
**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

УДК 543.51

© Ю. А. Титов, А. Г. Кузьмин, Н. А. Есикова, 2023

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ПРЯМОГО ВВОДА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОБ НА БАЗЕ
СИЛИКОНОВЫХ МЕМБРАН И НА БАЗЕ КАПИЛЛЯРА**

В работе представлены результаты исследования газовой проницаемости тонких силиконовых мембран в составе системы прямого ввода пробы в квадрупольный масс-спектрометр МС7-200. Исследованы материалы 4 марок: Sylgard-184, PlatSet-30, Lasil-T4 и Lasil-C. Толщина изготовленных мембран варьировалась от 45 до 75 мкм. Определена наиболее проницаемая мембрана — PlatSet-30 (50 мкм). Также проведено сравнение масс-спектров, полученных при использовании мембранной системы ввода пробы и системы прямого капиллярного ввода пробы. В качестве исследуемого газа использовались: атмосферный воздух, сернистый газ в азоте и пентан в воздухе. Показаны преимущества мембранного ввода пробы по сравнению с капиллярным, а именно, увеличение чувствительности по отдельным компонентам при малых концентрациях образца. Основной недостаток силиконовых мембран — это достаточно высокая вероятность их повреждения при установке в систему мембранного ввода.

Кл. сл.: масс-спектрометрия, силиконовые мембраны, мембранный ввод, полидиметилсилоксан

ВВЕДЕНИЕ

В масс-спектрометрии мембранный ввод пробы изначально был разработан для анализа жидких образцов. В частности, полимерные мембраны применялись для измерения растворенных в крови и моче газов [1], а также для определения компонентов природных вод [2]. Мембрана выступала в качестве границы (жидкость – высокий вакуум) [3]. С появлением силиконовых мембран этот метод стал особенно привлекательным и нашел применение не только для жидких, но и для газовых проб. Тонкие силиконовые полупроницаемые мембраны обладают селективной пропускной способностью для разных газов, т.е. различные газовые компоненты проходят сквозь такие мембраны с разной скоростью. Применение такого материала позволяет в том числе уменьшить долю инертного носителя, который в большинстве случаев присутствует в анализируемых пробах [3]. Достигается это за счет разной скорости адсорбции молекул различных компонентов газовой смеси на поверхности мембраны, их последующей диффузии через нее и испарения в вакуумную камеру масс-спектрометра. Все эти этапы прохождения молекул пробы зависят от ее состава и свойств мембраны. Также на пропускную способность мембраны влияют ее толщина, площадь и правильно выбранный температурный режим работы источника ввода пробы. Таким образом, парциальный состав газов до мембраны и после ее прохождения

может сильно отличаться. Мембранная система ввода пробы позволяет увеличить чувствительность масс-спектрометра по отдельным компонентам в десятки и сотни раз. Для мембранного ввода в масс-спектрометр, как правило, используются мембраны из полидиметилсилоксана (Sylgard-184) [1, 2]. В данной работе исследовались силиконовые мембраны, изготовленные из разных материалов и имеющие разные толщины. Также было произведено сравнение масс-спектров, полученных с использованием мембранного и капиллярного вводов пробы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Исследование производилось на разработанном в Институте аналитического приборостроения РАН квадрупольном масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом МС7-200 [4].

Схема мембранной системы ввода пробы для масс-спектрометра представлена на рис. 1.

Силиконовые мембраны также изготавливались в ИАП РАН. Исследованы мембраны разной толщины из двухкомпонентных силиконовых резин четырех марок: Sylgard-184, PlatSet-30, Lasil-T4 и Lasil-C. Одной из характеристик для оценки прочности мембраны является удлинение на разрыв. Для приведенных выше материалов данный параметр равен: Sylgard-184 — 140%, Lasil-T4 — 400%, PlatSet-30 — 420%, Lasil-C — 900%.

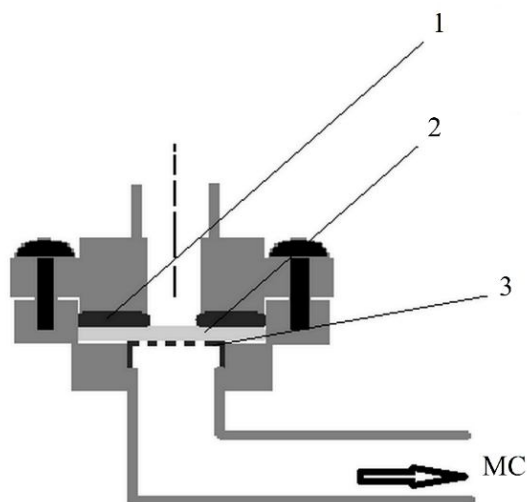


Рис. 1. Схема мембранного источника ввода пробы. 1 — уплотнительное кольцо, 2 — мембрана, 3 — подложка под мембраной

Мембраны были получены методом центрифугирования с последующим отверждением в термостате при 75 °С. Толщина мембраны зависит от режима (скорости и длительности) центрифугирования и свойств (вязкости) резины до отверждения. В результате были изготовлены круглые мембраны следующих толщин: Sylgard-184 — 50 мкм и 60 мкм, PlatSet-30 — 50 мкм и 60 мкм, Lasil-T4 — 45 мкм и 75 мкм, Lasil-C — 50 мкм и 75 мкм.

Поскольку при таких толщинах пленки легко растягиваются, сжимаются (в том числе в связи с нескомпенсированными поверхностными зарядами), то перенос мембран с подложки оказался сложным процессом. Поэтому было решено изготавливать мембраны единой деталью с уплотнительным кольцом.

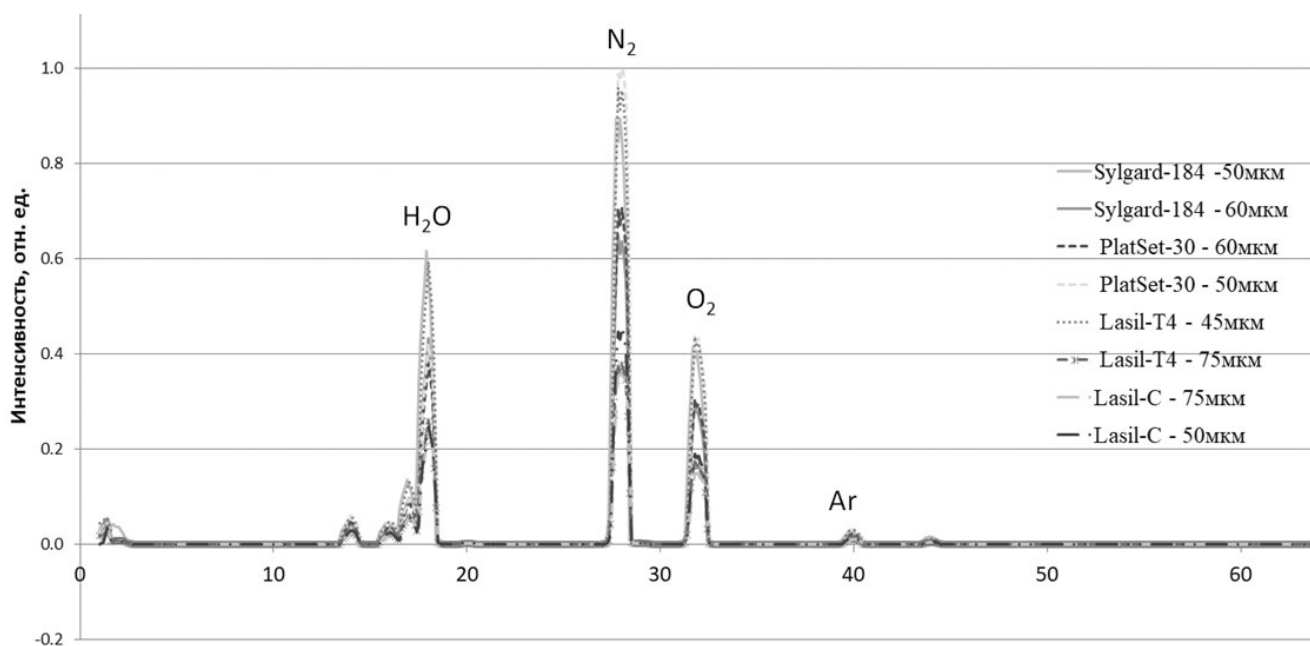


Рис. 2. Масс-спектры атмосферного воздуха, полученные с помощью разных мембран (детектирование на коллектор, низкая чувствительность)

Итоговый процесс изготовления мембран состоял из следующих этапов:

- 1) смешивание двухкомпонентного состава;
- 2) нанесение состава на подложку (в чашку Петри) и последующее центрифугирование;
- 3) термическое отверждение;
- 4) обработка мембраны и уплотнительного кольца из того же материала кислородной плазмой с последующим соединением;
- 5) снятие кольца с мембраной с подложки;
- 6) термостатирование мембраны при 100 °С для восстановления свойств поверхности после плазменной обработки и дополимеризации оставшихся несвязанными низкомолекулярных цепочек силиконовых резин.

Рабочий диаметр мембран составлял 15 мм.

В качестве анализируемых образцов газов использовался атмосферный воздух, сернистый газ в азоте и пентан в воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате измерений были получены масс-спектры атмосферного воздуха для всех исследуемых мембран (рис. 2 и 3).

Для наглядности относительные интенсивности по основным компонентам смеси для всех мембран представлены в табл.

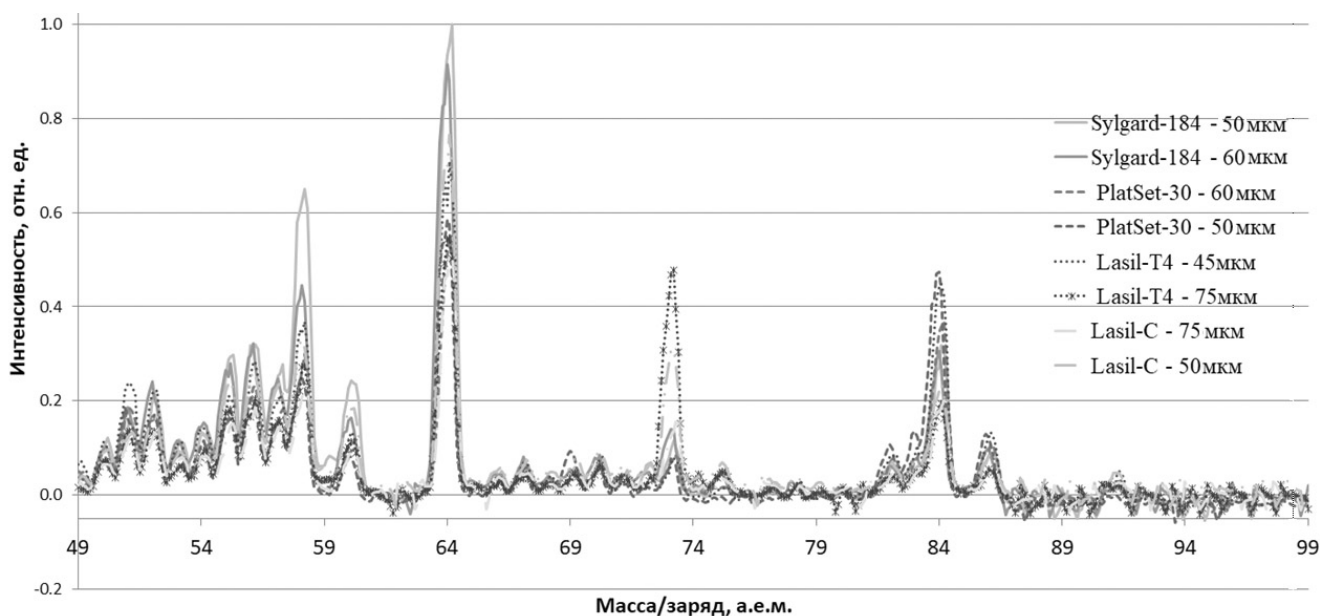


Рис. 3. Масс-спектры атмосферного воздуха, полученные с помощью разных мембран (детектирование на вторично-электронный умножитель, высокая чувствительность)

Табл. Относительные интенсивности основных компонент спектров для исследуемых мембран (* — криптон измерялся на вторично-электронный умножитель)

Компонента смеси	Sylgard-184, 50 мкм	Sylgard-184, 60 мкм	PlatSet-30, 60 мкм	PlatSet-30, 50 мкм	Lasil-T4, 45 мкм	Lasil-T4, 75 мкм	Lasil-C, 75 мкм	Lasil-C, 50 мкм
14(N)	0.050	0.040	0.046	0.062	0.058	0.026	0.025	0.029
16(O)	0.046	0.036	0.037	0.047	0.049	0.024	0.022	0.024
18(H ₂ O)	0.617	0.433	0.381	0.419	0.593	0.258	0.237	0.247
28(N ₂)	0.895	0.648	0.707	1.000	0.960	0.378	0.355	0.457
32(O ₂)	0.407	0.288	0.305	0.436	0.437	0.172	0.149	0.191
40(Ar)	0.028	0.020	0.022	0.032	0.030	0.012	0.011	0.013
84(Kr)*	0.673	0.645	0.778	1	0.948	0.411	0.403	0.5

Таким образом, наибольшая амплитуда сигнала по атмосферным компонентам была зафиксирована у мембраны PlatSet-30 толщиной 50 мкм.

Далее было проведено сравнение масс-спектров, полученных с помощью мембранной системы ввода пробы с мембраной PlatSet-30, 50 мкм, и с помощью капиллярной системы ввода пробы. На рис. 4 и 5 представлены полученные масс-спектры воздуха.

В масс-спектрометре использовалось как детектирование на коллектор, так и на вторично-электронный умножитель (ВЭУ).

На рис. 6 представлены масс-спектры смеси SO_2 в азоте (107 ppm), полученные на мембранной и капиллярной системах ввода. Интенсивность сигнала, полученного на мембранном вводе, была в 8 раз выше, чем на капиллярном, а значение сигнал/шум выше в 7.8 раза.

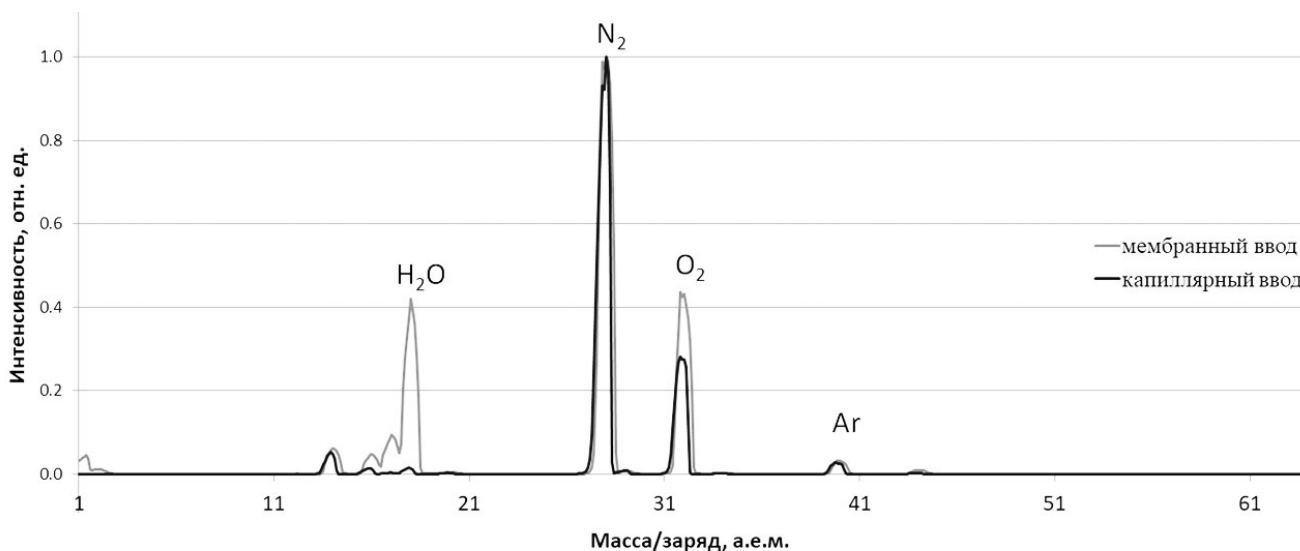


Рис. 4. Масс-спектры атмосферного воздуха, полученные с помощью мембранного и прямого капиллярного вводов пробы (мембрана PlatSet-30, 50 мкм, детектирование на коллектор)

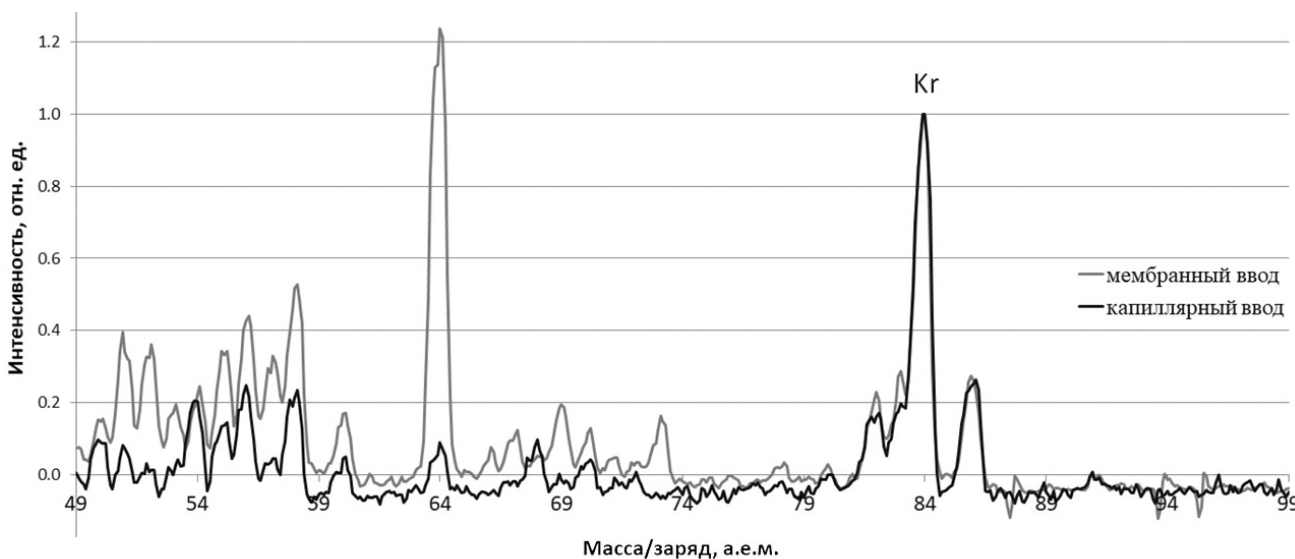


Рис. 5. Масс-спектры атмосферного воздуха, полученные с помощью мембранного и прямого капиллярного вводов пробы (мембрана PlatSet-30, 50 мкм, детектирование на ВЭУ, нормирование по Kr (84 а.е.м.)

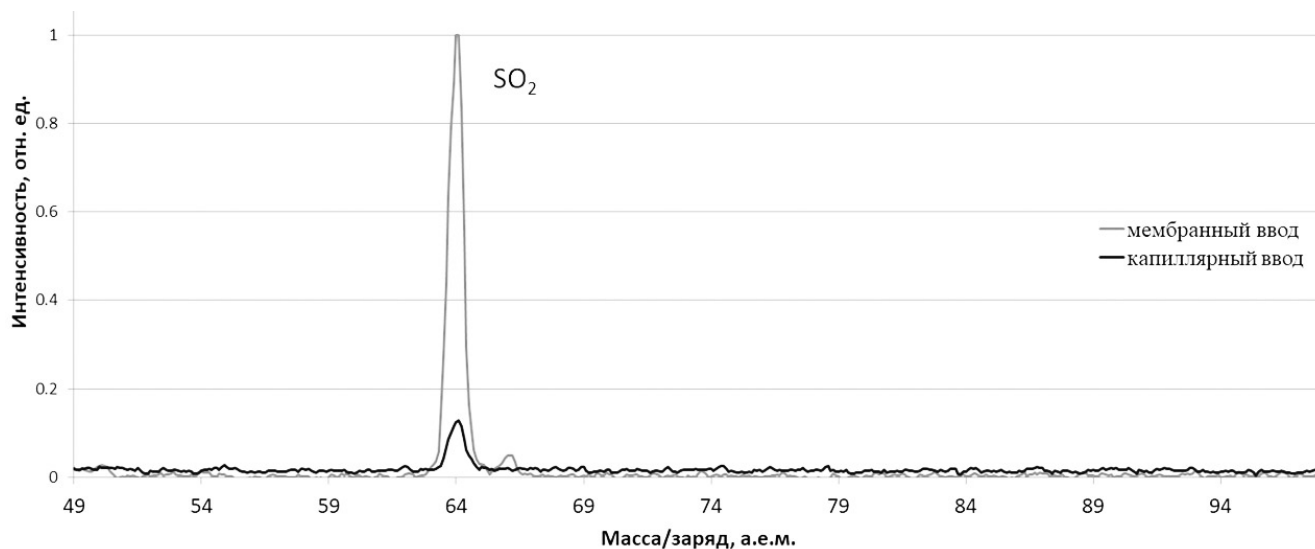


Рис. 6. Масс-спектры смеси SO_2 в азоте (мембранный и капиллярный вводы)

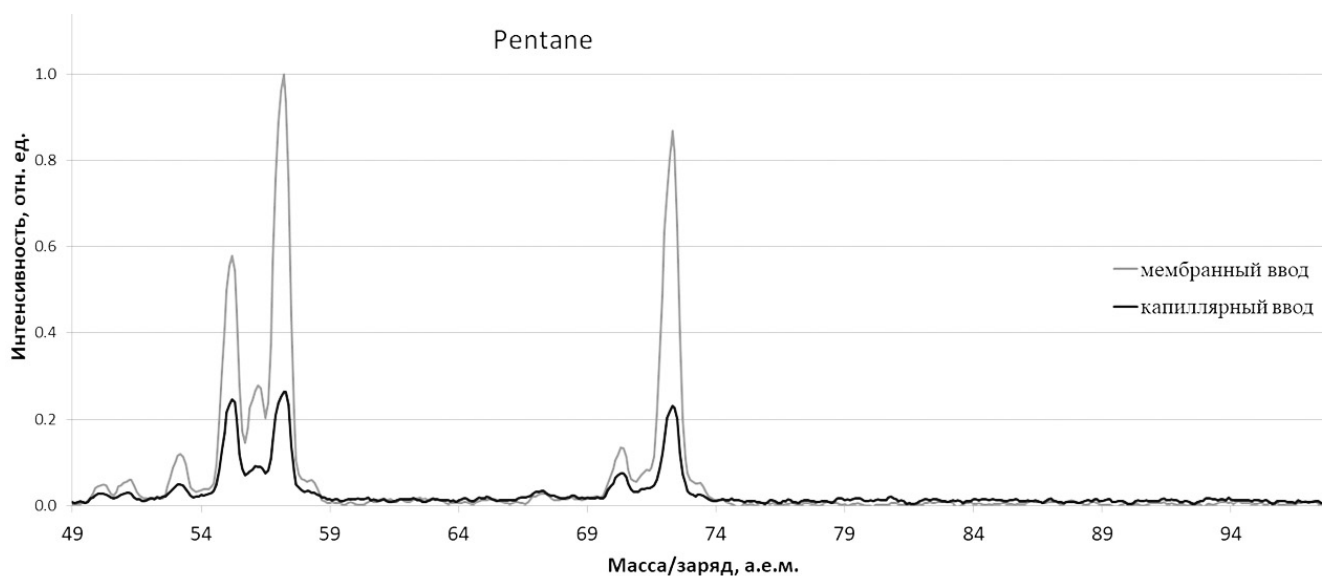


Рис. 7. Масс-спектр смеси пентана и воздуха (мембранный и капиллярный вводы)

На рис. 7 представлен масс-спектр пентана в воздухе (300 ppm). Интенсивность сигнала, полученного на мембранном вводе (молекулярный пик 72 а.е.м.), в 3.8 раза выше, чем на капиллярном, а значение сигнал/шум выше в 5 раз.

На рис. 8 представлен масс-спектр атмосферного ксенона, полученного на масс-спектрометре с мембранным вводом, отношение сигнал/шум по пику 129 а.е.м. при этом равно 18.

ВЫВОДЫ

В работе исследованы мембраны разной толщины из 4 марок силиконовых резин. В процессе измерений были определены две лучшие мембраны с точки зрения чувствительности масс-спектрометра — PlatSet-30 толщиной 50 мкм и Lasil-T4 толщиной 45 мкм. Также были выявлены следующие трудности: быстрый выход системы из строя (из-за прорыва мембраны) при использовании

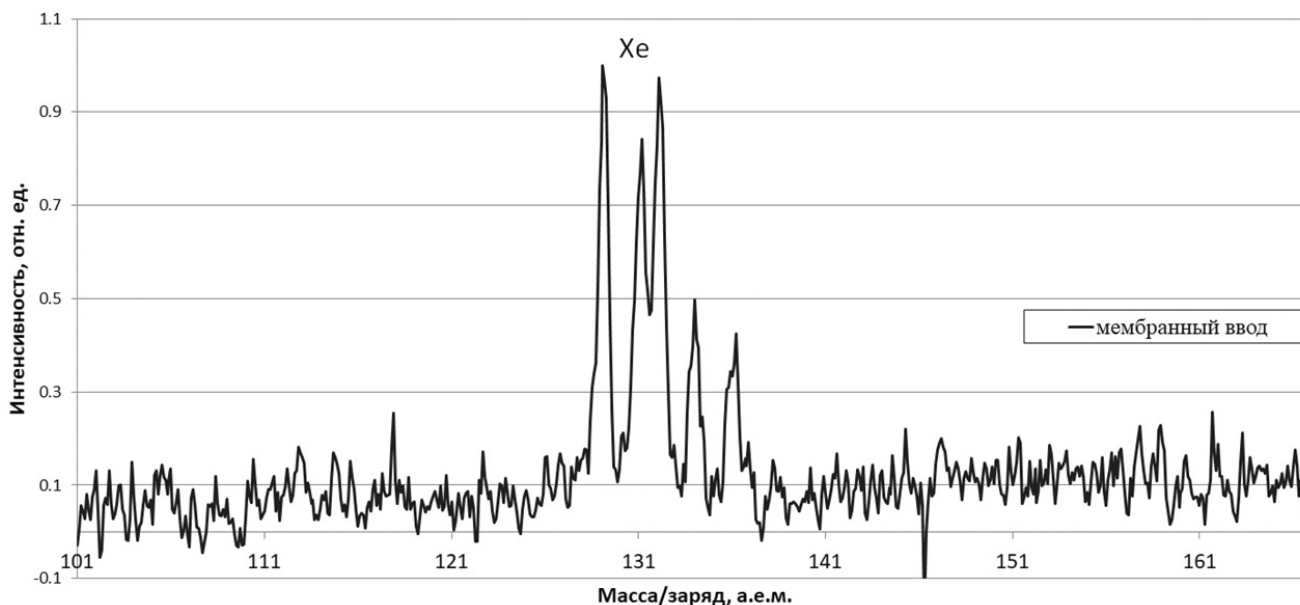


Рис. 8. Масс-спектр атмосферного ксенона (80 ppb)

мембран толщиной менее 50 мкм, а при использовании более толстых мембран — вероятность их повреждения в процессе установки в систему прямого ввода. Сложность отделения мембран от подложки после процесса центрифугирования была преодолена путем объединения мембраны и уплотнительного кольца (тот же, что и мембрана, материал) в одну деталь. Мембраны марки Sylgard-184, согласно своим прочностным характеристикам, оказались самыми неудобными из всех исследуемых марок, т.к. очень легко повреждались. Прочности мембран марок PlatSet-30 и Lasil-T4 было достаточно для многократного снятия и установки в систему ввода пробы. Мембраны из материала Lasil-C, являясь самыми прочными среди исследуемых, давали самую низкую чувствительность в масс-спектрах, т.е. имели самую маленькую проницаемость.

В работе было произведено сравнение двух масс-спектрометрических систем прямого ввода пробы — мембранной и капиллярной. В результате зафиксирована более высокая чувствительность мембранной системы ввода по отдельным компонентам (вода, кислород, углекислый газ и др.) при равных концентрациях. Также отмечено увеличение отношения сигнал/шум в масс-спектрах, полученных с помощью мембранной системы ввода.

Мембранная система прямого ввода пробы дает преимущества при анализе малых и следовых концентраций некоторых газовых компонент при условии, что эти компоненты имеют более высокую скорость прохождения через мембрану относи-

тельно основных компонент. Это, в частности, продемонстрировано на примере сернистого газа и пентана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елохин В.А., Еришов Т.Д., Елизаров А.Ю. Применение мембранного сепараторного интерфейса для масс-спектрометрического анализа анестезиологических препаратов в биологических жидкостях // Научное приборостроение. 2014. Т. 24, № 2. С. 118–122. URL: <http://iairas.ru/mag/2014/abst2.php#abst15>
2. Горбацкий В.В., Елохин В.А., Николаев В.И., Еришов Т.Д., Елизаров А.Ю. Исследование растворенных в морской воде газов при помощи масс-спектрометра с мембранным сепараторным интерфейсом // Научное приборостроение. 2016. Т. 26, № 1. С. 68–76. URL: <http://iairas.ru/mag/2016/abst1.php#abst10>
3. Коган В.Т. Масс-спектрометрия. Основы, приложения. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2008. 107 с.
4. Кузьмин А.Г. Квадрупольный масс-спектрометр. Патент на полезн. мод. № 94763 РФ, 27.05.2010.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Контакты: *Титов Юрий Алексеевич,
toplm@mail.ru*

Материал поступил в редакцию 23.03.2023

INVESTIGATION OF MASS-SPECTROMETRIC SYSTEMS USING SILICONE MEMBRANES AND CAPILLARY FOR DIRECT INLET OF GAS SAMPLES

Yu. A. Titov, A. G. Kuzmin, N. A. Esikova

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The paper presents the results of a study of the gas permeability of thin silicone membranes used as part of a direct sample inlet system into an MS7-200 quadrupole mass spectrometer. Materials of 4 sorts were studied: Sylgard-184, PlatSet-30, Lasil-T4 and Lasil-C. The thickness of the fabricated membranes varied from 45 to 75 μm . PlatSet-30, 50 μm was determined to be the most permeable membrane. The mass spectra obtained using a membrane sample inlet system and a direct capillary sample inlet system were also compared. The following gases were used as the test ones: atmospheric air, sulfur dioxide in nitrogen, and pentane in air. The advantages of membrane inlet compared to capillary are shown, namely, an increase in sensitivity for individual components at low sample concentrations. The main disadvantage of silicone membranes is their rather high probability of damage when installed in a membrane inlet system.

Keywords: mass spectrometry, silicone membranes, membrane inlet, polydimethylsiloxane

INTRODUCTION

Membrane inlets were originally developed for the analysis of liquid samples. In particular, polymer membranes have been used to measure gases dissolved in blood and urine [1], as well as to determine the components of natural waters [2]. Membrane is advocated as a boundary (liquid – high vacuum) [3]. With the advent of silicone membranes, this method has become especially promising and has found use not only for liquid but also gas samples. Thin silicone semi-permeable membranes have selective permeability for different gases, i.e., different gas components pass through such membranes at different rates. The use of such a material makes it possible, inter alia, to reduce the proportion of an inert carrier, which in most cases is present in the analyzed samples [3]. This is achieved due to the different rates of adsorption of molecules of various components of the gas mixture on the membrane surface, their subsequent diffusion through it, and evaporation into the vacuum chamber of the mass spectrometer. All these stages of the passage of the sample molecules depend on the composition and properties of the membrane. Also, the throughput of the membrane is affected by its thickness, area, and the correctly set temperature regime of the sample injection source. Thus, the specific composition of gases before and after the membrane passage can be very different. The membrane sample inlet system makes it possible to increase the sensitivity of the mass spectrometer for individual components by tens or hundreds of times. As a rule, membranes made of

polydimethylsiloxane (Sylgard-184) are used for the membrane inlet into a mass spectrometer [1, 2]. In this work, we studied silicone membranes made of different materials and having different thicknesses. A comparison was also made of mass spectra obtained using membrane and capillary sample inlets.

EXPERIMENTAL EQUIPMENT

The study was carried out on a quadrupole mass spectrometer with electron impact ionization MC7-200 developed at the Institute of Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences [4]. The scheme of the membrane inlet system for the mass spectrometer is shown in Fig. 1.

Fig. 1. Source scheme of the sample inlet via membrane.
1 — O-ring, 2 — membrane, 3 — substrate under the membrane

Silicone membranes were also made at the IAP RAS. Membranes of various thicknesses made of two-component silicone rubbers of four makes were studied: Sylgard-184, PlatSet-30, Lasil-T4, and Lasil-C. One of the characteristics for evaluating the strength of the membrane is elongation at break. For the above materials, this parameter is equal to: Sylgard-184 — 140%, Lasil-T4 — 400%, PlatSet-30 — 420%, Lasil-C — 900%.

The membranes were obtained using centrifugation followed by curing in a thermostat at 75 °C. The thickness of the membrane depends on the mode (speed and duration) of centrifugation and the properties (viscosity) of rubber before curing. As a result, round membranes of the following thicknesses were produced: Sylgard-184 — 50 and 60 μm, PlatSet-30 — 50 μm and 60 μm, Lasil-T4 — 45 μm and 75 μm, Lasil-C — 50 μm and 75 μm.

Since films with such thicknesses are easily stretched and clumped (inter alia due to uncompensated surface charges), the transfer of membranes from the substrate turned out to be a complex process. It was chosen to produce the membranes in a single piece with an O-ring as a result.

The final process of manufacturing membranes consisted of the following steps:

- 1) mixing a two-component working material;
- 2) application of the working material to the substrate (into a Petri dish) and subsequent centrifugation;
- 3) thermal curing;
- 4) connection after oxygen plasma treatment of the membrane and O-ring made of the same material;
- 5) removal of the ring with the membrane from the substrate;
- 6) temperature control of the membrane at 100 °C to restore the surface properties after plasma treatment and polymerization of the remaining unbound low molecular weight chains of silicone rubber.

The working diameter of the membranes was 15 mm.

Atmospheric air, sulfur dioxide in nitrogen, and pentane in air were used as analyzed gas samples.

RESULTS

The measurements led to the acquisition of mass spectra of ambient air for all membranes under investigation (Figs. 2 and 3).

Fig. 2. Mass spectra of atmospheric air obtained using different membranes (detection with a collector), low sensitivity

Fig. 3. Mass spectra of atmospheric air obtained using different membranes (detection with a secondary electron multiplier), high sensitivity

For clarity, the relative intensities for the main components of the mixture for all membranes are presented in Tab.

Tab. Relative intensities of the main components of the spectra for the membranes under study (* — krypton was measured with a secondary electron multiplier)

Thus, the highest amplitude of atmospheric component signals was obtained using the PlatSet-30 membrane, which is 50 μm thick.

Next, a comparison was made between the mass spectra obtained using a membrane sample inlet system with a PlatSet-30 membrane, 50 μm, and those obtained using a capillary sample inlet system. Figs. 4 and 5 present the obtained air mass spectra.

Fig. 4. Atmospheric air mass spectra obtained using membrane and direct capillary sample inlets (PlatSet-30 membrane, 50 μm, collector detection)

Fig. 5. Mass spectra of atmospheric air obtained using membrane and direct capillary sample inlets (PlatSet-30 membrane, 50 μm, SEM detection, Kr normalization (84 u))

The mass spectrometer used both collector and secondary electron multiplier (SEM) detection.

Fig. 6 shows the mass spectra of a mixture of SO₂ in nitrogen (107 ppm) obtained using the membrane and capillary injection systems. The intensity of the signal obtained using the membrane inlet was 8 times higher than that obtained using the capillary one, and the signal-to-noise value was 7.8 times higher.

Fig. 6. Mass spectra of a SO₂ mixture in nitrogen (membrane and capillary inlets)

Fig. 7 shows the mass spectrum of pentane in air (300 ppm). The intensity of the signal obtained with the membrane inlet (molecular peak 72 u) is 3.8 times higher than using the capillary, and the signal-to-noise ratio is 5 times higher.

Fig. 7. Mass spectrum of a mixture of pentane and air (membrane and capillary inlets)

Fig. 8 shows the mass spectrum of atmospheric xenon obtained on a mass spectrometer with a membrane inlet, signal-to-noise ratio is equal to 18 at peak 129 u.

Fig. 8. Mass spectrum of atmospheric xenon (80 ppb)

CONCLUSIONS

In this work, membranes of various thicknesses of 4 silicone rubber sorts were studied. In the course of measurements, the two best membranes were determined in terms of mass spectrometer sensitivity — PlatSet-30 with a thickness of 50 μm and Lasil-T4 with a thickness of 45 μm . Also, the following difficulties were revealed: rapid system failure (due to membrane rupture) when using membranes less than 50 μm thick, and the possibility of damage during placement in a direct inlet system if thicker membranes are used. The difficulty of separating membranes from the substrate after the centrifugation process was overcome by combining the membrane and O-ring (of the same material as the membrane) in one piece. Sylgard-184 membranes, according to their strength characteristics, turned out to be the most inconvenient of all the studied makes, because they are very easily damaged. The strength of PlatSet-30 and Lasil-T4 membranes was sufficient for repeated removal and installation in the sample inlet system. Membranes of the Lasil-C material, being the strongest among those studied, gave the lowest sensitivity in the mass spectra, i.e., had the lowest permeability.

In this work, we compared two mass spectrometric systems for direct sample inlet, membrane, and capillary. As a result, the higher sensitivity of the mem-

brane inlet system for individual components (water, oxygen, carbon dioxide, etc.) was recorded at equal concentrations. An increase in the signal-to-noise ratio was also noted in the mass spectra obtained using a membrane inlet system.

The direct inlet membrane system offers advantages in the analysis of low and trace concentrations of certain gas components, provided that these components have a higher membrane passage rate relative to the main components. Pentane and sulfur dioxide serve as excellent illustrations of this.

REFERENCES

1. Elochin V.A., Ershov T.D., Elizarov A.Yu. [Use of membrane separator interface for mass spectrometry analysis of anaesthetic products in biological fluids]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2014, vol. 24, no. 2, pp. 118–122. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2014/abst2.php#abst15>
2. Gorbazkiy V.V., Elochin V.A., Nikolaev V.I., Ershov T.D., Elizarov A.Yu. [Study of gases dissolved in seawater using a mass spectrometer with a membrane separator interface]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2016, vol. 26, no. 1, pp. 68–76. DOI: 10.18358/np-26-1-i6876 (In Russ.).
3. Kogan V.T. *Mass-spektrometriya. Osnovy, prilozheniya* [Mass spectrometry. Basics, Applications]. SPb., Izd-vo Politehnicheskogo universiteta, 2008. 107 p. (In Russ.).
4. Kuzmin A.G. *Kvadrupol'nyy mass-spektrometr* [Quadrupole mass spectrometer]. Patent № 94763 RF, 27.05.2010. (In Russ.).

Contacts: *Titov Yuriy Alekseevich*,
toplm@mail.ru

Article received by the editorial office on 23.03.2023