

УДК 621.3848:546

Закономерности масс-спектрометрии ЭРИАД при анализе растворов неорганических солей. Галль Л.Н., Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Чуприков А.В., Шкуров В.А., Бабайн В.А., Шадрин А.Ю. // Научное приборостроение. Методы и приборы биотехнологии. Л.: Наука, 1988, с.16.

Исследованы возможности применения масс-спектрометрии ЭРИАД для анализа растворов неорганических солей, рассмотрены закономерности ионобразования многовалентных элементов. Предел обнаружения составляет  $10^{-13}$  и  $10^{-11}$  моль. Лит. - 15 назв., ил. - 5.

Л.Н.Галль, А.Н.Веренчиков, Н.В.Краснов, А.В.Чуприков, В.А.Шкуров (НТО АН СССР),  
В.А.Бабаин, А.Ю.Шадрин (Радиевый ин-т)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЭРИАД ПРИ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Метод масс-спектрометрии ЭРИАД [1], в котором первичные ионы образуются в результате электрогидродинамического (ЭГД) распыления растворов нелетучих термонеустойчивых соединений при атмосферном давлении с последующим вводом ионного пучка в масс-спектрометр через газодинамическую систему с дифференциальной откачкой, успешно использовался при анализе биоорганических соединений [2, 3]. Преимущества этого метода по сравнению с другими методами "мягкой" ионизации, связанные с возможностью получать масс-спектры, содержащие, в основном, пики молекулярных ионов, использованы для решения специальных задач медицинской биохимии [4], а также при демонстрации возможности анализа неорганических солей в растворах [5, 6].

В настоящей работе приводятся результаты дальнейшего исследования возможностей применения масс-спектрометрии ЭРИАД в анализе элементов, рассмотрены за-

Экспериментальная часть

Схема масс-спектрометрической установки приведена на рис.1. Исследуемый

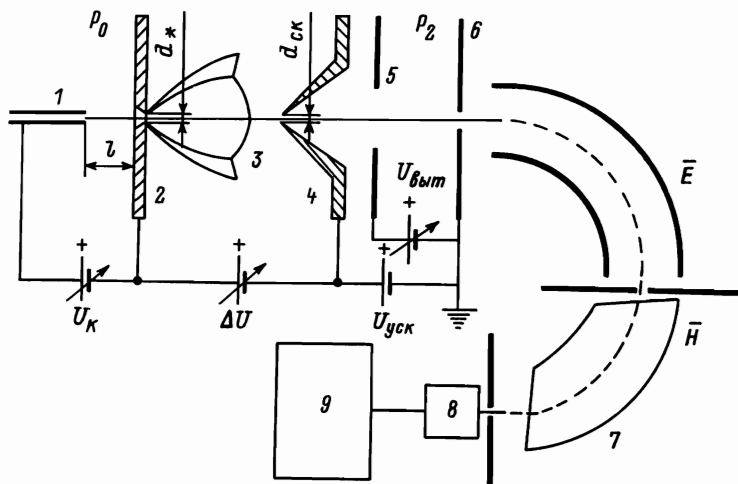


Рис.1. Схема экспериментальной установки с источником ЭРИАД: 1 - стальной капилляр; 2 - сопло; 3 - профиль сверхзвуковой струи и диска Маха; 4 - скиммер; 5 - электрод; 6 - входная щель масс-спектрометра; 7 - масс-анализатор; 8 - вторичный электронный умножитель; 9 - измерительно-вычислительный комплекс

раствор подается микронасосом через стальной капилляр с внутренним диаметром 0,12 мм. Между капилляром и противоэлектродом, который одновременно служит звуковым соплом, приложена разность потенциалов. Под действием электрического поля жидкость с торца капилляра распыляется в виде аэрозоля заряженных капель. Параметры системы распыления: расстояние между капилляром и соплом  $l = 4-15$  мм, величина потенциала на капилляре  $U_k = 2,5-4,5$  кВ и скорость подачи раствора  $Q = 0,5-5$  мкл/мин функционально связаны и выбираются так, чтобы получить стабильное тонкодисперсное распыление раствора и эффективное испарение образующихся микрокапель [7]. Распыление осуществляется при нормальных условиях в атмосфере воздуха или азота.

Образовавшиеся при испарении микрокапель ионные кластеры и молекулы спутного газа через звуковое сопло с критическим диаметром  $d_* = 0,4$  мм попадают в первую камеру системы дифференциальной откачки. Фоновое давление в камере  $P_1 \approx 350$  Па обеспечивается механическим насосом с производительностью 7,35 кВт. Выделение ядра струи осуществляется за диском Маха конусным скиммером с внешним и внутренним углами раствора равными  $\alpha_{\text{внеш}} = 90^\circ$  и  $\alpha_{\text{внутр}} = 70^\circ$  и диаметром отверстия  $d_{\text{ск}} = 0,16$  мм. Через скиммер, который в данных условиях работает как сверхзвуковое сопло, ионный пучок вместе с газовым потоком попадает во вторую камеру системы дифференциальной откачки. В этой области, являющейся общей с камерой анализатора масс-спектрометра, паромасляный диффузионный насос производительностью 514,5 кВт обеспечивает фоновое давление  $P_2 \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$  Па.

Формирование и транспортировка ионного пучка осуществляется в электрогазо-

динамических полях системы электродов ионной оптики. Значение напряжений на электродах источника ЭРИАД приведены на рис.1. Разность потенциалов между соплом и скиммером изменяется в пределах  $\Delta U = 0-800$  В, что позволяет не только избавиться от кластерных ионов в масс-спектре, но и регулировать степень фрагментации анализируемых ионов.

Типичные величины силы токов при работе источника имеют следующие значения: между капилляром и соплом  $I_c \approx 10^{-7}$  А, между соплом и скиммером  $I_{ск} \approx 10^{-8}$  А, сила тока монитора  $I_m \approx 10^{-11}$  А. Для анализа ионов по массе использовался статический масс-спектрометр с двойной фокусировкой МХТЗ20. В измеряемом диапазоне  $m/e = 1-1500$  дальтон масс-спектрометр с источником ионов ЭРИАД обеспечивает разрешающую способность  $R \sim 3000$  на уровне 10 % (для  $m/e = 300$ ). Сила тока на выходном коллекторе масс-спектрометра в диапазоне  $I_k = 10^{-12}-10^{-18}$  А усиливалась вторичным электронным умножителем с коэффициентом умножения  $K_{ву} \approx 10^6$  и регистрировалась с помощью измерительно-вычислительного комплекса ИВК АП-02.

Для приготовления растворов использовались дистиллированная вода и смешанные водно-органические растворители (метанол, этанол, ацетон, диоксан и др.) квалификации "х.ч." и "чда". Концентрация ионов в растворе контролировалась обычными химическими методами [8]. При распылении контролировали проводимость раствора ( $10^{-4}-10^{-6}$  Ом·см<sup>-1</sup>) и содержание нелетучего компонента (не более 10 г/л). Рабочие концентрации соли в растворе  $10^{-2}-10^{-7}$  моль/л.

## М а с с - с п е к т р о м е т р и я р а с т в о р о в н е о р г а н и ч е с к и х с о л е й

I. Одновалентные элементы: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl (I), Cu (I).

Распыление растворов, содержащих соли одновалентных металлов, приводит к малолинейчатым спектрам, при малых значениях  $\Delta U$  от 0 до 200 В состоящим из серий кластерных ионов типа  $Me^+(H_2O)_n (Sol)_m$ , где  $m, n = 0, 1, 2, \dots$ . Длина серии при фиксированном значении  $\Delta U$  зависит от прочности кластерных ионов и убывает в ряду щелочных металлов от  $Li^+$  к  $Cs^+$  в соответствии с прочностью связей в сольватных комплексах.

Увеличение  $\Delta U$  от 200 до 800 В вызывает разрушение кластерных ионов и в спектре остается только пик, соответствующий иону  $Me^+$  (рис.2а). Наибольшее  $\Delta U$  требуется для разрушения кластерных ионов типа  $H^+(H_2O)_n$ , в связи с чем линии протона в масс-спектре наблюдаются при  $\Delta U \geq 250$  В (рис.2б). В опубликованных экспериментальных данных, использующих различные методы получения ионов, связанные с распылением жидкостей, появление протона в масс-спектрах не отмечалось. В экспериментах с тяжелой водой  $D_2O$  показано, что состав кластерной оболочки определяется как компонентами раствора при выходе иона из заряженной капли и последующем ее разрушении в газовой фазе, так и процессами конденсации нейтральных молекул на ионах в сверхзвуковой струе. В результате в масс-спектре раствора соли в  $D_2O$  наблюдаются кластерные ионы, в состав которых входят и молекулы  $H_2O$ .

Количественные соотношения между концентрацией соли в растворе, типом растворителя и значениями ионных токов металлов и их кластеров, а также величинами пределов обнаружения существенно зависят от природы катиона и растворителя. Так, например, для водного раствора эквимолярной смеси солей щелочных металлов наблюдается соотношение ионных токов  $Li : Na : K : Rb : Cs = 0,06 : 0,2 : 0,5 : 0,8 : 1$ , которое изменяется при переходе к метанолу  $Li : Na : K : Rb : Cs = 0,3 : 0,5 : 0,75 : 0,9 : 1$ .

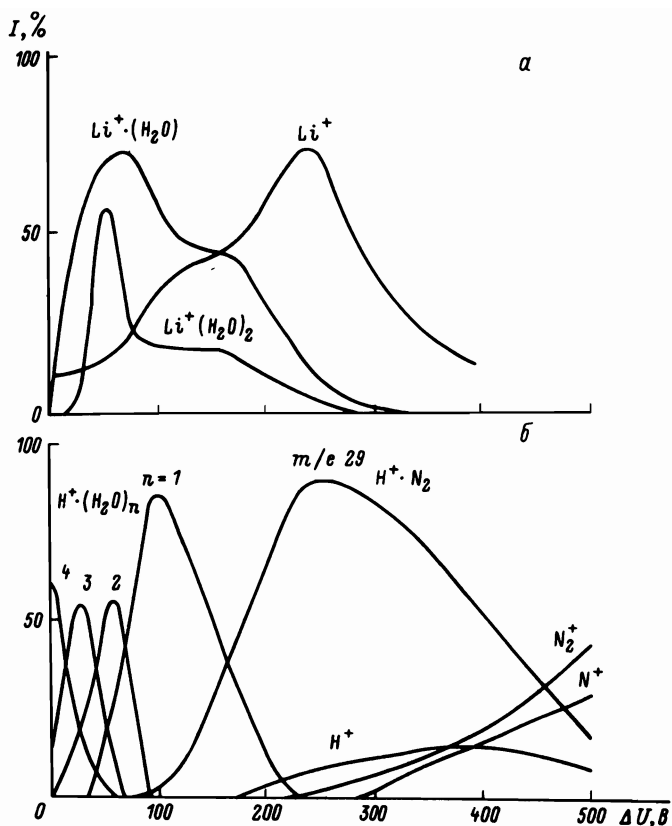


Рис.2. Зависимость интенсивности пиков кластерных ионов от величины  $\Delta U$ : а - масс-спектрометрия ЭРИАД  $10^{-4}$  М раствора  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 9/1$ ; б - масс-спектрометрия с ионизацией при атмосферном давлении пары воды в  $\text{N}_2$

Наблюдаемый "матричный" эффект отражает различия в сольватирующей способности растворителя и разницу в энергии выхода ионов из капли.

2. Двухвалентные элементы:  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Zn}$ ,  $\text{Hg}$  (II),  $\text{Mn}$  (II),  $\text{Pb}$  (II),  $\text{Fe}$  (II),  $\text{Co}$  (II),  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Ni}$  (II), а также ионы  $\text{UO}_2^{+2}$ ,  $\text{ZrO}^{+2}$ .

Для двухвалентных элементов можно было ожидать получения многолинейчатых спектров положительных ионов, имея в виду многообразие форм взаимодействия заряженных и нейтральных частиц в жидкой и газовой фазах. Действительно, в масс-спектрах при малых значениях  $\Delta U$  наблюдаются ионы, существующие в растворе, типа  $\text{Me}^{++}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Sol}$ ) $_m$ ,  $(\text{MeAl})^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Sol}$ ) $_m$ ,  $(\text{MeOH})^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Sol}$ ) $_m$ , где  $\text{Sol}$  - молекула растворителя,  $\text{Al}$  - одновалентный анион,  $m$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ; однако, с другой стороны, в спектре присутствуют ионы, наличие которых в растворе практически нереально:  $\text{Me}^+$ ,  $\text{MeO}^+$ ,  $\text{MeH}^+$ .

Увеличения  $\Delta U$  до 800 В приводит к разрушению кластерных ионов, и при таких напряжениях элемент представлен в масс-спектре ионами  $\text{Me}^{++}$ ,  $\text{Me}^+$ ,  $\text{MeO}^+$ ,  $\text{MeAl}^+$ ,  $\text{MeOH}^+$  (рис.3). Двухзарядные ионы элементов наблюдаются для  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ca}$ , соотношение  $\text{M}^{+2}/\text{M}^+$  равно 2-4 и 4-10, соответственно, для  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$ . Для  $\text{Ca}$  интенсивность линии  $m/e = 20$  на уровне шума.

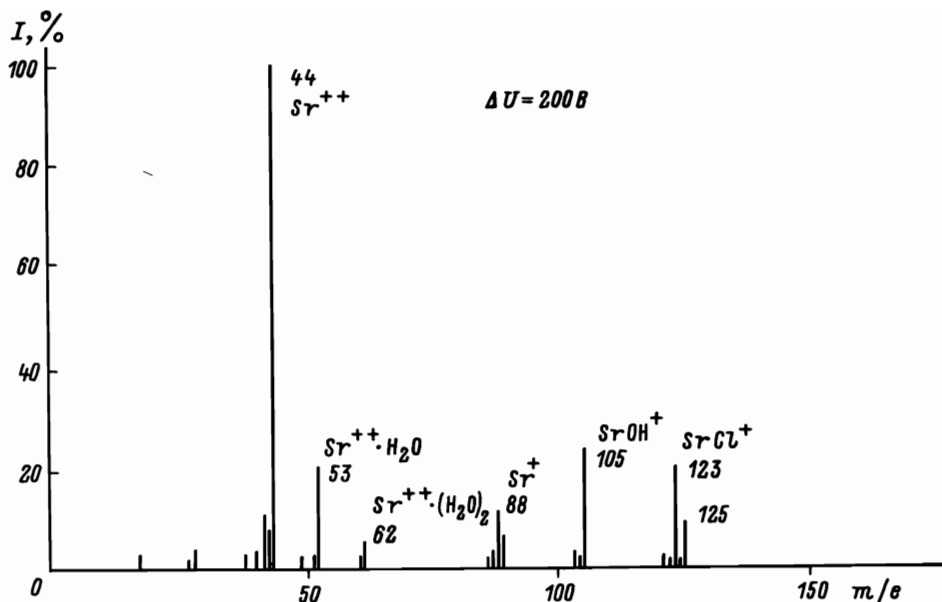


Рис.3. Масс-спектр  $10^{-4}$  М раствора  $SrCl_2$  в воде

### 3. Многовалентные элементы.

Особенностью масс-спектрометрии растворов многовалентных элементов является пороговое появление в масс-спектре ионов, включающих исследуемый элемент, при плавном увеличении  $\Delta U$ , начиная с 250 В. Наиболее простой вид масс-спектра наблюдается при  $\Delta U > 350$  В. Металлы в этом случае представлены ионами  $Me^+$ ,  $MeO^+$ ,  $MeO_2^+$ , а также ионами  $Me^{++}$  для  $Eu$  и  $La$ . Увеличение значения  $\Delta U$  приводит к перераспределению интенсивностей линий: вклад иона  $Me^+$  в общий ионный ток растет (рис.4).

Поскольку образование оксоионов в растворе маловероятно [9], были проведены контрольные эксперименты по определению канала их образования в атмосфере 99,996 % азота и воздуха. Распылялся раствор  $YCl_3$  в изотопно меченой воде  $H_2^{18}O$ . Замена воздуха на азот указанной чистоты привела к десятикратному падению интенсивности пика оксида  $Y^{16}O^+$ , появлению пика  $Y^{18}O^+$  с интенсивностью, приблизительно на порядок меньше, чем  $Y^{16}O^+$ . По-видимому, основным каналом образования оксоионов является окисление остаточным ( $10^{-3}$ %) кислородом в газовой фазе.

### 4. Связь между концентрацией и ионным током.

При анализе растворов индивидуальных соединений, например, солей щелочных металлов, обнаружено, что величина ионного тока пропорциональна величине тока ЭГД-струи, которая, в свою очередь, нелинейно зависит от концентрации соли. Ионный ток наблюдается при концентрации индивидуальной соли в диапазоне от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  М. Анализ растворов солей с более низкой концентрацией:  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  М возможен при добавлении в раствор другого электролита с концентрацией  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  М, которая соответствует оптимальному режиму распыления.

В случае многокомпонентной смеси солей, с катионами, близкими по химическим свойствам и массе, наблюдаются простые зависимости между ионными токами и концентрациями этих катионов. Например, в таких системах, как  $CsNO_3$  -  $RbNO_3$  и

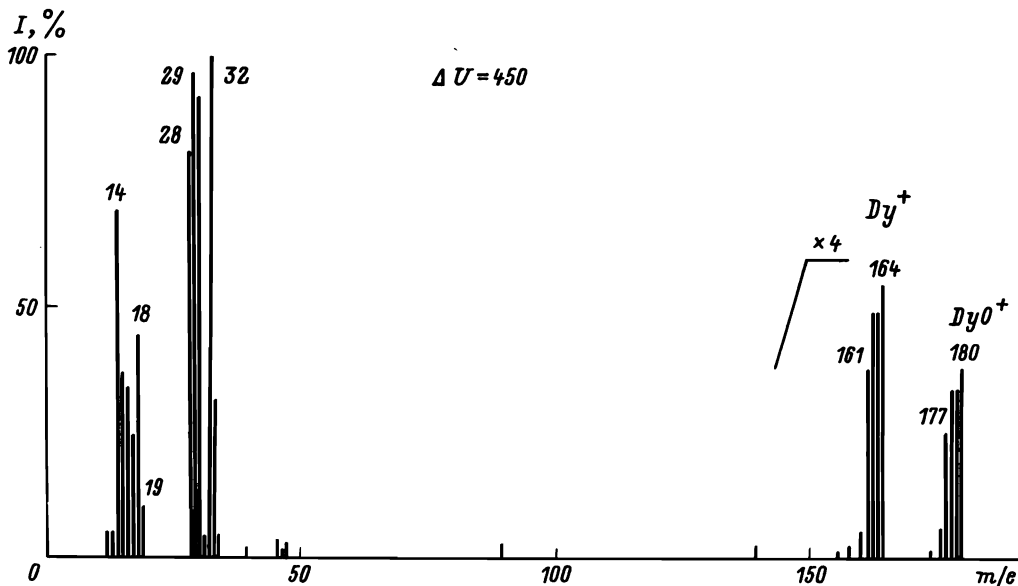


Рис.4. Масс-спектр  $10^{-4}$  М раствора  $Dy(NO_3)_3$  в  $C_2H_5OH/H_2O = 9/1$

$La(NO_3)_3 - Pr(NO_3)_3 - Tm(NO_3)_3$ , показано, что в диапазоне концентраций  $10^{-5} - 10^{-3}$  М отношение интенсивностей ионных токов пропорционально отношению концентраций соответствующих катионов (рис.5). Это позволяет определить неизвестные концентрации компонентов в масс-спектрометрии ЭРИАД, используя метод внутреннего стандарта или метод изотопного разбавления.

#### Обсуждение результатов

Все исследованные элементы, образующие положительные ионы в растворе, в масс-спектрах ЭРИАД неизменно дают пики, соответствующие однозарядному иону. Это позволяет проводить исследования состава растворов, содержащих смеси неорганических солей.

Отметим, что в сходных с ЭРИАД масс-спектрометрических методах EЭРИ [10] и АРИЕ [11-13] наблюдались только ионы одновалентных элементов, причем элементы переходной группы наблюдались только в виде комплексов  $[AgNH_3]^+$  и  $[HgCH_3]^+$ .

В масс-спектрах ЭРИАД надежно зафиксировано также появление двухзарядных ионов  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}[(CH_3)_2S=O]_2$  и  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ .

В работе [13] при рассмотрении возможной модели образования ионов было сделано предположение о полевом испарении ионов из микрокапель при достижении ими определенных размеров. При этом, учитывая большое значение энергии гидратации

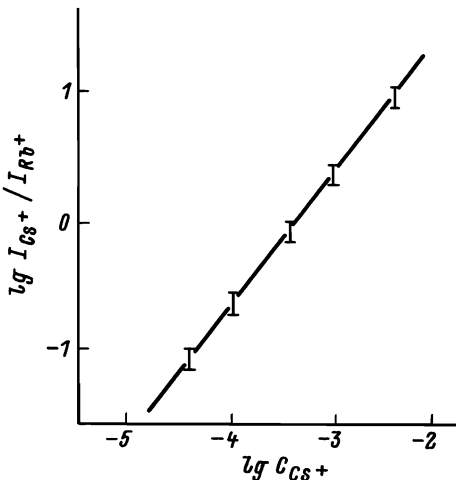


Рис.5. Зависимость отношения ионных токов  $Cs^+$  и  $Rb^+$  от концентрации соли цезия в растворе. Концентрация  $RbNO_3$  в растворе постоянна и равна  $5 \cdot 10^{-4}$  М

многозарядного иона и результаты экспериментов, на основе качественного рассмотрения был сделан вывод о невозможности полевого испарения многозарядных ионов. Полученные нами результаты: обнаружение в масс-спектрах двухзарядных ионов, многовалентных элементов – в виде однозарядных ионов и оксоионов, а также количественные соотношения эффективности экстракции различных ионов, потребовали уточнения модели ионообразования.

Считая, что основным процессом образования ионов в методе ЭРИАД является полевое испарение заряженных кластеров в поле собственного заряда малых ( $10^{-8}$  м) капель, обобщим оценку [11] скорости полевого испарения на случай испарения многозарядных кластеров:

$$j = \frac{z N^+ k T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k T}\right);$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G - 2 \frac{e^2 N^+ Z R}{4\pi \epsilon_0 r^2} - \frac{e^2 Z^{3/2}}{r (N^+)^{1/2} 4\pi \epsilon_0};$$

где  $j$  – ток ионов из капли в газовую фазу;  $N$  и  $N^+$  – число ионов и избыточных зарядов в капле радиусом  $r$ ;  $Z$ ,  $R$  и  $\Delta G$  – заряд, радиус и свободная энергия гидратации ионного кластера;  $\Delta G^\ddagger$  – высота потенциального барьера полевого испарения;  $h$  – постоянная Планка;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

Оценивая  $\Delta G$  многозарядного кластера по модели Борна, получим

$$\Delta G = 4\pi R^2 \gamma + \frac{(Ze)^2}{8\pi \epsilon_0 R},$$

где  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения. Минимум  $\Delta G$  водных кластеров ( $\gamma = 0,07$  н/м) достигается при  $R = 4A$ .  $Z^{2/3}$  и составляет  $\Delta G = 2,71 \cdot Z^{1/3}$  (эВ). Для капель с  $r = 80A$  и предельным числом избыточных зарядов  $N^+ = 100$  значение  $\Delta G^\ddagger$  составляет 0,7 эВ для однозарядных и 0,55 эВ для двухзарядных ионов. Таким образом, двухзарядные ионы должны испаряться эффективнее однозарядных. Этот вывод подтверждается наличием в масс-спектрах ЭРИАД интенсивных пиков  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ , а также присутствием пиков  $Eu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $[(CH_3)_2S=O]_3^+$ ,  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  и  $La^{2+}$ . Однако для остальных апробированных многовалентных элементов в масс-спектрах зафиксированы только однозарядные ионы. Противоречие разрешается, если учесть, что многозарядные ионы, имеющие высокий второй потенциал ионизации  $I_2$ , должны захватывать электрон при столкновении с молекулами, имеющими более низкий первый потенциал ионизации. Такие процессы перезарядки могут происходить при столкновении иона или ионного кластера с молекулами  $N_2$  ( $I_1 = 15,6$  эВ),  $O_2$  ( $I_1 = 12,1$  эВ), а также при распаде многозарядного водного кластера на заряженные фрагменты ( $I_1(H_2O) = 12,6$  эВ). Сравнение потенциалов ионизации различных элементов [15] показывает, что все наблюдавшиеся двухзарядные ионы действительно имеют  $I_2$  ниже, чем  $I_1(H_2O)$  и  $I_1(O_2)$ , а не наблюдавшиеся – выше. Таким образом, представления о полевоом испарении многозарядного иона и его дальнейшей перезарядке качественно объясняют такие особенности масс-спектров многовалентных элементов, как появление ионов в одно- и двухзарядной форме.



## Выводы

1. Исследованы возможности применения масс-спектрометрии ЭРИАД для анализов растворов неорганических солей. Для 48 опробованных элементов таблицы Менделеева получены простые масс-спектры, включающие пики однозарядных положительных ионов. Предел обнаружения составляет  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  моль. Рабочий диапазон концентраций  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  моль/л.

2. Присутствие в масс-спектрах ионов многовалентных элементов в двух- и однозарядной форме, противоречащее существующим моделям, может быть объяснено на основе представлений о преимущественном полевом испарении многозарядных кластерных ионов и их дальнейшей перезарядке на молекулах  $O_2$  и  $H_2O$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А.// ЖАХ, 1985, Т.40, № 9, с.1570.
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.
3. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А.// Биоорганич.химия, 1984, 10, № 5, с.711.
4. Молчанова Т.П., Токарев Ю.Н., Миргородская О.А., Подтележников А.В., Грачев С.А.//Тр.7 Всес.конф.по химии белков и пептидов. Таллин, 1987, с.175.
5. Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А., Бабаин В.А.// Тез. III Всес.конф.по химии урана. Москва, 1985.
6. Галль Л.Н., Краснов Н.В., Шкуров В.А., Долгов К.А., Бабаин В.А., Щадрин А.Ю.//Тез.II Всес.конф.по аналитической химии радиоактивных элементов. Москва, 1986, с.20.
7. Галль Л.Н., Краснов Н.В., Куснер Ю.С., Николаев В.И., Приходько В.Г., Симонова Г.В.//ЖТФ, 1984, Т.54, № 8, с.1572.
8. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.:Химия, 1965.
9. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979, с.216–541.
10. Fenn J.B. // Anal. Chem, 1985, V,57, p. 675.
11. Thomson B.A., Iribarne J.V. // J. Chem. Phys., 1976, V,64, p. 2287.
12. Thomson B.A., Iribarne J.V. // J. Chem. Phys., 1979, V,71, p. 4451.
13. Thomson B.A., Iribarne J.V. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1983, V,50, p.331.
14. Dole M., Cox H.L. Jr., Glentes J. // Adv. Chem., 1971, Ser. 1255, p. 73.
15. Смирнов Б.М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1978, с.392.