

02;03;12

Система транспортировки ионов от источника ионов при атмосферном давлении к входному отверстию масс-спектрометра вихревой струей

© В.В. Первухин, Ю.Н. Коломиец

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

Поступило в Редакцию 18 июля 2012 г.

Предложена система транспортировки ионов при атмосферном давлении сильно закрученной газовой струей от рассеянных источников ионов к входному отверстию масс-спектрометра. Показано, что вихревая струя увеличивает масс-спектрометрический пик в зависимости от природы иона более чем в сто раз. Увеличение на три порядка эффективной входной апертуры для ионов позволяет обеспечить более полный сбор ионизированной пробы от рассеянных источников ионов большого объема.

Обычное препятствие в масс-спектрометрии, с которым сталкиваются при работе с любым источником ионов при атмосферном давлении, — передача ионов из области атмосферного давления в вакуум масс-анализатора. Во всех случаях эта задача решается с использованием элементов с высоким газовым сопротивлением типа металлического капилляра или отверстия [1]. Однако для ионизации электроспреем (ESI), например, столкновения в газовой фазе и заряд-зарядовое отталкивание ведут к расширению облака ионов и, поскольку апертура входного отверстия масс-спектрометра мала, эффективность передачи ионов между ESI источником и масс-спектрометром составляет 0.01–0.1% [2]. Рассеивание ионов наблюдается также в AP-MALDI и DESI, причем для AP-MALDI эффективность отбора ионов ниже, чем в ESI [3]. Поэтому расширение апертуры входного отверстия масс-спектрометра может привести к значительному увеличению чувствительности масс-спектрометрического анализа, что было показано

в работе [4], где для расширения апертуры использовали капилляр с расширяющейся конусной насадкой.

Недавно нами был предложен метод фокусировки биполярного облака ионов сильно закрученной вихревой струей [5,6]. Идея метода заключается в том, что вихревая пробоотборная струя, сформированная в виде составного вихря, обладает уникальной способностью фокусировать ионы на оси пробоотборного потока в центре вихревого ядра, препятствуя расширению облака ионов и уменьшая потери ионов при их транспортировке к детектору. Площадь входной апертуры в этом устройстве $\sim 100 \text{ mm}^2$, что на три порядка больше, чем площадь апертуры стандартного металлического капилляра или отверстия, используемых в масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении для ввода ионов в вакуумную систему. Таким образом, если вихревая струя сможет сфокусировать униполярное облако ионов, такое устройство позволит увеличить эффективность передачи ионов, образованных при атмосферном давлении, в масс-спектрометр.

В этом сообщении мы описываем систему фокусировки униполярного облака ионов сильно закрученной вихревой струей, соединенную с масс-спектрометром, и приводим первые результаты исследований эффективности транспортировки униполярной заряженной пробы к масс-спектрометру.

Упрощенная схема экспериментальной установки, используемой в исследованиях, показана на рис. 1. Эта установка состоит из системы фокусировки ионов закрученной вихревой струей 1, источника ионов, образуемых в коронном разряде 2 и масс-спектрометрического детектора ионов, сфокусированных на пробоотборном капилляре масс-спектрометра 3.

В системе фокусировки вихреобразующий воздушный поток Q_{vortex} , создаваемый с помощью центробежного наноса (не показан на рисунке), поступает на неподвижную крыльчатку 1 с углом наклона лопаток 45° и формирует веерную вихревую струю, растекающуюся по внутренней поверхности рефлектора 2. В результате вдоль оси рефлектора в направлении источника ионизации образуется объемный закрученный поток с осевым течением. Отбор ионов из обратного течения производится пробоотборным капилляром масс-спектрометра 3. Величина пробоотборного потока по сравнению с вихреобразующим очень мала ($Q_{sample} \approx 19 \text{ ml/s}$) и недостаточна, чтобы образовать вихревое ядро в обратном течении [7]. Поэтому в фокусирующей системе предусмотрен

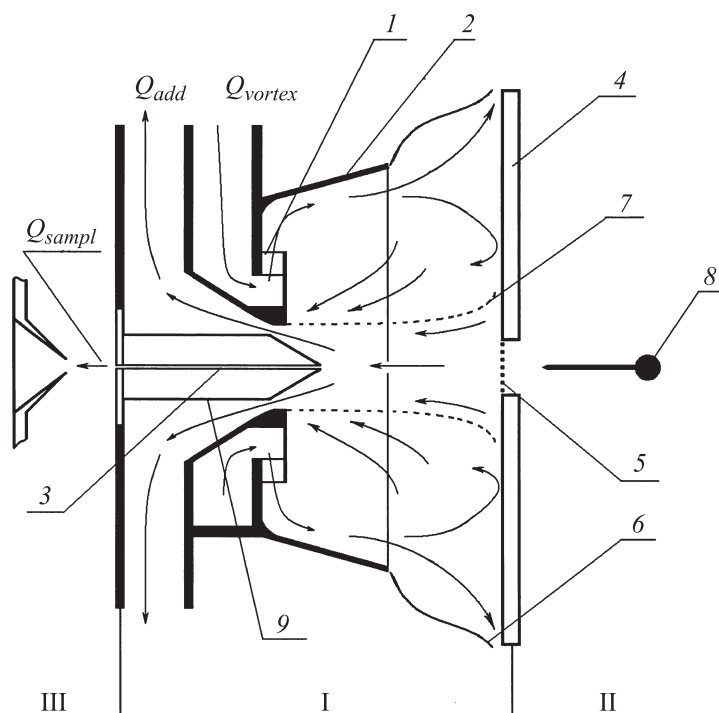


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: I — система фокусировки ионов закрученной вихревой струей, II — источник ионов коронного разряда, III — масс-спектрометрический детектор ионов; 1 — неподвижная крыльчатка, 2 — рефлектор, 3 — пробоотборный капилляр масс-спектрометра, 4 — металлический экран, 5 — отверстие в центре экрана, закрытое сеткой из нержавеющей стали, 6 — граница прямого потока, 7 — граница вихревого ядра, 8 — игла коронного разряда, 9 — кожух, закрывающий капилляр, его нагреватель и термопару.

дополнительный поток Q_{add} , который создается вторым центробежным наносом и коаксиально охватывает пробоотборный капилляр масс-спектрометра. Q_{add} помогает сформировать вихревую пробоотборную струю в виде составного вихря, способную сфокусировать ионы на оси пробоотборного потока в центре вихревого ядра. Вихреобра-

зующий и дополнительный потоки регулируются в диапазоне 0–9600 и 0–3800 ml/s соответственно. Важно отметить, что свободная вихревая струя не создает вихревого ядра. Необходимым условием его формирования служит наличие поверхности, на которую направлен вихревой поток. В качестве такой поверхности мы использовали металлический экран 4 размером 250 × 180 mm с отверстием диаметром 10 mm в центре 5, за которым помещена игла коронного разряда.

Границы образуемых в этой системе прямого потока и вихревого ядра показаны на рис. 1 сплошной 6 и пунктирной 7 линиями соответственно. В области обратного потока создается пониженное на несколько десятков паскалей по сравнению с атмосферным давлением [7], так что ионы, образованные в коронном разряде за экраном, вытягиваются через отверстие в область обратного потока и транспортируются, фокусируясь вихревым ядром на вход пробоотборного капилляра масс-спектрометра.

Коронный разряд создавали подачей высокого напряжения (+5 kV) от источника постоянного тока БПВ-5 (0.3–8 kV, 400 μA, ООО „Высоковольтные технологии“, Москва, Россия) на иглу, находящуюся за экраном 8. В качестве противозэлектрода использовали отверстие в центре экрана 5, закрытое сеткой из нержавеющей стали, с размером ячейки 0.3 × 0.3 mm и диаметром проволоки 0.12 mm (ГОСТ 3826-82 ООО „Торговый дом сеток“, Москва, Россия). Сетку, закрывающую отверстие в экране, применяли для предотвращения разрушения вихревого ядра и повышения эффективности его действия.

В качестве масс-спектрометрического детектора ионов использовали масс-спектрометр с ионизацией при атмосферном давлении, разработанный на основе масс-анализатора МХ-7304 и подробно описанный нами ранее [8]. Для использования этого детектора вместе с системой фокусировки ионов вихревой струей была проведена его модификация. Вместо пробоотборного сопла был поставлен прогреваемый капилляр из нержавеющей стали 3 с внутренним диаметром 0.5 mm, внешним диаметром 2 mm, длиной 100 mm. Контроль температуры капилляра осуществляли медьконстантановой термопарой, помещенной на внешней поверхности капилляра. Нагреватель закрыт кожухом 9 из нержавеющей стали (цилиндр с конусным наконечником). Диаметр кожуха 16 mm, угол раствора конуса 60°. Наконечник конуса введен в канал дополнительного потока (диаметр 20 mm) так, чтобы входное отверстие капилляра находилось в зоне обратного течения вихревой

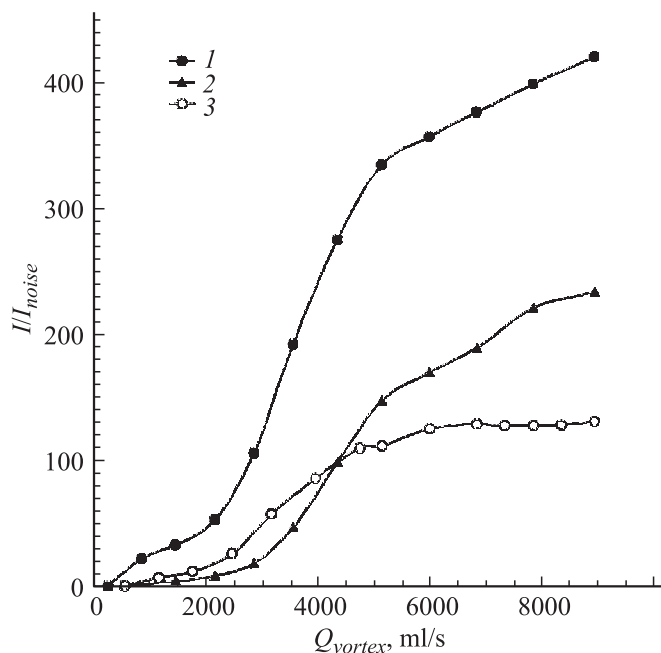


Рис. 2. Зависимость тока (нормированного на уровень шума) протонированных ионов от вихревого потока Q_{vortex} : 1 — триэтиламин, $H^+(C_5H_{11})_3N$, m/z 228; 2 — диэтиламин, $H^+(C_2H_5)_2NH$, m/z 74; 3 — анилин, $H^+C_6H_5NH_2$, m/z 94. Во всех случаях $Q_{add} = 3800$ ml/s.

струи. Конус кожуа обеспечивает плавное (без завихрений) обтекание дополнительным потоком Q_{add} пробоотборного капилляра.

Рис. 2 показывает зависимость ионного тока (нормированного на уровень шума прибора) нескольких соединений (диэтиламин, $(C_2H_5)_2NH$, 73 amu; анилин, $C_6H_5NH_2$, 93 amu; триэтиламин, $(C_5H_{11})_3N$, 227 amu) от вихревого воздушного потока Q_{vortex} при расстоянии между экраном и рефлектором $L = 10$ mm. (Расстояние между сеткой и пробоотборным капилляром масс-спектрометра составляет 30 mm). Во всех случаях измеряли ток протонированного иона (H^+M) соответствующей молекулы с отношением m/z 74, 94, 116 и 228. Эксперимент проводили при максимальном дополнительном

потоке $Q_{add} = 3800$ ml/s. Как видно из рисунка, в отсутствие Q_{vortex} не удается зафиксировать масс-спектрометрические пики ни одного из исследуемых соединений (общий ток ионов равен нулю). Таким образом, аспирационный отбор ионов в этих условиях невозможен. Это связано с наличием потенциального барьера между пробоотборным капилляром, на который подается в используемом масс-анализаторе положительное напряжение (+130 V), и экраном, который заземлен. Наличие потенциального барьера мешает прохождению ионов в капилляр.

Подача вихревого потока, направленного навстречу движению ионов, приводит к появлению пиков в масс-спектре. Как видно из рис. 2, пики в масс-спектре начинают появляться при $Q_{vortex} = 1000-2000$ ml/s, затем резко возрастают до $Q_{vortex} \sim 6000$ ml/s, после чего выходят на уровень, близкий к насыщению. Такое поведение можно объяснить двумя факторами. Во-первых, наличие пониженного давления на оси струи способствует выходу ионов через сетку в область обратного течения и транспортировки их к пробоотборному капилляру масс-спектрометра. Во-вторых, интенсивный вихревой поток создает на оси струи выраженное вихревое ядро, захватывающее ионы и препятствующее их диффузии. Увеличение тока ионов в диапазоне $Q_{vortex} = 2000-6000$ ml/s соответствует области формирования вихревого ядра, в процессе которого эффективность сбора ионов к пробоотборному капилляру масс-спектрометра возрастает. При $Q_{vortex} = 6000$ ml/s формирование вихревого ядра завершается и дальнейшее небольшое увеличение интенсивности тока ионов с ростом Q_{vortex} связано, по-видимому, лишь с увеличением разрежения на оси струи и возрастанием прохода ионов через сетку.

Следует отметить, что общая тенденция увеличения пиков на рис. 2 всех исследованных ионов с ростом Q_{vortex} сопровождается изменением соотношения их интенсивностей. Это может быть следствием частичной дискриминации некоторых типов ионов вихревой струей и является темой дальнейших исследований. На рис. 3 для тех же соединений мы показываем зависимость интенсивностей тока ионов от расстояния L между экраном и рефлектором, при $Q_{vortex} = 9600$ ml/s и $Q_{add} = 3800$ ml/s. Интенсивности масс-спектрометрических пиков даны в процентах от максимального значения. Как видно из рис. 3, с ростом L эффективность сбора ионов вихревым ядром и их транспортировки от сетки до пробоотборного капилляра масс-спектрометра падает практически с самого начала и при $L = 30$ mm снижается на

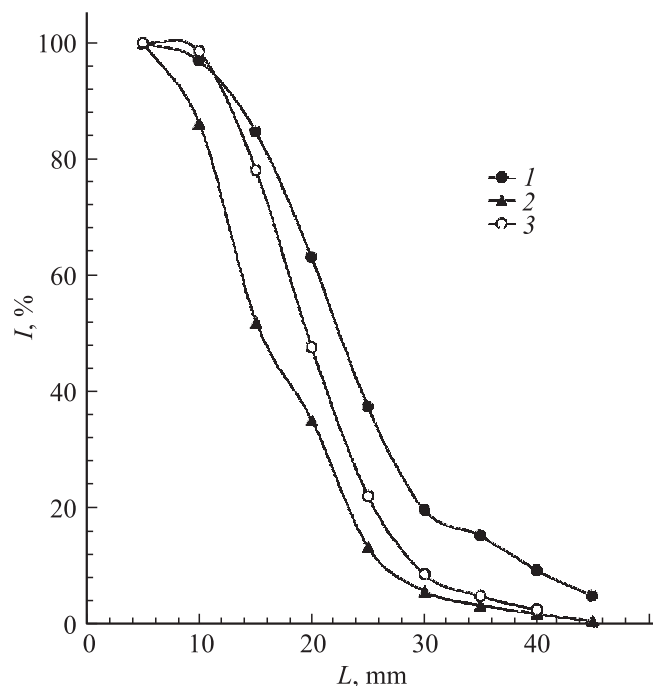


Рис. 3. Зависимости тока протонированных ионов от расстояния экран–срез рефлектора, L . $Q_{vortex} = 9600$ ml/s и $Q_{add} = 3800$ ml/s. 1 — триэтиламин, $H^+(C_2H_5)_3N$, m/z 228; 2 — диэтиламин, $H^+(C_2H_5)_2NH$, m/z 74; 3 — анилин, $H^+C_6H_5NH_2$, m/z 94. Ток ионов дан в процентах от тока соответствующего иона, полученного при $L = 5$ mm.

порядок. Это резко отличается от поведения нейтральных соединений в вихревой струе [7], где потери отсутствуют до расстояний, равных диаметру рефлектора (100 mm). По всей видимости, это связано с влиянием объемного заряда и отталкиванием одноименно заряженных частиц. На рис. 3 видно, что ионы с меньшей подвижностью K_0 , на которые объемный заряд действует в меньшей степени, показывают более медленное падение, чем ионы с большей подвижностью. Для справки: K_0 протонированных ионов триэтиламина, анилина и диэтиламина равны 1.23, 2.07 и 2.15 $cm^2/V \cdot s$ соответственно [9,10], потери

ионов с расстоянием в вихревом потоке увеличиваются в той же последовательности.

В представленной работе мы предложили новый метод транспортировки ионов от источника ионов при атмосферном давлении к входному отверстию масс-спектрометра с помощью закрученной воздушной струи. Эффективность транспортировки при этом возрастает более чем на два порядка и зависит от природы иона. Поскольку апертура отбора ионов с вихревой фокусировкой увеличивается на три порядка, следует ожидать соответствующего увеличения чувствительности масс-спектрометра с рассеянным источником ионов, и это будет предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума РАН, программа 9, проект 5 и РФФИ, грант 11-08-00329а.

Список литературы

- [1] *Burlingame A.L., Boyd R.K., Gaskell S.J.* // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 647R–716R.
- [2] *Cech N.B., Enke C.G.* // *Mass Spectrom. Rev.* 2001. V. 20. P. 362–387.
- [3] *Kellersberger K.A. et al.* // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 3930–3934.
- [4] *Si Wu et al.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2006. V. 17. P. 772–779.
- [5] *Коломиец Ю.Н., Первухин В.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. В. 10. С. 42–48.
- [6] *Kolomiets Y.N., Pervukhin V.V.* // *Talanta.* 2011. V. 85. P. 1792–1797.
- [7] *Kolomiets Y.N., Pervukhin V.V.* // *Talanta.* 2010. V. 81. P. 294–300.
- [8] *Pervukhin V.V., Ibragimov R.R., Moralev V.M.* // *Instr. Exp. Tech.* 1997. V. 40. P. 700–701.
- [9] *Karpas Z., Berant Z.* // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 3021–3025.
- [10] *Steiner W.E., English W.A., Hill H.H.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 1836–1844.