

02;03

Механизм молекулярной фрагментации и атомизации ионов в газодинамической транспортирующей ячейке

© А.Н. Баженов, С.В. Булович, Л.Н. Галль, А.В. Кретинина,
М.Н. Лапушкин, Н.Р. Галль

ВНИИОкеанология им. И.С. Грамберга, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 8 сентября 2009 г.

Экспериментально исследована фрагментация молекулярных ионов, получаемых при электрораспылении образца и их транспортировке через газодинамическую систему масс-сектрометра с источником ЭРИАД (экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении). Показано, что в ячейке типа Канторовица–Грея фрагментация происходит в непосредственной близости от отверстия скиммера, видимо, в результате столкновения ионов, ускоренных электрическим полем, с неподвижным газом. Обсуждены молекулярные механизмы фрагментации, и сделан вывод о возможности ее протекания в одиночном ион-молекулярном столкновении.

В современной масс-спектрометрии метод ионизации, основанный на электрораспылении жидкой пробы при атмосферном давлении с последующей экстракцией ионов в высокий вакуум через газодинамическую транспортирующую ячейку (электроспрей, ESI), является важнейшим средством изучения тяжелых биоорганических молекул. За работы в этой области американскому физику Дж. Фенну присуждена Нобелевская премия 2002 г. [1]. Между тем явление электрораспыления было впервые применено для масс-спектрометрического анализа ионов органических и неорганических молекул в СССР, в Ленинградском институте аналитического приборостроения Академии Наук [2], где метод получил название ЭРИАД (экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении). Отличие метода ЭРИАД от классического электроспрея состоит в том, что в нем применение газодинамической

ячейки, обеспечивающей транспортировку ионов из области атмосферного давления в область высокого вакуума, совмещено с возможностью управляемого фрагментирования и даже атомизации молекулярных ионов. Это позволяет использовать данный метод не только для молекулярного, но и для элементного и изотопного анализа. В научной литературе термин ЭРИАД закрепился именно за описанной выше модификацией электроспрея, включающей в себя контролируемую фрагментацию ионов непосредственно в источнике ('in source') [3].

Газодинамическая транспортирующая ячейка ЭРИАД в ее классическом варианте представляет собой систему типа Канторовица–Грея с соосным расположением сопла (1) и скиммера (2) (рис. 1, а). В наших экспериментах входной диаметр сопла составлял 0.5 mm, диаметр отверстия скиммера — 0.1 mm, расстояние между ними — 5–7 mm, а давление — ~ 10 Torr [3]. Использовались различные конструкции скиммера, в частности в данной работе использовался модельный „плоский скиммер“ — пластина с отверстием, аналогичным соплу, который позволяет получить простую структуру электрического поля. Между соплом и скиммером прикладывается тянущее ионы напряжение, составляющее 30–50 V для работы в молекулярном режиме и достигающее 600–800 V при атомизации таких прочных ионов, как окислы щелочно-земельных металлов и актиноидов [3].

Давление внутри ячейки составляет порядка одной сотой атмосферного; за счет этого перепада давлений поток газа, проходящий через сопло, разгоняется до сверхзвуковых скоростей, образуя характерную структуру ударных волн со скачком уплотнения и „бочкой Маха“. На рис. 1, а представлены линии равных чисел Маха для газового потока („изомахи“), рассчитанные нами в аксиально-симметричном приближении методом Годунова с помощью программы, написанной одним из авторов (С.В. Буловичем) [4]. Программа была многократно протестирована путем сравнения получающихся расчетных результатов для модельных систем с аналитическими решениями и с экспериментально измеренными распределениями скоростей газа; она обеспечивает достаточно высокую достоверность расчетов газодинамических полей [5].

Движение ионов в ячейке осуществляется под совместным действием газодинамических потоков и электрического поля [6,7]. Во всех практически важных случаях выполняется условие электрогазодинамического приближения, которое состоит в том, что энергия заряженной части

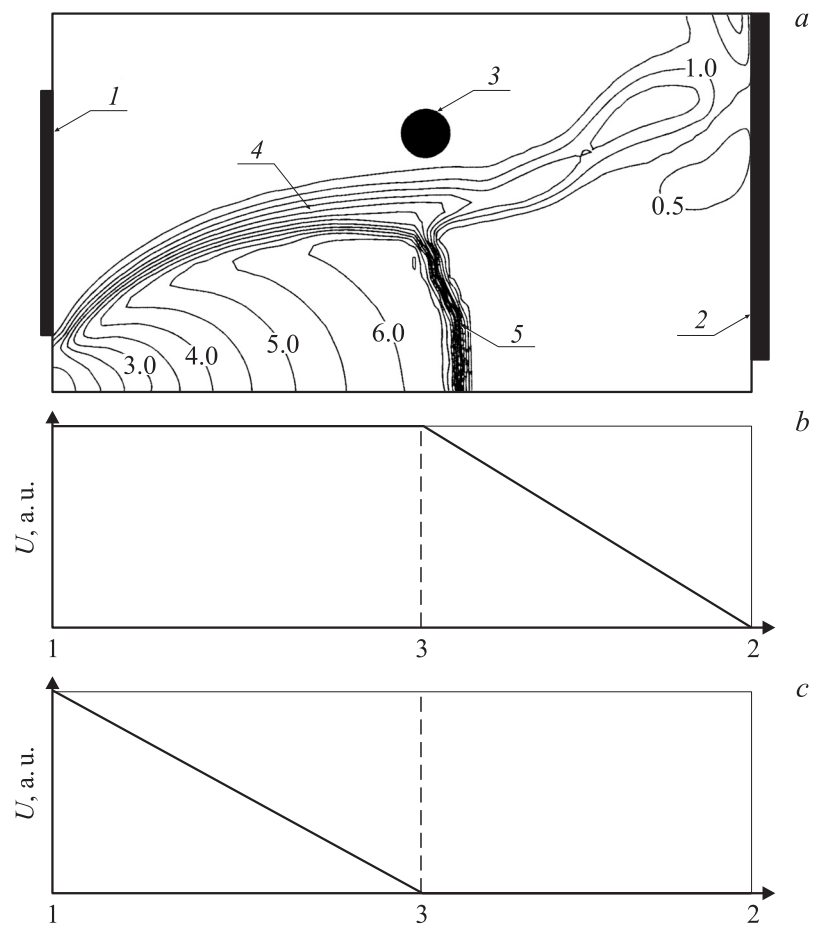


Рис. 1. Строение газодинамической транспортирующей ячейки метода ЭРИАД и структура присутствующих в ней физических полей. *a* — линии равных чисел Маха („изомахи“) и расположение твердых стенок и электродов в ячейке: 1 — сопло, 2 — скиммер, 3 — электрод, 4 — „бочка Маха“, 5 — скачок уплотнения. Маленькие числа на линиях рисунка соответствуют значениям числа Маха. *b* — схематическое распределение потенциала вдоль линии, соединяющей оси сопла и скиммера при совпадении потенциалов сопла и промежуточного электрода, *c* — схематическое распределение потенциала вдоль линии, соединяющей оси сопла и скиммера при совпадении потенциалов промежуточного электрода и скиммера.

газа очень мала по сравнению с газодинамической и движение ионов не возмущает газовые потоки. Отметим, что в настоящее время нет возможности осуществить полностью корректное описание движения ионов в движущемся газе и тем более провести моделирование, так как в области сверхзвуковых течений и скачка уплотнения обычные представления о подвижности ионов оказываются неправомерными, а формализм, развиваемый, например, в работе [7], нестрогим. Поэтому приходится довольствоваться оценками, сделанными для упрощенных моделей. В частности, в бесполовом случае ионы движутся вместе с газом; наоборот, в плотном стоячем газе ионы будут двигаться по траекториям, близким к силовым линиям поля [7].

Несмотря на интенсивное изучение и обсуждения [8,9], молекулярный механизм фрагментации в методе ЭРИАД оставался непонятым. Было неясно, в какой части ячейки происходит распад ионов. Так, в работе [8] выдвигалось предположение, что наиболее значимые процессы разыгрываются при столкновении ионов, двигавшихся со сверхзвуковой скоростью внутри „бочки Маха“ и ускоренных приложенным полем, с почти стоящим газом в области скачка уплотнения (область 4 на рис. 1, *a*). Другой вариант — разрушение ионов в столкновениях с газом за счет ускорения в сильных электрических полях, способных возникнуть вблизи скиммера.

Для экспериментальной проверки обоих предположений мы модифицировали ячейку, разместив дополнительный кольцевой электрод непосредственно позади скачка уплотнения. Ячейка была установлена на статическом масс-спектрометре с двойной фокусировкой МХ-3303, описанном в [6]. Электрод был выполнен из тонкой проволоки диаметром 0.5 mm и практически не возмущал газодинамических течений. В то же время он существенно изменял ход потенциала в ячейке, позволяя независимо управлять электрическими полями в области „бочки Маха“ и в области скиммера. В самом деле, подавая на этот электрод различные значения потенциала, можно было независимо менять поля в областях до и после скачка уплотнения, создавая, например, режим практически бесполового пространства в области „бочки Маха“ (рис. 1, *b*) либо в области скиммера (рис. 1, *c*). Во втором случае существенно падала чувствительность прибора, но сигнал оставался вполне достаточным для регистрации масс-спектров. Качественный вид распределения потенциала в ячейке в случае исполнения камеры в

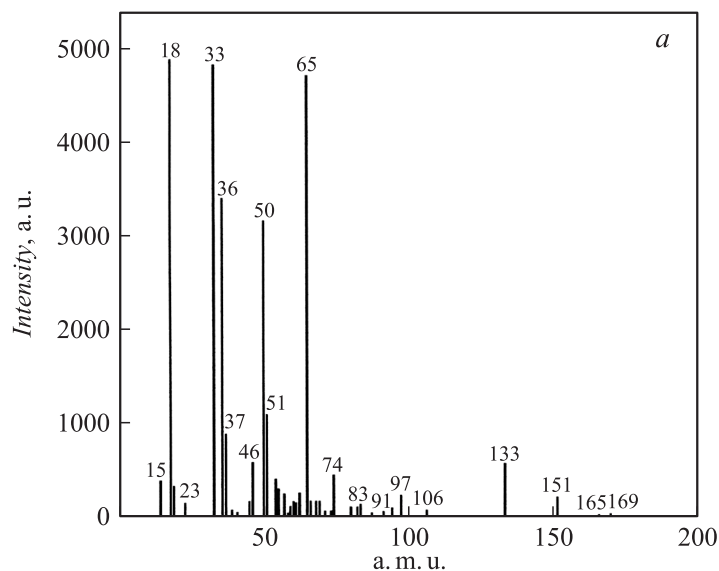


Рис. 2. Масс-спектры, полученные на масс-спектрометре МХ-3303 с использованием промежуточного электрода в ячейке ЭРИАД. *a* — спектр при напряжении сопло–промежуточный электрод 160 V и напряжении промежуточный электрод–скиммер 60 V; *b* — спектр при напряжении сопло–промежуточный электрод 160 V и напряжении промежуточный электрод–скиммер 160 V.

виде плоского конденсатора и в пренебрежении объемным зарядом представлен на рис. 1, *b* и *c*.

На рис. 2, *a* представлен нефрагментированный масс-спектр, получающийся при электрораспылении модельного раствора нитрата цезия (10^{-4} M, 90% метанола + 10% H_2O). Спектр снят на модифицированной ячейке при малой разности потенциалов (~ 5 V) между промежуточным электродом и скиммером. В спектре наряду с атомарным ионом Cs^+ ($m/z = 133$) присутствуют выраженные молекулярные ионные пики гидратированного и окисленного цезия: CsH_2O^+ ($m/z = 151$), CsO_2^+ ($m/z = 165$), $Cs-(H_2O)_2^+$ ($m/z = 169$) и другие, а также интенсивный „химический шум“, обязанный своим происхождением примесям в растворителе и в атмосферном газе и занимающий область массовых чисел от 16 до ~ 80 a.m.u. Структура спектра и относительные интен-

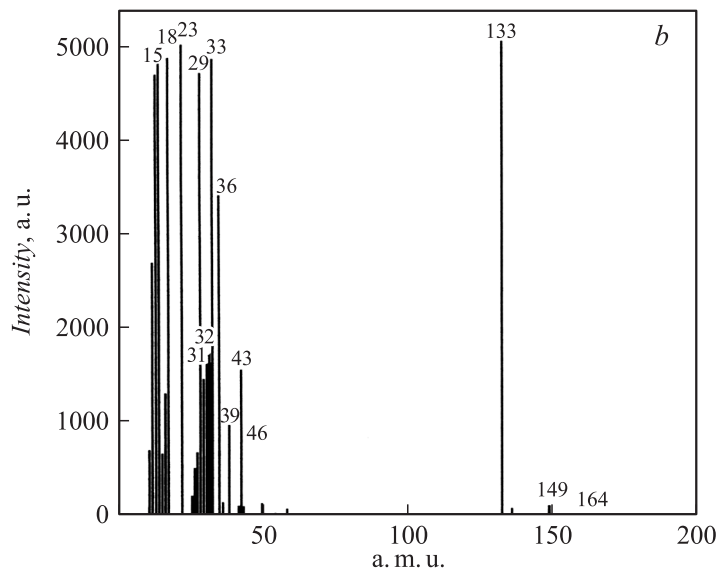


Рис. 2 (продолжение).

сивности линий практически не зависели от напряжения в диапазоне 0–350 V (выше начинался пробой), прикладываемого между соплом и промежуточным электродом, т. е. в области „бочки Маха“. Отметим, что полностью аналогичный спектр получался и на немодифицированной ячейке без промежуточного электрода при приложении низких значений напряжения сопло–скиммер.

Масс-спектр радикально меняется, если увеличить напряжение между промежуточным электродом и скиммером до величины 250–300 V (рис. 2, *b*). Видно, что из масс-спектра практически исчезли молекулярные линии, содержащие Cs, и по сути единственным в этой области масс является пик с $m/z = 133$, соответствующий иону Cs^+ . В спектре также сильно уменьшилась область, занимаемая пиками химического шума, которые наблюдаются теперь лишь в областях массовых чисел 16–19, 24–34 и 42–46, соответствующих растворителю и атмосферным газам. Аналогичные спектры получаются и без промежуточного электрода при напряжениях 450–500 V между соплом и скиммером.

Таким образом, эксперимент показывает, что фрагментация молекулярных ионов не происходит в области „бочки Маха“ и имеет место в области между скачком уплотнения и скиммером.

Обсудим получившиеся результаты. Фрагментация молекулярных ионов происходит в результате их столкновения с молекулами газа, причем возможны разные механизмы этого процесса. Наиболее простой механизм предполагает, что энергия одиночного столкновения соизмерима с энергией внутримолекулярных связей, и распад молекулы на фрагменты происходит уже в одиночном столкновении. Оценим возможность протекания такого процесса.

Средняя энергия E_{Av} , набираемая ионом между столкновениями, может быть оценена как

$$E_{Av} = eE\lambda,$$

где e — заряд иона, E — электрическое поле, λ — средняя длина свободного пробега. При давлении в ячейке ~ 10 Торг величина λ составляет $\sim 10^{-6}$ м; при расстояниях между электродами порядка 1–2 мм и описанных выше потенциалах величина электрического поля составляет $\sim 10^3$ В/см. При этом средняя энергия, набираемая однозарядным ионом, между столкновениями не превышает $E_{Av} \sim 0.1$ эВ, что недостаточно для фрагментации, так как внутримолекулярные связи имеют величину порядка 1–2 эВ [10]. Поэтому фрагментация может происходить лишь в результате накопления энергии и распределения ее по валентным связям молекулы [11]. Описанный механизм в основном соответствует общепринятому для столкновительных ячеек низкого давления [12], хотя в деталях есть отличия.

Отметим, что при использовании конического скиммера в непосредственной близости от его носика электрическое поле концентрируется и может достигать величины 10^4 В/см и выше. При этом уже вполне возможна фрагментация в одиночном столкновении.

Отметим также, что длина свободного пробега в газе не является четко определенной величиной, но имеет распределение, подобное максвелловскому распределению частиц по скоростям [13]. На „хвостах“ этой функции распределения возможно накопление очень значительных энергий в одиночном столкновении даже при полях порядка 10^3 В/см. Так, при комнатной температуре в среднем каждое пятидесятое столкновение происходит при энергии, в 10 раз превышающей среднюю, т. е. в нашем случае при энергии, достаточной для фрагмента-

ции. На дистанции между скачком уплотнения и скиммером ($d \sim 2$ mm) при давлении 10 Torr каждый ион испытывает в среднем 2–3 тысячи столкновений, что по порядку величины близко к приведенной выше цифре [13]. Интересно отметить, что более прочные ионы, например воды или молекулярных фрагментов метанола, создающие химический шум, не атомизируются. Механизм этого явления не до конца понят, но можно предположить, что из-за значительной энергии связи в них, $\sim 4\text{--}5$ eV, вероятность разрушения таких молекул оказывается очень малой.

Таким образом, экспериментальные данные однозначно указывают, что фрагментация молекулярных ионов происходит не в области сверхзвуковых течений газа, а вблизи скиммера. Сделанные оценки показывают, что такая фрагментация действительно может иметь место в результате столкновений ионов, ускоренных электрическим полем, с молекулами газа.

Авторы признательны фирме Shimadzu Corp., Япония, за поддержку данной работы.

Список литературы

- [1] *Fenn J.B., Mann V.V., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M.* // *Science*. 1989. V. 246. P. 64–71.
- [2] *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А.* // *ЖАХ*. 1984. Т. 39. № 9. С. 1596–1602.
- [3] *Галль Л.Н.* и др. // *Масс-спектрометрия*. 2007. Т. 4. № 1. С. 11–18.
- [4] *Булович С.В., Баженов А.Н., Петров Р.Л.* // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. В. 12. С. 92–94.
- [5] *Булович С.В., Виколайнен В.Э., Петров Р.Л.* // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. В. 23. С. 81–86.
- [6] *Бабаин В.А., Веренчиков А.Н., Галль Л.Н., Краснов Н.С., Шадрин А.Ю., Чуприкова А.В., Шкуров В.А.* // *Научное приборостроение*. Л.: Наука, 1988. С. 16–23.
- [7] *Андреева А.Д., Елистратов А.А., Галль Л.Н.* // *Научное приборостроение*. 2006. Т. 16. № 2. С. 73–77.
- [8] *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А.* // *ЖАХ*. 1985. Т. 40. № 9. С. 1560–1567.
- [9] *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Куснер Ю.С., Николаев В.И.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1985. Т. 41. С. 203–206.

- [10] Радциг А.А., Смирнов Б.Н. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 340 с.
- [11] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. // М.: Наука, 1975. С. 149–213.
- [12] March R.E., Li H., Belgacem O., Papanastasiou D. // Int. Journal of Mass-spectrometry. 2007. V. 162. P. 51–66.
- [13] Сивухин А.В. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990. С. 345–351.