

Распылитель Коллисона — новый источник мягкой ионизации для масс-спектрометрического анализа

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

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: pervv@niic.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 26 октября 2015 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. Рассмотрена возможность использования распылителя Коллисона вместе с устройством вихревой фокусировки в качестве источника ионов для экстрактивной ионизации соединений при атмосферном давлении. Исследована ионизация легколетучих веществ в пересекающихся потоках заряженного аэрозоля и аналита (на примере модельных соединений класса аминов — диэтиланилина, триамиламина и кокаина). Показано, что предел обнаружения паров кокаина предложенным способом соответствует уровню $4.6 \cdot 10^{-14} \text{ g/cm}^3$.

Введение

Разработки различных способов ионизации на открытом воздухе для масс-спектрометрического анализа, привели к тому, что потребность в подготовке пробы для такого анализа была либо устранена, либо существенно упростилась. Почти все эти методы перечислены в обзоре Monge и др. [1], в том числе методы, основанные на распылении раствора высокоскоростным газовым потоком. Ионизирующее действие такого газового потока было впервые продемонстрировано в 1994 г. 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 метода звуковой распыляющей ионизации является отсутствие электрического напряжения, радиоактивных источников и нагревателей. Для работы необходим только высокоскоростной (звуковой) распыляющий газ (например, сжатый азот или воздух). В результате распыления раствора образца (молекул M) в электропроводящей жидкости (где положительные и отрицательные ионы находятся изначально) образуется облако мелких капелек, в каждой из которых может находиться неравное количество положительных и отрицательных ионов [3]. Таким образом, образуется биполярно заряженный аэрозоль, в котором плотность зарядов зависит от размеров капелек и природы исходной жидкости. Заряженные капельки, двигаясь в газовом потоке, испаряются по механизму, характерному для электроспрея [4], и дают ионы типа $[M + H]^+$ и $[M - H]^-$. Как сообщается в ряде работ, данный способ ионизации приводит к малой фрагментации либо полному ее отсутствию ввиду малой энергии образующихся ионов [5].

Дальнейшее развитие ионизация звуковым распыляющим потоком получила в виде простой окружающей звуковой ионизации (Easy Ambient Sonic Spray Ionization; ESSI) [6] и простой окружающей звуковой ионизации с использованием эффекта Вентури для самоподкачки раствора (Venturi Easy Ambient Sonic Spray Ionization; V-EASI) [7]. В этом подходе высокоскоростной поток распыляющего газа используется как для ионизации образца, так и для подачи жидкости в область ионизации, используя эффект понижения давления в высокоскоростном газовом потоке (эффект Вентури). Это позволяет отказаться от жидкостных насосов, подающих раствор в область распыления.

С другой стороны, давно известно, что при механическом дроблении воды происходит электрическая зарядка получаемых частиц [8]. Механизм такой ионизации [9] основан на существовании двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела двух фаз, что является хорошо установленным фактом. Если две фазы не могут обмениваться зарядами (как это имеет место на границе раздела вода-воздух), то двойной электрический слой образуется диполями молекул, находящимися в жидкости. Благодаря существованию двойного электрического слоя положительные и отрицательные ионы около поверхности жидкости оказываются разделенными в пространстве. Если разрушить поверхностный слой, разбив его на капли с диаметром, меньшим, чем характерный размер ДЭС, то эти капли будут нести избыточный отрицательный или положительный заряд (капли, образованные из жидкости около поверхности раздела фаз, заряжены отрицательно; капли, образованные из глубины жидкости, заряжены положительно). Кроме того, известно, что в 1 cm^3 чистой воды содержится около 10^{13} пар ионов OH^- и H^+ , т.е. даже если учесть, что в поверхностном слое концентрация ионов выше, большинство капель однозарядные.

Описанный механизм хорошо работает при распылении воды на препятствие. Таким образом, для стабильной и эффективной работы источника ионов с ионизацией распыляющим потоком газа необходим генератор аэрозоля, производящий мелкие капельки при распылении жидкости на препятствие. Этим условиям удовлетворяет распылитель Коллисона (Collision nebulizer), работа которого в качестве источника ионизации была предварительно нами исследована [10].

В 2006 г. Ченом (Chen) и др. [11] был впервые представлен для масс-спектрометрического анализа метод экстрактивной ионизации с использованием электроспрея (EESI). Этот метод используется, чтобы без пробоподготовки анализировать сложные жидкие матрицы, такие как моча, молоко [12], мед [13], формируя характеристичные ионы при атмосферном давлении. В отличие от ионизации электроспреем [14] (ESI) в EESI применяется два пересекающихся распылителя: первый формирует электроспрей из чистого растворителя, второй распылитель поставляет образец. При столкновении заряженных капелек с капельками образца заряды переходят на молекулы аналита. Механизм этого перехода понятен не полностью [15] и зависит от летучести аналита [16]. В настоящей работе рассматривается возможность замены электроспрея в методе экстрактивной ионизации на распылитель Коллисона, свободный от применения высоковольтного электрического напряжения.

Эксперимент

Распылитель Коллисона и источник звуковой ионизации

Известно множество модификаций распылителя Коллисона, доступных коммерчески, но мы в своих экспериментах использовали стеклянный распылитель, подобный используемому в работе [17] и изображенный на рис. 1, *a*. Для получения аэрозоля в этом устройстве перекрестный стеклянный распылитель с фиксированным взаимоположением и размером сопел (диаметры распыляющего сопла и сопла подачи жидкости — 1 mm) направлен в противоположную от выходного отверстия сторону и находится в стеклянной колбе (диаметр 70 mm). Принцип действия состоит в том, что капельки, срывающиеся с сопла подачи жидкости 1 под действием потока газа (азот или воздух), поступающего через трубку 2, направляются на заднюю стенку колбы 3. Большие капельки, имеющие большой импульс, долетают до стенки, частично разбиваются на более мелкие капельки и стекают в резервуар для жидкости 4 для повторного использования. Мелкие капельки подхватываются потоком газа и транспортируются к выходному патрубку устройства 5. Как видно из рисунка, в устройстве используется эффект Вентури: жидкость из резервуара поднимается по трубке 6 вследствие разности давлений в области распыления и в колбе.

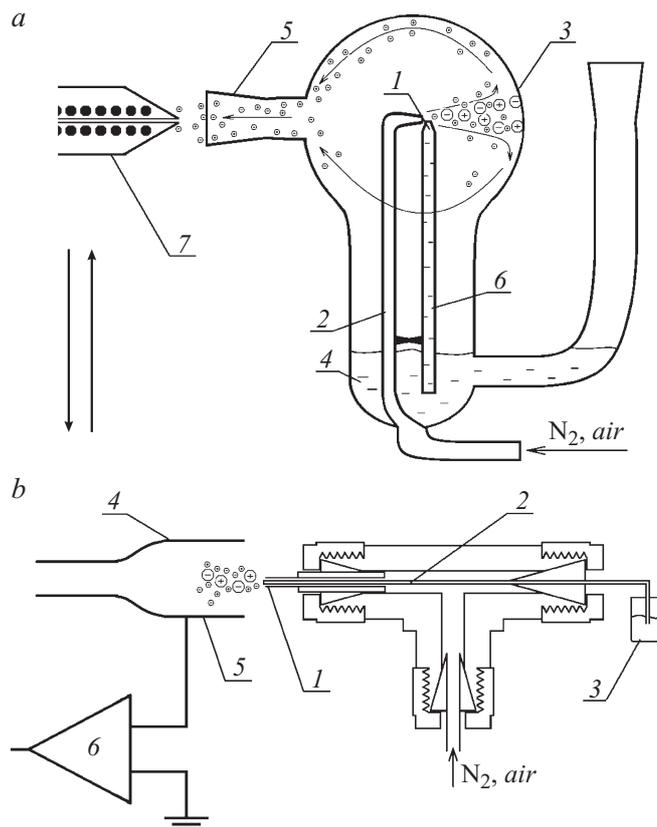


Рис. 1. Схемы распылителей и измерения ионных токов. *a* — распылитель Коллисона и входной капилляр масс-спектрометра: 1 — сопло подачи жидкости, 2 — трубка подачи газа, 3 — колба, 4 — резервуар для жидкости, 5 — патрубок для выхода аэрозоля, 6 — трубка Вентури, 7 — масс-спектрометр; *b* — источник ионов V-EASI и измерение ионных токов электрометром: 1 — внешний капилляр, 2 — внутренний капилляр, 3 — резервуар для жидкости, 4 — дефлектор, 5 — коллектор, 6 — электрометр.

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 1 из нержавеющей стали (внутренний и внешний диаметр 0.65 и 0.9 mm соответственно), закрепленном на выходе тройника (Swagelok®). Подачу жидкости производили по капилляру 2 (внутренний и внешний диаметры 0.15 и 0.24 mm соответственно), помещенного внутри капилляра 1. Ионизация осуществляется потоком газа, входящим в тройник при давлении от 1 до 10 bar и распыляющим жидкость на конце капилляра 2. Здесь, как и для распылителя Коллисона, эффект Вентури ответственен за поступление жидкости из резервуара 3.

Ионы на выходе распылителя Коллисона и источника V-EASI регистрировали масс-спектрометром (рис. 1, *a*) или электрометром (рис. 1, *b*). Как показано на рисунке, масс-спектрометр и электрометр могли меняться местами, т.е. ток ионов на выходе каждого распылителя мог измеряться двумя способами.

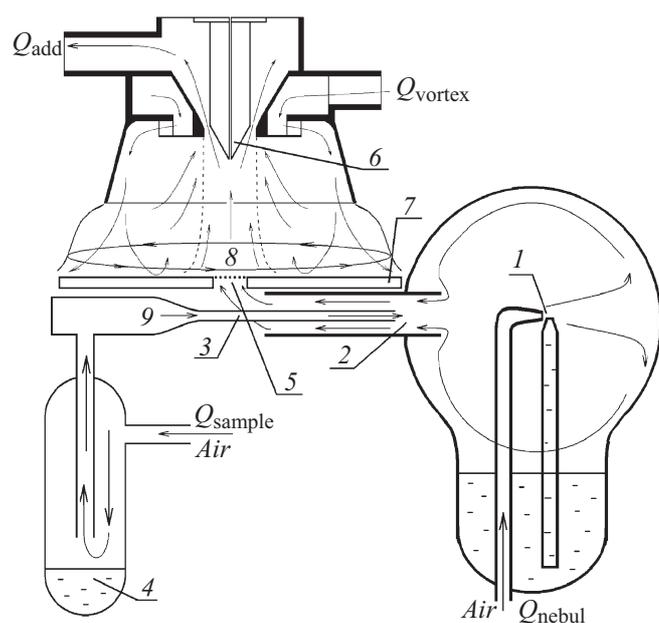


Рис. 2. Схема экспериментов по экстрактивной ионизации.

Экстрактивная ионизация

Схема экспериментов по использованию распылителя Коллисона в экстрактивной ионизации представлена на рис. 2.

Поскольку в данных экспериментах предполагалось показать принципиальный потенциал ионизации образца при пересечении потоков заряженных капелек и аналита, мы не использовали сложные матрицы и ограничились исследованием ионизации паров легколетучих соединений. При этом, чтобы уменьшить фоновые пики, появляющиеся при ионизации воды в распылителе, был применен предложенный ранее метод фокусировки ионов вихревой струей [18,19].

Заряженный аэрозоль, создаваемый в распылителе Коллисона с помощью фиксированных сопел 1 подается потоком воздуха (Q_{nebul}) в выходной патрубок 2. В область выходного патрубка 2 вставлен тонкий стеклянный капилляр 3 (внутренний диаметр 0.5 mm). В капилляр поступает поток воздуха (Q_{sample}), насыщенный парами аналита 4. Пары взаимодействуют с заряженным аэрозолем на выходе распылителя и образовавшиеся ионы поступают в отверстие системы вихревой фокусировки 5 для транспортировки к входному капилляру масс-спектрометра 6. Потоки воздуха Q_{nebul} и Q_{sample} измеряли с точностью $\pm 2\%$ измерителем расхода газа „MASS-VIEW“ MV-306 и MV-302 (Bronkhorst, Голландия) соответственно. Во всех экспериментах по экстрактивной ионизации $Q_{\text{nebul}} = 25 \text{ L/min}$, а Q_{sample} изменяли от 0 до 2.0 L/min.

Система вихревой фокусировки в представленной на рис. 2 схеме эксперимента использует закрученную вихревую струю Q_{vortex} , направленную от масс-спектрометра к экрану 7 и дополнительный поток Q_{add} , для согласования вихреобразующего и пробоотборного

потоков. Кратко, в закрученной струе из-за центробежного разлета, статическое давление ниже атмосферного, а вблизи оси возникает обратное течение 8, которое осуществляет сбор пробы и ее транспортировку к входному капилляру масс-спектрометра. Согласно результатам экспериментов, представленных в наших работах [20,21], в экспериментах по экстрактивной ионизации значения величин потоков Q_{vortex} и Q_{add} задавали соответственно 9 и 3.6 L/s.

Электрометрические измерения

Для прямого измерения общего тока ионов распылителя Коллисона и распылителя V-EASI использовали специально разработанное для этого устройство, представляющее собой две прямоугольные пластины из нержавеющей стали размером $50 \times 40 \text{ mm}$, установленные параллельно с зазором 3 mm и помещенные в экранирующий корпус. Одну пластину (поз. 5, рис. 1, б) использовали в качестве коллектора ионов, а другая пластина (поз. 4, рис. 1, б) служила дефлектором. Поток ионизированного аэрозоля с выхода распылителя Коллисона или V-EASI подавали в зазор между пластинами параллельно плоскости пластин. Устройство позволяло отдельно измерять ток положительных и отрицательных ионов в зависимости от знака, подаваемого на дефлектор потенциала. Постоянное напряжение на электрод подавали с помощью источников постоянного тока АТН-1301 (производитель АКТАКОМ, Россия) и НУ30002Е (производитель Mastech, Китай). Величину напряжения ($\sim 600 \text{ V}$) выбирали из условия насыщения ионного тока, так что все ионы данного знака достигали коллектора. Измерение тока ионов производили электрометрическим усилителем У5-11 (производитель ПО „БелВАР“, Минск, Беларусь) с относительной погрешностью $\pm 0.3\%$. Регистрацию сигнала электрометра осуществляли XY самописцем типа TRP (производитель SEFRAM, Париж, Франция). Как показали эксперименты, по абсолютной величине значения токов положительных и отрицательных ионов примерно совпадают, поэтому в работе представлены данные только для положительных ионов.

Масс-спектрометрические измерения

В качестве масс-спектрометрического детектора ионов использовали описанный ранее [22] масс-спектрометр с ионизацией при атмосферном давлении, разработанный на основе масс-анализатора МХ-7304. Этот прибор был оборудован входным капилляром из нержавеющей стали (рис. 1, а, поз. 7) с внутренним диаметром 0.3 mm, внешним диаметром 2 mm, длиной 100 mm. Важно, чтобы входной капилляр масс-спектрометра был прогрет до температуры не ниже 100°C , поскольку в противном случае ионы из распылителя задерживаются капилляром и недоступны для масс-спектрометрического анализа. В наших экспериментах капилляр нагревали встроенным нагревателем до

температуры 150°C. Контроль температуры капилляра осуществляли медь-константановой термопарой, помещенной на внешней поверхности капилляра в середине его длины.

Химические реактивы и газы

Все химикаты и растворители, используемые в этой работе, были взяты из лабораторных запасов и имели маркировку „химически чистый“ или лучше. Дистиллированная вода изготовлена централизованно службами Института для внутренних нужд. Диэтиланилин и триаминамин марки „ХЧ“ (Реахим, Ангарский завод химреактивов) взяты из лабораторных запасов. Кокаин был предоставлен нам местным отделением полиции. Перед использованием кокаин нанесен из спиртового раствора на стеклянные трубочки, длиной около 10 mm и диаметром около 1.5 mm для увеличения площади поверхности испарения.

Практически во всех экспериментах для распыления жидкостей использовали сжатый азот (чистота 99.998%, ОАО „Сибтехгаз“, Россия) или сжатый воздух, поставляемый в лаборатории Института централизованно. Воздух нами специально не очищался.

Результаты и обсуждение

Сравнение эффективности ионизации распылителей Коллисона и V-EASI

Одним из основных газодинамических параметров, определяющих эффективность ионизации устройств 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 настоящей 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 (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 V-EASI определяли на выходе устройства с точностью $\pm 2\%$ измерителем расхода газа „MASS-VIEW“ MV-306 фирмы Bronkhorst, Голландия.

На рис. 3 показаны зависимости ионного тока электрометра (рис. 3, *a*) и общего тока масс-спектрометра (рис. 3, *b*) от скорости газа в распыляющем сопле распылителя Коллисона (черные круги) и V-EASI (белые круги) при распылении воды (распыление производилось азотом или воздухом с очень похожими результатами). 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.

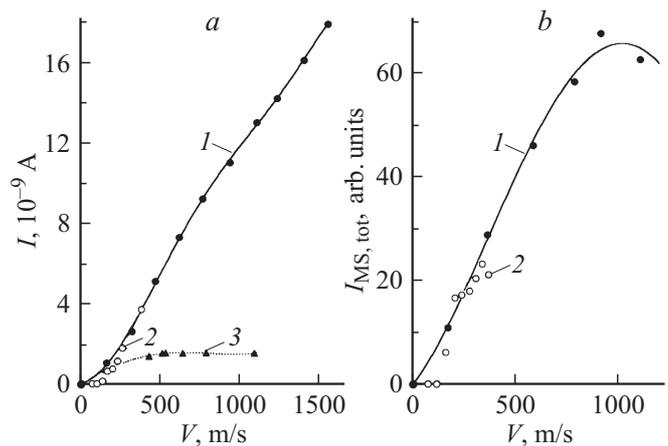


Рис. 3. Зависимости тока ионов от скорости распыляющего газа. *a* — измерение электрометром, *b* — измерение по общему току масс-спектрометра: 1 — для распылителя Коллисона, 2 — для источника ионов V-EASI, 3 — для источника ионов ^{63}Ni .

Кривые 1 на рис. 3, *a* и *b* имеют качественное отличие — сигнал электрометра (рис. 3, *a*) монотонно увеличивается со скоростью распыляющего газа, а общий ток масс-спектрометра (рис. 3, *b*) достигает максимума и при скоростях больше 1000 m/s 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 капелек.

Аналогичное поведение показывает источник ионов V-EASI (зависимости 2 на рис. 3, *a* и *b*, белые круги). В экспериментах с этим источником мы столкнулись с проблемой неоднородности по размерам получаемых при распылении капелек. 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 cm от входного капилляра масс-спектрометра и сдвигали по радиусу на 5 mm. Несмотря на это, при скоростях распыляющего потока больше 300 m/s, сигнал масс-спектрометра достигает максимума и начинает падать (рис. 3, *b*, кривая 2). Это согласуется с результатами работы [2], 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. 3, *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. 3, *a, 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*, кривая 5) и продували газ при пустом резервуаре, измеряя ионный ток электрометром. Полученная зависимость $I(V)$ представлена на рис. 3, *a*, кривая 3. Видно, что максимальное количество ионов, полученное от источника ^{63}Ni , на порядок меньше, чем при использовании распылителя Коллисона как источника ионов.

Масс-спектры воды, распыляемой в распылителе Коллисона

Масс-спектр, нормированный на максимальный пик, который получен при распылении дистиллированной воды в распылителе Коллисона (в конфигурации, показанной на рис. 1, *a*), приведен на рис. 4, *a*. Видно, что спектр довольно богатый (и продолжается в более высоких массах); некоторые пики, как показано на рисунке, могут быть идентифицированы как водные кластеры. Другие пики нами не идентифицировались и происходят, по всей видимости, от примесей, находящихся в распыляющем воздухе и переходящих из материала, из которого изготовлен распылитель. Последнее было показано нами в работе [10], где при использовании свежееизготовленного из натриевого стекла распылителя Коллисона был получен кластерный ряд ионов Na^+ с водой, что характеризует процесс выщелачивания ионов натрия из стекла [23]. По мере старения стекла ионы натрия исчезают из раствора; кроме того, можно изменить материал, из которого изготовлен распылитель (что и было сделано нами в этой работе — мы изготовили распылитель из кварцевого стекла). Однако это не означает, что материал распылителя стал абсолютно инертным к присутствию воды.

Конечно, при добавлении в воду даже следовых концентраций целевого аналита, имеющего высокое сродство к протону, спектр, изображенный на рис. 4, *a*, уступает место характерным протонированным пикам целевого вещества (например, морфина) [24], но при определении предела обнаружения целевого аналита наличие фона сильно усложняет задачу.

Спектр, изображенный на рис. 4, *a*, нестабилен и изменяется в зависимости от геометрических и газодинамических параметров установки, таких как расстояние между выходным патрубком распылителя, расхода распыляющего газа и т.п. Исходя из этого, мы предположили, что ион-молекулярные реакции в заряженном аэрозоле проходят не до конца, прежде чем

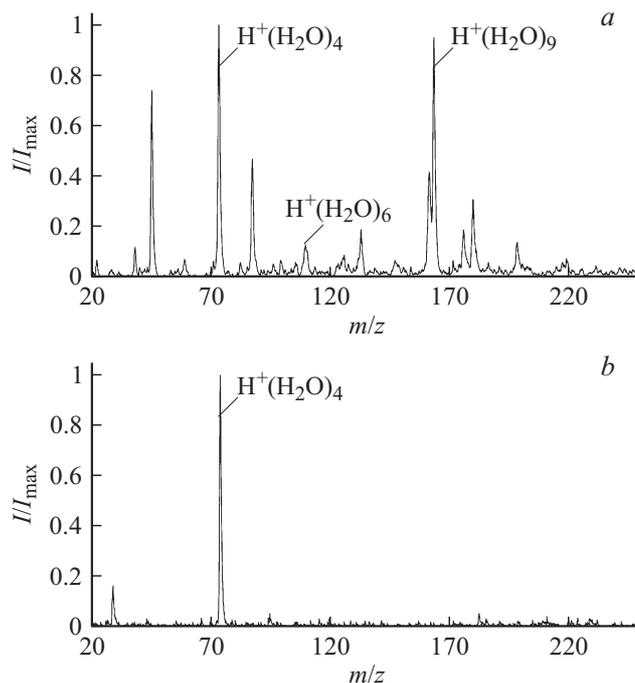


Рис. 4. Масс-спектры дистиллированной воды, полученные ее распылением в распылителе Коллисона. *a* — в конфигурации, показанной на рис. 1, *a*; *b* — в конфигурации, показанной на рис. 2 при $Q_{\text{sample}} = 0$.

он поступает на входной капилляр масс-спектрометра, т.е. чтобы добиться стабильности фонового спектра, необходимо увеличить время нахождения заряженного аэрозоля в атмосфере, минимизировав при этом потери ионов. Эта задача была решена применением вихревой фокусировки (рис. 2). В этом подходе длина пути иона от выходного патрубка распылителя до входного капилляра масс-спектрометра увеличивается примерно на порядок (соответственно увеличивается и время для прохождения ион-молекулярных реакций), а фокусирующее действие вихревой струи не дает диффузионным потерям значительно уменьшить количество ионов, поступающих на вход масс-спектрометра. Масс-спектр, полученный при распылении дистиллированной воды в распылителе Коллисона с применением системы вихревой фокусировки, показан на рис. 4, *b*. Видно, что этот спектр значительно более „чистый“, что очень важно для фонового спектра. В спектре присутствует, по существу, только один кластерный ион с четырьмя молекулами воды, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$. Этот водяной кластер соответствует наиболее термодинамически устойчивому состоянию водных кластеров, называемых также „магические числа“ кластеров (известны и другие „магические числа“ кластеров, отличные от 4, но мы их не увидели в масс-спектрах). На рис. 4, *b* виден также пик, соответствующий неконтролируемой примеси, однако его интенсивность сильно подавлена.

Поскольку применение вихревой фокусировки ослабляет фоновые сигналы, мешающие анализу целевых аналитов, мы использовали вихревую фокусировку в экспериментах по экстрактивной ионизации.

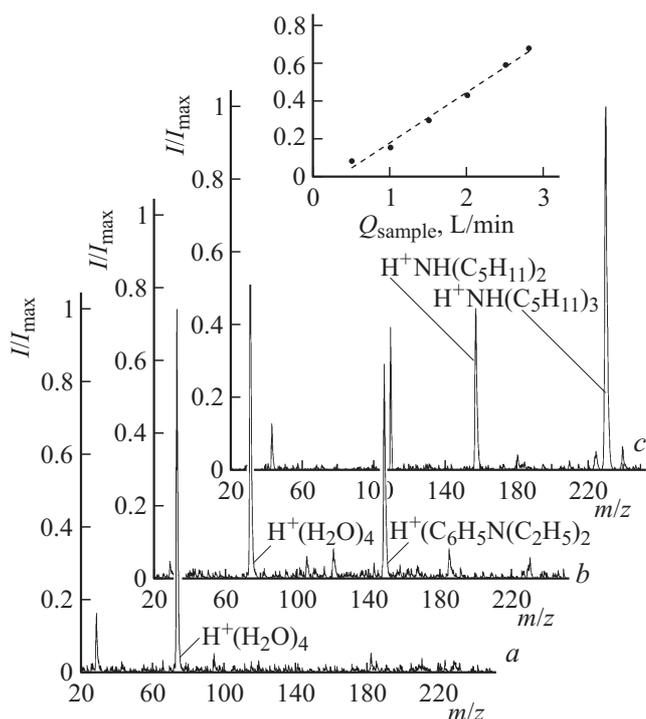


Рис. 5. Масс-спектры: *a* — фона, *b* — диэтиланилина, *c* — триэтиламина. Спектры получены при пересечении потока паров аналита с потоком заряженного водного аэрозоля. Вставка показывает зависимость интенсивности пика протонированного диэтиланилина от величины газового потока образца, поставляемого в область заряженного аэрозоля.

Использование распылителя Коллисона для экстрактивной ионизации

Эксперименты по использованию распылителя Коллисона для экстрактивной ионизации были проведены нами на установке, схема которой представлена на рис. 2. Полученные на данной установке масс-спектры диэтиланилина и триэтиламина показаны на рис. 5. Для полноты, здесь же показан фон (т.е. масс-спектр распыляемой воды без подачи паров аналита, уже обсужденный на рис. 4, *b*). Все спектры нормированы на максимальный пик, масс-спектры диэтиланилина и триэтиламина сняты при потоке воздуха над анализируемыми соединениями $Q_{\text{sample}} = 2 \text{ L/min}$.

Масс-спектр на рис. 5, *b* получен при подаче в поток заряженного водного аэрозоля потока Q_{sample} , насыщенного парами диэтиланилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, молекулярный вес 149). Из спектра видно, что часть заряженных капелек воды прореагировала с молекулами диэтиланилина в реакции передачи протона и дала пик иона протонированного диэтиланилина $\text{H}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($m/z = 150$), а часть прошла в масс-спектрометр в качестве иона $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$. Аналогичным способом был получен масс-спектр паров триэтиламина ($\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$, молекулярный вес 227), показанный на рис. 5, *c*. Производитель этого соединения заявляет, что количество примесей в поставляемом триэтиламине

менее 1%. Тем не менее кроме протонированного иона триэтиламина $\text{H}^+\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ ($m/z = 228$) на спектре виден протонированный ион диэтиламина $\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ ($m/z = 158$) при сопоставимой интенсивности. Это, по всей видимости, отражает тот факт, что молекулы диэтиламина, находящиеся в качестве примеси в образце, обладают гораздо большей летучестью по сравнению с молекулами триэтиламина.

Вставка на рис. 5 показывает зависимость интенсивности пика протонированного диэтиланилина от величины потока Q_{sample} , продуваемого над жидким диэтиланилином. Если считать, что давление пара над образцом остается постоянным при варьировании Q_{sample} , то это эквивалентно изменению количества молекул диэтиланилина, поступающих в поток заряженного аэрозоля. Линейная зависимость интенсивности пика протонированного диэтиланилина от величины потока Q_{sample} оправдывает это предположение. Однако линия тренда этой зависимости не попадает в точку (0,0) осей координат, а проходит несколько правее. Это может быть следствием систематической экспериментальной ошибки, связанной с адсорбцией молекул аналита на подводных трубках, используемых в экспериментальной установке.

Учитывая последнее обстоятельство, при исследовании ионизации паров кокаина (обладающих значительно большей адсорбционной способностью, чем пары диэтиланилина) образец был помещен в непосредственной близости от капилляра ввода паров (поз. 9 на рис. 2). Полые стеклянные трубочки с нанесенным на них кокаином (см. выше) заполняли объем около 3 cm^3 и поверхность, с которой происходило испарение, составляла около 50 cm^2 .

Рис. 6 показывает зависимость интенсивности пика протонированного кокаина ($\text{H}^+\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, $m/z = 304$) от потока воздуха, Q_{sample} , продуваемого через образец и поставляемого в область потока заряженного водного аэрозоля. Линейный рост интенсивности пика протонированного кокаина наблюдается при увеличении Q_{sample} только в ограниченном интервале от 0.5

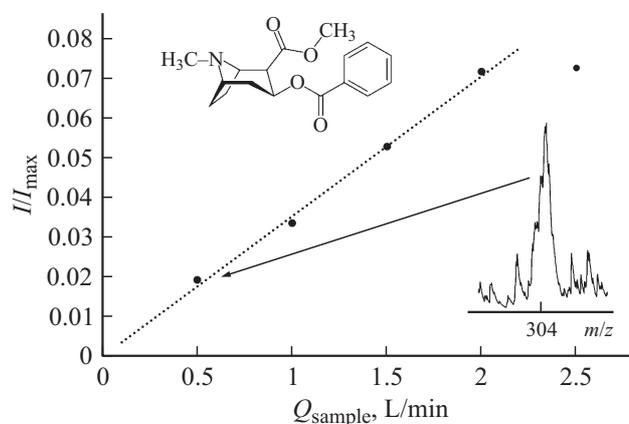


Рис. 6. Зависимость интенсивности пика протонированного кокаина ($\text{H}^+\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, $m/z = 304$) от величины потока образца, поставляемого в область потока заряженного водного аэрозоля. Вставка показывает вид пика при величине потока 0.5 L/min.

до 2 L/min. При скорости потока более 2 L/min интенсивность пика протонированного кокаина перестает изменяться. Такое поведение можно объяснить тем, что при больших потоках Q_{sample} давление паров кокаина над образцом перестает быть насыщенным и количество молекул, поступающих в область заряженного водного аэрозоля, определяется только скоростью испарения с поверхности.

Представленные результаты могут быть использованы для оценки предела обнаружения (LOD) паров кокаина методом экстрактивной ионизации с использованием распылителя Коллисона. Вставка на рис. 6 показывает пик протонированного кокаина при $Q_{\text{sample}} = 0.5$ L/min. Видно, что соотношение интенсивности пика и уровня шума в спектре равно примерно 3, что соответствует общепринятому критерию предела обнаружения. Известно, что давлению насыщенного пара кокаина при комнатной температуре соответствует концентрация $2.3 \cdot 10^{-12}$ g/cm³ [25]. Учитывая разбавление потока Q_{sample} потоком Q_{nebul} в 50 раз ($Q_{\text{nebul}}/Q_{\text{sample}} = 25$ L/min : 0.5 L/min), получаем для предела обнаружения значение $4.6 \cdot 10^{-14}$ g/cm³.

Заключения

В настоящей работе мы предлагаем использовать новый метод ионизации для масс-спектрометрических исследований, основанный на механическом дроблении жидкостей в распылителе Коллисона. Такой источник ионизации является логическим продолжением источников ионов, использующих распыление раствора высокоскоростным газовым потоком, например, звуковой распыляющей ионизации (Sonic Spray Ionization — SSI), основным преимуществом которых является отсутствие электрических напряжений, радиоактивных источников и нагревателей. 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.

Кроме того, в представленной работе показано, что распылитель Коллисона может быть использован для ионизации легколетучих и труднолетучих соединений в пересекающихся потоках заряженного аэрозоля и аналита. Здесь важно использовать вихревую фокусировку для уменьшения фонового сигнала и улучшения предела обнаружения целевого химического соединения.

К сожалению, насколько нам известно, в настоящее время не существует общепринятой теории, объясняющей механизм ионизации при механическом дроблении жидкостей. Поэтому вопрос о том, насколько эффективно интересующий аналит будет ионизован в распылителе Коллисона, каждый раз нужно решать экспериментально. Это создает поле для дальнейших исследований.

Оптимизация распылителя также необходима. Мы далеко не уверены, что использованный нами распылитель Коллисона идеален. Геометрические размеры, вид,

размеры сопел и материал для изготовления требуют доработки с целью повышения эффективности ионизации, уменьшения расхода образца и удаления мешающих примесей в растворе. Нами будут приложены усилия для решения этих проблем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-08-00120а.

Список литературы

- [1] Monge M.E., Harris G.A., Dwivedi P., Fernández F.M. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 2269–2308.
- [2] Hirabayashi A., Sakairi M., Koizumi H. // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. P. 4557–4559.
- [3] Wilm M.S., Mann M. // Int. J. Mass Spectrom. 1994. Vol. 136. P. 167–180.
- [4] Kebarle P., Verkerk U.H. // Mass Spec. Rev. 2009. Vol. 28. P. 898–917.
- [5] Takats Z., Nanita S.C., Cooks R.G., Schlosser G., Vekey K. // Anal. Chem. 2003. Vol. 75. P. 1514–1523.
- [6] Haddad R., Milagre S., Catharino R.R., Eberlin M.N. // Anal. Chem. 2008. Vol. 80. P. 2744–2750.
- [7] Santos V., Regiani T., Dias F., Romao W., Jara J.L., Klitzke C., Coelho F., Eberlin M. // Anal. Chem. 2011. Vol. 83. P. 1375–1380.
- [8] Flagan R. // Aerosol Sci. Technol. 1998. Vol. 28. P. 301–380.
- [9] Лёб Л. Статическая электризация. М.: Госэнергоиздат, 1963. 408 с. (Loeb L. Static electrification. Berlin, USA: Springer-Verlag, 1958).
- [10] Первухин В.В., Шевень Д.Г., Коломиец Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 23. С. 89–96.
- [11] Chen H.W., Venter A., Cooks R.G. // Chem. Commun. 2006. Vol. 19. P. 2042–2044.
- [12] Law W.S., Chen H.W., Balabin R., Berchtold C., Meier L., Zenobi R. // Analyst. 2010. Vol. 135. P. 773–778.
- [13] Zhu L., Gamez G., Chen H.W., Chingin K., Zenobi R. // Chem. Commun. 2009. Vol. 5. P. 559–561.
- [14] Yamashita M., Fenn J.B. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 4451–4459.
- [15] Law W.S., Wang R., Hu B., Berchtold C., Meier L., Chen H.W., Zenobi R. // Anal. Chem. 2010. Vol. 82. P. 4494–4500.
- [16] Meier L., Schmid S., Berchtold C., Zenobi R. // Eur. J. Mass Spectrom. 2011. Vol. 17. P. 345–351.
- [17] Анисимов М.П., Подгорный В.Ф., Соколов В.А., Панихин П.А., Трилис А.В. // ДАН. 2010. Т. 432. С. 698–701.
- [18] Первухин В.В., Коломиец Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 22. С. 50–57.
- [19] Kolomiets Y.N., Pervukhin V.V. // Talanta. 2013. Vol. 110. P. 39–45.
- [20] Коломиец Ю.Н., Первухин В.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 17. С. 18–25.
- [21] Kolomiets Y.N., Pervukhin V.V. // Talanta. 2010. Vol. 81. P. 294–300.
- [22] Первухин В.В., Шевень Д.Г. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 9. С. 39–48.
- [23] Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. М.: ГНТИ химической литературы, 1962.
- [24] Pervukhin V.V., Sheven D.G., Kolomiets Y.N. // Talanta. 2015. Vol. 138. P. 123–129.
- [25] Dindal A.B., Buchanan M.V., Jenkins R.A., Bayne C.K. // Analyst. 2000. Vol. 125. P. 1393–1396.