

УДК 621.384.8

© В. А. Самокиш, М. З. Мурадымов, Н. В. Краснов

ЭЛЕКТРОСПРЕЙ-ИСТОЧНИК ИОНОВ С ДИНАМИЧЕСКИМ ДЕЛИТЕЛЕМ ПОТОКА ЖИДКОСТИ

Испытан источник ионов типа электроспрей, позволяющий работать с хроматографическими потоками анализируемого раствора при нормальных условиях. В области электрораспыления используется динамическое деление потока с отведением излишка нераспыленной жидкости.

Кл. сл.: электроспрей-ионизация, времяпролетный масс-спектрометр, спектрометр ионной подвижности, динамический делитель потока жидкости

ВВЕДЕНИЕ

В первых источниках ионов электроспрей [1, 2] (ЭРИ АД) использовалось электрогидродинамическое распыление анализируемых растворов при потоках жидкости порядка 0.1–5 мкл/с при нормальных условиях. Метод экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении заключается в том, что на торце металлического капилляра, по которому подается раствор вещества, под воздействием неоднородного постоянного электрического поля образуется мениск жидкости, из которого происходит эмиссия заряженных микрокапель, испаряющихся при нормальных условиях с образованием квазимолекулярных ионов растворенного вещества $(M+H)^+$ или катионированных кластеров, состоящих из молекул исследуемого вещества, катиона, несущего заряд, и молекул растворителя, например воды — $MCat^+(H_2O)_n$. Заряженные частицы — ионы и кластеры, не испарившиеся крупные капли через систему транспортировки вместе со спутным газом (воздухом) поступают в анализатор. Этот метод имеет много общего с другими спрей-методами, в число которых входят Aerospray [3], Electrospray [3], Ion Spray [4], Thermospray [5], Atmospheric Pressure Ionization (API) в сочетании с ультразвуковым распылением жидкости [6]. Во всех этих методах анализируемый раствор превращается в тонкодиспергированный заряженный аэрозоль, который испаряется в области с атмосферным давлением газа, а продукты испарения, в том числе и ионы, отбираются в камеру анализатора ионов через газодинамическую транспортирующую систему. Различие в используемых методах диспергирования и зарядки микрокапель не меняет сути физических процессов, приводящих к экстракции ионов из испаряющегося заряженного аэрозоля. Это подтвер-

ждается сходством масс-спектров для различных спрей-методов.

Недостатками этих методов являются малая объемная скорость потока распыляемого для анализа раствора, от 1–2 до 40–50 мкл/мин, что не позволяет реализовать стабильный режим прямой стыковки с капиллярным жидкостным хроматографом, который преимущественно работает при объемных скоростях раствора от 100 мкл/мин и более. Кроме того, при горизонтальном расположении капилляра [1–7], с торца которого происходит эмиссия микрокапель, из-за эффекта смачиваемости поверхности капилляра, силы тяжести и несогласованности потоков подаваемого и распыляемого раствора происходит частичное распространение жидкости на внешнюю поверхность капилляра, где напряженность постоянного электрического поля мала и его воздействие на жидкость по сравнению с силами поверхностного натяжения не достаточно для ее распыления в виде микрокапель. С течением времени у торца капилляра собирается капля распыляемой жидкости, сравнимая по размерам с мениском. Происходит объединение образовавшейся капли с мениском, его деформация в электрическом поле и отрыв большой капли объемом в несколько микролитров. По сравнению с тонкодисперсными распыляемыми из мениска каплями (≤ 1 мкм) эта капля не успевает испариться и достигнуть соотношения Рэлея [8], позволяющего в процессе многократного распада микрокапель достигнуть на заключительной стадии испарения микрокапель размера $R < 100$ Å, что приводит к полевому испарению ионов и ионных кластеров растворенного вещества в окружающий газ [9]. Связанная с большими каплями нестабильность процесса электрораспыления анализируемого раствора приводит к возникновению электрических пробоев, быстрому загрязнению

входной диафрагмы первой ступени дифференциальной откачки и системы транспортировки ионов в анализатор (масс-спектрометр, ион-дрейфовый спектрометр), что делает анализатор неработоспособным, а спектры анализируемых ионов нестабильными и излишне усложненными (ложными пиками). Для режима наноспрей при объемной скорости от 50 нл/мин до 2 мкл/мин таких проблем не возникает, т. к. напряженности электрического поля в такой реализации электроспрея хватает для полного распыления поступающего раствора.

Технические усовершенствования последних лет позволили существенно расширить диапазон объемной скорости подачи раствора в область электрораспыления до 1 мл/мин без применения методики деления потока жидкости, но они не смогли преодолеть немонодисперсность эмитируемых заряженных микрокапель. Это связано с тем, что элюат обладает переменными физико-химическими свойствами, например вязкостью, смачиваемостью, полярностью, концентрацией вещества в хроматографическом пике (фракции), поверхностно-активными свойствами вещества. Поэтому для устранения образовавшихся больших микрокапель после устройства распыления на входе в систему транспортировки ионов, например, в масс-анализатор применяют дополнительные селективирующие методы либо в виде Z-образных каналов, в которых большие капли осаждаются на стенки канала, а ионы с газом-носителем поступают в анализатор, либо длинные прогреваемые капилляры, в которых происходит доиспарение больших капель или их осаждение на стенки. Кроме усложнения системы распыления и входа системы транспортировки ионов в анализатор существенным недостатком является частая необходимость чистки элементов системы транспортировки из-за осаждения нелетучей компоненты из неиспарившихся капель.

Наилучшие характеристики по диапазону изменения объемной скорости анализируемого раствора при помощи электрораспыления получены в фирмах Thermo Scientific [10] и Agilent [11] — от 1 мкл/мин до 1 мл/мин, при этом вышеперечисленные недостатки были уменьшены. Устройство распыления больших объемов анализируемого раствора для источников ионов электроспрей, работающих в режиме "on-line" с жидкостным хроматографом, предложенное фирмой Agilent, включает в себя вертикально ориентированный капилляр с мениском жидкости на нижнем торце капилляра, который в постоянном электрическом поле соосно с направлением распыления обдувается газом-распылителем. Область существования распыленных заряженных микрокапель при атмосферном давлении принудительно обогревается

внешним источником тепла для испарения растворителя из капель в более узком пространственном диапазоне и лучшей экстракции ионов из заряженных капель в соответствии с достижением соотношения Рэлея. Далее из горячей области десольватации парогазовая смесь вместе с ионами в потоке газа-носителя поступает на вход в транспортирующую систему масс-спектрометра.

Такой прием использован и для ион-дрейфовых спектрометров в лабораторных установках [12, 13], обеспечивающих сопряжение их с устройствами электрораспыления при относительно больших расходах, характерных для жидкостных хроматографов. При этом конструкция установок обеспечивала высокую (250 °C и более) температуру спутного и дрейфового газа, зоны десольватации и дрейфовой камеры спектрометра. Реализация таких условий оказалась связанной с дополнением конструкции спектрометра относительно крупногабаритными термостатами и узлами очистки, подогрева и подачи больших объемов газа (воздуха).

Учитывая широкое применение метода электроспрей в биомедицинской масс-спектрометрии и ион-дрейфовой спектрометрии требовалось создать систему электрораспыления, свободную от вышеперечисленных недостатков. Такая система была разработана и опробована в Институте аналитического приборостроения РАН.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЯ

Схема разработанного и испытанного электроспрей-источника ионов с динамическим делителем потока жидкости приведена на рис. 1. По внутреннему металлическому капилляру подается раствор. К этому же капилляру подводится высоковольтное напряжение от внешнего источника питания. Торцевой металлический капилляр, с которого происходит электрораспыление ориентирован вертикально вверх. Коаксиально к этому капилляру расположен капилляр-изолятор с внутренним диаметром, большим внешнего диаметра металлического капилляра. Между капиллярами находится пористый вкладыш. Излишки нераспыленного раствора, стекающие по внешней стенке металлического капилляра, вместе с лабораторным воздухом откачиваются воздушным микронасосом через пористый вкладыш в зазоре между коаксиальными капиллярами. Пористый материал вкладыша, с одной стороны, эффективно отбрасывает нераспыленную жидкость при помощи капиллярных сил, а с другой стороны, проницаем для газа, откачиваемого воздушным микронасосом. Внешние детали узла электрораспыления,

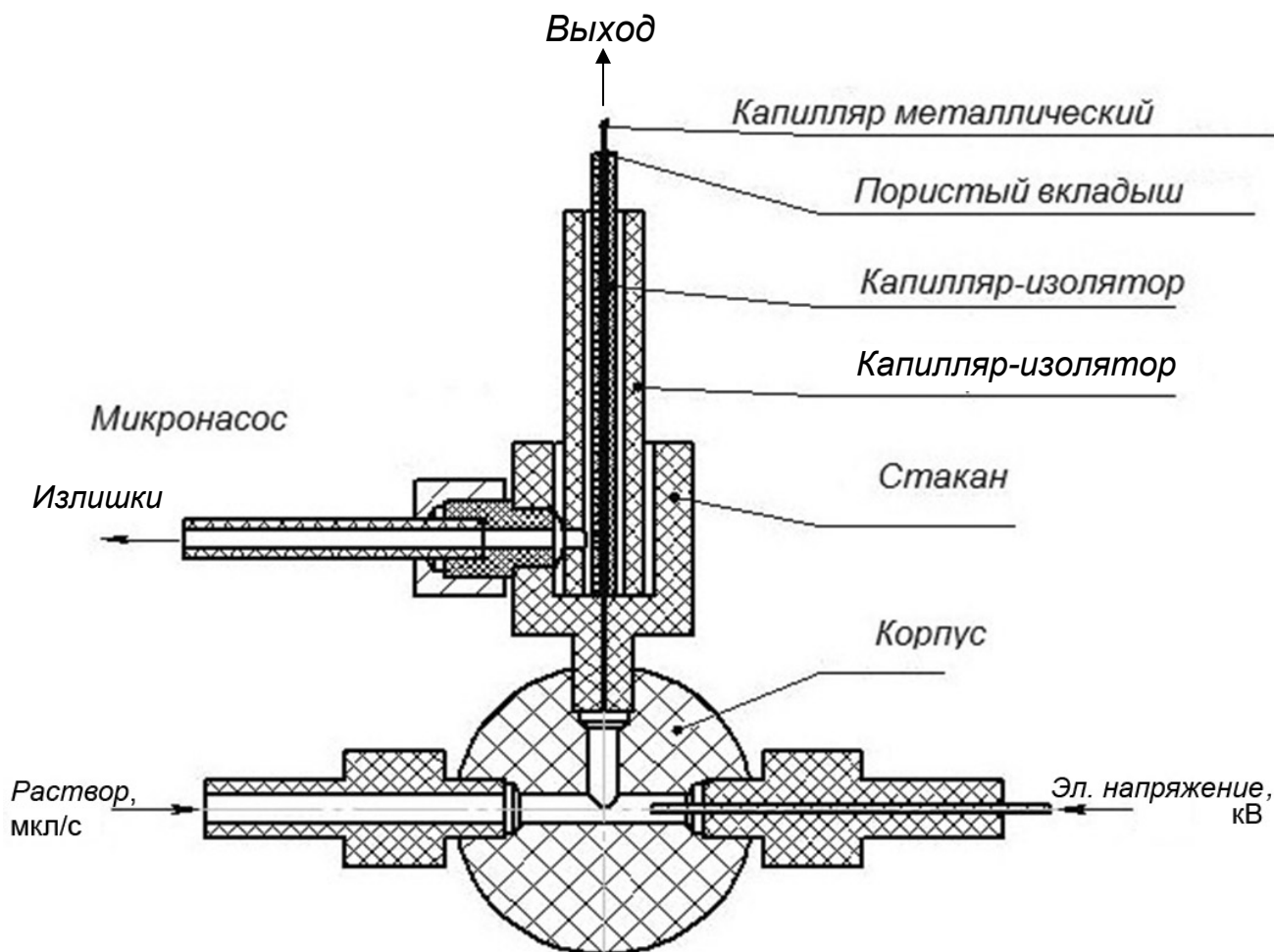


Рис. 1. Схема электроспрей-источника ионов с динамическим делителем потока жидкости

отвода парогазовой смеси, систем подачи жидкости и высокого напряжения исследуемого устройства выполнены из изолирующего материала.

Испытания разработанной системы электрораспыления проводились с использованием двух анализаторов — времяпролетного масс-спектрометра и ион-дрейфового спектрометра.

ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОСПРЕЙ-ИСТОЧНИКА ИОНОВ С ВРЕМЯПРОЛЕТНЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОМ

Электроспрей-источник ионов с динамическим делением потока анализируемой жидкости ориентирован вертикально вверх и перпендикулярно оси газодинамической системы времяпролетного масс-спектрометра МХ 5310. Для отвода конденсата в сторону от области электрораспыления, для поддержания стабильности распыления и сим-

метричности факела распыленных микрокапель относительно оси распыляющего устройства напротив металлического капилляра располагался антиэлектрод с небольшим наклоном к горизонту для стекания сконденсировавшейся жидкости. В целом отвод нераспыленной или сконденсировавшейся жидкости из области распыления и симметрия факела распыления позволяют получить микрокапли раствора в более узком диапазоне размеров (диаметров), что в свою очередь позволяет локализовать область экстракции ионов из раствора при нормальных условиях и эффективно транспортировать ионы в анализатор. Часть заряженных микрокапель, кластеров и квазимолекулярных ионов из распыленной жидкости вместе с лабораторным воздухом и при помощи электрического поля поступает в газодинамическую систему транспортировки масс-спектрометра и далее во времяпролетный масс-анализатор. На рис. 2, 3

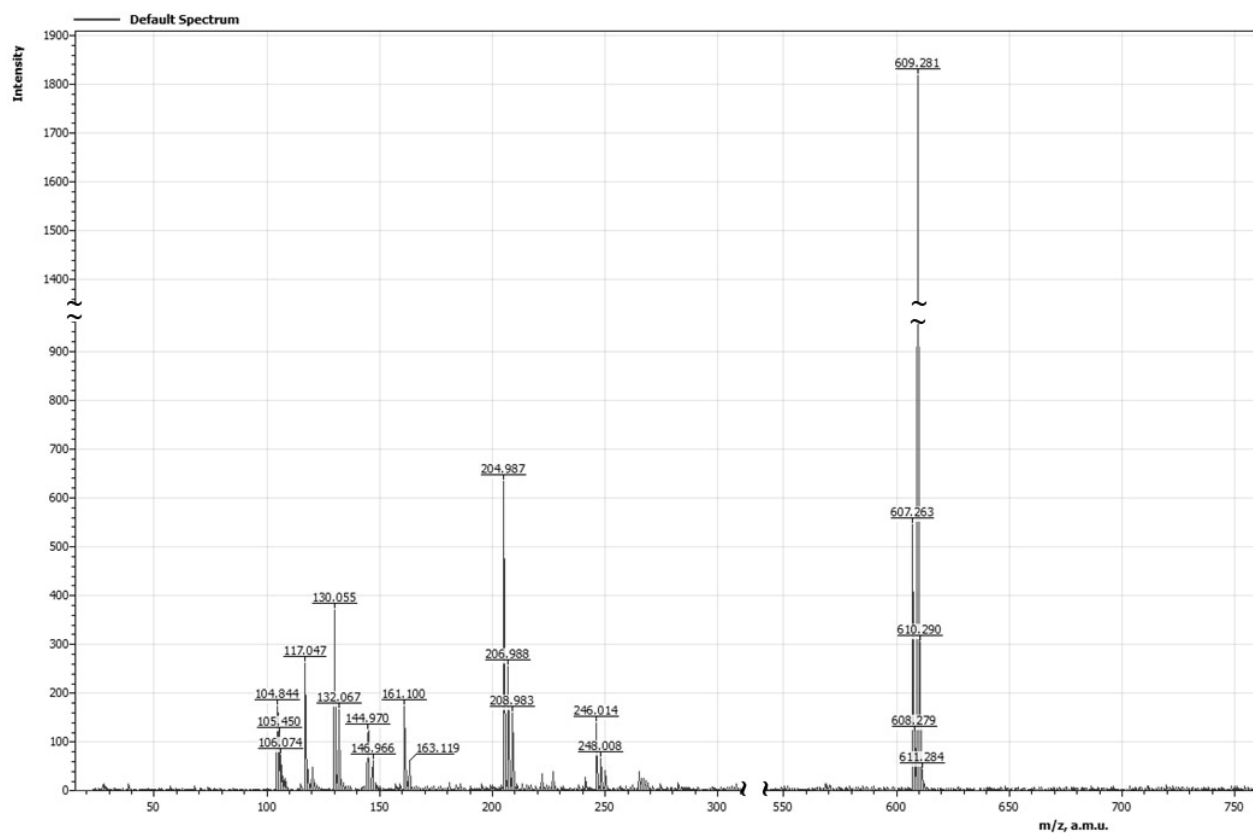


Рис. 2. Спектр резерпина.
Раствор 10^{-7} моль/л, поток 100 мкл/мин, 200 сканов

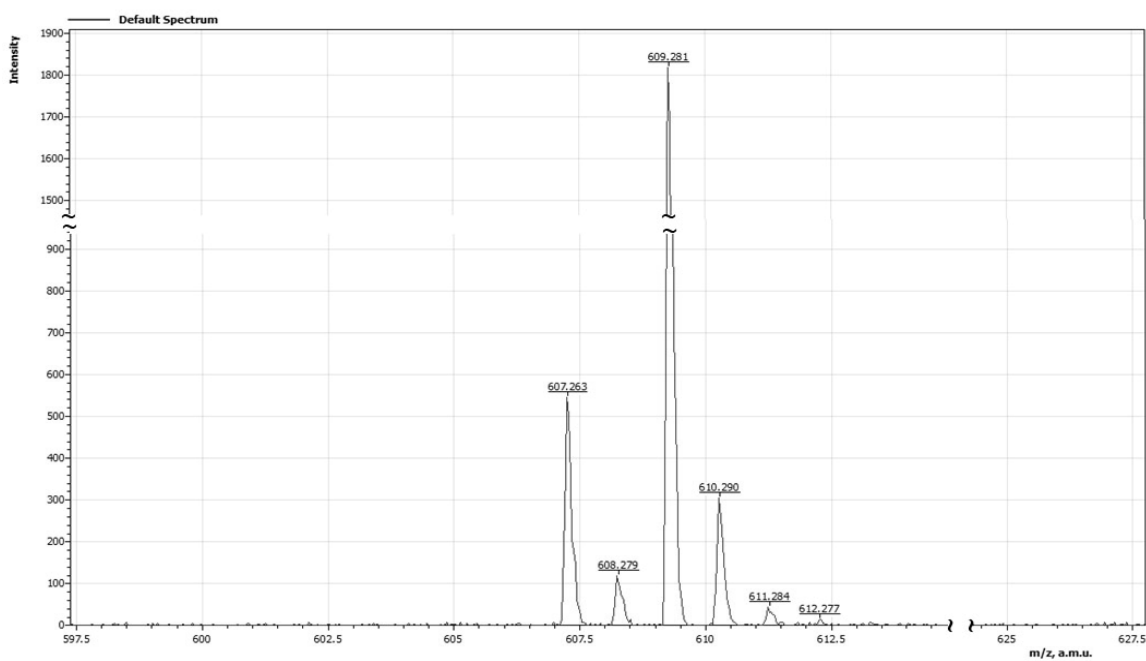


Рис. 3. Фрагмент спектра резерпина (мономер).
Раствор 10^{-7} моль/л, поток 100 мкл/мин, 200 сканов

представлен масс-спектр раствора резерпина и фрагмент его масс-спектра (мономера) соответственно при концентрации 10^{-7} моль/л, потоке 100 мкл/мин и 200 сканах на один спектр. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности пика мономера резерпина от концентрации C раствора для разных скоростей объемной подачи раствора. Зависимость имеет сложный характер, по-видимому связанный со свойствами анализируемого раствора — проводимостью, концентрацией анализируемого вещества и его физико-химическими свойствами, pH раствора, — что называется на режиме распыления и характеристике распыленных заряженных микрокапель. Особо нужно отметить, что при низких концентрациях вещества, менее 10^{-7} М и при объемной скорости подачи раствора в область распыления менее 10 мкл/мин происходит переход режима распыления из простого электрораспыления в нанoeлектрораспыление с увеличением регистрируемого ионного тока резерпина в 3–4 раза в исследованных диапазонах. Аналогичный эффект отмечен в работе [14] при сравнении источников ионов электроспрей и нанoeлектроспрей.

ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОСПРЕЙ-ИСТОЧНИКА ИОНОВ С ИОН-ДРЕЙФОВЫМ СПЕКТРОМЕТРОМ

При испытаниях электроспрей-источника ионов с ион-дрейфовым спектрометром источник

ионов и ион-дрейфовый спектрометр располагались вертикально и соосно. Это было сделано с учетом направлений газовых потоков в спектрометре. Для экспериментов использовался ион-дрейфовый спектрометр описанный в [15].

На рис. 5 показан спектр ионной подвижности растворителя при использовании испытываемого электроспрей-источника ионов с динамическим делителем потока жидкости в отсутствие микрокапель, а на рис. 6 показан спектр ионной подвижности растворителя при использовании традиционного электроспрей-источника ионов без динамического деления потока жидкости. При этом в спектре хорошо видно присутствие микрокапель жидкости. В качестве растворителя использовалась смесь ацетонитрил/вода. В процессе исследований состав растворителя изменяли в диапазоне 5/95 (ацетонитрил/вода) до 95/5 с добавлением 0.5 % муравьиной или уксусной кислоты. Таким образом, был промоделирован диапазон градиента растворителя, характерный для хроматографирования. Спектры сняты при одинаковых условиях регистрации ион-дрейфовым спектрометром при нормальных условиях. По оси абсцисс — время развертки спектра (0–6000 мкс), по оси ординат — величина сигнала в мВ. В части газодинамических характеристик испытываемого источника ионов проведена оптимизация воздушного потока, обеспечивающего отвод нераспыленного раствора из области образования мениска распыляемой жидкости в сильном электрическом поле.

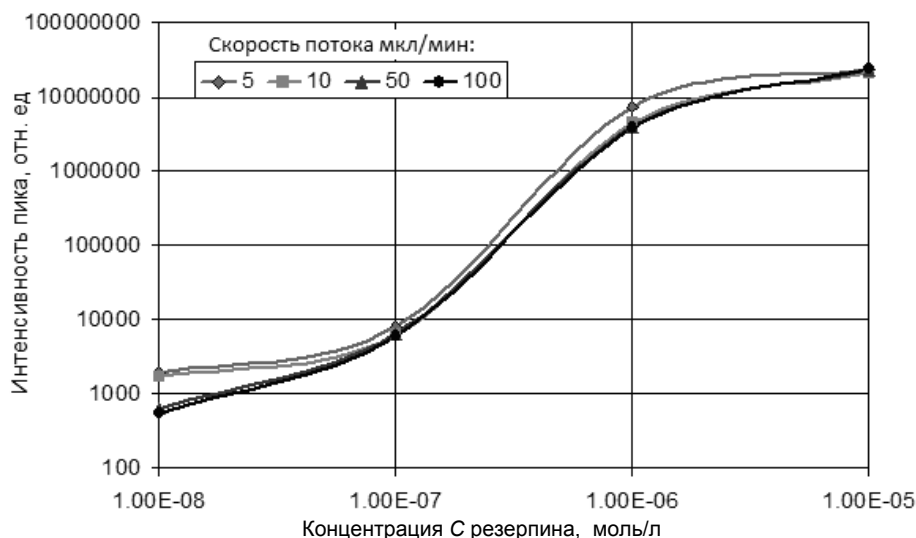


Рис. 4. Зависимость интенсивности пика мономера резерпина от концентрации раствора для разных скоростей объемной подачи раствора

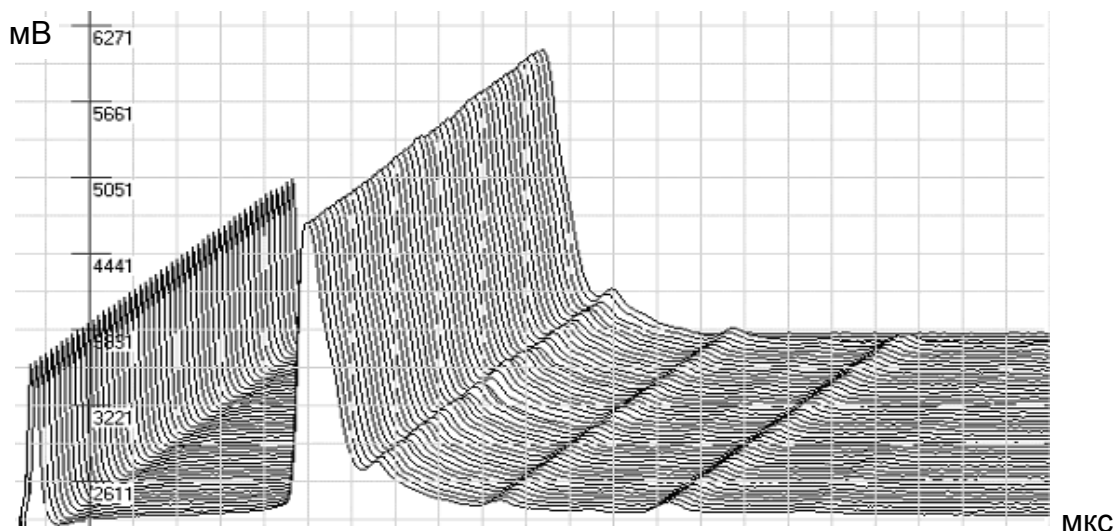


Рис. 5. Вид серии спектров ионного дрейфа в отсутствие микрокапель.
По оси абсцисс — время развертки спектра (0–6000 мкс), по оси ординат — величина сигнала в мВ

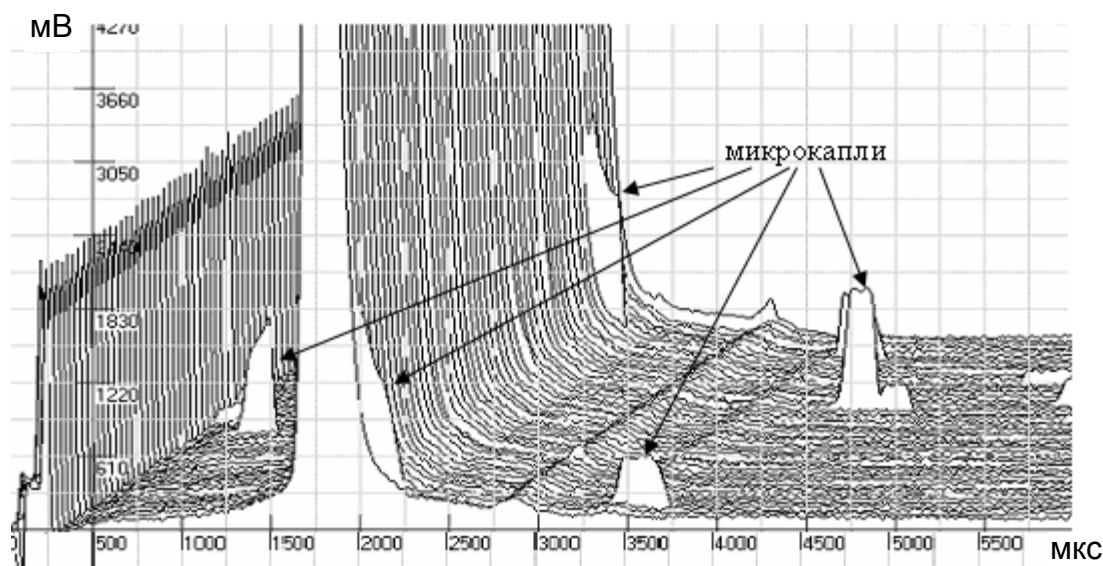


Рис. 6. Проявление микрокапель в спектрах ионного дрейфа.
По оси абсцисс — время развертки спектра (0–6000 мкс), по оси ординат — величина сигнала в мВ

Удаление нераспыленной жидкости позволяет сгладить нестационарность распыления из-за градиента состава растворителя и концентрации анализируемого вещества в широком диапазоне объемных скоростей подачи жидкости. При этом высоковольтное распыляющее напряжение не изменяется. Исследования показали, что при расходах воздуха в пределах 1–2.5 л/мин при нормальных условиях происходит эффективный отбор образовавшегося избытка раствора. При меньших

потоках воздуха излишняя жидкость отбирается не полностью из области мениска на распыляющем капилляре, возникает нестационарный режим с присутствием крупных капель, вносящих искажения в спектры ионной подвижности. При слишком больших потоках воздуха имеет место нарушение процесса распыления — возникновение неустойчивости (сдувание потоком воздуха мениска распыляемой жидкости).

Проведенные исследования позволили определить оптимальные режимы получения спектров ионной подвижности анализируемой жидкости.

ВЫВОДЫ

По результатам испытаний электроспрей-источника ионов с динамическим делителем потока жидкости с учетом практического применения в масс-спектрометрии и ион-дрейфовой спектрометрии сформулированы следующие итоги.

- Определены оптимальные режимы работы электроспрей-источника ионов с динамическим делителем потока жидкости при получении спектров ионной подвижности анализируемой жидкости.

- Показана применимость режимов работы электроспрей-источника ионов с динамическим делителем потока жидкости как для ион-дрейфового спектрометра так и для масс-спектрометра.

- Работа электроспрей-источника ионов с динамическим делителем потока жидкости происходит при нормальных условиях.

- Диапазон значений потока жидкости, поступающего в электроспрей-источник ионов с динамическим делителем потока, позволяет применять его в составе аналитических комплексов ВЭЖХ—ИДС и ВЭЖХ—МС в режиме on-line.

Работы выполнялись в рамках государственного контракта по Федеральной целевой программе "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 гг.)"

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dole M., Mack L.L., Hines R.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B. Molecular beams of macroions // *J. Chem. Physics*. 1968. V. 49, N 5. P. 2240–2249.
2. Александров М.Л., Галль Л.Н., Николаев В.И. и др. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении — новый метод масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ // *ДАН*. 1984. Т. 277, № 2. С. 379–383.
3. Iribarne J.V., Thomson B.A. Atmospheric pressure ion evaporation mass-spectrometry // *Int. J. Mass-spectrom. Ion Phys.* 1983. V. 50, N 3. P. 331–347.

4. Fenn J.B., Whitehouse C.M., Dreyer R.N., Yamashita M. Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 675.
5. Covey T.R., Bruins A.P., Henion J.D. Comparison of thermo spray and ion spray mass spectrometry in atmospheric pressure ion source // *Anal. Chem.* 1984. V. 59. P. 2642–2645.
6. Blackley C.R., Vestal M.L. Thermospray interface for LC/MS // *Anal. Chem.* 1983. V. 55, N 5. P. 750–754.
7. Kambara H. Liquid chromatography / mass spectrometry // *Anal. Chem.* 1982. V. 54, N 1. P. 143–151.
8. Стремт Дж. (Рэлей). Теория звука. Т. 2. М.: ГИТТЛ, 1955. 250 с.
9. Александров М.Л., Галль Л.Н., Веренчиков А.Н. и др. Исследование механизма образования катионов в масс-спектрометрии ЭРИ АД // *Научное приборостроение*. 1991. Т. 1, № 2. С. 3–36.
10. Thermo Scientific. URL: (www.tectronica.com).
11. Agilent. URL: (www.agilent.com).
12. Tadjimukhamedov F.K., Stone J.A., Papanastasiou D. et al. Liquid chromatography electrospray ionization ion mobility spectrometry of chlorophenols with full flow from large bore LC columns // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2008. N 11. P. 51–60.
13. Tang X., Bruce J.E., Hill H.H. Characterizing electrospray ionization using atmospheric pressure ion mobility spectrometry // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. P. 7751–7760.
14. Краснов И.А., Корнев Д.И., Краснов Н.В. и др. Источник ионов наноэлектроспрей для масс-спектрометра MX 5310 // *Научное приборостроение*. 2010. Т. 20, № 4. С. 108–114.
15. Паульс Я.И., Самокин В.А., Самокин А.В. и др. Разрешающая способность ион-дрейфового спектрометра двойного последовательного разделения ионов с ионизацией коронным разрядом // *Научное приборостроение*. 2007. Т. 17, № 1. С. 40–49.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург**

Контакты: Краснов Николай Васильевич,
krasnov@alpha-ms.com

Материал поступил в редакцию 5.04.2012.

ELECTROSPRAY ION SOURCE WITH A DYNAMIC DIVISION OF FLUID FLOW

V. A. Samokish, M. Z. Muradymov, N. V. Krasnov

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg

Electrospray ion source, which allows working with chromatographic sample solution flows under normal conditions, was tested. Dynamic division of the flow with diverting of the excess of non-sprayed solution is used in the field of electrospray.

Keywords: electrospray ionization, time-of-flight spectrometer, ion mobility spectrometer, dynamic division of fluid flow