

04

## Десорбция/ионизация акриламида из водных растворов в воздухе при атмосферном давлении микроразрядом с вихревой фокусировкой ионов

© В.В. Первухин, Д.Г. Шевень

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

(Поступило в Редакцию 13 июня 2013 г. В окончательной редакции 5 февраля 2014 г.)

Описан метод десорбции/ионизации микроразрядом с вихревой фокусировкой ионов (МР-ВФ). Тлеющий микроразряд был зажжен в воздушном потоке, и образованные ионы воздействовали на исследуемую поверхность. В качестве модельного соединения был выбран водный раствор акриламида. Десорбция/ионизация аналита происходила при атмосферном давлении с последующей масс-спектрометрической идентификацией ионов. Исследованы и оптимизированы рабочие параметры МР-ВФ системы. После оптимизации работы системы получены пределы обнаружения следовых концентраций акриламида в водных растворах при использовании предложенного способа десорбции/ионизации и фокусировки ионов аналита вихревой струей. Найденный предел обнаружения акриламида составил  $2 \cdot 10^{-5}$  г/Л.

### Введение

Масс-спектрометрия (МС) с десорбцией/ионизацией в воздухе при атмосферном давлении [1,2], которая не требует никакой подготовки образца, одно из наиболее важных и крупных достижений в современном развитии МС. Среди различных методов ионизации, широко используются десорбционная ионизация под действием электрораспыления (Desorption electrospray ionization — DESI) [3] и прямой анализ в режиме реального времени (Direct analysis in real time — DART) [4]. Множество исследований демонстрирует, что DESI и DART могут анализировать аналиты в сложной матрице (содержащей, например, соль) и не требуют добавок растворителя или кислоты в образец до ионизации [5–7].

DART с гелием или азотом, как рабочим газом, производит нагретую плазму в камере тлеющего разряда с ионами и метастабильными атомами. Эти частицы в свою очередь при взаимодействии с матрицей, содержащей аналит, производят протонированные ионы интересующих исследователя молекул в окружающей атмосфере. Это широко использовалось во многих областях, а именно для быстрого определения поддельных медицинских препаратов [8], нахождения незаконных наркотиков, конфискованных на улице [9], количественного обнаружения компонентов химического оружия [10], обнаружения взрывчатых веществ [11] и для соединения этого метода с жидкостной хроматографией [12,13].

При рассмотрении всех масс-спектрометрических методов, использующих десорбционную ионизацию на открытом воздухе (а их, согласно последнему обзору [14], более двадцати, использующихся с различной частотой), обращает на себя внимание тот факт, что образующиеся ионы разлетаются по всем направлениям, тогда как их отбор производится в довольно узком телесном углу, определяемом входным капилляром или отверстием масс-спектрометра. Следовательно, увеличение

телесного угла пробоотбора может помочь в увеличении чувствительности этих методов. Недавно [15,16] нами была предложена система транспортировки ионов от источника ионов при атмосферном давлении к входному отверстию масс-спектрометра вихревой струей. В этом подходе для фокусировки ионов используется сильно закрученная воздушная струя вместе с дополнительным потоком, формирующим в закрученной струе выраженное вихревое ядро. Вихревая пробоотборная струя, сформированная в виде составного вихря, обладает способностью фокусировать пробу на оси пробоотборного потока в центре вихревого ядра и тем самым препятствует диффузии пробы по всему обратному течению. Таким образом, применение системы вихревого пробоотбора к ионам, образующимся в масс-спектрометрических методах с ионизацией при атмосферном давлении, может увеличить количество доставляемой к масс-спектрометру ионизированной пробы и, следовательно, поднять чувствительность анализа.

Кроме того, при использовании системы вихревого пробоотбора увеличивается длина пути ионов от образца до входного отверстия масс-спектрометра и, следовательно, время жизни иона в условиях атмосферного давления. Это может способствовать лучшей десольватации иона, т.е. потере им молекул растворителя, которые десорбировались вместе с ионом из образца и могут мешать анализу.

С другой стороны, в работах Архипенко и др. [17,18] представлены результаты всесторонних исследований тлеющих разрядов при атмосферном давлении в гелии, аргоне, азоте и воздухе в большом диапазоне токов. Тлеющий разряд при атмосферном давлении возникает в довольно узкой области между анодом и катодом ( $\sim 1$  мм), сохраняя при этом все характерные особенности тлеющего разряда (вольт-амперные характеристики, наличие катодного слоя, темного пространства Фарадея

и т.д.) Показано, что плотность тока, спектральные характеристики и другие параметры катодной области постоянны в пределах диапазона тока тлеющего разряда при атмосферном давлении. Мы использовали этот тлеющий микроразряд при атмосферном давлении (MD APGD по терминологии авторов) для создания метода десорбции/ионизации в воздухе при атмосферном давлении для жидких образцов с использованием воздуха как газа разряда. Воздух в качестве газа разряда был выбран намеренно, поскольку система вихревой фокусировки работает с воздухом как транспортным и фокусирующим газом.

В настоящей работе мы исследуем метод десорбции/ионизации в воздухе при атмосферном давлении с помощью MD APGD, используя вихревую фокусировку. Интегрированный подход был назван методом десорбции/ионизации микроразрядом с вихревой фокусировкой ионов (MP-ВФ). Водные растворы акриламида использовались в качестве модельной системы для апробации метода. Применение системы вихревой фокусировки ионов в этих экспериментах исследуется с целью увеличения чувствительности и селективности (т.е. уменьшения химического шума) анализа. Для выполнения этой задачи была проведена оптимизация геометрических и электрических параметров источника ионов APGD, потока газа разряда и системы вихревой фокусировки. Предел обнаружения акриламида в водном растворе представленным методом также определен.

## 1. Эксперимент

Схема экспериментальной установки, используемой для МС анализа с MP-ВФ системой ионизации при атмосферном давлении, изображена на рис. 1. Она состоит из системы десорбции/ионизации образца на открытом воздухе I, системы вихревой фокусировки ионов II и масс-спектрометрического детектора III.

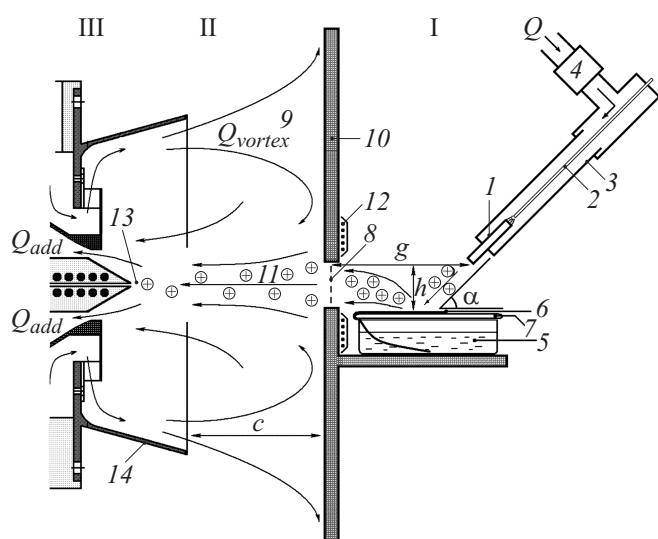


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (детальное описание дано в тексте).

### 1.1. Система десорбции/ионизации образца на открытом воздухе тлеющим микроразрядом

Тлеющий микроразряд (схема формирования которого будет описана ниже) зажигался между двумя электродами 1 и 2 в кварцевой трубке 3 (длина трубки 17 см, внешний диаметр 9 мм и внутренний диаметр 6 мм). Электрод 1 (анод) представляет собой трубку из нержавеющей стали длиной 30 мм с внешним и внутренним диаметрами 3 и 1.8 мм соответственно. Электрод 2 (катод, заземлен) — прут из нержавеющей стали длиной примерно 15 см и диаметром 1 мм. Расстояние между электродами 1 и 2 составляет 1 мм. В кварцевую трубку 3 подавался газ разряда (воздух), расход которого контролировался расходомером 4 (Bronkhorst, Mass-view MV-306, Нидерланды) в пределах 5–25 L/min. Воздух входил в кварцевую трубку 3, продувался вокруг электрода 2, проходил область разряда, где частично ионизовался, и через отверстие в электроде 1 поступал к анализируемому образцу 5, который находился на столике. Источник тлеющего разряда был закреплен на  $x-y-z-\alpha$ -манипуляторе (не показан), позволяющем осуществлять регулировку местоположения и угла наклона источника тлеющего разряда относительно образца.

Образец, раствор акриламида в воде, был налит в чашку Петри. Поскольку при прямом действии десорбирующего/ионизирующего потока воздуха на открытую поверхность раствора происходило разбрызгивание пробы, поверхность раствора в ряде экспериментов закрывалась хлопчатобумажной тканью (бязью) с целью избежать этого эффекта. С этой же целью, а также для контролируемого поступления образца в область десорбции/ионизации в другом ряде экспериментов раствор акриламида находился в чашке Петри, накрытой плоской стеклянной крышкой, как показано на рис. 1. В раствор 5 была опущена фильтровальная бумага 6 таким образом, что часть фильтровальной бумаги находилась в растворе, а часть выходила на поверхность стеклянной крышки 7. По фильтровальной бумаге раствор поднимался на крышку, где на него воздействовал десорбирующий/ионизирующий потока воздуха, прошедший через область тлеющего разряда. Ионы, десорбированные с поверхности образца, поступали в пробоотборное отверстие системы вихревой фокусировки 8 для транспортировки к масс-спектрометру и дальнейшего масс-спектрометрического анализа.

### 1.2. Система вихревой фокусировки ионов

Теоретические и экспериментальные основы работы вихревой фокусировки детально описаны в работах [19,20], и здесь мы только кратко сформулируем основные принципы. Фокусировка ионов происходит за счет вихревой струи  $Q_{vortex}$  9, направленной от масс-спектрометра к экрану 10. Газодинамические исследования показывают, что в закрученной струе при

высокой интенсивности крутки из-за центробежного разлета закрученной струи статическое давление во всем ее объеме ниже атмосферного, а вблизи оси возникает обратное течение  $11$ , в котором радиальная составляющая скорости потока направлена к его оси. Свойства обратного течения (которое фокусирует ионы на ось входного капилляра масс-спектрометра) сильно зависят от соотношения скоростей вихреобразующего и пробоотборного потоков и для лучшей работы системы вихревой фокусировки это соотношение должно быть оптимизировано. Обычно потока газа, входящего во входной капилляр, недостаточно для возникновения вихревого ядра, поэтому для более сильной фокусировки ионов на оси системы вихревой фокусировки нами введен дополнительный поток  $Q_{add}$ , для согласования вихреобразующего и пробоотборного потоков.

Таким образом, система вихревой фокусировки объединяет вихревую струю, направленную к металлическому экрану (в котором сделано пробоотборное отверстие, закрытое металлической сеткой, для входа ионов), и дополнительный поток на оси обратного течения. В этом подходе ионы, образующиеся при десорбции/ионизации образца, входят в пробоотборное отверстие экрана (чему способствует пониженное давление за экраном), подхватываются обратным течением и транспортируются к входному капилляру масс-спектрометра, фокусируясь на ось обратного течения.

Экран был закреплен на отдельном  $x-y-z$ -манипуляторе (не показан), позволяющем осуществлять регулировку местоположения пробоотборного отверстия относительно вихревого и пробоотборного потоков и среза рефлектора  $14$ , добиваясь лучшей фокусировки и доставки ионов к входному капилляру масс-спектрометра.

Для подавления эффектов памяти область вокруг пробоотборного отверстия в экране и сетка этого пробоотборного отверстия прогревались нагревателем  $12$  до температуры  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

В ряде экспериментов без вихревой фокусировки ионы от образца  $5$  попадают сразу на входной капилляр масс-спектрометра  $13$ . В таких экспериментах экран был убран, вихреобразующий и дополнительные потоки выключены и образец ставился непосредственно к входному капилляру масс-спектрометра.

### 1.3. Масс-спектрометрический детектор

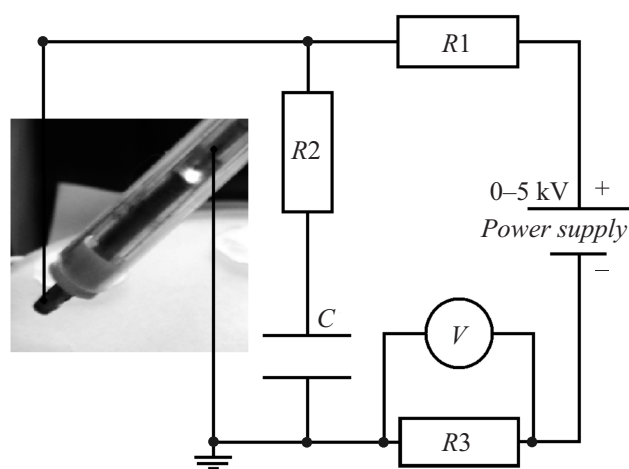
В качестве масс-спектрометрического детектора ионов использовался масс-спектрометр с ионизацией при атмосферном давлении, разработанный на основе масс-анализатора MX-7304 и подробно описанный ранее [21]. В этом приборе вместо пробоотборного сопла был установлен капилляр из нержавеющей стали  $13$  с внутренним диаметром  $0.3\text{ mm}$ , внешним диаметром  $2\text{ mm}$ , длиной  $100\text{ mm}$ . Капилляр нагревался до температуры  $150^\circ\text{C}$  и был закрыт кожухом с конусным наконечником из нержавеющей стали. Наконечник конуса располагался в канале дополнительного потока

так, чтобы входное отверстие капилляра находилось в зоне обратного течения вихревой струи. Конус кожуха обеспечивает плавное (без завихрений) обтекание дополнительным потоком  $Q_{add}$  пробоотборного капилляра.

### 1.4. Схема формирования тлеющего микроразряда

Тлеющий микроразряд при атмосферном давлении формировался по схеме, предложенной в [17] и изображенной на рис. 2. Источник питания, включающий повышающий трансформатор с обычным мостовым выпрямителем и емкостными фильтрами, давал напряжение на выходе  $U$  в диапазоне от  $0$  до  $5\text{ kV}$ . Изменение напряжения осуществлялось при помощи автотрансформатора. В качестве балластного сопротивления для стабилизации разряда использовался резистор  $R_1 = 270\text{ k}\Omega$ . В работе [17] наблюдались осцилляции в токе и напряжении тлеющего микроразряда при атмосферном давлении с частотой около  $100\text{ kHz}$ . Эти осцилляции наблюдались и в наших экспериментах. Не обсуждая причину этого явления, отметим, что появление осцилляций негативно влияет на работу окружающих приборов. С целью уменьшения помех от тлеющего разряда в схему была поставлена RC-цепочка со следующими параметрами:  $R_2 = 180\text{ k}\Omega$ ,  $C = 8.3\text{ }\mu\text{F}$ . Ток в цепи контролировали, измеряя падение напряжения на сопротивлении  $R_3 = 20\text{ }\Omega$  цифровым вольтметром GDM-8145 (Instek<sup>TM</sup>, Россия), и напряжение таким же вольтметром, используя соответствующее шунтирование.

На рис. 2 для наглядности показаны также фотография тлеющего микроразряда и расположение электродов в экспериментальной установке.



**Рис. 2.** Фотография и схема питания тлеющего микроразряда при атмосферном давлении.  $1$  — анод,  $2$  — катод, Power Supply — источник напряжения в диапазоне  $0-5\text{ kV}$  (детальное описание дано в тексте).

## 1.5. Химические реактивы

Акриламид ( $C_3H_5NO$ ), дважды перекристаллизованный, min. 99.2%, кат. № 411100, был поставлен лабораторией Медиген ([www.medigen.ru](http://www.medigen.ru)). Акриламид — канцерогенное и мутагенное вещество, контроль содержания которого должен постоянно проводиться в питьевой воде и пищевых продуктах [22], поскольку это соединение поражает нервную систему, а также печень и почки, легко проникает через неповрежденную кожу, раздражает слизистые оболочки глаз. Методы обнаружения следовых концентраций акриламида довольно сложны [23] и требуют больших усилий для предварительной обработки образца. Поэтому разработка альтернативных методов анализа акриламида, не требующих предварительной обработки, востребована.

Другие химикаты сорта „х.ч.“, используемые для экспериментов, были взяты из лабораторных запасов, дистиллированная вода была изготовлена централизованно для внутренних нужд Института.

## 1.6. Замечания по технике безопасности

Кроме обычных предосторожностей, связанных с использованием высокого напряжения для работы тлеющего микроразряда, необходимо отметить, что тлеющий микроразряд в воздухе производит большое количество озона, который необходимо удалить из рабочей зоны, используя локальную вытяжную вентиляцию.

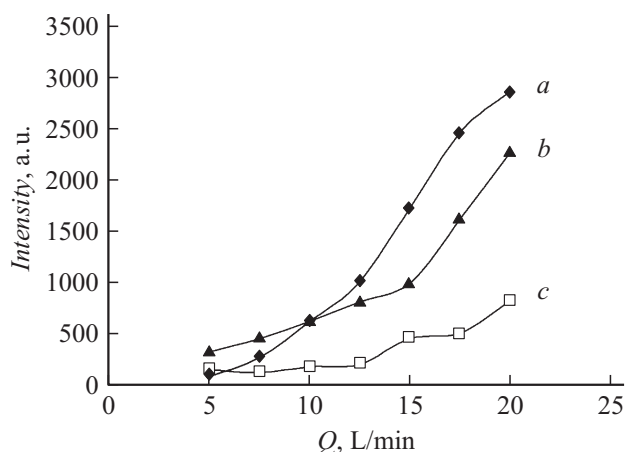
## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Определение оптимальных параметров

Основываясь на результатах работ [15,16], а также на наших собственных наблюдениях, во всех приведенных ниже экспериментах, где использовалась вихревая фокусировка ионов, величины вихревого ( $Q_{\text{vortex}}$ ) и дополнительного потоков ( $Q_{\text{add}}$ ) были установлены в 9 и 3.6 L/sec соответственно. Это позволяло транспортировать ионы от источника десорбции/ионизации до входного капилляра масс-спектрометра с наименьшими потерями. При этом оптимальное расстояние между срезами рефлектора 14 (рис. 1) и экраном, обеспечивающее наиболее эффективную работу вихревой фокусировки ионов, составляет 0.5–1 см.

Важным параметром в методах десорбции/ионизации на открытом воздухе является скорость ионизированного потока, набегающего на образец. В методе DESI, например, используются довольно высокие скорости потока 90–200 m/s, которые помогают получить ионы от влажной поверхности [1].

На рис. 3 приведена зависимость интенсивности пика иона протонированного акриламида,  $H^+(CH_2=CHC(O)NH_2)$  ( $m/z = 72$ ), из водного раствора акриламида с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  g/L от потока ионизированного газа (воздуха),  $Q$  (L/min), продуваемого через область тлеющего разряда. Поток



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности пика иона протонированного акриламида  $H^+(CH_2=CHC(O)NH_2)$  от величины ионизирующего/десорбирующего потока  $Q$  (L/min) при различных углах  $\alpha$ . Угол  $\alpha = 30, 60$  и  $90^\circ$  для кривых  $a$ – $c$  соответственно.

воздуха варьировался в диапазоне 5–20 L/min, что, учитывая диаметр отверстия в аноде, примерно соответствует скоростям 30–120 m/s.

Зависимости снимались при различных углах  $\alpha$  (угол между источником тлеющего разряда и горизонтально расположенным образцом). Кривые  $a, b$  и  $c$  соответствуют углу  $\alpha$  между источником тлеющего разряда и образцом  $30, 60$  и  $90^\circ$  соответственно. Край электрода 1 был зафиксирован над образцом, в 4 см от экрана (расстояние  $g$  на рис. 1) и в 2.2 см от поверхности образца (расстояние  $h$  на рис. 1). Расстояние от среза рефлектора 14 до экрана 9 составляло 1 см (расстояние  $c$  на рис. 1). На поверхность раствора в чашку Петри помещали ткань (бязь) с целью предотвратить разбрызгивание образца при воздействии ионизированного потока, набегающего на образец.

Все три положения источника заряда относительно образца показали увеличение интенсивности пика акриламида при увеличении десорбирующего/ионизирующего потока.

В DESI высокоскоростная, пневматически активируемая струя электроспрея непрерывно направлена к исследуемой поверхности. Эта струя формирует тонкую, микронного размера пленку растворителя на образце, где происходит быстрое растворение молекул аналита. Приходящие позже капельки воздействуют на этот поверхностный слой растворителя и разбрызгивают его, создавая многочисленные вторичные капельки, содержащие материал слоя растворителя, включая растворенный аналит. Таким образом, десорбция аналита в DESI происходит передачей импульса от заряженных капелек микронного размера, создавая вторичные капельки [24], которые ионизированы механизмами, характерными для электроспрея. Подобный механизм десорбции/ионизации характерен для метода нейтральной десорбции — экстрактивной электроспрей ионизации (Neutral Desorption — Extractive Electrospray Ionization,

ND-EESI) [25], только передача импульса здесь осуществляется газовым потоком.

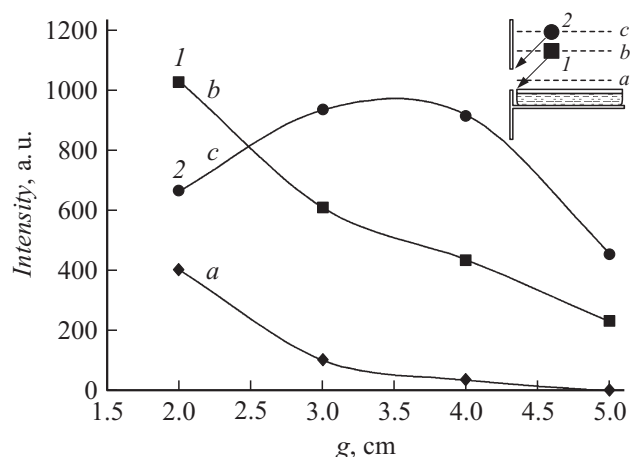
Таким образом, мы считаем, что увеличение интенсивности пика акриламида при увеличении десорбирующего/ионизирующего потока в наших экспериментах связано с увеличением скорости этого потока и, следовательно, его импульса. Увеличение импульса приводит к более эффективному созданию вторичных капелек и увеличению интенсивности иона акриламида в масс-спектрах. Из этого рассмотрения ясно, что предлагаемый нами метод десорбции/ионизации, используя метод ионизации, характерный для DART (тлеющий разряд), приводит к механизмам ионизации, характерным для DESI.

Можно было бы ожидать, что чем больше поток газа, проходящий через область тлеющего разряда, тем больше ионов в единицу времени приходит к исследуемому образцу. Однако количество ионов в тлеющем разряде ограничено и его ток мало зависит от потока газа, проходящего через область тлеющего разряда.

Величина потока, продуваемого через область тлеющего разряда, лимитируется тем, что при потоках более чем 20 L/min происходит затухание разряда, а при потоках менее 5 L/min охлаждение электродов слабое и катод нагревается, окисляется и выходит из строя. Кроме того, при потоках 15–20 L/min зачастую происходит разбрызгивание образца, что существенно увеличивает эффект памяти, несмотря на нагрев сетки пробоотборного отверстия  $\delta$  в экране (рис. 1).

Что же касается угла  $\alpha$  между источником тлеющего микрозаряда и образцом, то при угле  $\alpha = 90^\circ$  десорбированные ионы разлетаются во всех направлениях и только малая часть достигает пробоотборного отверстия  $\delta$  в экране  $10$  (рис. 1) и улавливается потоком вихревой фокусировки. Соответственно из рис. 3 видно, что при таком положении источника тлеющего микрозаряда интенсивности ионов акриламида при всех скоростях десорбирующего/ионизирующего потока самые маленькие. С другой стороны, направление этого потока параллельно поверхности образца ( $\alpha = 0^\circ$ ) приводит к уменьшению скорости десорбции и, следовательно, интенсивности пиков опять уменьшены (не показано). При промежуточных значениях угла  $\alpha$  образуется выделенное направление к пробоотборному отверстию, т.е. десорбированные ионы подхватываются потоком, продуваемым через область тлеющего микрозаряда, и тем самым увлекаются в сторону экрана  $10$  (рис. 1). Максимальная интенсивность ионов акриламида  $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$  была получена при угле наклона источника тлеющего микрозаряда к образцу  $\alpha \approx 30^\circ$  (рис. 3), однако этот угол связан с нестабильностью работы источника, вызванной большими капельками воды от образца. Поэтому для дальнейшей работы был выбран угол  $\alpha = 45^\circ$ , который немного уменьшал чувствительность, но повышал стабильность работы источника.

Влияние положения источника тлеющего микрозаряда относительно образца на эффективность десорб-

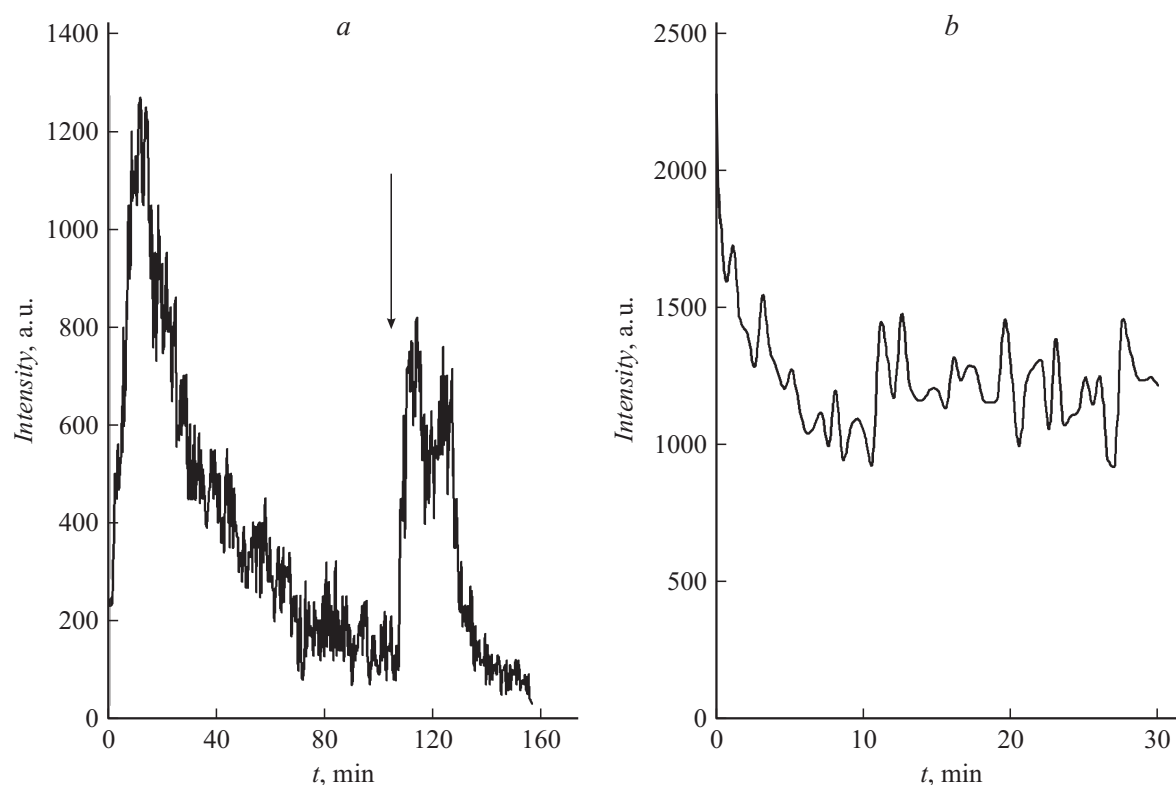


**Рис. 4.** Зависимость интенсивности пика иона протонированного акриламида  $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$  от расстояния  $g$  между источником тлеющего разряда и входным отверстием  $\delta$  (рис. 1) при различных расстояниях  $h$  между источником тлеющего разряда и поверхностью образца ( $h = 0.5, 2$  и  $3$  см для кривых  $a$ – $c$  соответственно).

ции/ионизации также существенно и проиллюстрировано на рис. 4. В этих экспериментах концентрация акриламида в водном растворе образца была  $1 \cdot 10^{-3}$  г/л, десорбирующий/ионизирующий поток был установлен в 10 L/min и угол  $\alpha$  равен  $45^\circ$ . Ожидалось, что увеличение расстояния от источника микрозаряда до экрана (расстояние  $g$  на рис. 1) приведет к уменьшению интенсивности сигнала иона акриламида  $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$ , поскольку в этом случае меньше ионов попадает в отверстие в экране. Это ожидание оправдывается, когда расстояние от источника микрозаряда до образца по вертикали (расстояние  $h$  на рис. 1) равно 0.5 и 2 см, кривые  $a$  и  $b$  на рис. 4 соответственно.

При расстоянии между образцом и источником тлеющего микрозаряда  $h = 3$  см зависимость интенсивности сигнала  $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$  от расстояния источника до экрана имеет максимум (кривая  $c$  на рис. 4). Вставка на рис. 4 показывает относительное расположение источника тлеющего разряда, образца и входного отверстия в экране для некоторых экспериментальных точек на рис. 4. Из вставки видно, что точка 2 на кривой  $c$  соответствует случаю, когда поток ионизированного газа не попадает на образец, поэтому уменьшенная интенсивность сигнала ионов неудивительна. Самая большая интенсивность сигнала (точка 1 на кривой  $b$ ) соответствует случаю, когда поток от источника тлеющего разряда нацелен на область образца, самую близкую к пробоотборному отверстию экрана. Это же положение источника соответствует максимуму на кривой  $c$  на рис. 4.

Следует отметить, что самое близкое к поверхности образца положение источника не является оптимальным. Из рис. 4 видно, например, что кривая  $b$  повсюду проходит выше кривой  $a$ , хотя источник тлеющего разряда в последнем случае значительно ближе к поверхности



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности пика иона протонированного акриламида  $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$  от времени. *a* — раствор акриламида находится в чашке Петри и покрыт бязью. *b* — подача раствора происходит с использованием фильтровальной бумаги. Стрелкой показан момент добавления дистиллированной воды в чашку Петри после высыхания раствора.

образца (1 и 0.5 см соответственно). Мы связываем это с тем, что при увеличении расстояния вследствие разлета струи увеличивается площадь, с которой происходит десорбция/ионизация образца. Ясно, что увеличение интенсивности сигнала при увеличении расстояния от источника ионизации до образца не может происходить бесконечно и ограничено областью, из которой может быть произведен пробоотбор в отверстие 8 экрана 10 (рис. 1). Для нашей экспериментальной установки оптимальное положение источника —  $h = g = 2$  см, когда десорбирующий/ионизирующий поток попадает в образец в области, наиболее приближенной к области вихревой фокусировки, а площадь, с которой происходит пробоотбор, примерно равна площади входного отверстия в экране. Отметим, что при выполнении условия  $h = g$  эти расстояния могут варьировать в достаточно широких пределах, так, при  $h = g = 3$  см интенсивность сигнала только незначительно ниже.

Все приведенные выше эксперименты, как отмечалось ранее, проводились при условии, что образец, раствор акриламида, находился в чашке Петри. На поверхность раствора опускалась ткань (бязь) с целью избежать разбрызгивания пробы десорбирующим/ионизирующим потоком. При этом возникают следующие проблемы: во-первых, при десорбирующих/ионизирующих потоках в 15–20 L/min высока вероятность разбрызгивания образца, и как результат возникает эффект памяти. Во-

вторых, при подобной подаче образца сигнал аналита не стабилен по времени, о чем свидетельствует график, приведенный на рис. 5, *a*. Эта кривая характеризует временную зависимость масс-спектрометрического пика протонированного акриламида, полученного десорбирующим/ионизирующим потоком из водного раствора акриламида с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  g/L при описанных выше условиях. Количество раствора составляло 3 mL, десорбирующий/ионизирующий поток был равен 10 L/min. Интенсивность сигнала пика акриламида увеличивается в первые 7–8 min, достигает максимума и начинает убывать после 15–17 min со времени начала анализа.

Такое поведение временной зависимости согласуется с высказанным выше предположением, что механизм ионизации в предлагаемом методе такой же, как в DESI. Действительно, увеличение сигнала аналита в первые 7–8 min можно объяснить процессом электрической зарядки водного раствора акриламида десорбирующим/ионизирующим потоком, что характерно для десорбционной ионизации электроспреем (DESI) [3]. Поскольку объем раствора довольно велик, накопление заряда происходит медленно. Падение сигнала аналита после 15–17 min от начала анализа также связано с DESI-подобным характером ионизации: дело в том, что в это время начинает высыхать область, в которую попадает десорбирующий/ионизирующий поток и, следовательно,

Таблица 1. Оптимизированные значения параметров системы МР-ВФ

Параметр	Значение
Десорбционная ионизация тлеющим микроразрядом	
Напряжение на источнике питания разряда	5 kV
Ток разряда	12.35 mA
$h$ (расстояние между источником разряда и образцом)	2 cm
$g$ (расстояние между источником разряда и экраном)	2 cm
$\alpha$ (угол между источником разряда и горизонтальным образцом)	45°
$Q$ (десорбирующий/ионизирующий поток)	10 L/min
Схема подачи образца из чашки Петри	Используя фильтровальную бумагу
Устройство вихревой фокусировки	
$c$ (расстояние между срезом рефлектора и экраном)	1 mm
$Q_{\text{vortex}}$ (величина вихревого потока)	9 L/s
$Q_{\text{add}}$ (величина дополнительного потока)	3.6 L/s
Температура сетки входного отверстия в экране	100°C
Масс-спектрометр	
Температура входного капилляра	150°C

становится невозможным разбрызгивание заряженных капелек раствора, что является необходимым условием для ионизации аналита по механизму DESI. В течение часа сигнал акриламида падает до уровня фона. Чтобы подтвердить важность присутствия воды для механизма десорбции/ионизации в предлагаемом методе, после того как сигнал иона акриламида упал до уровня фона, в чашку Петри было добавлено 3 mL дистиллированной воды (обозначено стрелкой на рис. 5, *a*). Видно, что сигнал акриламида сразу восстановился и оставался практически постоянным, пока новая порция воды не начала высыхать.

Таким образом, для стабильной работы источника десорбции/ионизации необходимо постоянное поступление жидкости к поверхности, с которой происходит десорбция/ионизация. В DESI это условие обеспечивается постоянным поступлением раствора из источника электроспрея. Мы решили эту проблему по-другому, с использованием фильтровальной бумаги, как показано на рис. 1. В этом случае вещество постоянно поступает в область десорбции/ионизации по фильтровальной бумаге и необходимо только следить, чтобы десорбирующий/ионизирующий поток не высушивал ее слишком сильно.

Рис. 5, *b* показывает временную зависимость масс-спектрометрического пика протонированного иона акриламида из водного раствора акриламида с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  g/L, полученную при использовании этого подхода. Видно, что интенсивность сигнала остается практически постоянной в течение 30 min (что более чем достаточно для проведения анализа). Кроме того, интенсивность иона выходит на стационарное значение значительно быстрее по сравнению с рис. 5, *a*, и эффект памяти уменьшен, поскольку нет неконтролируемого разбрызгивания образца на окружающие поверхности.

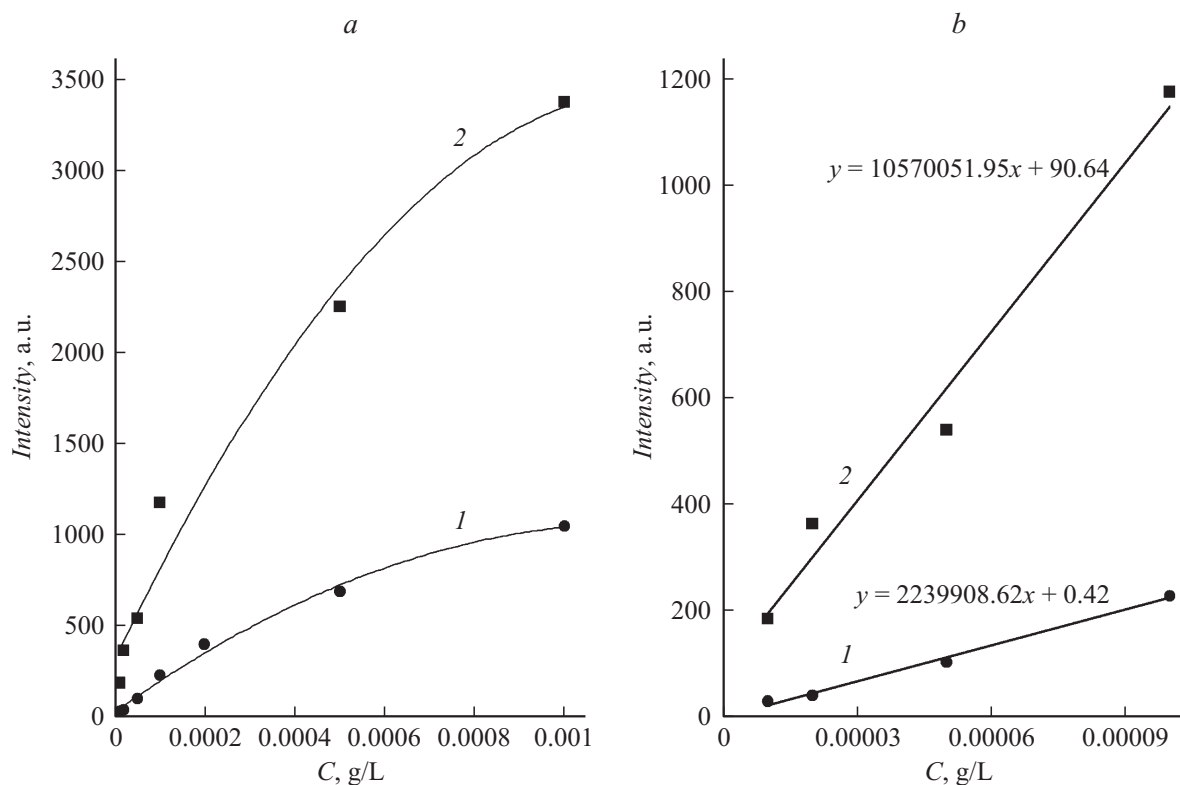
В табл. 1 перечислены полученные оптимизированные параметры для нашего источника десорбции/ионизации, которые будут использоваться в экспериментах, описанных ниже.

## 2.2. Зависимости от концентрации и аналитическое применение

Рис. 6 иллюстрирует зависимость интенсивности сигнала иона  $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$  от концентрации акриламида в водном растворе при использовании параметров, перечисленных в табл. 1. На этом рисунке даны зависимости от концентрации, когда используется вихревая фокусировка ионов (рис. 6, *a*, кривая 1) и без ее использования (рис. 6, *a*, кривая 2). Поскольку полное выключение вихревого и/или дополнительного потоков приводило к полному исчезновению масс-спектрометрических сигналов, в последнем случае образец помещен на расстоянии 1 mm от входного капилляра масс-спектрометра и ниже него на 1 mm. Следует заметить, без использования вихревой фокусировки отклик прибора весьма чувствителен к местоположению образца, что не раз отмечалось в масс-спектрометрических работах по десорбции/ионизации на открытом воздухе [14]. Это приводит к низкой воспроизводимости указанных методов. Использование устройства вихревого пробоотбора позволяет уменьшить местоположение образца и, следовательно, воспроизводимость.

Аналитическое применение метода определяется также шумовыми характеристиками, которые могут быть следствием появления в масс-спектре ионов, не относящихся к веществу, определение которого производится. Влияние устройства вихревого пробоотбора на этот параметр рассмотрено ниже.

Рис. 6, *b* показывает линейные части зависимостей, изображенных на рис. 6, *a*, и их линейную аппроксима-



**Рис. 6.** Зависимость интенсивности сигнала иона протонированного акриламида  $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$  от концентрации акриламида в водном растворе при использовании параметров, перечисленных в табл. 1. Кривая 1 — с использованием устройства вихревой фокусировки, кривая 2 — без использования устройства вихревой фокусировки. На рис. 6, b — линейные части зависимостей, изображенных на рис. 6, a, и их линейные аппроксимации.

цию ( $R^2 > 0.98$ ). Видно, что когда вихревой пробоотбор отсутствует, линейная аппроксимация пересекает ось ординат в точке 90.64, что более чем на 2 порядка превосходит аналогичное значение при использовании вихревой фокусировки (0.42). Это означает, что имеется систематическая ошибка в определении акриламида, когда вихревая фокусировка не используется.

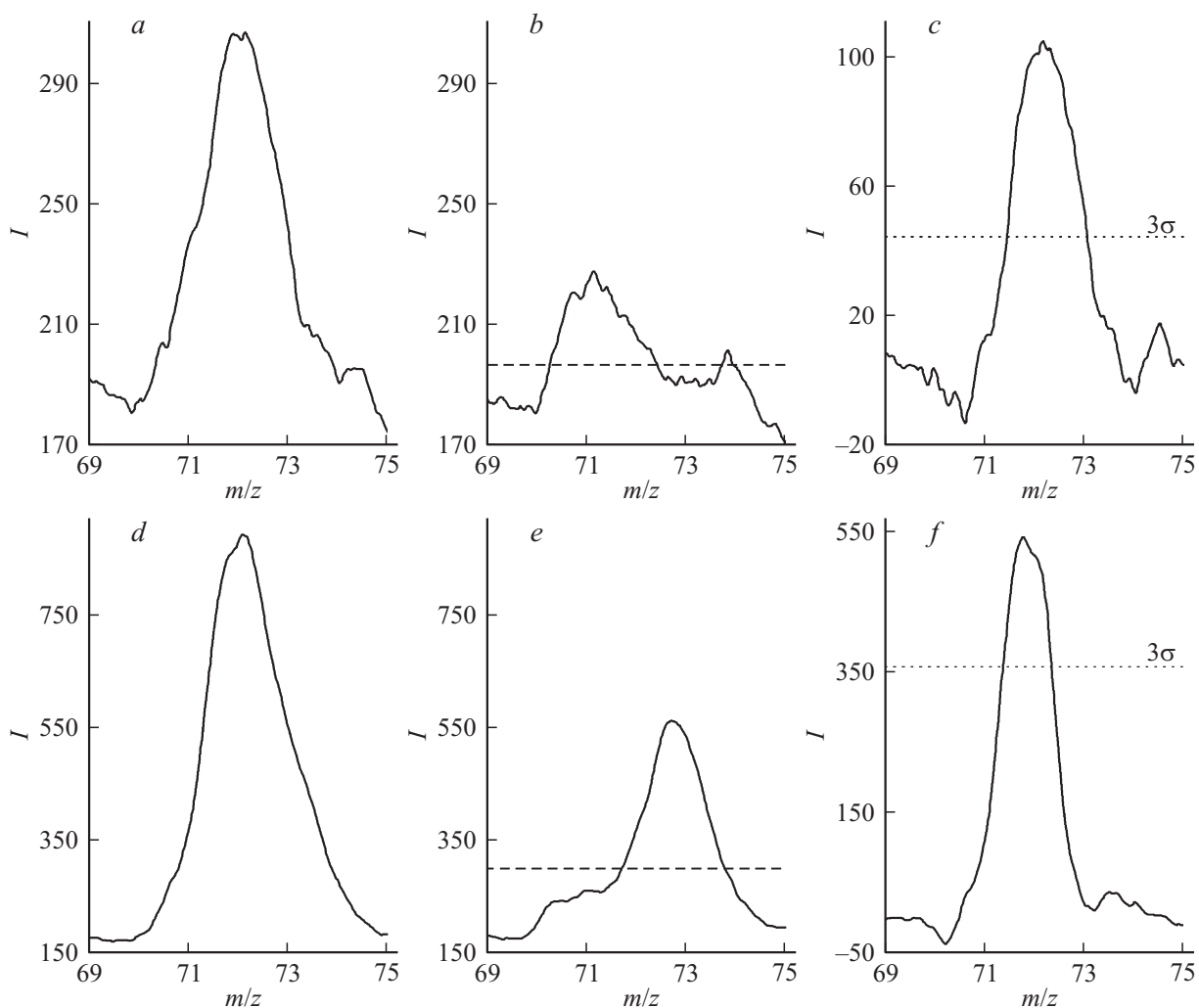
Для того чтобы понять это явление, рассмотрим область масс-спектра с  $m/z$  69–75, где появляется пик протонированного акриламида ( $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$ ,  $m/z = 72$ ). Эта область изображена на рис. 7: верхний ряд — когда используется вихревая фокусировка ионов; нижний ряд — без использования вихревой фокусировки ионов. Рис. 7, a, d показывают необработанный масс-спектр десорбции/ионизации раствора акриламида в воде ( $5 \cdot 10^{-5}$  g/L) с использованием фильтровальной бумаги, как описано в разд. „Эксперимент“. Рис. 7, b, e дают масс-спектр фона, т.е. здесь в качестве образца использовалась чистая дистиллированная вода, а все остальные условия сохранились прежними, как на рис. 7, a, d, соответственно. Рис. 7, c, f показывают разность между масс-спектрами раствора акриламида и фона (именно такие пики использовались при построении зависимостей от концентрации, изображенных на рис. 6).

Из рис. 7 видно, что когда вихревая фокусировка не используется, масс-спектры значительно интенсивнее,

и это касается и масс-спектров акриламида, и масс-спектров фона (фон в этом случае, по всей видимости, определяется химическим шумом, в частности кластерами воды). Стандартным критерием определения минимальной концентрации, которую можно обнаружить тем или другим методом (предел обнаружения) является трехкратное превышение сигнала над шумом. Уровнем шума в этом подходе обычно является среднеквадратичное отклонение шумов ( $\sigma$ ) от среднего значения базовой линии.

Мы использовали этот метод для вычисления предела обнаружения акриламида из водного раствора предлагаемым методом как при применении вихревой фокусировки ионов, так и без нее. На рис. 7, b, e штриховой линией обозначено среднее значение базовой линии, а на рис. 7, c, f пунктирной линией обозначен уровень  $3\sigma$ , который определяет предел обнаружения. Уровень сигнала на рис. 7, c примерно в 2.5 раза выше уровня  $3\sigma$ , и поскольку он соответствует концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  g/L, предел обнаружения для нашего метода десорбции/ионизации с использованием вихревого пробоотбора  $2 \cdot 10^{-5}$  g/L. Аналогичное рассмотрение для рис. 7, f дает предел обнаружения для этого метода десорбции/ионизации без использования вихревой фокусировки ионов  $4 \cdot 10^{-5}$  g/L. Таким образом, первая точка на кривой 1 и первые две точки на кривой 2 рис. 6





**Рис. 7.** Область масс-спектра с  $m/z$  69–75, где появляется пик протонированного акриламида ( $\text{H}^+(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)$ ,  $m/z = 72$ ). Верхний ряд — устройство вихревой фокусировки используется; нижний ряд — не используется. *a, d* — необработанные масс-спектры десорбции/ионизации раствора акриламида в воде ( $5 \cdot 10^{-5}$  g/L), *b, e* — масс-спектры фона, где в качестве образца использовалась чистая дистиллированная вода, *c, f* — разность между масс-спектрами раствора акриламида и фона. На *c, f* показано трехкратное среднеквадратичное отклонение шумов от среднего значения линии фона ( $3\sigma$ ), которое определяет предел обнаружения метода.

**Таблица 2.** Аналитические свойства метода МР-ВФ для определения акриламида из водных растворов

Метод	Диапазон линейности, g/L	Линейная аппроксимация	Достоверность аппроксимации, $R^2$	Предел обнаружения, g/L
Десорбция/ионизация с использованием вихревой фокусировки	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$y = 2.24 \cdot 10^6 + 0.42$	0.993	$2 \cdot 10^{-5}$
Десорбция/ионизация без использования вихревой фокусировки	$4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	$y = 1.06 \cdot 10^7 + 90.64$	0.981	$4 \cdot 10^{-5}$

не являются значимыми с точки зрения рассмотренного подхода.

В табл. 2 мы суммировали аналитические свойства предлагаемого метода десорбции/ионизации с использованием вихревой фокусировки и без нее.

В конце отметим, хотя это и не является темой представленной работы, что предлагаемый метод может применяться для оперативного контроля протекания химической реакции. В частности, нами замечено, что при использовании вместо воды водно-

спиртового раствора (этиловый спирт) как растворителя в масс-спектре появляются дополнительные пики, которые изменяются со временем. Как известно, акриламид легко реагирует со спиртами по двойной связи [26].

## Заключение

Предложен новый метод десорбции/ионизации в воздухе при атмосферном давлении микрозарядом с вихревой фокусировкой ионов (МР-ВФ) и продемонстрирована возможность обнаружения следовых концентраций акриламида из водных растворов при помощи этого метода. Преимущество такого подхода в том, что нет необходимости в сложной подготовке образца для анализа, а применение вихревой фокусировки увеличивает область сбора пробы и позволяет добиться лучшей десольватации ионов при использовании МР-ВФ как источника ионизации для масс-спектрометрии.

При апробировании метода изучалась десорбция ионизация из водного раствора только одного вещества, акриламида, выбранного в качестве модельного соединения. Однако этот подход, по всей видимости, может быть использован для десорбции/ионизации и для транспортировки ионов других веществ. Судя по литературным данным, это могут быть медицинские препараты, наркотики, компоненты химического оружия и другие вещества важные с практической точки зрения. Этими исследованиями предстоит заняться в дальнейшем.

Получение наилучших аналитических характеристик (например, более низких пределов обнаружения для анализируемых веществ) — также цель последующей работы. Использование более продвинутого масс-спектрометрического детектора (с лучшим разрешением) и технологии МС/МС должно помочь в решении этой задачи. Заметим, что использование вместо воздуха чистых газов для производства заряда в разрядном промежутке уменьшает предел обнаружения на 1–2 порядка [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума РАН, программа 9, проект 5 и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-03-31424\_мол\_а.

## Список литературы

- [1] Harris G.A., Galhena A.S., Fernandez F.M. // *Anal. Chem.* 2011. Vol. 83. P. 4508–4538.
- [2] Cooks R.G., Ouyang Z., Takats Z., Wiseman J.M. // *Science.* 2006. Vol. 311. P. 1566–1570.
- [3] Takats Z., Wiseman J.M., Gologan B., Cooks R.G. // *Science.* 2004. Vol. 306. P. 471–473.
- [4] Cody R.B., Laramée J.A., Durst H.D. // *Anal. Chem.* 2005. Vol. 77. P. 2297–2302.
- [5] Miao Z.X., Chen H.J. // *Am. Soc. Mass Spectrom.* 2009. Vol. 20. P. 10.
- [6] Li J.W., Dewald H.D., Chen H. // *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. P. 9716.
- [7] Zhang Y., Yuan Z.Q., Dewald H.D., Chen H. // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 4171.
- [8] Zhou Z.G., Zhang J.L., Zhang W., Bai Y., Liu H.W. // *Analyst.* 2011. Vol. 136. P. 2613–2618.
- [9] Luosujarvi L., Laakkonen U.-M., Kostianen R., Kotiaho T., Kauppila T.J. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2009. Vol. 23. P. 1401–1404.
- [10] Nilles J.M., Connell T.R., Durst H.D. // *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. P. 6744–6749.
- [11] Nilles J.M., Connell T.R., Stokes S.T., Dupont Durst H. // *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2010. Vol. 35. P. 446–451.
- [12] Eberherr W., Buchberger W., Hertsens R., Klampfl C.W. // *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82. P. 5792–5796.
- [13] Beissmann S., Buchberger W., Hertsens R., Klampfl C.W. // *J. Chromatogr.* 2011. Vol. 1218. P. 5180–5186.
- [14] Monge M.E., Harris G.A., Dwivedi P., Fernández F.M. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113 (4). P. 2269–2308.
- [15] Первухин В.В., Коломиец Ю.Н. // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. Вып. 22. С. 50–57.
- [16] Kolomiets Y.N., Pervukhin V.V. // *Talanta.* 2013. Vol. 110. P. 39–45.
- [17] Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Y.A., Simonchik L.V. // *Eur. Phys. J.* 2010. Vol. 60. P. 455.
- [18] Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Y.A., Simonchik L.V., Zgirouski S.M. // *Eur. Phys. J.* 2012. Vol. 66. P. 252.
- [19] Kolomiets Y.N., Pervukhin V.V. // *Talanta.* 2010. Vol. 81. P. 294–300.
- [20] Коломиец Ю.Н., Первухин В.В. // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 35. Вып. 17. С. 18–25.
- [21] Первухин В.В., Ибрагимов Р.Р., Моралев В.М. // *ПТЭ.* 1997. Т. 5. С. 122–124.
- [22] World Health Organization (WHO). Guidelines for drinking water quality // *Recommendations.* WHO: Geneva. 1993. V. 1. P. 72.
- [23] Zhang Yu, Ren Yiping, Zhang Ying // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. P. 4375–4397.
- [24] Venter A., Nefliu M., Cooks R.G. // *Trends Anal. Chem.* 2008. Vol. 27. P. 284–290.
- [25] Chen H., Yang S., Wortmann A., Zenobi R. // *Chem. Int. Ed. Engl.* 2007. Vol. 46. P. 7591.
- [26] Энциклопедия полимеров. Т. I. М., 1972. С. 29–32.