль Л.Н. Развитие масс-спектрометрического приборостроения от СКБ АП СССР до ИАиП РАН // *Научное приборостроение*. 2002. Т. 12, № 3. С. 6–9. URL: <http://iairas.ru/mag/2002/full3/Art1.pdf>

ВКЛАД Л.Н. ГАЛЛЬ В РАЗВИТИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

14. Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. On the Working Characteristics of the Ion Source with Electrohydrodynamic Introduction of Liquids into the Mass Spectrometer // *Int. J. Mass Spectrom. & Ion Processes*. 1983. Vol. 54, iss. 1-2. P. 231–235. DOI: 10.1016/0168-1176(83)85021-6
15. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. О механизме образования ионов при электрогидродинамическом распылении жидкости в вакуум // *ЖАХ*. 1984. Т. 39, № 9. С. 1596–1602.
16. Штань А.С., Кирьянов Г.И., Сапрыгин А.В., Калашиников В.А., Залесов Ю.Н., Малеев А.Б., Новиков Д.В., Галль Л.Н., Манойлов В.В., Саченко В.Д., Хасин Ю.И., Иванов А.П., Леднев В.А., Горбунов В.Г. Масс-спектрометрический комплекс для контроля изотопного состава урана в разделительном производстве. (МТИ-350Г) // *Атомная энергия*. 2004. Т. 96, № 1. С. 49–60. URL: <https://www.j-atomicenergy.ru/index.php/ae/article/view/3277>
17. Dyachenko A.A., Blashenkov N.M., Samsonova N.S., Gall L.N., Semenov A.A., Lizunov A.V., Gall N.R., Belyaeva O.A. Beryllium Analytical Signal using ERIAD Mass-Spectrometry for Various Sample Preparation Methods // *Inorganic Materials*. 2021. Vol. 57, no. 14. P. 1393–1396. DOI: 10.1134/S0020168521140041
18. Дьяченко А.А., Блашенко Н.М., Бердников А.С., Галль Л.Н., Самсонова Н.С., Семенов А.А., Галль Н.Р. Специализированный масс-спектрометр для определения изотопного состава лития методом ЭРИАД (электрораспыление с авторизацией в источнике ионов) // *ПЖТФ*. 2022. Вып. 13. С. 3. DOI: 10.21883/PJTF.2022.13.52734.18919

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург**
(Галль И.Р., Саченко В.Д., Галль Н.Р.)

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, Санкт-Петербург** (Галль Н.Р.)

Контакты: Галль Иван Ростиславович,
vanyagall@gmail.com

Материал поступил в редакцию 13.01.2025

CONTRIBUTION OF L.N. GALL TO DEVELOPMENT OF MASS SPECTROMETRIC INSTRUMENTATION: PAST AND PRESENT

I. R. Gall¹, V. D. Sachenko¹, N. R. Gall^{1, 2}

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

²*Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint Petersburg, Russia*

The paper concerns the history of Russian mass spectrometric instrumentation in the last 60 years and the contribution of Lidiya Nikolaevna Gall in its becoming and development. The main scientific problems solved by her related to the working, computation, and design of commercial and unique isotopic and chemical mass spectrometers are considered. The physical and ion-optical principles related to various types of ion sources, especially providing electron ionization and surface thermal ionization, are discussed. Special attention is paid to the ion source with electrospray (ERIAD), which was put forward by L.N. Gall and is widely used now in modern Russian and foreign mass spectrometers.

Keywords: mass spectrometer, mass analyzer, resolution, sensitivity, sample, ions, ion source, mass spectrum, elemental, isotopic, ERIAD, electrospray

REFERENCES

1. Newton P.N., Chesson L.A., Mayxay M., Dondorp A., Tabernero P., Howa J.D., Cerling T.E. Forensic investigation of falsified antimalarials using isotope mass-spectrometry: a pilot investigation. *Scientific Reports*, 2024, vol. 14, id. 3995. DOI: 10.1038/s41598-024-54168-9
2. Brobbin V., Mistri E., Bianchini G. Multi stable isotope ratio analysis for the traceability of northern Italian apples. *Food Chemistry: X*, 2022, vol. 16, id. 100514. DOI: 10.1016/j.fochx.2022.100514
3. Birch Q.T., Potter P.M., Pinto P.X., Dionysiou D.D., Al-Abed S.R. Isotope ratio mass spectrometry and spectroscopic techniques for microplastics characterization. *Talanta*, 2021, vol. 224, id. 121743. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121743
4. de Graaf S., Vonhof H.B., Weissbach T., Wassenburg J.A., Levy E.J., Kluge T., Haug G.H. A comparison of isotope ratio mass spectrometry and cavity ring-down spectroscopy techniques for isotope analysis of fluid inclusion water. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2020, vol. 34, iss. 16, id. e8837. DOI: 10.1002/rcm.8837
5. Rankin-Turner S., Heaney L.M. Applications of ambient ionization mass spectrometry in 2020. Special Issue: Analytical Science Advances in Analytical Sciences. *Analytical Science Advances*, 2021, vol. 2, iss. 3-4, pp. 193–212. DOI: 10.1002/ansa.202000135
6. Alexandrov M.L., Gall L.N., Gall R.N., Pavlenko V.A., Sachenko V.D. [Theoretical bases of calculation of static chemical and isotopic mass spectrometers]. *Sbornik trudov "Pribory dlya nauchnykh issledovaniy". T. 1* [Proc. "Instruments for scientific research". Vol. 1], Moscow, 1980, pp. 262. (In Russ.).
7. Gall L.N., Shereshevskiy A.M. [Fundamentals of practical methodology of calculation of ion-optical systems]. *Sbornik trudov "Fizicheskaya elektronika"* [Proc. "Physical electronics"], Moscow, Gosatomizdat Publ., 1962, pp. 65–76. (In Russ.).
8. Gall L.N., Gall R.N., Rutgaizer Yu.S., Shereshevsky A.M. [Three-belt ion source]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 1962, vol. 32, iss. 2, pp. 202–207. (In Russ.).
9. Gall L.N., Sachenko V.D., Sokolov B.N., Ganzburg-Presnov V.M., Nenarokomova N.A. [Principles and methods of calculation of ion-optical schemes of mass spectrometers for isotope-chemical analysis]. *Nauchnaya apparatura* [Scientific instruments], 1988, vol. 3, iss. 4, pp. 3–17. (In Russ.).
10. Gall L.N., Berdnikov A.S., Hasin Yu.I., Gall N.R. [Ion beam formation in the modern surface thermo-ionized source of mass-spectrometer MTI-350T for isotopic analysis of u and transuraniums in solid state]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2010, vol. 20, iss. 3, pp. 9–13. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/full3/Art2.pdf> (In Russ.).
11. Medynsky G.S., Akopyan M.E., Gall L.N., Kalliotov K.O., Kleimenov V.I., Sergeev Y.L., Togatov D.V., Chistyakov A.B., Hasin Yu.I. [Kinetic ion energies spectrometer based on photoionization mass spectrometer MX 1311]. *Tezisy IV Vsesoyuznoy konferentsii po mass-spektrometrii* [Theses IV All-Union Conf. on Mass Spectrometry], Sumy, 16–19 Sept 1986, pp. 49. (In Russ.).
12. Kelman V.M., Gall L.N. [Mass spectrometers with two-dimensional magnetic prism]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 1961, vol. 31, iss. 9, pp. 1083–1091. (In Russ.).
13. Gall R.N., Gall L.N. [Evolution of mass spectrometric instrumentation: from SKB AP USSR as to IAI RAS]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2002, vol. 12, iss. 3, pp. 6–9. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2002/full3/Art1.pdf>

ВКЛАД Л.Н. ГАЛЛЬ В РАЗВИТИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

14. Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. On the Working Characteristics of the Ion Source with Electrohydrodynamic Introduction of Liquids into the Mass Spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom. & Ion Processes*, 1983, vol. 54, iss. 1-2, pp. 231–235. DOI: 10.1016/0168-1176(83)85021-6
15. Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. [On the mechanism of ion formation at electrohydrodynamic atomization of liquid in vacuum]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1984, vol. 39, iss 9, pp. 1596–1602. (In Russ.).
16. Shtan A.S., Kiryanov G.I., Saprygin A.V., Kalashnikov V.A., Zalesov Y.N., Maleev A.B., Novikov D.V., Gall L.N., Manoilov V.V., Sachenko V.D., Hasin Yu. [Mass spectrometric complex for control of uranium isotopic composition in separation production. (MTI-350G)]. *Atomnaya ehnergiya* [Atomic Energy], 2004, vol. 96, iss. 1, pp. 49–60. (In Russ.). URL: <https://www.j-atomicenergy.ru/index.php/ae/article/view/3277>
17. Dyachenko A.A., Blashenkov N.M., Samsonova N.S., Gall L.N., Semenov A.A., Lizunov A.V., Gall N.R., Belyaeva O.A. Beryllium Analytical Signal using ERIAD Mass-Spectrometry for Various Sample Preparation Methods. *Inorganic Materials*, 2021, vol. 57, no. 14, pp. 1393–1396. DOI: 10.1134/S0020168521140041
18. Dyachenko A.A., Blashenkov N.M., Berdnikov A.S., Gall L.N., Samsonova N.S., Semenov A.A., Gall N.R. [Specialized mass spectrometer for determining the isotopic composition of lithium by ERIAD (electrospray with in source atomization)]. *PZhTF* [Technical physics letters], 2022, vol. 48, iss. 13, pp. 3–6. DOI: 10.21883/PJTF.2022.13.52734.18919 (In Russ.).

Contacts: Gall' Ivan Rostislavovich,
vanyagall@gmail.com

Article received by the editorial office on 13.01.2025

INTRODUCTION

Mass spectrometry is today one of the main methods of analytical chemistry, biotechnology, and one of the basic technologies of the nuclear industry. Without mass spectrometry, it is impossible to imagine modern civilization, obtain energy from nuclear reactors, create and improve hydrogen energy, create new, highly effective drugs, lightweight and durable construction materials, synthetic fabrics, reliable means of defense, develop methods and techniques in geology and geochronology, and effectively search for deposits of minerals and valuable metals. At present, mass spectrometry occupies a significant place in the overall volume of scientific instrumentation both in terms of the level of technical progress and in terms of market size, and in the development of the latest methods of modern technologies [1–5].

L.N. Gall was at the origins of the development of domestic commercial mass spectrometers, developed a number of fundamental principles and concepts that are still widely used by developers of modern static mass spectrometers, created a scientific school, generously shared her experience and knowledge — her students are currently significant figures in mass spectrometric companies and laboratories in Russia and abroad. The purpose of this work is to review the basic concepts created by L.N. Gall in the context of their modern understanding and application.

BEGINNING

Lidiya Nikolaevna Gall, née Loginova, was born in Leningrad in 1934, her father worked in the defense industry (he was a designer of KV tanks), her mother was a housewife. In 1957, L.N. Gall graduated from the Radiophysics Department of the Leningrad Polytechnic Institute, receiving two diplomas upon graduation: in theoretical physics, having optionally passed the famous "theoretical minimum of L.D. Landau", and in experimental physics, having brilliantly defended her diploma work, completed under the supervision of Academician V.M. Kelman. After graduating from the Polytechnic Institute, she was assigned to the State Specialized Development Bureau for Gas Analytical Instrument-Making, which, by order of the government, was destined to become in the future essentially the only center in the USSR for the development of domestic mass spectrometers, which were in great demand by the science and industry of the country.

ISOTOPE MASS SPECTROMETRY

The first stage of L.N. Gall's work — from the late 1950s to the early 1970s — was associated with the

creation of isotope mass spectrometers for the country's atomic industry. At the same time, the requirements for isotope mass spectrometers at that time, which are still relevant today almost 70 years later [6], were:

1. Resolution — approximately 800, but with high requirements for the quality of mass spectrometric peaks, flatness of their tops.
2. High and ultra-high accuracy of isotopic ratio measurements.
3. High isotopic sensitivity, i.e. the ability to measure adjacent peaks with intensities differing by several orders of magnitude.
4. High absolute sensitivity.
5. Sample in the form of a solution or gas mixture.
6. Maximum correspondence between the ion composition and the sample composition: ionization and analysis must occur with minimal discrimination of ion components by mass.
7. Efficient passage of the ion beam through the entire ion-optical system with the maximum possible suppression of the contribution of scattered ions.

Special additional conditions are imposed on devices for analyzing hydrogen-helium mixtures.

For isotope analysis, magnetic static mass analyzers with single or double focusing, electron ionization (for the gas phase), and surface thermal ionization or with ionization in an inductively coupled plasma (for the liquid phase) have traditionally been used and continue to be used [7].

Despite the fact that the theory of calculating such mass analyzers already existed, the calculation methods known at that time were limited to the analysis of ion motion in the middle plane of the device based on a simplified model for taking into account the influence of scattered edge fields of the physical elements of the ion-optical system (IOS), consisting in replacing their real mechanical boundaries with the so-called "effective boundaries" of the scattered field; and neglecting the contribution of the trajectories of ions moving outside the middle plane to the aberration broadening of the ion beam focus in the region of its record.

Lidiya Nikolaevna proposed several innovative solutions that formed the basis for the development of serial devices aimed at measuring the isotopic composition of elements in the gas and solid phases. The isotope mass spectrometers MB2301 (1958) and later MB2302 (1964), developed with her direct participation and aimed at analyzing the isotopic composition of hydrogen-helium mixtures containing mass multiplets, performed outstanding results at that time. Thus, already using the former of the above-mentioned devices, it was possible to achieve a resolution of about 5000 (!) at 50% of the peak height with the possibility of measurements in the mass range from 1 to 200 a.m.u. The device was developed for the Scientific

ic Center of the Atomic Industry (later known as Arzamas-16) and became the world's first magnetic spectrometer with such a high resolution, achieved through the use of a non-uniform magnetic field and a successful design of the magnetic analyzer. The mass spectrometer was awarded a gold medal at the International Exhibition in Brussels. It was L.N. Gall, a recent graduate of the Leningrad Polytechnic Institute, who proposed the original ion-optical system of this device.

No less significant was the development of the MI1306 isotope device for analyzing uranium in the solid phase (1960) [8], developed on the basis of a magnetic mass analyzer with round boundaries to compensate for spherical aberration and obtain a consistently high resolution of about 800 at a level of 10%. The design of a three-belt ion source with surface thermal ionization, first proposed by L.N. Gall, made it possible to obtain a record sensitivity for uranium at that time — about 10^{-12} g; an ion counter with an open-type electron multiplier was used. These successful technical solutions were then repeated in numerous subsequent developments and were included in the isotope mass spectrometers produced by both the Special Development Bureau for Analytical Instrumentation of the USSR Academy of Sciences and the Sumy plant (series MI1201, SELMI, Ukraine) and were also used by the English company VG in the SECTOR mass spectrometer.

A significant work of the Special Development Bureau for Analytical Instrumentation was the construction of a unique multi-cascade mass spectrometer MB3301 with triple focusing (in two directions and by energy) for isotopic analysis of microimpurities in microquantities of uranium and transuranic elements (Fig. 1), completed in 1966 by order of the Institute of Atomic Reactors.

Fig. 1. Ion-optical scheme of the MB3301 mass spectrometer.

1 — ion source, 2 — ion trajectories in the first arm of the mass analyzer, 3 — dispersing magnet of the mass analyzer, 4 — ion trajectories on the way to the intermediate ion receiver, 5 — ion trajectories on the way to the energy gap, 6 — energy gap, 7 — intermediate receiver, 8 — electrostatic capacitor of the mass analyzer, 9 — resolving slit of the receiver, 10 — main ion receiver

The device had a record absolute sensitivity of 10^{-14} g for uranium and a record isotopic sensitivity of 10^{-7} for adjacent masses in the uranium region (Fig. 2) [9]. When creating the device, the inverted geometry of the E-H ion-optical system was proposed and implemented for the first time in the world, as well as new ion sources and detection systems were applied.

All these achievements of isotope instrumentation were later applied in the mass spectrometers: MI 3304, MI 3305, MI 1320, MI 1340 and others, widely known and used by many enterprises, institutes, and plants of the Ministry of Atomic Energy.

Fig. 2. Mass spectrum line shape for the MB3301 mass spectrometer

The ionizer of the mass spectrometer MB3301 (Fig. 3) of this source combined the principles of a Knudsen chamber with a uniform extracting field in its design, which made it possible to obtain an absolute record for sensitivity, which has not been surpassed to this day: to confidently record a signal from a sample containing only 10^4 uranium atoms (10^{-19} g) [10]. It should be noted that at present the sequence of H-E cascades is used in the most advanced mass spectrometers designed for the analysis of elemental and/or isotopic composition, in particular in MAT-95 mass spectrometers with a resolution of 30.000 and in modern ELEMENT and NEPTUNE devices manufactured by Thermo Scientific (USA–Germany).

Fig. 3. The design of a tubular ionizer for surface thermal ionization (a) and the dependence of the temperature distribution along the ionizer (б).

1 — tungsten heated element; 2 — molybdenum capillary for sample introduction; 3 — output current-supplying electrode; 4, 5 — thermal screens; 6, 7 — input molybdenum electrode.

Along the abscissa axis (б) — the length of the ionizer in the direction from the output part

HIGH-RESOLUTION MASS SPECTROMETERS

In the 1960s, the petrochemical industry began to develop rapidly, and there was a need to create methods and mass spectrometric devices for determining the chemical composition of both raw materials and oil refining products. For many years, the petrochemical industry became a customer and the main consumer of high-resolution mass spectrometers; their development is associated with the appearance of the first GX-MC mass spectrometric complexes. This was the time of the development of domestic static magnetic mass spectrometry with double focusing, and L.N. Gall took an active part in it both in improving the theory of calculations and the development of devices. An outstanding event of the 1970s was the creation of the commercial mass spectrometer MX1310, which made it possible to achieve a resolution of over 100 000 at a level of 5% peak intensity. This device

received a gold medal at the Industrial Exhibition in Paris and turned out to be so successful that to this day. Chemists still use individual copies in research labs because of their sensitivity, dependability, and range of applied techniques (Fig. 4). The figure shows the mass spectrometer MX1310, which is still in operation at the Institute of Physical and Organic Chemistry in Kazan [11].

Fig. 4. External view of the MX1310 mass spectrometer, which is still in operation at the Institute of Physical and Organic Chemistry in Kazan

The prism mass spectrometer, which made it possible to achieve a resolution of about 200 000 [12] (Fig. 5), was also outstanding in its parameters. This device is still in use today in solving problems of chemical kinetics, demonstrating ultra-high sensitivity in the resolution range of 50 000–70 000.

Fig. 5. Prism mass spectrometer.
a — ion-optical scheme, б — external appearance.
 I — ion source; $\mathcal{D}$ — input diaphragm; 1, 2, 3 — electrodes of the input transaxial lens; 4, 5, 6 — input part of the prism energy analyzer; i, j, α — ion-optical angles of the prism energy analyzer; a, b — boundaries of the ion beam inside the prism magnet; c — boundary of magnetic field homogeneity; ρ — radius of rotation of the central trajectory of ions in the dispersing magnet; M — prism dispersing magnet; Π — ion receiver

All these advances in static mass spectrometry were associated both with the improvement of the ion-optical theory of static mass analyzers and with the technique first developed by L.N. Gall and based on the application of the theory of ion beam transport, which was successfully used in the development of charged particle accelerators. L.N. Gall wrote in those years: "... the parameters of mass analyzers based on sector magnetic fields can be significantly improved by 1) accurately accounting for the effects of fringe fields; 2) studying image aberrations and developing methods for their correction, including vertical aberrations; 3) optimizing the analyzer parameters in order to achieve the best ratio between mass separation and focusing for each mass and ultimately to increase the resolving power; 4) optimizing in order to achieve the best ratio between resolving power and absolute sensitivity." [13].

To solve the last of these problems, L.N. Gall was the first to propose applying the concept of matching

the emittance of the ion beam formed by the ion source with the acceptance of the mass analyzer based on a matrix description of ion transport in the mass analyzer simultaneously with the calculation of its resolving power. It should be noted that this concept was first applied in the theory of calculations of static mass analyzers.

MASS SPECTROMETRY FOR BIOTECHNOLOGY

One of the most global challenges that arose in mass spectrometry in the 70-80s was caused by the problems of analyzing the properties and structure of non-volatile compounds, primarily of bioorganic origin. Until that time, the only methods for studying such substances were optical spectroscopy, NMR and liquid chromatography. For mass spectrometry, this challenge was a signal for the need to develop methods for ionizing biopolymers that would allow combining such poorly compatible devices as a liquid chromatograph and a mass spectrometer into a single instrument complex, as well as for the need to create new principles of mass spectrometric analysis for substances with large and very large masses. The initiator of the idea of creating LC-MS was Viktor Lvovich Talrose, winner of the Thomson Medal in 2002, who in those years led the development of scientific instrumentation at the USSR Academy of Sciences.

L.N. Gall made a significant personal contribution to the implementation of the idea of analyzing non-volatile bio-organic compounds. Having joined the search for a fundamental solution to the problem of analyzing non-volatile compounds — it was already being studied by mass spectrometrists all over the world — a group of young enthusiasts, led by L.N. Gall, in 1982 developed a method now known as electrospray; at that time in Russia it was called ERIAD — by the first letters of the Russian words "Ekstrakziya Rastvorenykh Ionov pri Atmosfernom Davlenii". And since that same 1982, at the Institute of Analytical Instrumentation of the USSR Academy of Sciences (now the Russian Academy of Sciences), in L.N. Gall's laboratory, intensive experimental work began to improve the new method and analyze non-volatile compounds, both organic and inorganic.

The method was implemented on a static mass spectrometer with double focusing. Already in 1983, mass spectra containing multiply charged ions were obtained for the first time, which had previously been considered unreachable based on the then-existing models of their appearance. Fig. 6 shows the ion-optical scheme and appearance of the world's first commercial mass spectrometer with electrospray ionization (ERIAD) MX3303 [14, 15].

Fig. 6. Ion-optical scheme (a) and external appearance (б) of the world's first serial mass spectrometer with electrospray ionization (ERIAD) MX3303

In 1983, using the ERIAD method, numerous mass spectra of antibiotics, peptides, vitamins, and other biologically active substances were obtained. In 1984, under the supervision of L.N. Gall, the first LC-MS complex was implemented, and extensive scientific research began in the field of elements of gas-dynamic mass spectrometry, allowing an increase in the sensitivity of the method.

Today, the electrospray method (ERIAD) is used all over the world: thousands of scientific groups work using electrospray ionization to solve problems in pharmacology, diagnostic and therapeutic medicine, and the development of biotechnology; the largest instrument-making companies produce universal or specialized mass spectrometers equipped with this ionization method.

PERESTROIKA YEARS AND MASS SPECTROMETERS OF THE MTH-350 SERIES.

The economic catastrophe in Russia in the second half of the 80s led to the destruction of the high-tech industry, in particular, the development of domestic scientific instrumentation. The country practically stopped producing domestic mass spectrometers and actually closed all their developments, preferring to import them under the slogan "we will buy everything". The developments ceased to be financed, and unique domestic specialists, finding themselves unclaimed, dispersed around the world,

However, by the end of the 90s it became clear that the country's atomic industry could not rely on imported devices, at least in separation production, since this threatened a complete loss of sovereignty. As a result, on the initiative of L.N. Gall, a Program for the Development and Replacement Production of Specialized Mass Spectrometers was created, which was supported by the government, appointing the initiator as deputy chief designer for this Program. L.N. Gall managed to obtain some financial support for this program and attract young developers and the remaining experienced specialists to this program, with whose help it was possible to partially restore the lost level of mass spectrometric developments. As a result, the MTH-350 series of mass spectrometers was developed and put into production, providing the ability to monitor and control all technological stages of obtaining and processing both uranium hexafluoride and nuclear waste (Figs. 7–9). Three types of isotope instruments of the MTH series were developed:

for controlling the sublimate production of uranium hexafluoride for precision monitoring of the isotopic ratios of gaseous UF₆ in the process of isotope separation and for monitoring the composition of a solid sample [16].

Fig. 7. Photo of the MИ-350Г mass spectrometer

Fig. 8. Photo of the MИ-350ГC mass spectrometer

Fig. 9. Photo of the MИ-350T mass spectrometer

RECENT YEARS: ELEMENTARY AND ISOTOPIC ERIAD

Since the interface design allowed for the supply of a high potential difference (up to 1000 V) between the nozzle and the skimmer, the original ERIAD method, developed by a group led by L.N. Gall, differed favorably from the electrospray used overseas by offering the additional possibility of targeted control of fragmentation of the formed ions. Using the example of uranium salt (Fig. 10), the possibility of controlling the fragmentation of ions due to the potential difference ΔU between the nozzle and the skimmer is shown: in Fig. 10, a, – ions of aqueous salt clusters, then, б, – the region of existence of the molecular ion of the salt, and Fig. 10, в, at $\Delta U = 600$ V – only ions of uranium and its oxides.

Fig. 10. Mass spectra of uranium salt at various ΔU . а — 115 V, б — 300 V, в — 450 V. The complex salt $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{DMSO}$ with a concentration of 10^{-6} M, water-methanol 20 : 80 were used

This feature of ERIAD allows it to be used as a method of elemental [17] and even isotopic analysis [18]. This direction, proposed by L.N. Gall, began to actively develop in the last decades of her life. Under her leadership, the MI-20 LowMass mass spectrometer was developed for isotopic analysis of lithium using the ERIAD method, which demonstrated the possibility of obtaining very high accuracy in measuring isotopic ratios at a level of 0.03%. At the moment, the DirectMass mass spectrometer, oriented towards a wide range of elements from potassium to uranium, is being prepared for testing. The use of the ERIAD method, in comparison with traditional methods of "inductively coupled plasma" and surface thermal ionization, allows for a sharp increase in the speed of

analysis and simplification of the design of the device without loss of sensitivity and measurement accuracy.

CONCLUSION

L.N. Gall made a huge contribution to the development of Russian mass spectrometry, published more than 250 scientific articles, 6 scientific books, and wrote a scientific and methodological manual for students, postgraduates, and developers of static and dynamic mass spectrometers. At the same time, with her characteristic humor, she treated the fact that she was not awarded state awards and was not elected to the academy: "... I would not mind becoming an academician. But they do not take ...".

At the recommendation of mass spectrometry societies of a number of countries, including Russia and the USA, "For her enormous contribution to world mass spectrometry", L.N. Gall was awarded the Thomson Medal - the highest award in the field of scientific instrumentation, which has the status of a "small Nobel Prize" in this field, which is awarded annually by the International Mass Spectrometry Committee. This award fully reflected the international recognition by the mass spectrometry community of L.N. Gall's significant contribution to mass spectrometry. The award ceremony, which took place in 2022 in Brazil, was the best and most valuable recognition of L.N. Gall's achievements.