

03;15

Распылитель Коллисона как источник ионов для масс-спектрометрического анализа

© В.В. Первухин, Д.Г. Шевень, Ю.Н. Коломиец

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск
E-mail: pervv@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г.

Предложено использовать распылитель Коллисона как источник ионизации для масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении. Такой источник не требует электрического напряжения, радиоактивных источников, нагревателей и жидкостных насосов. Показано, что количество ионов, производимых распылителем Коллисона, в 10 раз превосходит количество ионов, производимых радиоактивным источником ^{63}Ni , и в 3–4 раза превосходит количество ионов, производимых устройствами звуковой ионизации.

Разработка множества способов ионизации на открытом воздухе, используемых для масс-спектрометрического анализа, привела к устранению потребности в подготовке пробы, либо существенно ее упростила. Почти все эти методы перечислены в недавнем обзоре [1], в том числе методы, основанные на распылении раствора высокоскоростным газовым потоком. Ионизирующее действие газового потока было впервые продемонстрировано в 1994 году Хирабаячи (Hirabayashi) с коллегами [2] и названо звуковой распыляющей ионизацией (Sonic Spray Ionization — SSI), поскольку в их экспериментах, максимальная эффективность ионизации возникала при скоростях газового потока, близких к скорости звука. Основным преимуществом этого метода ионизации является отсутствие электрического напряжения, радиоактивных источников и нагревателей. В результате распыления образуется биполярно заряженный аэрозоль [3], в котором плотность зарядов зависит от размеров капелек и природы исходной жидкости. Этот биполярный поток капелек, испаряясь по механизму, характерному для электроспрея [4], дает ионы типа $[\text{M} + \text{H}]^+$ и $[\text{M} - \text{H}]^-$, где

М — молекула образца. Этот способ ионизации приводит к малой фрагментации ионов [5].

Дальнейшее развитие SSI нашла в виде простой звуковой ионизации с использованием эффекта Вентури (Venturi Easy Ambient Sonic Spray Ionization; V-EASI) [6]. В этом подходе высокоскоростной поток газа используется для подачи жидкости в область ионизации (эффект Вентури), что позволяет отказаться от насосов, подающих раствор для распыления.

Главным недостатком звукового распыления является относительно небольшая эффективность ионизации. Это связано с производством при распылении больших капелек, которые теряются при масс-спектрометрическом анализе. Еще в первых работах по SSI [2] показано, что размер капелек зависит от скорости распыляющего газа. Кроме того, распределение капелек по размеру зависит от местоположения (в центре факела распыления больше крупных капель). Все это приводит к нестабильности анализа.

С другой стороны, уже более века известно, что при механическом дроблении жидкости капли заряжаются [7]. В XIX столетии Ленард (Lenard) показал, что эффективная ионизация возникает при распылении воды на препятствие, а в середине XX века найдено, что все капельки размером менее $4\ \mu\text{m}$ электрически заряжены. Следовательно, для стабильной и эффективной работы источника ионов с ионизацией распылением необходим генератор аэрозоля, производящий капельки в несколько микрон и менее при распылении на препятствие. Этим условиям удовлетворяет распылитель Коллисона (Collison), описанный в 1935 году [8]. В нашей работе мы предлагаем использовать этот распылитель как источник ионов для масс-спектрометрии, сравнивая его с распылителем звуковой ионизации V-EASI.

В экспериментах мы использовали стеклянный распылитель Коллисона, с фиксированным расположением и размером сопел (диаметр $1\ \text{mm}$), подобный используемому в работе [9] и изображенный на рис. 1, а. Перекрестный стеклянный распылитель был помещен в стеклянную колбу (диаметр $70\ \text{mm}$) и направлен в противоположную от выходного отверстия сторону. Капельки, срывающиеся с сопла подачи жидкости (1), под действием потока газа, поступающего через трубку (2), направляются на заднюю стенку колбы (3). Крупные капельки (диаметром более $2\ \mu\text{m}$) достигают стенки и гибнут, стекая в резервуар (4) для повторного использования. Более мелкие капельки

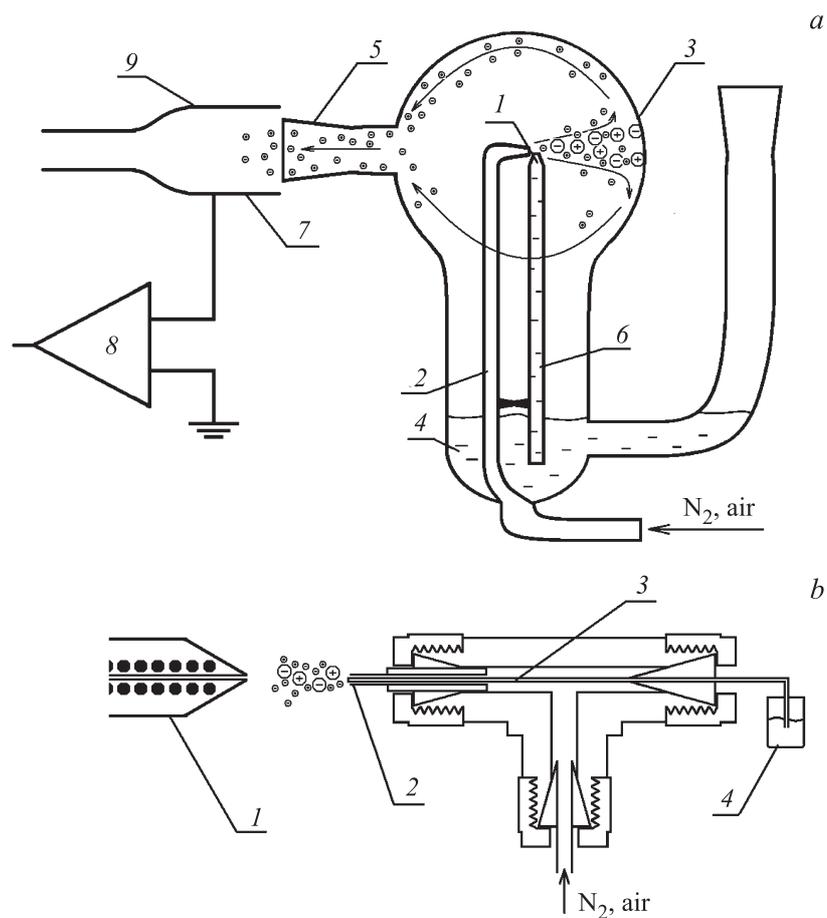


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *a* — распылитель Коллисона и измерение ионных токов электрометром. *b* — источник ионов V-EASI и входной капилляр масс-спектрометра.

подхватываются потоком газа и транспортируются к выходному патрубку устройства (5). Эффект Вентури позволяет жидкости из резервуара подниматься по трубке (6) вследствие разности давлений в резервуаре и области распыления. Для прямого измерения тока полученных ионов их

направляли на коллектор (7) электрометра (8) при подаче постоянного напряжения (до 600 V) на дефлектор (9). Величину напряжения выбирали из условия насыщения ионного тока, когда все ионы выбранного знака попадают на коллектор. В работе показаны данные только для положительных ионов, поскольку отрицательные ионы ведут себя схожим образом. Для получения масс-спектров вместо электрометра около выходного патрубка распылителя Коллисона помещали входной прогреваемый капилляр масс-спектрометра (рис. 1, *b*).

Для сравнения работы распылителя Коллисона с работой описанных в литературе звуковых источников ионизации был изготовлен V-EASI источник ионов (рис. 1, *b*). Газовый поток подавали по капилляру (2) из нержавеющей стали (внутренний и внешний диаметр 0.65 и 0.9 mm соответственно), закрепленному на выходе тройника (Swagelok®). Подачу жидкости производили по капилляру (3) (внутренний и внешний диаметры 0.15 и 0.24 mm соответственно), помещенному внутрь капилляра (2). Звуковая ионизация осуществляется потоком газа, входящим в тройник при давлении от 1 до 10 bar и распыляющим жидкость на конце капилляра (3). Здесь, как и для распылителя Коллисона, эффект Вентури ответственен за поступление жидкости из резервуара (4). Ионы на выходе звукового ионизатора регистрировали электрометром (рис. 1, *a*) или масс-спектрометром (рис. 2, *b*).

В качестве масс-спектрометрического детектора ионов использовали описанный ранее [10] масс-спектрометр, разработанный на основе масс-анализатора MX-7304. В этом приборе устройство вихревого пробоотбора убрано, а входной капилляр нагревали до 150°C.

Одним из основных газодинамических параметров, определяющих эффективность ионизации устройствами SSI, является линейная скорость распыляющего газового потока V . Поэтому результаты сравнительных испытаний устройств Коллисона и V-EASI целесообразно представлять в виде зависимости $I(V)$, где I — интенсивность регистрируемого сигнала. В данной работе величину линейной скорости в распыляющем капилляре определяли через соотношение Q/S , где Q — объемный поток газа, протекающий через капилляр, а S — сечение сопла или канала между двумя капиллярами, как в случае с устройством V-EASI (см. рис. 1, *b*). Объемный поток газа для устройства Коллисона определяли, измеряя термоанемометром фирмы Disa Elektronik A/S, Denmark, линейную скорость потока на выходе устройства. Точность измерения скорости ± 0.02 m/s. Объемный поток газа для устройства

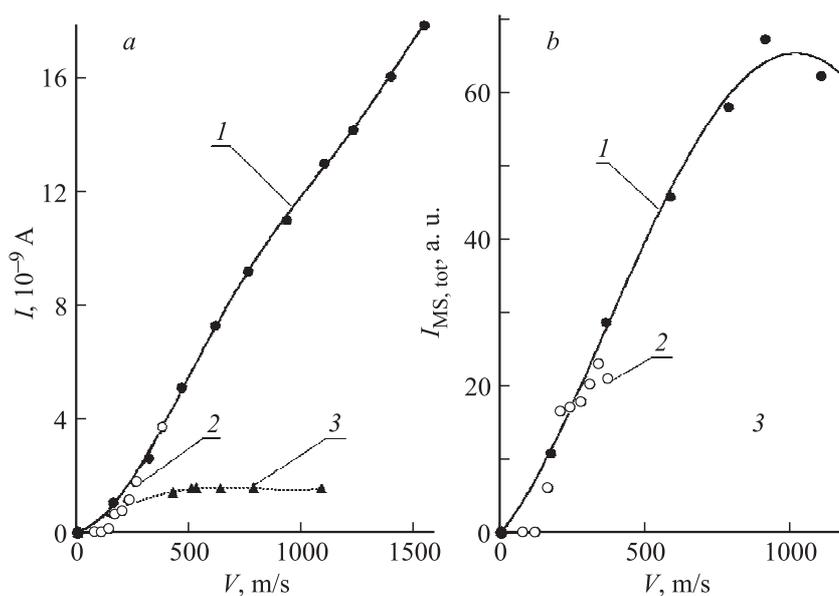


Рис. 2. Зависимости тока ионов от скорости распыляющего газа. *a* — измерение электрометром, *b* — измерение по общему току масс-спектрометра. *1* — для распылителя Коллисона, *2* — для источника ионов V-EASI, *3* — для источника ионов ^{63}Ni .

V-EASI определяли на выходе устройства с точностью $\pm 2\%$ измерителем расхода газа „MASS-VIEW“ MV-306 фирмы Bronkhorst, Голландия.

На рис. 2 показаны зависимости ионного тока электрометра (рис. 2, *a*) и общего тока масс-спектрометра (рис. 2, *b*) от скорости газа в распыляющем сопле распылителя Коллисона (черные круги) и V-EASI (белые круги). В обоих случаях значительно больший ток ионов получен для распылителя Коллисона (кривые *1*), для которого достигаются более высокие скорости распыляющего газа из-за низкого газодинамического сопротивления. Кривые *1* на рис. 2, *a* и *b* имеют качественное отличие — сигнал электрометра (рис. 2, *a* (*1*)) монотонно увеличивается со скоростью распыляющего газа, а общий ток масс-спектрометра (рис. 2, *b* (*1*)) достигает максимума и при скоростях больше 1000 м/с показывает некоторое падение. Возможная причина

такого отличия — дискриминация масс-спектрометром произведенных распылителем заряженных частиц по размерам. Капельки просто не успевают высохнуть из-за высокой скорости их доставки к входному капилляру. Для электрометра эти проблемы несущественны, поскольку заряды регистрируются вне зависимости от размеров капельки.

Аналогичное поведение показывает источник ионов V-EASI (зависимости 2 на рис. 2, *a* и *b*, белые круги). В экспериментах с этим источником мы столкнулись с проблемой неоднородности получаемых при распылении капель. В центре факела образуются крупные капли, а по периферии более мелкие. Поэтому для получения максимального общего тока ионов в масс-спектрометре V-EASI располагали на расстоянии 1 см от входного капилляра масс-спектрометра и сдвигали по радиусу на 5 мм. Несмотря на это, при скоростях распыляющего потока больше 300 м/с сигнал масс-спектрометра достигает максимума и начинает падать (рис. 2, *b*, кривая 2). Это согласуется с результатами работы [10], где максимальный ток ионов для аналогичного устройства был получен при скоростях распыляющего газа, близких к звуковым, и это объяснялось образованием больших капелек при больших скоростях потока. Это объяснение подтверждает зависимость ионного тока от скорости распыляющего потока, снятая для устройства V-EASI с помощью электрометра (рис. 2, *a*, кривая 2), на которой не наблюдается насыщения сигнала.

Особо отметим, что, несмотря на кардинально разную геометрию устройств V-EASI и распылителя Коллисона, оба устройства показывают похожий ионный ток при одинаковой скорости распыляющего газа (рис. 2, *a* и *b*, кривые 1 и 2). Это может быть случайностью, поскольку рассмотрено только 2 устройства, а может указывать на то, что скорость распыляющего газа — определяющий параметр для ионизации в устройствах этого типа.

Радиоактивный источник ^{63}Ni является одним из широко используемых ионизаторов в масс-спектрометрии с химической ионизацией при атмосферном давлении, поэтому представляет интерес его сравнение с распылителем Коллисона. Для этого фольгу ^{63}Ni с активностью 10 мСi помещали в выходной патрубок распылителя Коллисона (рис. 1, *a* (5)) и продували газ при пустом резервуаре. Полученная зависимость $I(V)$ представлена на рис. 2, *a*, кривая 3. Видно, что максимальное количество ионов, полученное от источника ^{63}Ni , на порядок меньше, чем при использовании распылителя Коллисона как источника ионов.

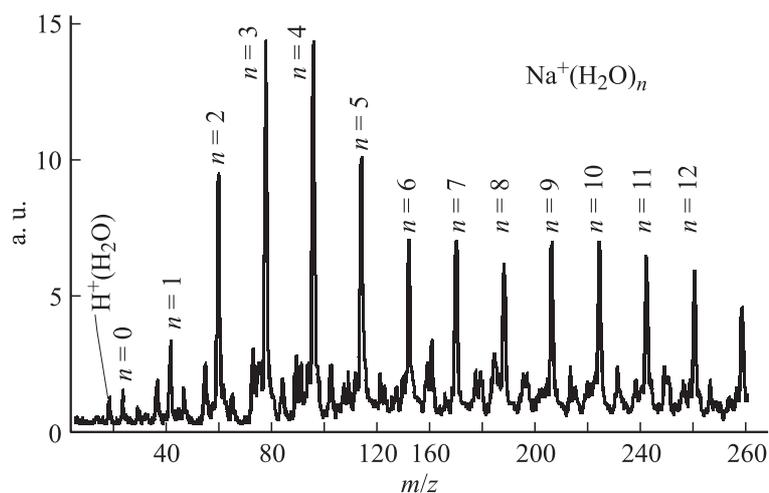


Рис. 3. Масс-спектр, полученный при распылении дистиллированной воды в распылителе Коллисона, изготовленном из кальциево-натриевого стекла ($\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:6\text{SiO}_2$).

Для распылителя Коллисона при $V = 1000$ м/с были сняты масс-спектры при распылении дистиллированной воды. Пример такого спектра показан на рис. 3. В масс-спектре присутствует ион Na^+ и его кластерный ряд с водой, что характеризует процесс выщелачивания ионов натрия из стекла, из которого изготовлен распылитель [11]. Этот спектр приведен для иллюстрации потенциальной чувствительности метода и показывает, что нужно осторожно выбирать материал, из которого будет изготовлен распылитель. При использовании кварцевого стекла в масс-спектрах присутствует кластерный ряд ионов водорода типа $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ (эти ионы видны и на спектре, приведенном на рис. 3).

В представленной работе показано, что распылитель Коллисона может использоваться как источник ионов для масс-спектрометрии в отсутствие электрического напряжения, радиоактивных источников нагревателей и жидкостных насосов. При этом количество ионов, производимых таким биполярным источником, в 10 раз превосходит количество ионов, производимых радиоактивными источниками, и в 3–4 раза превосходит количество ионов, производимых устройствами

звуковой ионизации. В ходе работы выяснено, что при распылении раствора с большим количеством примеси (водопроводная вода) масс-спектрометрический сигнал отсутствует, хотя электрометром ионы регистрируются с той же интенсивностью. Это, а также использование других растворителей для распыления и оптимизация геометрии распылителя, будет предметом нашей дальнейшей работы.

Работа поддержана президиумом РАН, проект 9-5, и РФФИ, грант 14-08-00120а.

Список литературы

- [1] *Monge M.E., Harris G.A., Dwivedi P., Fernández F.M.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 2269–2308.
- [2] *Hirabayashi A., Sakairi M., Koizumi H.* // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 4557–4559.
- [3] *Wilm M.S., Mann M.* // Int. J. Mass Spectrom. 1994. V. 136. P. 167–180.
- [4] *Kebarle P., Verkerk U.H.* // Mass Spec. Rev. 2009. V. 28. P. 898–917.
- [5] *Takats Z., Naita S.C., Cooks R.G., Schlosser G., Vekey K.* // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 1514–1523.
- [6] *Santos V., Regiani T., Dias F., Romao W., Jara J.L., Klitzke C., Coelho F., Eberlin M.* // Anal. Chem. 2011. V. 83. P. 1375–1380.
- [7] *Flagan R.* // Aerosol Sci. Technol. 1998. V. 28. P. 301–380.
- [8] *May K.R.* // Aerosol Sci. 1973. V. 4. P. 235–243.
- [9] *Анисимов М.П., Подгорный В.Ф., Соколов В.А., Панихин П.А., Трилис А.В.* // ДАН. 2010. Т. 432. С. 698–701.
- [10] *Первухин В.В., Коломиец Ю.Н.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 22. С. 50–57.
- [11] *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. М.: ГНТИ химической литературы, 1962.