

02;12.1

Масс-спектрометрическое наблюдение иона C^+ при электрораспылении с атомизацией в источнике

© А.А. Дьяченко¹, Н.М. Блаженков², Н.С. Самсонова^{2,¶}, Л.Н. Галль¹, А.А. Семенов³, А.В. Лизунов³, Н.Р. Галль²

¹ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, Москва, Россия

¶ E-mail: kolomna.88@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 мая 2019 г.

В окончательной редакции 10 июня 2019 г.

Принято к публикации 14 июня 2019 г.

Впервые наблюдались ионы C^+ , образующиеся в масс-спектрометрическом источнике с электрораспылением и с интерфейсом ЭРИАД, т. е. с атомизацией в источнике. Измерения проводились на специализированном масс-спектрометре МИ-20 „LowMass“ компании ООО „МС-Био“. Использовались водно-метанольные растворы, содержащие соли лития и бериллия. Пик иона C^+ существенно уширен по сравнению с пиками металлов. Предложена модель, показывающая возможность образования такого иона за счет перезарядки непосредственно вблизи выхода скиммера источника, на границе высокого вакуума.

Ключевые слова: электрораспыление, масс-спектрометрия, масс-анализ, газодинамический интерфейс.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.18.48240.17899

Электрораспыление (электроспрей, ESI) является важнейшим методом получения ионов нелетучих органических соединений. Он находит применение как в научных исследованиях (в биохимии), так и в фармацевтической промышленности и медицине [1]. Ежегодно в мире выпускается не менее 1000 масс-спектрометров различных типов с источником ионов типа электроспрей.

ЭРИАД (электрораспыление с управляемой фрагментацией и атомизацией в источнике) был предложен в середине 80-х годов в Институте аналитического приборостроения в Ленинграде [2,3] как самый первый вариант электроспрея [4]. Свое второе рождение он получил в последние десять лет, когда стал ясен механизм фрагментации ионов в газодинамическом интерфейсе источника и были сформулированы основные газодинамические представления, относящиеся к транспорту ионов [5,6].

В работах последних лет показано, что метод ЭРИАД позволяет получать ионы всех элементов, выступающих в растворах как катионы, почти вне зависимости от начальной химической формы [7,8]. Ионизация элементов, присутствующих в смеси, происходит независимо, и получающийся масс-спектр хорошо отражает элементный состав пробы. При этом в спектре практически отсутствуют ионы, не являющиеся ионами катионов, входящих в раствор, в отличие от плазменных методов ионизации, где образуется множество различных ионизованных продуктов плазмохимических реакций, интерферирующих с ионами аналита. Это делает ЭРИАД перспективным методом ионизации для элементного и

изотопного анализа; в настоящее время начат выпуск коммерческих приборов на его основе [9].

До сих пор в методе ЭРИАД не наблюдалось ионов, отличных от элементных катионов пробы, за исключением ионов H_2O^+ и H_2O-N^+ . Между тем модель ионообразования при атмосферной ионизации [7] показывает возможность появления таких ионов и в ЭРИАД. Цель настоящей работы состоит в изучении области масс-спектра, лежащей в области низких массовых чисел (< 18 a.m.u.), в широком диапазоне напряжений фрагментации.

Измерения проводились с использованием масс-спектрометра МИ-20 „LowMass“ производства ООО „МС-Био“, разработанного совместно ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и ИАП РАН. В масс-спектрометре использовался источник ионов ЭРИАД, основанный на электрораспылении пробы с расположением капилляра под углом 45° к оси сопла. Атомизация происходила в газодинамическом интерфейсе типа Конторовица–Грея с длиной, в 3 раза превышающей длину бочки Маха [6]. Элементный анализ в такой системе реализуется за счет двух последовательно протекающих процессов: разделения положительно и отрицательно заряженных частиц пробы на торце распылительного капилляра (так называемого конуса Тейлора [10]), работающего как электрохимическая ячейка [3,4]. При этом катионы в составе зараженных микро- и наночастиц направляются электрическим полем к соплу, а отрицательно заряженные ионы нейтрализуются. После испарения капель в процессе их движения к масс-спектрометру положительные ионы (обычно в молекулярной и кластерной форме) затягиваются

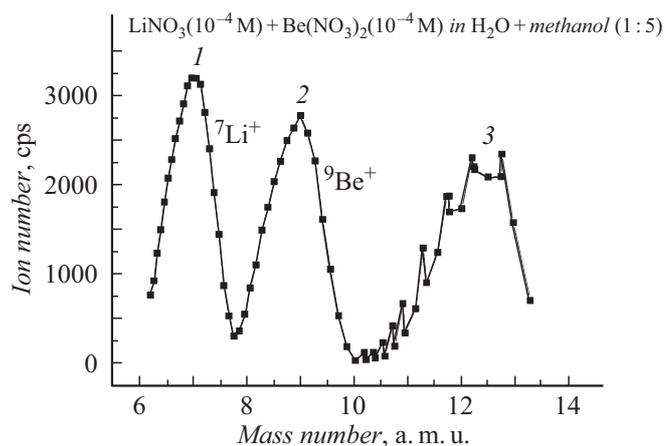


Рис. 1. Масс-спектр раствора, содержащего катионы лития и бериллия, полученный на масс-спектрометре МИ-20 „LowMass“ компании ООО „МС-Био“ при практически нулевом вытягивающем напряжении. Используются нитраты лития и бериллия в изомолярной концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М. 1 — пик ионов ${}^7\text{Li}^+$, 2 — пик ионов ${}^9\text{Be}^+$, 3 — пик ионов C^+ .

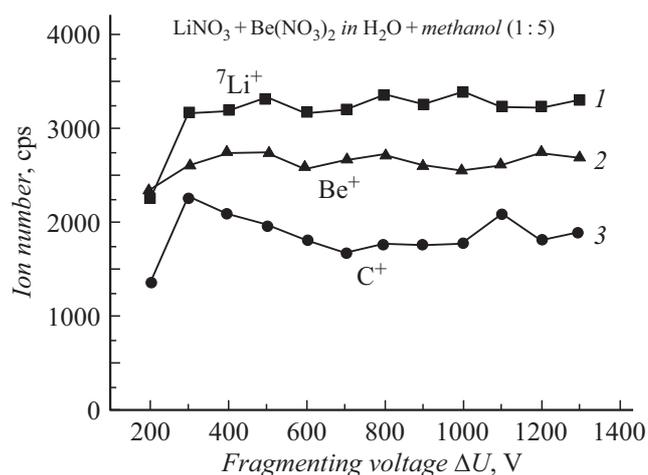


Рис. 2. Зависимости интенсивности сигнала ионов Li^+ (1), Be^+ (2) и C^+ (3) от фрагментирующего напряжения. Используются нитраты лития и бериллия в изомолярной концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М.

ваются в газодинамический интерфейс, работающий в области промежуточного вакуума, где атомизируются в столкновениях с нейтральным газом за счет подачи значительного напряжения между соплом и скиммером.

Масс-анализ происходит в анализаторе с двойной фокусировкой типа Маттауха–Герцога с постоянным магнитом. Ионы регистрируются в спектрографическом режиме на ВЭУ-7 (вторичный электронный умножитель на основе микроканальных пластин) с одновременной регистрацией двух массовых линий на независимые коллекторы: изотопы ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ или ${}^7\text{Li}$ и Be . Использование единого ВЭУ обеспечивает высокую точность относительных измерений [9]. Для получения масс-спектров перед одним из коллекторов устанавливалась анализирую-

щая цель, а развертка осуществлялась путем изменения ускоряющего напряжения прибора.

В качестве проб использовались изомолярные количества нитратов лития и бериллия, они получались путем растворения солей в бидистиллированной воде, последующего разбавления водой до концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М, а затем разбавления метанолом в пропорции 1:5. Скорость подачи составляла $5 \mu\text{l}/\text{min}$, напряжение распыления 2400–2600 В, ток 50–60 нА, фрагментирующее напряжение изменялось в интервале от 0 до 1200 В.

Фрагмент масс-спектра, полученный при приложении ускоряющего напряжения 1200 В, представлен на рис. 1. На нем видны пики ${}^7\text{Li}$ и Be ; они близки по амплитуде, что свидетельствует о том, что абсолютные вероятности ионизации и сбора для разных элементов в методе ЭРИАД различаются незначительно [7,8]. В то же время в области 11–14 а.м.у. наблюдается широкий интенсивный пик, который не может быть отнесен ни к одному из элементов пробы. Центр пика соответствует массовому числу 12 а.м.у. В более ранних работах в этой области масс-спектра никаких пиков не наблюдалось [3,4].

По своему расположению в масс-спектре этот пик может соответствовать только иону C^+ . В самом деле, атом С имеет потенциал ионизации 10.8 eV [11], который ниже потенциалов ионизации всех молекул, входящих в состав спутного газа-носителя: азота, кислорода, аргона, паров воды и метанола, CO_2 . В случае образования в столкновительных процессах такой атом окажется в ионизованном состоянии, так как ему некому передать свой заряд.

Потенциально возможным кандидатом на массовое число 12 а.м.у. является еще двухзарядный ион Mg^{2+} , основной изотоп которого имеет атомную массу 24 а.м.у. Известно, что для ряда металлов, а именно Са, Ва, Sr и некоторых редкоземельных металлов, масс-спектр ЭРИАД включал кроме однозарядного еще и двухзарядные ионы, видимо образующиеся в интерфейсе в результате вторичных процессов. Механизм их „выживания“ был объяснен в работе [2]. Он состоит в том, что второй потенциал ионизации этих элементов [11] ниже, чем первый потенциал ионизации воды [12] — самого легкоионизируемого компонента спутного газа. Таким образом, двухзарядные ионы этих элементов не перезаряжаются при столкновениях в интерфейсе и попадают в масс-анализатор.

Однако для магния второй потенциал ионизации, 15.0 eV [11], существенно выше, чем потенциалы ионизации всех компонентов газа [12]. Действительно, в известных нам работах по ЭРИАД ион Mg^{2+} никогда не наблюдался. Тем не менее для исключения этой возможности мы распылили пробы, содержащие кроме Li и Be также Na и Mg (оба в виде нитратов). В масс-спектре при этом наблюдаются ионы Na^+ и Mg^+ , но оказалось, что интенсивность пика при 12 а.м.у. никак не зависит от концентрации магния, и, видимо, магний не является причиной возникновения этого пика.

Ион C^+ способен возникнуть в столкновительных процессах за счет распада молекулярного иона метанола, скорее всего образующегося в области атмосферного давления. Известно, что основной канал распада иона метанола — отщепление метильного радикала [13], который сохраняет заряд и подвергается дальнейшей фрагментации до атомного иона C^+ .

Зависимости интенсивностей пиков Li^+ и Be^+ , а также пика атомного углерода от фрагментирующего напряжения представлены на рис. 2. При отсутствии фрагментирующего напряжения нет ни одного пика. Однако уже при значениях потенциала порядка 200 В появляются пики Li^+ , Be^+ , а также пик C^+ , которые в дальнейшем меняются слабо, как это ранее и наблюдалось для Li и Be [7,8]. Данные для углерода хорошо коррелирует с тем фактом, что ионы метанола и других компонентов растворителя удавалось наблюдать лишь при почти нулевых фрагментирующих напряжениях; при больших они полностью разваливались.

Пик при массовом числе 12 существенно уширен по сравнению с пиками катионов; на нем наблюдаются шумы и выбросы, не характерные для других частей масс-спектра. Это можно объяснить его происхождением вследствие распада метастабильных ионов — осколков метанола [14], которые вносятся в область высокого вакуума потоком газа-носителя из скиммера и окончательно распадаются уже на пути к масс-анализатору.

То, что ранее таких ионов наблюдать не удавалось, можно связать с различиями в газодинамических свойствах интерфейсов и в режимах вытягивания ионов для МИ-20 и для более ранних масс-спектрометров [2,7]: интерфейс в МИ-20 газодинамически более „длинный“; вытягивание ионов осуществляется низким напряжением во избежание разряда на выходе скиммера. Наоборот, в масс-спектрометрах, использованных в работах [6,7], применялись газодинамически „короткие“ интерфейсы, а вытягивание ионов производилось приложением значительного (достигающего 30%) ускоряющего напряжения прямо за скиммером, т.е. в масс-спектрометре МИ-20 имеется область траектории, где возможен распад метастабильных ионов — осколков метанола с образованием ионов C^+ , которые затем будут зарегистрированы. В используемых ранее интерфейсах ионы C^+ , скорее всего, образовывались в области приложения высоких тянущих электрических полей и не регистрировались, а просто создавали фон.

Для проверки этой гипотезы на фокусирующий электрод линзы источника ионов было подано значительное тянущее напряжение (300 В). При этом в спектре оставались только ионы, соответствующие Li , Be , Na и Mg , ионов в области масс-спектра 12–14 а.м.у. не наблюдалось. Таким образом, ионы, представленные в масс-спектре на рис. 1, скорее всего, действительно являются продуктами метастабильного распада, образующимися в области движения пучка в скиммере или сразу за ним.

Впервые в электрораспылительном источнике наблюдались пики с массовыми числами 12 а.м.у., которые следует отнести к иону C^+ , образующемуся вследствие атомизации молекул растворителя (метанола) и ионизации фрагментов за счет перезарядки в газовой фазе с их последующим метастабильным распадом. Эффект открывает пути нового применения метода ЭРИАД для получения ионов элементов, способных „выживать“ в потоке спутного газа, но не являющихся катионами в растворах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Kebarle P., Verkerk U.H.* // Mass Spectrom. Rev. 2009. V. 28. N 6. P. 898–917.
- [2] *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А.* // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 379–383.
- [3] *Александров М.Л., Веренчиков А.Н., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Шкуров В.А.* // Науч. приборостроение. 1991. Т. 1. № 2. С. 2–36.
- [4] *Yamashita M., Fenn J.B.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 88. N 20. P. 4451–4459.
- [5] *Баженов А.Н., Булович С.В., Галль Л.Н., Крестина А.В., Лапушкин М.Н., Галль Н.Р.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 7. С. 45–53.
- [6] *Булович С.В., Баженов А.Н., Галль Н.Р.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 10. С. 28–34.
- [7] *Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Галль Н.Р.* // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. № 1. С. 11–18.
- [8] *Gall L.N., Fomina N.S., Giles R., Masukevich S.V., Beliaeva O.A., Gall N.R.* // Eur. J. Mass Spectrom. 2015. V. 21. N 4. P. 353–359.
- [9] *Блашенков Н.М., Самсонова Н.С., Семенов А.А., Галль Л.Н., Галль Н.Р.* Применение масс-спектрометрии ЭРИАД для детектирования следовых количеств бериллия // 3-й Съезд аналитиков. Сб. тез. докл. М., 2017. С. 157.
- [10] *Shiryaeva S.O., Grigor'ev A.I.* // J. Electrostat. 1995. V. 34. N 1. P. 51–59.
- [11] Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 419–420.
- [12] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* // Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергомашиздат, 1986. С. 106–132.
- [13] *Заикин В.Г., Микая А.И.* // Химические методы в масс-спектрометрии органических соединений. М.: Наука, 1987. 200 с.
- [14] *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 2003. 430 с.