

Исследование механизма образования катионов в масс-спектрометрии ЭРИАД/М.Л. Александров, Л.Н. Галль, А.Н. Веренчиков, Н.В. Краснов, В.А. Шкуров // Научное приборостроение. — 1991. — Т. 1. — № 2. — С. 3.-36.

На примере масс-спектрометрического метода ЭРИАД проведено экспериментальное исследование закономерностей образования ионов в масс-спектрометрических методах с экстракцией ионов из испаряющегося заряженного аэрозоля. Оценены характеристики заряженного аэрозоля электрогидродинамической (ЭГД) струи в области с атмосферным давлением газа. Проанализированы масс-спектры растворов солей с многозарядными катионами металлов и органическими катионами, а также масс-спектров макромолекул, образующих в растворе многозарядные аддукт-катионы. Изучен ряд искажений состава первичного ионного пучка в газовой фазе. Исследованные закономерности объяснены на основе модели полевого испарения растворных ионов из заряженных микрокапель с учетом газофазных ион-молекулярных реакций. Библ. — 30 назв. Ил. — 19. Табл. — 4.

І. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАУЧНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

**М.Л. Александров, Л.Н. Галль, А.Н. Веренчиков,
Н.В. Краснов, В.А. Шкуров**
(Институт аналитического приборостроения АН СССР,
Ленинград)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЭРИАД

Для масс-спектрометрического анализа нелетучих термически нестабильных соединений разработан ряд методов „мягкой“ ионизации, которые успешно применяются для идентификации молекул лабильных веществ при решении задач органической химии, биохимии, медицины и экологии [1-3].

Метод масс-спектрометрии ЭРИАД (экстракция ионов из раствора при атмосферном давлении [4]), включающий стадии электрогидродинамического (ЭГД) распыления раствора, испарения заряженных микрокапель в плотном газе, отбора и транспортировки ионов через систему с дифференциальной откачкой, позволяет проводить анализ при непрерывной подаче раствора, содержащего неорганические соли, биоорганические соединения и их комплексы в диапазоне концентраций от 10^{-2} до 10^{-7} моль/л. Аналитические возможности масс-спектрометрии ЭРИАД при анализе растворов соединений различной химической природы продемонстрированы в работах [5, 6].

Метод ЭРИАД имеет много общего с другими спрэй-методами, в число которых входят: Aerospray (AS) [7], Electrospray (ES) [8], Ion Spray (IS) [9], Thermospray (TS) [10], Atmospheric Pressure Ionization (API) в сочетании с ультразвуковым распылением жидкости [11]. Во всех этих методах анализируемый раствор превращается в тонко диспергированный заряженный аэрозоль, который испаряется в области с атмосферным давлением газа, а продукты испарения, в том числе и заряженные ионы, отбираются в камеру масс-анализатора через газодинамическую транспортирующую систему. Различие в используемых методах диспергирования и зарядки микрокапель не меняет сути физических процессов, приводящих к экстракции ионов из испаряющегося заряженного аэрозоля. Это подтверждается сходством масс-спектров для различных спрэй-методов (табл. 1).

В настоящее время нет единого мнения о механизме образования ионов при испарении заряженных капель. Так, Доул

Таблица 1

Катионы, наблюдаемые в масс-спектрах ЭРИАД
и других spray-методов

| Тип иона | Соединение | ЭРИАД | ES, AS, IS, TS, API |
|-----------------|--|---|--|
| M ⁺ | CsNO ₃ | Cs ⁺ | Cs ⁺ [7, 10, 12] |
| | AgNO ₃ | Ag ⁺ | (AgNH ₃) ⁺ [7] |
| | R ₄ NCl ^{a)} | NR ₄ ⁺ | NR ₄ ⁺ [7, 8, 9, 10] |
| M ²⁺ | BaCl ₂ ^{b)} | Ba ⁺ , Ba ²⁺ , BaOH ⁺ , BaCl ⁺ | Ba ⁺ —, [12] |
| | ZnCl ₂ | Zn ⁺ , ZnOH ⁺ , ZnCl ⁺ | (0) |
| | Eu(NO ₃) ₃ ^{b)} | Eu ⁺ , Eu ²⁺ , EuO ⁺ , EuO ₂ ⁺ | (0) |
| | Th(NO ₃) ₄ | Th ⁺ , ThO ⁺ , ThO ₂ ⁺ | (0) |
| | UO ₂ (NO ₃) ₂ | UO ₂ ⁺ , UO ⁺ , U ⁺ , UO ₂ OH ⁺ | (0) |
| | R ₃ N ⁺ (CH ₂) _n NR ₃ ⁺ ·2Br ⁻ ^{b)} | M ²⁺ , MBr ⁺ | Ониевые соли |
| | Порфирин·4Cl ⁻ ^{b)} | M ⁴⁺ , M ³⁺ , M ²⁺ | M ²⁺ , M ⁺ [13, 14] |

| | | | |
|-------------|---|---|---|
| MH^+ | NR_3 , NHR_2 , NH_2R ^{а)} Аргинин ^{а)} Аденозин ^{а)} | MH^+ MH^+ MH^+ | MH^+ [7-11] MH^+ [7-11] MH^+ [7, 8] |
| $M(H^+)_z$ | Брадикинин/НСI ^{б)} Грамицидин/НСI ^{б)} Инсулин/НСI ^{б)} Цитохром С/ТФУ ^{б)} | $M(H^+)_2$, MH^+ $M(H^+)_2$, MH^+ $M(H^+)_z$, $z = 5, 4, 3, 2$ $M(H^+)_z$, $z = 16 \div 5$ | $M(H^+)_2$, MH^+ $M(H^+)_2$, MH^+ [8, 15] z до 6 [15, 16] z до 21 [15, 16] |
| $M+zCat^+$ | Сахароза/NaJ Эритромицин/КJ Полиэтилен гли- коль/NaCl | MNa^+ MK^+ (0) | MNa^+ [16] (0) $EG_{\Pi}(Na^+)_z$ [17] |
| $MCat^{z+}$ | Витамин B_{12} /BaCl ₂ Аргинин/BaCl ₂ | MBa^{2+} MBa^{2+} | (0) (0) |

а) При $\Delta U > 200$ В наблюдаются фрагментные ионы.

б) Заряд иона зависит от величины ΔU .

(0) Нет экспериментальных данных.

[18], впервые использовавший распыление электрическим полем и газодинамическую систему для получения ионов полистирола, предполагал, что образование ионов может быть связано как с процессом полевой десорбции с острия жидкого мениска при ЭГД-распылении, так и с многократным рэлеевским распадом испаряющихся заряженных капель. Существенный шаг в понимании процессов ионообразования связан с работой Ирибарне и Томсона [19], описавших модель полевого испарения (эмиссии) кластерных ионов в поле собственного заряда капли. Авторы работ [8, 14–17, 20], анализируя возможные механизмы образования ионов из распыленной жидкости, считают, что эта модель наилучшим образом объясняет имеющиеся экспериментальные данные. Сходные представления используются и в модели образования ионов из растворов электролитов и поверхности соли в методе полевой десорбции [21]. В соответствии с моделью Ирибарне и Томсона при достаточно высокой напряженности электрического поля на поверхности заряженной капли энергетический барьер гидратации ионного кластера становится соизмеримым с теплотой испарения молекул растворителя. При этом, принимая во внимание большие значения энергии гидратации для ионов переходных металлов, многозарядных ионов многовалентных элементов, ионов больших молекул органических соединений, в работе [19] сделан вывод о невозможности появления таких ионов при полевом испарении из заряженных капель. Этот вывод соответствует экспериментальным данным [8, 19], где указанные ионы не наблюдались в масс-спектре, но противоречит более поздним результатам для спрей-методов (см. табл. 1).

Последовательное рассмотрение всех фаз формирования ионного пучка в методе ЭРИАД позволяет предложить более адекватную модель экстракции ионов в газовую фазу при испарении заряженных капель, включающую представления Ирибарне и Томсона как составную часть. Эта модель позволяет объяснить основные закономерности масс-спектрометрии спрей-методов ионизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема масс-спектрометрической установки приведена на рис. 1 (подробное описание см. в работе [6]). Исследуемый раствор подается микронасосом в стальной капилляр с внутренним диаметром 0.12 мм. Между капилляром и противоэлектродом, который одновременно служит звуковым газодинамическим соплом, приложена разность потенциалов U_k . Под действием электрического поля жидкость распыляется в виде аэрозоля заряженных капель. Расстояние между капилляром и соплом равно 5–15 мм, величина потенциала капилляра $U_k = 2.5 - 4.5$ кВ и скорость подачи раствора $P = 0.5 - 5$ мкл/мин, функционально связанные параметры, которые выбираются так, чтобы получить стабильное тонкодисперсное распыление рас-

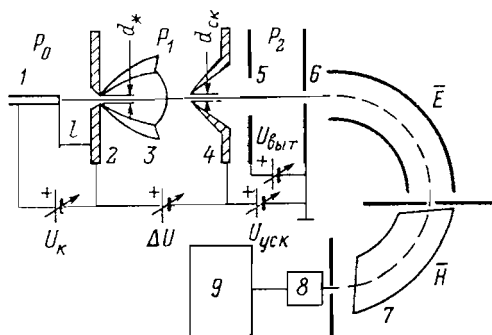


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — стальной капилляр; 2 — сопло; 3 — профиль сверхзвуковой струи и диска Маха; 4 — скиммер; 5 — электрод; 6 — входная щель масс-спектрометра; 7 — масс-анализатор; 8 — вторичный электронный умножитель; 9 — измерительно-вычислительный комплекс

твора и эффективное испарение образующихся микрокапель. Распыление осуществляется при нормальных условиях в атмосфере воздуха или азота.

Образовавшиеся при испарении микрокапель ионы 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 $P_1 = 350$ Па обеспечивается механическим насосом с производительностью 10 л/с. Выделение ядра струи осуществляется за диском Маха конусным скиммером с внешним и внутренним углами раствора, равными $\alpha_{ext} = 90^\circ$ и $\alpha_{int} = 70^\circ$ и диаметром отверстия $d_s = 0.16$ 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 700 л/с обеспечивает фоновое давление $P_2 = 2.8 \cdot 10^{-3}$ Па.

Применяемая газодинамическая схема, характеризующаяся высоким промежуточным давлением 3–10 торр в области между соплом и скиммером впервые использована в [4]. Такая схема обеспечивает возможность работы с ускоряющим потенциалом U_s до 5 кВ и разностью потенциалов ΔU между соплом и скиммером до 1 кВ. Это позволяет совмещать источник ионов ЭРИАД со статическим масс-спектрометром высокого разрешения. Изменение ΔU позволяет управлять видом регистрируемого масс-спектра — разрушать кластерные катионы и получать масс-спектры, в которых исследуемые соединения представлены преимущественно квазимолекулярными катионами, а при даль-

нейшем увеличении ΔU получать спектры осколочных катионов с регулируемым уровнем фрагментации [22, 23]. Кроме того, изменением величины ΔU можно в широких пределах регулировать заряд многозарядных катионов, что позволяет отличить их от однозарядных молекулярных и осколочных катионов.

Типичные величины токов при работе источника имеют следующие значения: между капилляром и соплом $I_N = 10^{-7}$ А, между соплом и скиммером $I_S = 10^{-8}$ А, за входной щелью $I_m = 10^{-11}$ А. В качестве анализатора использовался статический масс-спектрометр с двойной фокусировкой МХ1320. В измеряемом диапазоне $m/z = 1-1500$ а.е. масс-спектрометр с источником ионов ЭРИАД обеспечивает разрешающую способность $R_{0.1} = 3000$. Ионный ток за выходной щелью масс-спектрометра в диапазоне $I_c = 10^{-12}-10^{-18}$ А усиливается вторичным электронным умножителем с коэффициентом умножения $K = 10^6$ и регистрируется усилителем. Записываемый спектр обрабатывается измерительно-вычислительным комплексом ИВК-АП-02.

Для приготовления растворов использовались дистиллированная вода и смешанные водно-органические растворители (метанол, этанол, ацетон, диоксан и др.) квалификации „х.ч.“ и „ч.д.а.“. Концентрация ионов в растворе контролировалась обычными химическими методами. При распылении контролировались: проводимость раствора ($10^{-4} \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) и содержание нелетучего компонента (не более 10 г/л). Рабочие концентрации раствора $10^{-2}-10^{-7}$ М.

Характеристики аэрозоля ЭГД струи при атмосферном давлении

При моделировании процессов экстракции ионов из испаряющегося заряженного аэрозоля важно оценить такие параметры аэрозоля, как начальные размер и заряд капель, время их испарения и температуру поверхности, необходимо определить на какой стадии испарения заряженных капель экстрагируются ионы.

В характерном для масс-спектрометрии ЭРИАД тонкодисперсном режиме распыления водно-метанольных растворов со скоростью потока $Q \sim 10^{-8}$ кг/с, проводимостью раствора $\chi \sim 10^{-6}-10^{-4}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при потенциале распыления $U \sim 3$ кВ удельный заряд капель поставляет $q/m \sim 10$ Кл/кг, а измеренный методом спектральной прозрачности радиус капель составляет $r \sim 3 \cdot 10^{-7}$ м [24]. Тогда заряд единичной капли составляет $\sim 8 \cdot 10^{-16}$ Кл, что соответствует $5 \cdot 10^5$ элементарным зарядам на каплю. Полученные цифры не противоречат оценке размера капель, найденной по соотношению Рэлея [25]:

$$R = \left[\frac{36\epsilon_0\gamma}{\rho_0^2 (g/m)^2} \right]^3, \quad (1)$$

где $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; γ — коэффициент поверхностного натяжения; ρ_0 — плотность жидкости.

Для метанола ($\gamma = 0.22$ Н/м, $\rho_0 = 780$ кг/м³) из формулы (1) получается, что размер каплей не превышает $R < 5.5 \cdot 10^{-7}$ м.

Время испарения капли метанола в приближении свободно-молекулярного режима можно вычислить по формуле:

$$\tau_{ev} = \frac{R_0 \rho_0}{\alpha_c \rho_s (T_s) V} = \frac{R_0}{\Phi}; \quad R(t) = R_0 - \Phi \cdot t;$$

$$T_s = T_g - \frac{\alpha_c \rho_s (T_s) L}{\alpha_T \rho_g C_p},$$

где α_c и α_T — коэффициенты конденсации и термической аккомодации; ρ_s — плотность насыщенного пара; Φ — скорость испарения; T_g и T_s — температура газа и капли; L — теплота парообразования; C_p — теплоемкость газа; V — тепловая скорость молекул пара.

Для $\alpha_c = 0.04$ и $\alpha_T = 0.1$ [26] время испарения τ_{ev} составляет 10^{-3} с, скорость испарения $\Phi = 3 \cdot 10^{-4}$ м/с, а охлаждение поверхности $T_g - T_s \sim 10$ °С. Оценка τ_{ev} согласуется с экспериментальной оценкой времени движения каплей до момента их полного испарения.

При характерной подвижности каплей $K \approx 2 \cdot 10^{-5}$ м²/В·с [27], время прохождения пути X ($X = 0 - l$) в поле напряженностью

$$E = \frac{U}{(X - X^2/2l) \cdot \ln(2l/r_T)}$$

может быть определено как

$$t = \frac{(X^2/2 - X^3/6l) \cdot \ln(2l/r_T)}{K \cdot U},$$

где l — расстояние от капилляра до сопла; r_T — радиус кривизны жидкого мениска, аппроксимируемого гиперболоидом вращения.

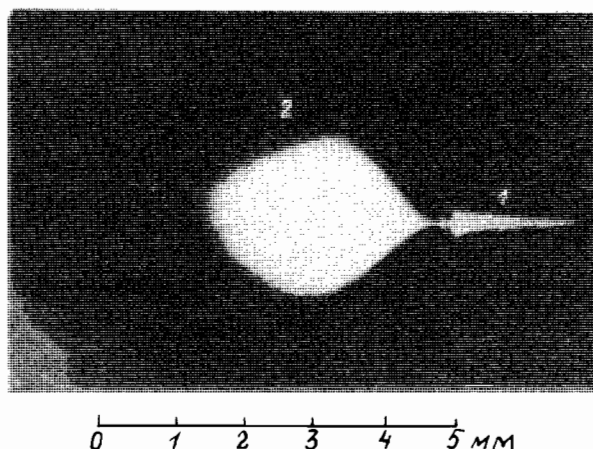


Рис. 2. Фотография факела ЭГД струи: 1 — капилляр; 2 — капельный аэрозоль

Оценивая длину пути до полного испарения капель на основе фотографий визуализированного аэрозоля ЭГД струи (рис. 2) $X \approx 5$ мм, получим, что время полного испарения метанольных капель при $U = 3 \cdot 10^3$ В и $l = 10$ мм составляет $\tau_{ev} \approx 10^{-3}$ с, то есть значение того же порядка, что и предыдущая оценка.

Аналогичные данные можно получить для ЭГД струи водного раствора. Так, из (1) следует, что $R_0 < 6 \cdot 10^{-7}$ м ($q/m \approx 10$ Кл/кг), поскольку экспериментально измеренная длина пути испарения X составляет ~ 15 мм. Отсюда находим время полного испарения капель: $\tau_{ev} \approx 10^{-2}$ с. Это соответствует величине скорости испарения $\Phi \approx 5 \cdot 10^{-5}$ м/с ($\alpha_c \approx 0.01$) и охлаждению поверхности водной капли $T_g - T_s \approx 10$ °С.

Определение зоны испарения капель позволяет связать испарение капель и экстракцию ионов. С этой целью проводилось масс-спектрометрическое зондирование факела метанольной ЭГД струи путем изменения расстояния l между капилляром и соплом системы распыления. На рис. 3 приведена зависимость от l полного тока I_N струи, отбираемого за соплом, и тока I_{Me^+} на коллекторе масс-спектрометра для ионов щелочных металлов. При достаточно большом расстоянии l токи I_{Me^+} и ток I_N меняются пропорционально. При малом $l = 5 - 7$ мм режим ЭГД-распыления сохраняется, что подтверждается плавным изменением $I_N = f(l)$. Однако ток ионов I_{Me^+} исчезает. Поскольку $l \approx 5$ мм соответствует расстоянию, на котором капли ЭГД струи испаряются, зависимости рис. 3 подтверждают появление ионов на заключительной стадии испарения капель. Узкая зона образования ионов свидетельствует о том, что в ЭГД

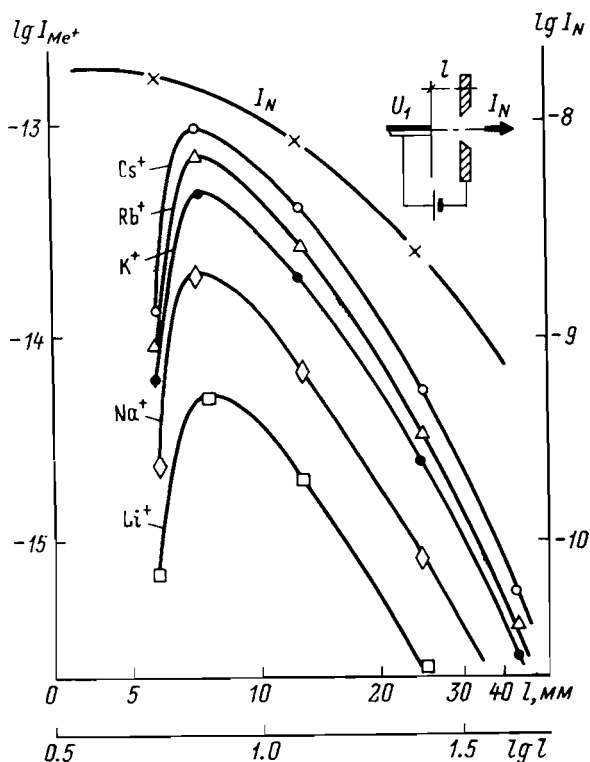


Рис. 3. Графики зависимости величины тока (I_N , А), измеряемого за соплом, и величин ионных токов (I_{Me^+} , А) щелочных металлов на коллекторе масс-спектрометра от расстояния (l , мм) между капилляром и соплом; раствор солей в 90 % метаноле. $C_{Li^+} = C_{Na^+} = C_{K^+} = C_{Rb^+} = C_{Cs^+} = 2 \cdot 10^{-4}$ М

струе не происходит рэлеевского распада капель с образованием существенно отличающихся по размеру осколков. Постоянное отношение токов различных ионов во всей ЭГД струе подтверждает, что экстракция всех ионов щелочных металлов происходит одновременно.

Особенности получения масс-спектров ЭРИАД для различных типов катионов в растворе

$I. M^+$ — однозарядные катионы металлов Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, тетраалкиламмониевых и фосфониевых солей, металлокомплексов.

ЭРИАД МС растворов, содержащих соли одновалентных металлов приводит к простым малолинейчатым спектрам, состоящим

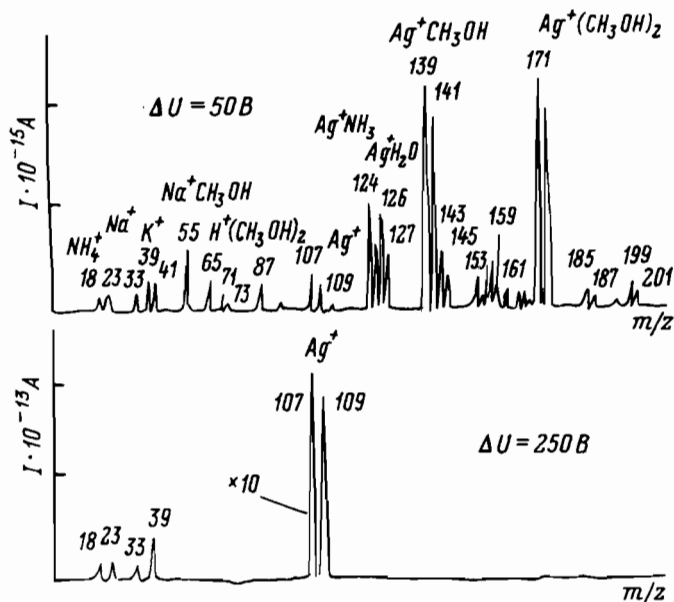


Рис. 4. Масс-спектры раствора AgNO_3 в 80 % метаноле при $\Delta U = 50$ и 250 В

из серий кластерных катионов типа $M^+(H_2O)_n(Sol)_m$, где $n, m = 0, 1, 2, \dots$ при малых значениях $\Delta U = 0 - 200$ В. Увеличение $\Delta U = 200 - 800$ В вызывает разрушение кластерных катионов, и в спектре остается только пик, соответствующий M^+ (рис. 4). Длина серии при фиксированном ΔU зависит от прочности кластерной оболочки и, например, в ряду щелочных металлов убывает от Li^+ к Cs^+ .

Отмечено, что относительная интенсивность пиков катионов в масс-спектре зависит от природы катиона и природы растворителя. Так, для щелочных металлов в воде $\text{Li} : \text{Na} : \text{K} : \text{Rb} : \text{Cs} = 0.05 : 0.1 : 0.3 : 0.6 : 1$ и в метанольном растворе — $0.16 : 0.4 : 0.6 : 0.8 : 1$. Здесь следует отметить, что при распылении водных растворов требуется увеличить расстояние капилляр—сопло и использовать сухой азот в качестве спутного газа во избежание пробоев в источнике.

II. M^{z+} — Многозарядные катионы металлов Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Nb, U, катионы ди-, три-, тетра-, пента-, тетраалкиламмониевых солей и органических комплексов.

Все перечисленные элементы, образующие катионы в растворе, зарегистрированы в масс-спектрах ЭРИАД. Полученные спектры характеризуются многолинейчатостью, связанной с тем, что каждому элементу соответствуют несколько пиков.

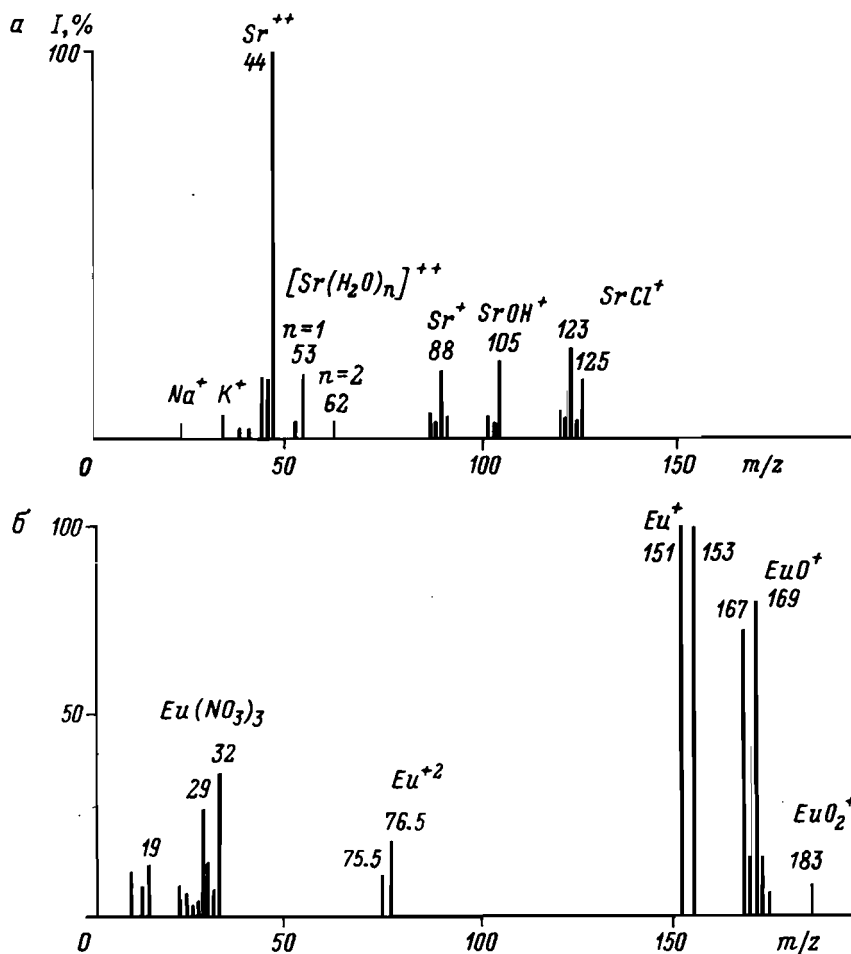


Рис. 5. Масс-спектры растворов SrCl_2 (а) и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, в которых обнаружены пики двузарядных ионов металлов: а - при $U_k = 3$ кВ, $\Delta U = 200$ В, $C = 10^{-3}$ М, H_2O , SrCl_2 ; б - при $U_k = 4.9$ кВ, $\Delta U = 500$ В, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ м, 90 % CH_3OH

Многовалентные элементы представлены катионами Me^{2+} , Me^+ , MeO^+ , MeO_2^+ , MeOH^+ , $[\text{Me} + (\text{An})_n]^{(z-n)+}$, которые могут выступать в качестве головных ионов в кластерных сериях с оболочкой $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Sol})_m$, где $n, m = 0, 1, 2, \dots$. Увеличение ΔU до 350 В приводит к упрощению спектра. Металл в этом случае представлен, как правило, катионами Me^+ , MeO^+ , MeO_2^+ , MeO_n^+ (для редкоземельных металлов), и редко MeOH^+ .

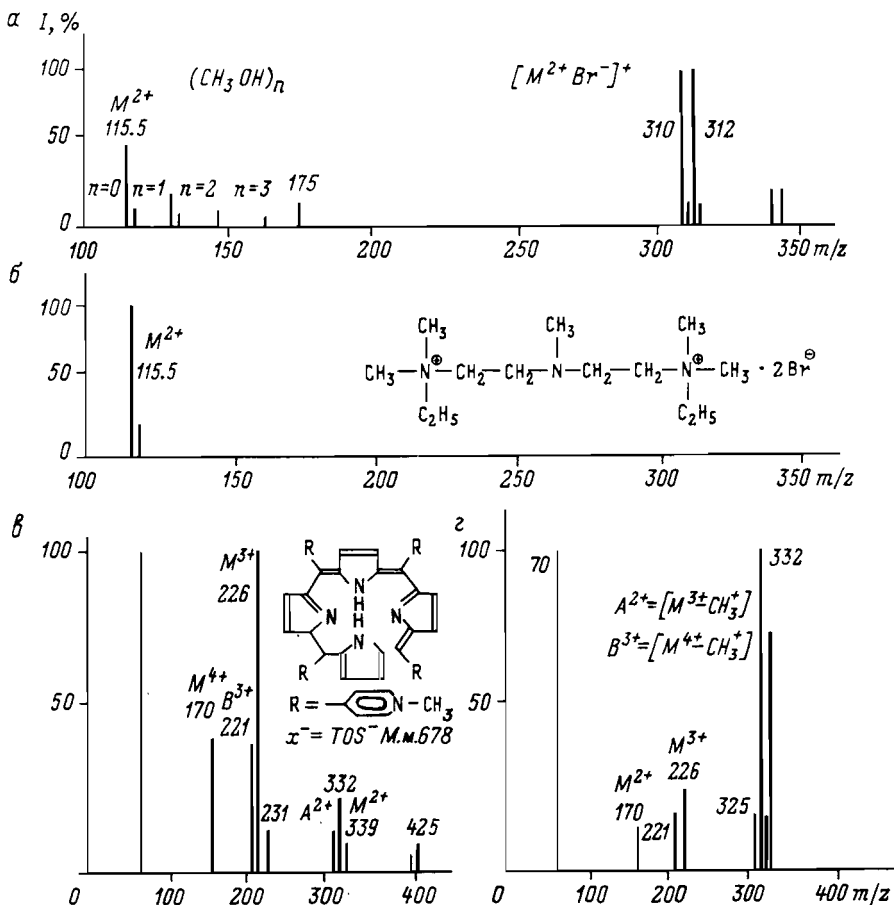


Рис. 6. Масс-спектры многозарядных органических ионов: раствора пентамина в 80 % метаноле при $\Delta U = 80$ В (а) и $\Delta U = 200$ В (б); раствора замещенного порфирина при $\Delta U = 80$ В (в) и $\Delta U = 200$ В (г)

Катионы M^{2+} наблюдаются исключительно в масс-спектрах растворов солей Ba, Sr, Eu и La (рис. 5). Вклад двухзарядных катионов в масс-спектр падает по мере увеличения энергии столкновительной активации в газовой фазе с ростом ΔU . Катионы металлов с зарядом более двух в масс-спектрах ЭРИАД не обнаружены. Несоответствие зарядовых состояний катионов в жидкой и газовой фазах, вероятно, связано с низкой устойчивостью многозарядных ионов в газовой фазе.

Сходные закономерности наблюдаются и в масс-спектрах солей, содержащих многозарядные катионы органических и металлоорганических соединений. Такие катионы представлены в масс-спектрах ЭРИАД в виде многозарядных ионов M^{z+} , $M^{(z-1)+}$, ... и многозарядных ионных пар $(M + An)_n^{(z-n)+}$ с

зарядом меньшим или равным максимальной валентности катиона в жидкой фазе.

На примере масс-спектров растворов солей пентамина и замещенного порфирина (рис. 6) видно, что при увеличении энергии столкновительной активации (сопровождаящем увеличении ΔU) катионы с максимальным зарядом становятся неустойчивыми в газовой фазе, и постепенно исчезают в масс-спектре. Увеличение относительной интенсивности катионов с меньшим зарядом может быть обусловлено отщеплением аниона от ионных пар, отщеплением заряженных радикалов и нейтрализацией заряда, например, за счет реакций перезарядки на молекулах слутного газа.

Рассмотрим более подробно реакции перезарядки многозарядных ионов, имеющих высокий z -й потенциал ионизации, на молекулах слутного газа и растворителя с более низким I -м потенциалом ионизации I_1 . Значения первых и вторых потенциалов ионизации расположены в порядке возрастания в табл. 2. В таблице также представлены значения I_1 для доноров электронов в газовой фазе. Ими прежде всего могут быть молекулы CH_3OH — 10.85 эВ, O_2 — 12.1 эВ, H_2O — 12.6 эВ, N_2 — 15.6 эВ. Плюсами помечены ионы, наблюдавшиеся в масс-спектрах ЭРИАД, минусами — те ионы, которые анализировались, но не найдены в масс-спектрах. Из таблицы видно, что для многовалентных элементов все зафиксированные двухзарядные ионы (Ba, Sr, Eu, La) имеют второй потенциал ионизации меньший, чем I_1 у O_2 и H_2O , а не зафиксированные — больший.

Отсутствие в масс-спектрах двухзарядных ионов редкоземельных элементов Pr, Ce, Nd, Sm, Th, Tb, Dy, Ho, Er, Tm с низким вторым потенциалом ионизации $I_2(\text{Me}) < I_1(\text{O})_2$ может быть связано с увеличением I_2 при окислении ионов. Так, для Pr и Ce первый потенциал ионизации оксоионов $I_1(\text{MeO}_2)$ выше потенциала $I_1(\text{Me})$ на 4.2 и 3.7 эВ соответственно [27]. Исследование реакции окисления с использованием изотопно-меченного растворителя H_2^{18}O и слутного газа азота чистотой 99.99 % показали, что даже в случае малых примесей кислорода в слутном газе (менее 0.01 %) окисление газофазным кислородом остается основным каналом образования окислов многовалентных металлов.

Следы протекания реакций перезарядки можно обнаружить, подвергая управляемой фрагментации комплексные катионы $\text{UO}^{2+}(\text{DMSO})_3$ и $\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_4$. С повышением значения разности потенциалов ΔU (отвечающей степени активации ионов), исходные двухзарядные комплексы (рис. 7, $\Delta U = 115$ В) теряют часть защитной оболочки и переходят в однозарядную форму (рис. 7, $\Delta U = 210$ В).

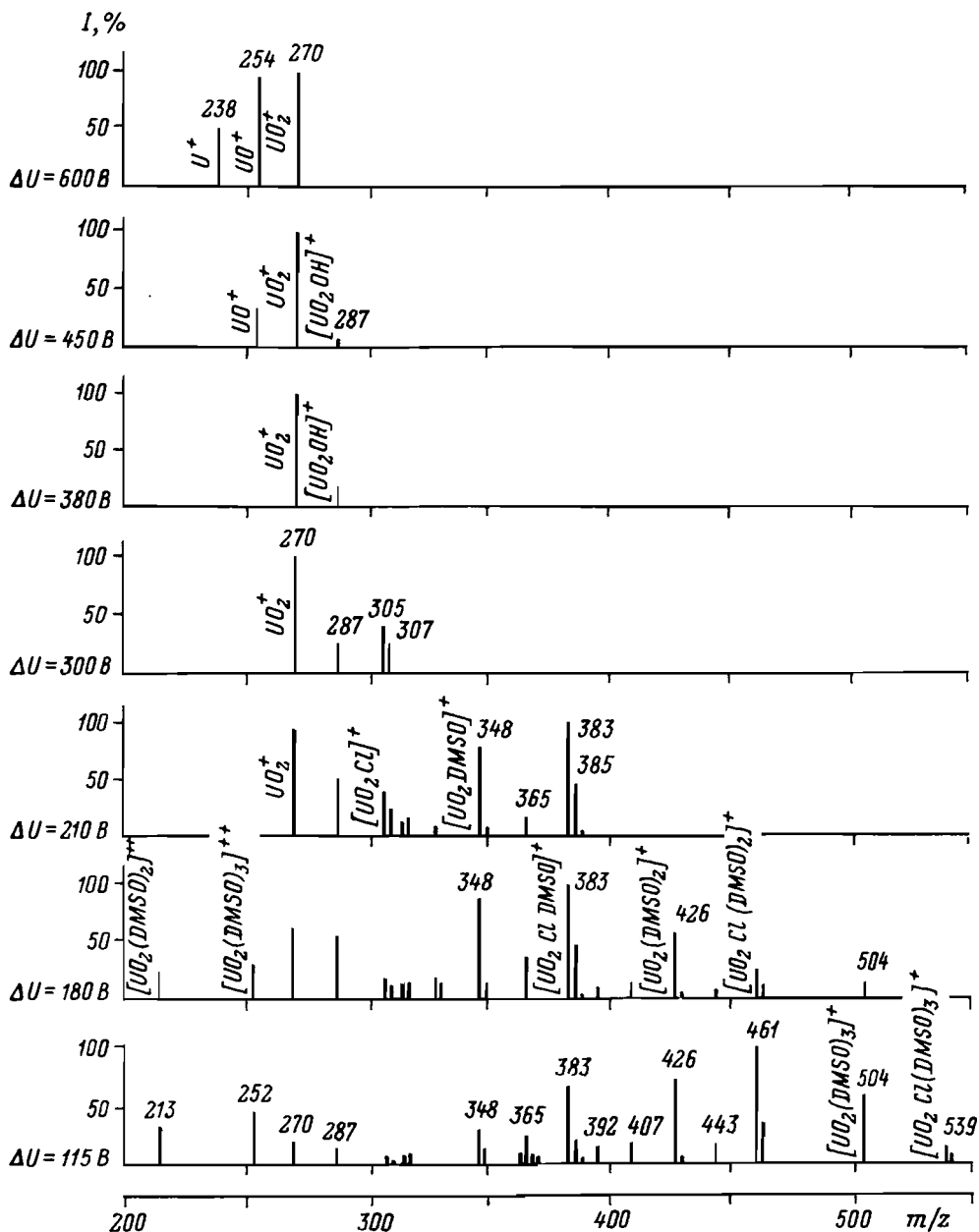


Рис. 7. Зависимость вида масс-спектра раствора UO_2Cl_2 $3[(CH_3)_2S=O]$ в 90 % метаноле от величины ΔU

Таблица 2

Значения первых и вторых потенциалов
ионизации элементов и молекул

| Элемент, I_1 | Элемент, I_1 | Элемент, I_1 или I_2 |
|----------------|----------------------|--------------------------|
| Cв 3.89+ | Nb 6.88+ | Ba ²⁺ 10.00+ |
| Rb 4.17+ | Mo 7.10- | NH ₃ 10.15 |
| K 4.34+ | Tc 7.27+ | S 10.36 |
| Na 5.14+ | Sn 7.34+ | Hg 10.43+ |
| Ba 5.21+ | Ru 7.36 | J 10.45 |
| Li 5.39+ | Pb 7.42+ | P 10.49 |
| Pr 5.42+ | Mn 7.44 ⁺ | Pr ²⁺ 10.55- |
| Lu 5.42+ | Rh 7.46 | Nd ²⁺ 10.72- |
| Ce 5.47+ | Hf 7.50+ | Ce ²⁺ 10.85- |
| Nd 5.49+ | Au 7.57 | CH ₃ OH-10.85 |
| La 5.57+ | Ni 7.63+ | Sr ²⁺ 11.03+ |
| Eu 5.66+ | Mg 7.65+ | La ²⁺ 11.06+ |
| Sm 5.68+ | Cu 7.72+ | Sm ²⁺ 11.07- |
| Sr 5.69+ | Co 7.82+ | Eu ²⁺ 11.25+ |
| In 5.78+ | Re 7.88 | Th ²⁺ 11.50- |
| Tb 5.85+ | Ta 7.89 | Tb ²⁺ 11.52- |
| Dy 5.93+ | Fe 7.89+ | U ²⁺ 11.60- |
| Al 5.99+ | Ge 7.90 | Dy ²⁺ 11.67- |
| Ga 5.99+ | W 7.98 | Ho ²⁺ 11.80- |
| Ho 6.02+ | Si 8.15 | Ca ²⁺ 11.87- |
| Th 6.08+ | B 8.29 | Er ²⁺ 11.93- |
| Er 6.10+ | Pd 8.33 | Tm ²⁺ 11.9- |
| Ca 6.11+ | Os 8.50 | O ₂ -12.08 |
| Tl 6.11+ | Sb 8.64+ | Gd ²⁺ 12.08- |
| Gd 6.16+ | Pt 8.90+ | Yb ²⁺ 12.10- |
| Tm 6.18+ | Cd 8.99+ | Y ²⁺ 12.24- |
| U 6.19+ | Te 9.01 | Bi ²⁺ 12.25- |
| Y 6.21+ | Ir 9.10 | H ₂ O-12.61 |
| Yb 6.25+ | Ag 9.22+ | Sc ²⁺ 12.80- |
| Sc 6.56+ | NO 9.25 | Zr ²⁺ 13.13- |

Окончание табл. 2

| Элемент, I_1 | Элемент, I_1 | Элементы, I_1 или I_2 |
|----------------|----------------|---------------------------|
| V 6.70 | Be 9.32+ | Ti ²⁺ 13.58- |
| Cr 6.76+ | Zn 9.38+ | H 13.59+ |
| Ti 6.82- | Se 9.75 | CO ₂ -13.80 |
| Zr 6.83+ | As 9.81 | Lu ²⁺ 13.90- |

III. MH^+ , $M(H^+)_z$, $MCat^+$, $MCat^{z+}$, $[M + nH + mCat]^{z+}$ органические ионы аминокислот, пептидов, нуклеозидов, сахаров, стероидов, антибиотиков и т.д.

Масс-спектрометрический анализ органических и биорганических соединений осуществлялся при распылении водно-метанольных растворов с добавкой кислоты или соли [4, 5]. При этом органические молекулы средних масс до 1000 Да с сильно полярными группами регистрируются в виде протонированных MH^+ катионов, а молекул с группами умеренной полярности преимущественно в виде катионированных аддукт-катионов $MCat^+$ с кластерной оболочкой. Отметим, что при

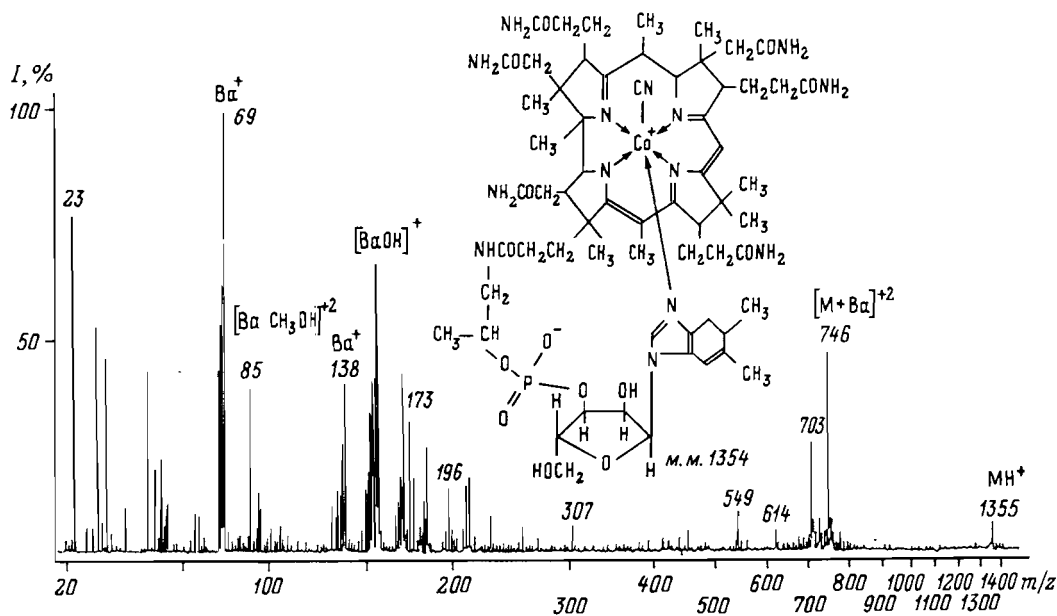


Рис. 8. Масс-спектры раствора 10^{-4} M $BaCl_2$ и 10^{-4} M витамина B_{12} в 80 % метаноле

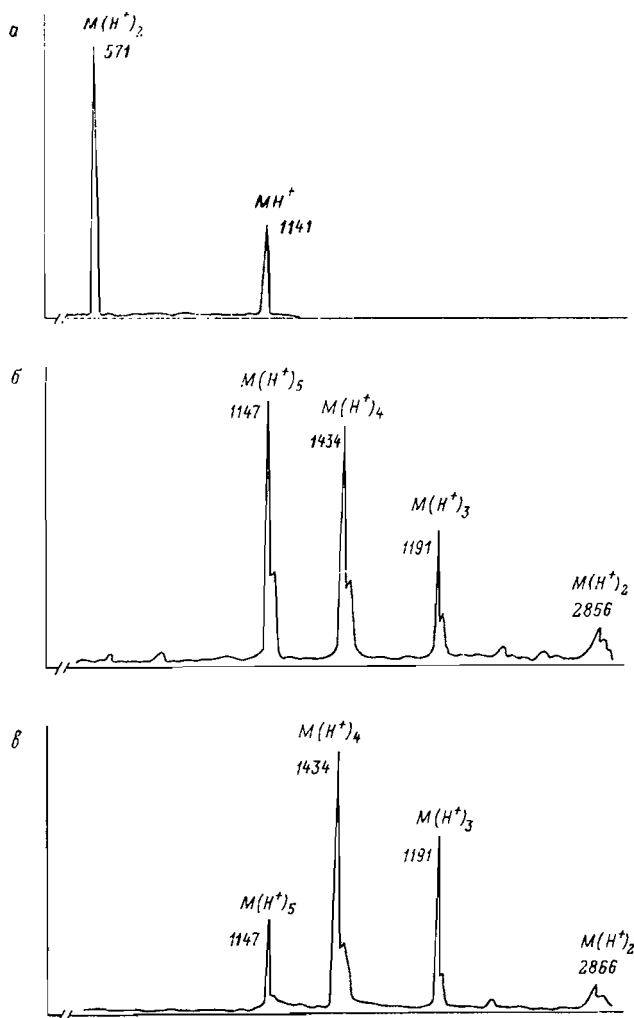


Рис. 9. Масс-спектры раствора $5 \cdot 10^{-5}$ М инсулина в 70 % метаноле с добавкой ТФУ. (Работа проводилась совместно с сотрудниками ИЭПХФ АН СССР А.Ф. Додоновым и И.В. Чернушевичем с использованием масс-анализатора времяпролетного типа): а — при $\Delta U = 100$ В; б — при $\Delta U = 200$ В; в — при $\Delta U = 300$ В

введении в раствор соли с многовалентным катионом удается зарегистрировать многозарядный аддукт-катион типа $MCat^{z+}$ (рис. 8).

Более тяжелые органические молекулы (М.м. более 1000 Да) с полярными группами (например, пептиды) регистрируются в виде многозарядных ионов $[M + zH]^{z+}$, $[M + zCat]^{z+}$, $[M +$

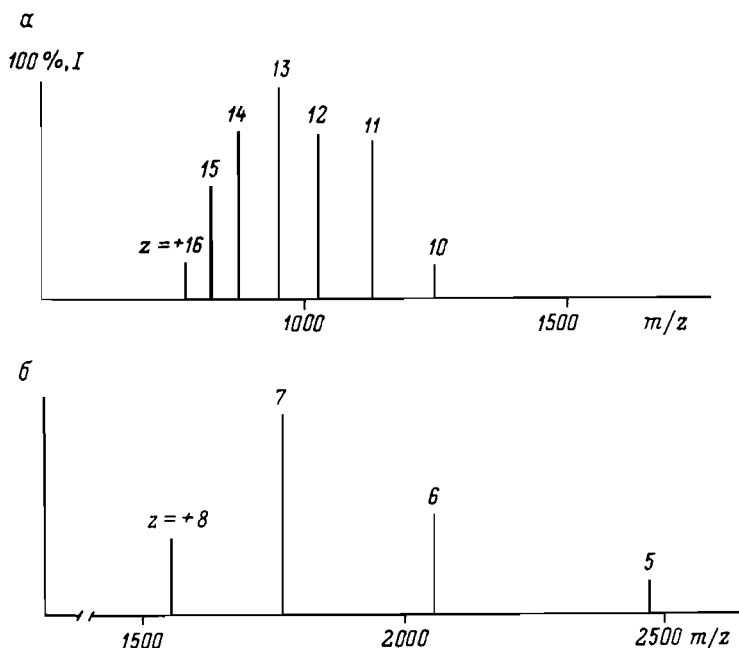


Рис. 10. Масс-спектры 10^{-5} М раствора цитохрома С в 70 % ацетонитриле: а — при $\Delta U = 60$ В; б — при $\Delta U = 450$ В

+ $nH + mCat$] $^{z+}$ с несколькими присоединенными протонами или катионами, причем количество присоединенных зарядов растет с увеличением массы молекулы. Если для молекул грамицидина (М.м. 1140 Да) и брадикинина (М.м. 1059 Да) наблюдались ионы с максимальным зарядом, равным двум, то молекула инсулина с м.м. 5730 Да зарегистрирована в виде пятзарядного иона (рис. 9), а цитохрома С (М.м. 12600 Да) — с зарядом до +16 (рис. 10). Чрезвычайно важно, что присоединение макромолекулами большого числа зарядов расширяет эффективный массовый диапазон масс-спектрометрических спрей-методов. Демонстрация Фенном [15, 17] возможности анализа тяжелых (М.м. до 30000 Да) пептидов и полимеров на приборе с диапазоном m/z до 1500 стимулировала бурное развитие спрей-методов [15].

Ионы типа $[M + zH]^{z+}$, как и M^{z+} ионы с большим количеством зарядов, становятся неустойчивыми при увеличении энергии их активации в газовой фазе. При увеличении ΔU происходит отщепление протонов (см. рис. 9, 10) и увеличение интенсивности ионов с меньшими z . Это позволяет отличать многозарядные макроионы от примесей со средней массой и их осколков.

Результаты анализа масс-спектров ЭРИАД показывают, что из испаряющегося заряженного аэрозоля в газовую фазу экстрагируются катионы, содержащиеся в исходном растворе. Од-

нако при этом наблюдаются следующие искажения, зависящие от условий эксперимента и природы анализируемого соединения:

1) величина регистрируемого ионного тока зависит от природы анализируемого катиона и природы растворителя;

2) в газовой фазе искажается состав первичной сольватной оболочки;

3) наблюдается уменьшение заряда многовалентных катионов металлов и органических катионов;

4) катионы многовалентных катионов подвергаются окислению газофазным кислородом;

5) с увеличением энергии активации ионов за счет увеличения ΔU происходит не только декластеризация и фрагментация однозарядных катионов, но и уменьшение заряда многозарядных катионов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полевое испарение ионных кластеров

Чтобы провести моделирование кинетики экстракции ионов из заряженных капель, рассмотрим следующие наиболее значимые процессы: испарение нейтральных молекул, рэлеевский распад капель и полевое испарение ионов. Рассмотрение проведем на примере водного аэрозоля ЭГД струи.

На основании экспериментальных исследований [24, 28] тонкодисперсной ЭГД струи можно показать, что процесс испарения нейтралей и рэлеевского распада не зависит от скорости движения и положения заряженной капли в ЭГД-струе. В наших условиях распыления напряженность внешнего электрического поля $E_{ext} = 10^5 - 10^6$ В/м много меньше напряженности электрического поля вблизи поверхности капли. Действительно, для капли с радиусом $R = 5 \cdot 10^{-7}$ м и начальным зарядом $Q = 5 \cdot 10^{-15}$ Кл, напряженность электрического поля капли $E_{dr} = 10^8$ В/м $\gg E_{ext}$. Число Рейнольдса Re капли, движущейся со скоростью $V = 3$ м/с, $Re = RV/\nu \approx 0.1$ мало настолько, чтобы процесс движения не влиял на скорость испарения капли. Это позволяет исследовать кинетику экстракции ионов в приближении изолированной неподвижной капли.

Постоянное испарение нейтральных молекул растворителя с поверхности заряженной капли происходит в области с атмосферным давлением за счет подвода тепла в результате соударений с молекулами спутного газа. Поскольку радиус капли и длина свободного пробега в газе суть величины одного порядка, должно выполняться условие:

$$R\alpha/\lambda \ll 1,$$

где R — радиус капли; α — коэффициент конденсации ($\alpha \approx 0.01$); λ — длина свободного пробега.

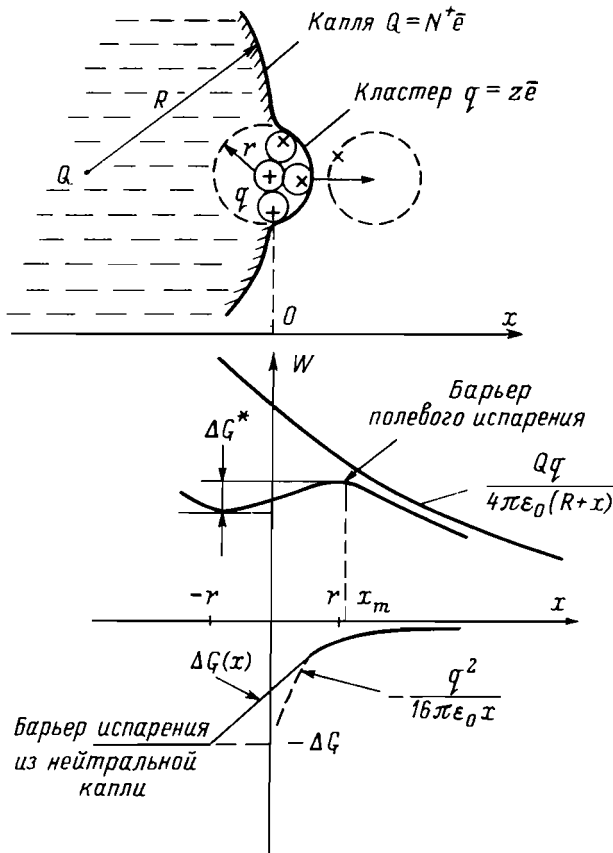


Рис. 11. Схема модели полевого испарения ионов из заряженной капли

Тогда можно считать, что испарение капли происходит в свободно молекулярном режиме с постоянной скоростью ($\Phi = 5 \cdot 10^{-5}$ м/с). Следует заметить, что испарение молекул анализируемого вещества с низкой летучестью в виде нейтралей можно пренебречь. Испарение нейтральных молекул растворителя ведет к росту удельного заряда капли. Так как период капиллярных колебаний капли $\tau_{osc} = (\rho_0 R^3 / 8\gamma)^{1/2}$ много меньше времени ее испарения, будем считать, что при достижении критерия Рэлея в процессе испарения происходит практически мгновенный распад капли. При описании результатов масс-спектрометрического зондирования факела ЭГД-струи было показано, что ионы экстрагируются из капель струи в узком диапазоне расстояний от капилляра. Это позволяет считать, что распад капель происходит с образованием приблизительно равных осколков.

Поток кластерных ионов из капли в газовую фазу за счет полевого испарения (рис. 11) определим на основе приближения Вигнера [29]:

$$J = N_{\text{cat}}^s \cdot \tau^{-1} \cdot \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (2)$$

где N_{cat}^s — число катионов вблизи поверхности капли; τ — период колебаний кластера вблизи поверхности; ΔG^* — свободная энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — температура капли.

При этом

$$N_{\text{cat}}^s = N^+ + N_{\text{cat}} \cdot 6r/R,$$

где N^+ — число избыточных зарядов; N_{cat} — число катионов в капле; r — радиус кластера; R — радиус капли.

Период колебаний τ оценим в приближении гармонического осциллятора для кластера массы m в потенциальной яме глубиной ΔG^* и шириной, соизмеримой с радиусом кластера r :

$$t = r \cdot \sqrt{2m/\Delta G^*}.$$

Высоту активационного барьера определим, как в работе [19]:

$$\Delta G^* = \Delta G - \frac{e^2 \cdot N^+ \cdot (x + r)}{4\pi\epsilon_0 (R - r)(R + r)} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0}, \quad (3)$$

где x полагается равным наибольшей из величин r или x_m ; ΔG — свободная энергия гидратации кластерного иона; x_m — принятое в работе [19] расстояние от поверхности капли до поверхности сферы, соответствующей локальному максимуму потенциального барьера: $x_m = R/2 \cdot \sqrt{N \pm 1}$.

Энергию гидратации ΔG определим по макроскопической модели:

$$\Delta G = 4\pi\gamma R^2 + \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 r} \cdot \left[1 - \frac{1}{\epsilon}\right],$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения растворителя.

В работе [19] для определения радиуса испаряющегося кластера использован критерий минимума свободной энергии изолированного кластера $d\Delta G/dr = 0$. Для водного однозарядного кластера это соответствует $r = (e^2/64\pi^2\epsilon_0\gamma)^{1/3} = 4 \text{ \AA}$.

В данной работе радиус испаряющегося кластера находится из кинетического условия минимума активационного барьера:

$$\frac{d\Delta G^*}{dr} = 0. \quad (4)$$

Тем самым предполагается, что принципиально допустимо испарение кластера любой формы и размера. Однако для сферических кластеров, подчиняющихся условию (4), вероятность испарения максимальна. Замена критерия приводит к тому, что радиус испаряющихся кластеров возрастает (типичное значение $r \approx 5.3 \text{ \AA}$) и становится зависимым от параметров капли.

Проведем численный эксперимент с пробной каплей водного раствора для моделирования процессов испарения и распада капли и полевого испарения ионов из нее. В качестве начальных данных примем значение радиуса капли $R = 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ и рассчитанное по удельному заряду ЭГД струи число избыточных зарядов в капле $N^* = 3 \cdot 10^4$. Число катионов в капле рассчитываем, исходя из их концентраций в распыляемом растворе.

Численный эксперимент проводился следующим образом. На каждом элементарном шаге по времени Δt определялось уменьшение радиуса и заряда капли:

$$\Delta R = -\Phi \cdot \Delta t; \quad \Delta N = -J \cdot \Delta t,$$

а также проверялось выполнение критерия Рэлея. При достижении критерия Рэлея объем капли и числа зарядов N^* и N_{cat} уменьшались в n раз, где n в соответствии с предположением о распаде на равные осколки выбиралось равным двум (или четырем). В процессе расчета на каждом шаге определялись значения напряженности поля E у поверхности капли, радиус r и энергия гидратации ΔG кластерного иона, соответствующие выполнению условия $d\Delta G^*/dr = 0$, период колебаний τ и полное число N_i экстрагированных ионов из всех дочерних капель.

Моделирование прекращалось при $N^* = 1$.

На рис. 12 представлены зависимости радиуса капли, числа экстрагированных ионов и суммарного заряда всех осколков капли от времени. Видно, что при достаточно большом радиусе $R > 100 \text{ \AA}$ экстракция катионов не происходит, и капля многократно распадается в процессе испарения. Заметим, что в обоих случаях распада для $n = 2$ или для $n = 4$ (рис. 12) полное число дочерних капель оказывается приблизительно одинаковым, поскольку полное число осколков радиуса R в момент выполнения условия Рэлея равно $(R_0/R)^{1/2}$. При достижении дочерними каплями радиуса $R = 100 \text{ \AA}$ начинается эффективное полевое испарение ионных кластеров. Этот результат хорошо совпадает с экспериментально регистрируемой эмиссией ионов на заключительной стадии испарения каплей ЭГД струи.

Рассмотрим подробнее заключительную стадию испарения капли ($R < 150 \text{ \AA}$). На рис. 13 представлены результаты численного моделирования, отражающие взаимосвязь радиуса и за-

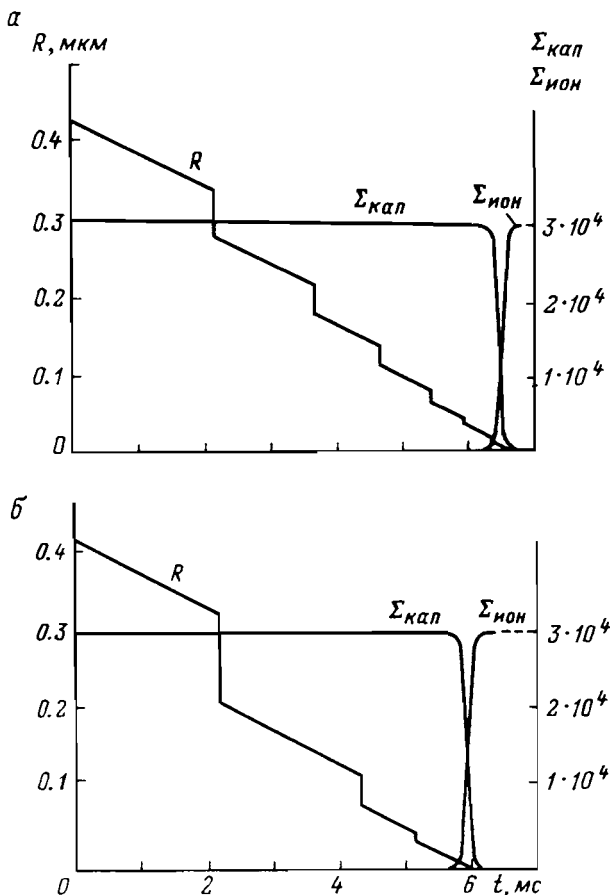


Рис. 12. Изменение радиуса пробной капли, суммарного заряда дочерних капель ($\Sigma_{\text{кап}}$) и числа экстрагированных ионов ($\Sigma_{\text{ион}}$) в зависимости от времени испарения: а — распад на два осколка, $n = 2$; б — распад на четыре осколка, $n = 4$

ряда малой капли в зависимости от величины ее первоначально заданного заряда. Здесь же представлена зависимость предельного рэлеевского заряда Q от радиуса капли. Капли с числом избыточных зарядов $N^+ > 160$ испытывают рэлеевский распад до начала процесса полевого испарения. При $N^+ < 160$ в условиях полевого испарения ионов все зависимости $N^+ = f(R)$ ложатся на общую кривую. Приняв число осколков при рэлеевском распаде $n < 4$, можно показать, что заряд капель перед началом полевой эмиссии ионов находится в диапазоне $40 < N^+ < 160$.

На рис. 14 приведены зависимости напряженности поля E у поверхности капли, радиуса r испаряемых кластеров, расстояния x_m , периода колебаний кластера τ и свободной энергии

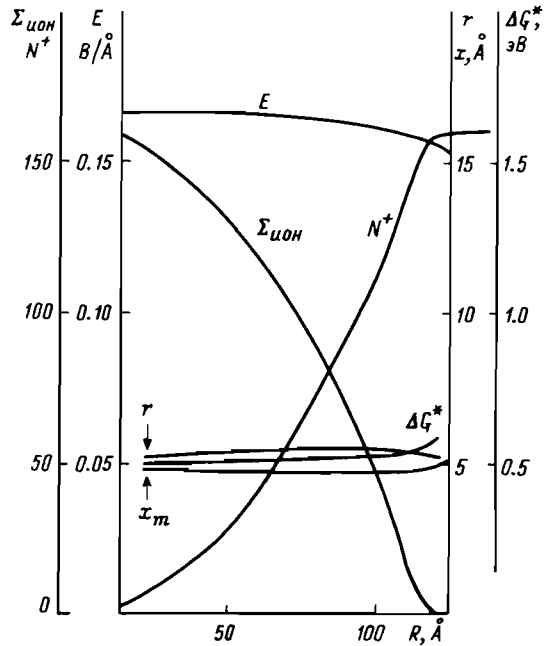
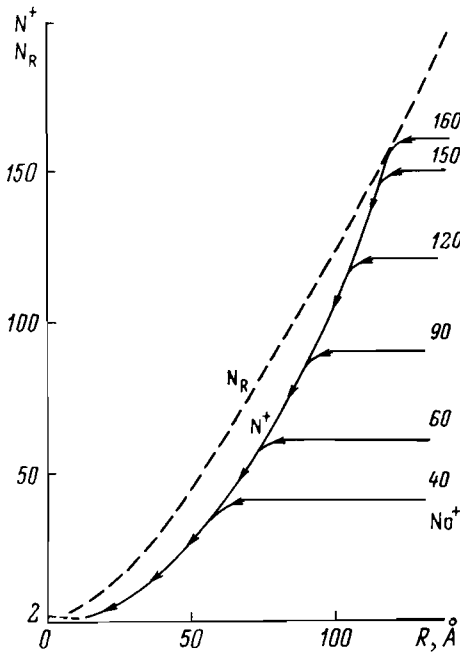


Рис. 13. Зависимость числа избыточных единичных зарядов N^+ в процессе испарения и изменения радиуса капли при различных начальных зарядах N_0^+ ; пунктиром представлен график изменения числа зарядов капли N_R , отвечающих критерию Рэлея

Рис. 14. Изменение функциональных параметров заряженной микрокапли в процессе испарения и полевой экстракции однозарядных ионов

активации ΔG^* от радиуса ($R < 120 \text{ \AA}$, $N^+ < 160$) капли. Видно, что величины E , а следовательно, ΔG , r , x_m и τ мало меняются с началом процесса полевой испарения, а именно: $E \approx 1.6 \cdot 10^9 \text{ В/м}$, $\Delta G^* \approx 0.5 \text{ эВ}$, $r \approx 5.3 \text{ \AA}$, $x_m \approx 4.5 \text{ \AA}$ и $\tau \approx 10^{-11} \text{ с}$.

Для объяснения этого нетривиального результата сделаем следующие преобразования. Расчет показывает, что $x_m < r$ и, следовательно, формулу (3), считая $x = r$, можно записать в виде

$$\Delta G^* = \Delta G - \frac{e^2 N^+ 2r}{4\pi\epsilon_0 (R^2 - r^2)} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 r},$$

при $r \ll R$ получим:

$$\Delta G^* = \Delta G - 2reE - e^2/16\pi\epsilon_0 r.$$

Тогда с учетом (2) скорость изменения заряда капли J будет пропорциональна $\exp(E \cdot 2re/kT)$. Экспоненциальная зависимость $J = f(E)$ приводит к тому, что малые вариации напряженности поля E обеспечивают самосогласованное изменение $N^+ = N^+(t)$ и $E = E(t)$.

$$N^+(t) = N_0^+(1 - R_0/\Phi \cdot t)^2; \quad E = eN^+(t)/4\pi\epsilon_0 R^2(t) \approx \text{const.}$$

Проведенное моделирование позволяет оценить вклад процесса распада капель до ионных кластеров в суммарный ионный ток. Поскольку рэлеевский распад прекращается при достижении капель числа зарядов $N^+ \approx 100$ (см. рис. 12, 13), ток ионов, экстрагированных в результате полевого испарения, на два порядка превышает ток однозарядных капель, образующихся в результате рэлеевского распада. Эти однозарядные капли, включающие большое число катионов и анионов, имеют слишком большую массу, чтобы быть зарегистрированными в масс-спектре, а эмиссия ионов из них маловероятна. Таким образом, предполагаемый Доулом рэлеевский распад капель до ионных кластеров практически невероятен из-за существования на определенной стадии конкурирующего процесса экстракции ионов из заряженных капель.

Относительная эффективность экстракции однозарядных микроионов

Рассмотрим, в какой степени предлагаемая модель экстракции ионов из заряженных капель позволяет объяснить экспериментально наблюдаемый эффект количественного различия экстракции ионов различной природы.

Индивидуальные особенности иона проявляются как дополнительная поляризация жидкости, вызываемая химической связью иона с молекулами первой сольватной оболочки и быстро ослабляющейся по мере удаления от иона. Учтем этот эффект как некоторую добавку $\Delta\Delta G$ к свободной энергии гидратации ΔG кластера в макроскопическом приближении. Для определения $\Delta\Delta G$ применим микроскопический подход.

В первом приближении значение $\Delta G(m)$ кластерного иона можно определить, зная величины свободной энергии сольватации иона ΔG_0 , свободной энергии присоединения к кластерному иону n -й молекулы растворителя $\Delta G_{n,n-1}$ и свободной энергии испарения молекулы растворителя из нейтральной капли ΔG_V :

$$\Delta G(m) = \Delta G_0 - \sum_{n=1}^m \Delta G_{n,n-1} + \Delta G_V.$$

где n — число молекул растворителя в кластере.

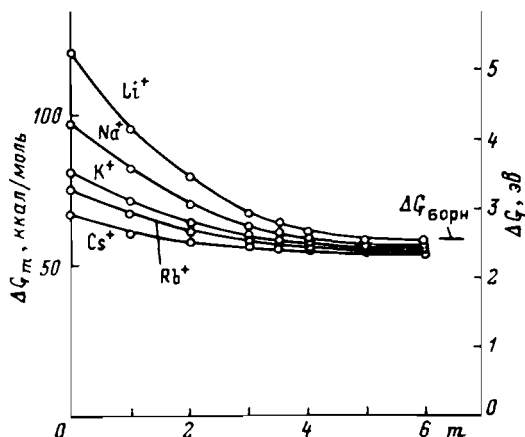


Рис. 15. Энергия ступенчатой гидратации ионов щелочных металлов [30]

Такой подход, к сожалению, применим лишь для узкого класса ионов, для которых известны значения $\Delta G_{n, n-1}$.

Рассмотрим закономерности экстракции ионов при распылении водного раствора эквимолярной смеси солей щелочных металлов с общим анионом CO_3^{2-} . Как было показано, интенсивность ионных токов с учетом коэффициентов их регистрации вторичным электронным умножителем растет в ряду от лития к цезию (см. рис. 3). Зависимости значений энергий гидратации ионов от числа присоединенных молекул воды (рис. 15), приведенные в работе [30], свидетельствуют о том, что, несмотря на сильные различия в энергии гидратации ионов ΔG_0 , делокализация заряда при формировании уже первой координационной сферы приводит к существенному выравниванию энергий гидратации кластеров. Попутно отметим, что значения ΔG ($m = 6$) близки к значению ΔG_3 , рассчитанному в борновском приближении ($\Delta G = 58$ ккал/моль). Однако легко прослеживается тенденция уменьшения значения ΔG ($m = 6$) в ряду от Li к Cs.

Тогда, пренебрегая разницей в радиусах кластеров, удовлетворяющих условию $d\Delta G^*/dr = 0$, получим из выражения (2) отношение величин ионных токов кластеров двух типов для каждого момента времени:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{N_1}{N_2} \cdot \exp \left[- \frac{\Delta G_1^* - \Delta G_2^*}{kT} \right] = \frac{N_1}{N_2} \cdot \exp \left[- \frac{\Delta \Delta G}{kT} \right]. \quad (5)$$

Различия $\Delta G_m(\text{Me}^+) - \Delta G_m(\text{Cs}^+)$ для $m = 6$ приведены в табл. 3. Здесь же представлены значения $\Delta \Delta G_{\text{exp}}$, вычисленные

Таблица 3

Термодинамические данные, характеризующие относительную эффективность экстракции. Величины $\Delta\Delta G$ по отношению к Cs^+ (ккал/моль)

| Ион | $\Delta\Delta G_0 (m = 0)$ | $\Delta\Delta G (m = 6)$ [30] | $\Delta\Delta G_{exp} (m = 15)$ |
|-----------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Li ⁺ | 54.5 | 4.5 | 1.8 |
| Na ⁺ | 30.4 | 2.5 | 1.4 |
| K ⁺ | 13.0 | 1.0 | 0.7 |
| Rb ⁺ | 7.9 | 0.5 | 0.3 |
| Cs ⁺ | - | - | - |

по формуле (5) из экспериментально измеренных значений относительной эффективности экстракции катионов щелочных металлов. С учетом того, что в развитой модели предполагается экстракция кластеров радиусом 5 Å, для которых $m = 15$, полученное соответствие можно считать удовлетворительным.

Возможность количественных измерений

Оценим на основе развитой модели возможность применения стандартных методик измерения концентрации вещества в растворе масс-спектрометрическим методом ЭРИАД.

Одним из подходов могло бы быть сравнение интенсивностей пиков в масс-спектрах при анализе растворов индивидуальных соединений. Однако в соответствии с моделью, поскольку ионы экстрагируются из капель вплоть до полной нейтрализации последних, интенсивность ионного пучка должна быть пропорциональной полному току ЭГД струи $I \sim I_{ЭГД}$. Экспериментальные измерения подтверждают такую линейную связь. Связь же величины тока $I_{ЭГД}$ с концентрацией катионов в растворе C нелинейная: $I \sim C^q$, где $q = 0.5-0.7$, и эта связь опосредована: $I_{ЭГД}$ зависит только от проводимости раствора. Отсюда становится понятным нелинейный характер калибровочных кривых, связывающих абсолютную интенсивность с концентрацией, измеренных методами AS [7] и ES [8], а также калибровочной кривой для метанольного раствора $CsNO_3$ в наших экспериментах (рис. 16).

Масс-спектрометрии ЭРИАД в значительно большей степени соответствует методика внутреннего стандарта, когда относительная концентрация C_1/C_2 компонент раствора определяется по относительной интенсивности I_1/I_2 ионных токов. Рассмотрим кинетику одновременного испарения кластеров различных ионов одной зарядности. Поскольку для каждой из компонент уравнение изменения числа катионов в капле можно записать в виде

$$\frac{dN_1}{dt} = N_{\text{cat}}^S \frac{N_i}{N_1 + N_2} \cdot \tau_i^{-1} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right],$$

то для любой пары компонент смеси можно в явном виде связать число Q экстрагированных катионов обоих сортов:

$$Q_1/N_1 = 1 - (1 - Q_2/N_2)^S,$$

где $S = \tau_1/\tau_2 \cdot \exp(-\Delta\Delta G^*/kT)$.

Аналогично формуле (5), благодаря постоянству условий полевого испарения, разницу $\Delta\Delta G^*$ можно заменить на $\Delta\Delta G$. Полученная зависимость упрощается:

$$Q_1/Q_2 = S \cdot C_{10}/C_{20} \quad (6)$$

при а) $S = 1$ и б) $Q_i \ll N_{i0}$.

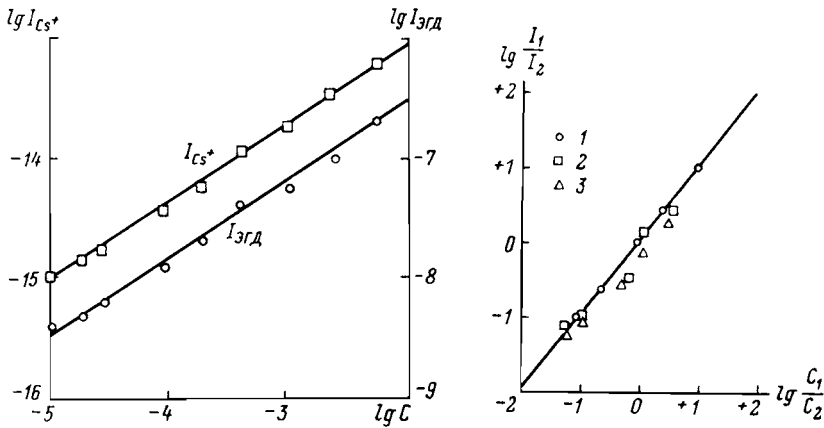


Рис. 16. Калибровочные кривые для раствора CsNO_3 в 90 % ном метаноле с концентрацией C , моль/л, по величинам тока ЭГД струи ($I_{\text{ЭГД}}$, А) и ионного тока Cs^+ (I_{Cs^+} , А)

Рис. 17. Вид калибровочных зависимостей при использовании метода внутреннего стандарта: 1 — $I_{\text{Cs}^+}/I_{\text{Rb}^+}$, $C_{\text{RbNO}_3} = 5 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $I_{\text{AgH}^+}/I_{\text{HysH}^+}$, $C_{\text{Hys}} = 10^{-3}$ М; 3 — $(I_{\text{Pr}^+} + I_{\text{Pro}^+})/(I_{\text{La}^+} + I_{\text{LaO}^+})$, $C_{\text{La}(\text{NO}_3)_3} = 10^{-3}$ М.

Случай (а), когда концентрации и число компонент произвольное, но эффективности полевого испарения исследуемого и реперного вещества близки ($s = 1$), может быть использован в методике измерения концентрации. Выполнение критерия $s = 1$ для реперного вещества может быть проверено экспериментально. Линейная связь (6) в диапазоне концентраций C от 10^{-6} до 10^{-3} М подтверждена экспериментально для таких систем, как $\text{RbNO}_3 - \text{CsNO}_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Arg} - \text{Hus}$ (рис. 17). В процессе экспериментальной проверки обнаружено, что использование высокой концентрации реперного вещества $10^{-4} - 10^{-3}$ М приводит к оптимизации режима ЭГД распыления и, как следствие, снижению порога обнаружения по Cs^+ с 10^{-5} до 10^{-7} М.

Случай (б) решения (6), когда эффективности экстракции исследуемых веществ различны ($s \neq 1$), но концентрации компонент велики настолько, что изменением числа катионов в капле на протяжении процесса экстракции ионов можно пренебречь ($Q_i \ll N_{i0}$), удобен при экспериментальном определении величины s . Именно такая методика применялась нами при определении зависимости s ионов щелочных металлов от свойств растворителя. Экспериментальные измерения тока ЭГД струи для растворов различной концентрации показывают, что для щелочных металлов число катионов превосходит число избыточных зарядов в капле при концентрации соли больше 10^{-5} М.

Большие органические ионы, многозарядные ионы

Рассмотрим, в какой степени модель полевого испарения ионов согласуется с наблюдаемыми в масс-спектрах ЭРИАД пиками ионов больших органических молекул M^{z+} , $\text{M}(\text{H}^+)_z$, $\text{M}\cdot\text{Kat}^{z+}$, и оценим вероятность их полевого испарения. Модель, использованная в работе [7], дает для тяжелых ионов уменьшение вероятности испарения из-за увеличения энергии гидратации ΔG . Однако с увеличением линейного размера и заряда катиона растет величина работы поля, способствующего выходу иона в газовую фазу. С учетом обоих факторов можно оценить границы применимости модели полевого испарения для органических катионов.

Одновременное испарение больших органических ионов с малыми ионами возможно, если для ионов обоих типов сопоставимы величины активационного барьера. Расчеты кинетики полевого испарения показывают, что для малых ионов величина ΔG и величина напряженности поля капли остаются приблизительно постоянными на протяжении всего процесса полевого испарения ($E = 1.6 \cdot 10^9$ В/м, $\Delta G = 0.5$ эВ).

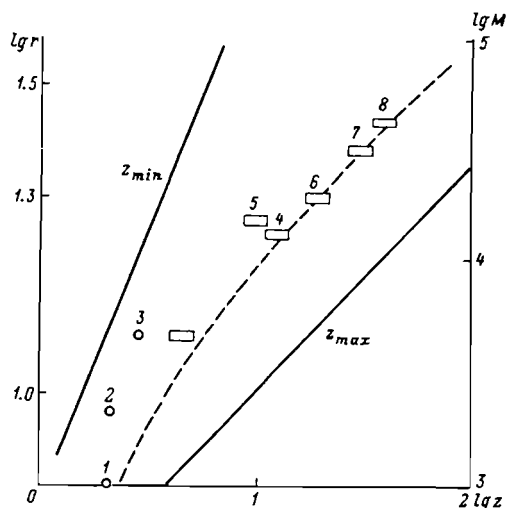


Рис. 18. Сравнение теоретических и экспериментальных значений заряда ионов z в регистрируемых масс-спектрах пептидов различной массы M :

----- аппроксимация $z = 1 + M/1000$; ——— границы для заряда z ионов пептидов, конкурирующих при полевом испарении с малыми однозарядными ионами (экспериментальные данные): 1 — грамицидин и брадикинин; 2 — глюкагон [15]; 3 — инсулин; 4 — цитохром С; 5 — лизоцин [15]; 6 — миоглобин [15]; 7 — ангидраза [15]; 8 — дегидрогеназа [15]

Рассмотрим, могут ли многозарядные макроионы обладать столь малым (< 0.5 эВ) активационным барьером при $E \approx 1.6 \cdot 10^9$ В/м, и при каких значениях z и r это происходит. Поскольку экспериментальные данные для энергии гидратации органических макроионов отсутствуют, то для оценки величины

Таблица 4

Значения коэффициентов $\Delta\gamma$ (Н/м)

| Соединение | γ_{sg} | γ_{sw} | $\Delta\gamma$ |
|--------------------------|---------------|---------------|----------------|
| Анилин | 0.043 | 0.005 | 0.038 |
| Нитрометан | 0.035 | 0.008 | 0.027 |
| Уксусная кислота | 0.028 | 0.004 | 0.024 |
| Этиловый спирт | 0.017 | 0.007 | 0.010 |
| Хлороформ | 0.027 | 0.028 | -0.001 |
| Бензол | 0.030 | 0.035 | -0.005 |
| Сероуглерод | 0.032 | 0.038 | -0.006 |
| Четыреххлористый углерод | 0.027 | 0.045 | -0.018 |
| Н-октан | 0.022 | 0.051 | -0.029 |

ΔG таких ионов применим макроскопический подход. Представим органический макроион как заряженный шар с однородной поверхностью. Его энергия гидратации

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta\gamma + z^2 e^2 / 8\pi\epsilon_0 r,$$

где $\Delta\gamma$ — изменение коэффициента пограничного натяжения при переносе соединения из газа в раствор, возрастающее с ростом числа полярных групп в молекуле (табл. 4).

Величина активационного барьера макроиона в соответствии с развитой моделью

$$\Delta G^* = 4\pi r^2 \Delta\gamma + z^2 e^2 / 16\pi\epsilon_0 r - 2rzeE.$$

Анализ последнего соотношения показывает, что в условиях, благоприятных для полевого испарения однозарядных микроионов ($E = 1.6 \cdot 10^9$ В/м), активационный барьер ΔG^* макроионов оказывается меньшим 0.5 эВ в широком диапазоне величины радиуса r и заряда z (рис. 18). Поскольку скорость полевого испарения экспоненциально зависит от величины активационного барьера, то небольшое уменьшение предэкспоненциального множителя, связанное с замедлением колебаний тяжелых ионов вблизи поверхности капли, слабо меняет рассчитанные границы r и z . На рис. 18, кроме того, нанесены величины $\lg z$ и $\lg r$ (где r оценено по молекулярной массе) макроионов, зафиксированных в спектрах ES [16, 17]. Видно, что экспериментально наблюдаемые зарядовые формы попадают в расчетный диапазон r и z эффективного полевого испарения.

Многочарядные микроионы

Рассмотрим вероятность полевого испарения многочарядных микроионов одновременно однозарядными микроионами. Вычислим ΔG многочарядных микроионов на основании термодинамического данных ступенчатой гидратации таких ионов. Макроскопическое приближение для энергии гидратации многочарядных кластеров с водной оболочкой дает

$$\Delta G = 4\pi\gamma r^2 + \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \cdot \left[1 - \frac{1}{\epsilon}\right].$$

Применяя тот же подход, что и в случае однозарядных кластеров, для тока z — зарядных кластеров из капли, получим:

$$J = N_{\text{cat}}^S z \cdot \tau^{-1} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right].$$

где $N_{\text{cat}}^S = N^* / z + N_{\text{cat}} \cdot 6r/R$; $\tau = r \cdot 2\Delta G^* / m$;

$$\Delta G^* = 4\pi\gamma r^2 - \frac{ze^2 N^+ r}{2\pi\epsilon_0 R} + \frac{z^2 e^2}{16\pi\epsilon_0 r}$$

В выражении для ΔG^* использован вывод о том, что радиус однозарядного кластера r больше значения координаты x_m . Для многозарядных кластеров это также справедливо, так как с увеличением z значение r растет как $z^{2/3}$, а x_m как $z^{1/2}$.

Кинетические зависимости экстракции многозарядных кластерных ионов сходны с аналогичными зависимостями для однозарядных кластерных ионов (рис. 19). Для сопоставления эффективности экстракции кластеров с различными значениями z рассчитана кинетика при их одновременном полевом испарении. Для раствора смеси, содержащего равное число катионов N_{cat}^+ , ток двухзарядных кластеров больше, чем ток однозарядных кластеров.

Таким образом, экспериментально наблюдаемые особенности масс-спектров ЭРИАД многовалентных элементов можно трактовать на основе представлений о преимущественном испарении многозарядных ионов на молекулах спутного газа или растворителя в процессе разрушения сольватной оболочки. Модель качественно объясняет экстракцию больших органических ионов.

Отметим, что реакции перезарядки и окисления не являются препятствием для регистрации метода ЭРИАД всех элементов, дающих положительные ионы в растворе, поскольку их первые потенциалы ионизации достаточно низки. Все 48 опробованных

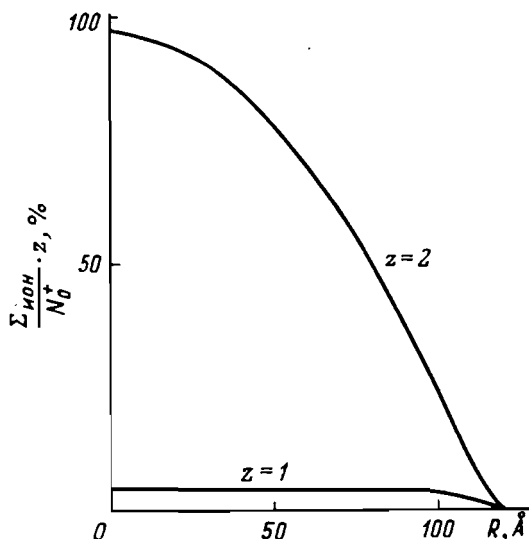


Рис. 19. Кинетические зависимости одновременной экстракции кластеров с различными зарядами z

элементов неизменно давали в масс-спектре однозарядные ионы. Большинство исследуемых органических веществ имеют достаточно низкий потенциал ионизации и достаточно высокое сродство к протону, чтобы быть устойчивыми в газовой фазе.

Выводы

Преимущественным процессом экстракции ионов в методе ЭРИАД, а также, по-видимому, в родственных методах ES, AS, IS, TS, является полевое испарение ионных кластеров из заряженных микрокапель на заключительной стадии испарения микрокапель ($R < 100 \text{ \AA}$) в плотном газе.

Модель полевого испарения дает объяснение различной эффективности экстракции кластерных ионов щелочных металлов. На базе модели обоснованы методики определения относительной эффективности экстракции и количественного анализа по внутреннему стандарту.

Модель полевого испарения качественно объясняет полевое испарение больших органических ионов в многозарядной форме. Особенности масс-спектров многовалентных элементов согласуются с выводом о преимущественном полевым испарении кластеров многозарядных ионов и протекании газофазных реакций окисления и перезарядки в процессе разрушения кластерной оболочки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Benninghoven A.* (Ed.) // *Ion Formation from Organic Solids.* Springer-Verlag, Heidelberg, 1983.
2. *Faccetti S.* (Ed.) // *Mass-spectrometry of Large Molecules,* Elsevier, Amsterdam Oxford New York, Tokyo, 1985.
3. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* // *Special Issue,* Ed. P.J. Derrick and B.U.R. Sundqvist. — 1987. — V. 78. — P. 1-395.
4. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. // *ДАН СССР.* — 1984. — Т. 277. — С. 379.
5. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. // *ЖАХ.* — 1985. — Т. 40. — С. 1160.
6. Бабаин В.А., Веренчиков А.Н., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Чуприков А.В., Шкуров В.А., Шадрин А.Ю. // *Научное приборостроение.* — Л.: Наука. — 1988. — Т. 6. — С. 16.
7. *Iribarne J.V., Thomson B.A.* // *Int. J. Mass-spectrom. Ion Phys.* — 1982. — V. 50. — P. 331.
8. *Fenn J.B., Whitehouse C.M., Dreyer R.N., Yamashita M.* // *Anal. Chem.* — 1985. — V. 57. — P. 675.
9. *Covey T.R., Bruins A.P., Henion J.D.* // *Anal. Chem.* — 1987. — V. 59. — P. 2642.
10. *Pilesot D., Kin H.Y., Diches D.F., Vestal M.* // *Anal. Chem.* — 1984. — V. 56. — P. 1236.
11. *Kambara H.* // *Anal. Chem.* — 1982. — V. 54. — P. 143.

12. *Shmelzeiser-Redeker G., Butfering L., Rollgen F.W.* // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* — 1989. — V. 90. — P. 139.
13. *Shmelzeiser-Redeker, Rollgen F.W., Wirtz W., Vogtle F.* // *Org. Mass Spectrom.* — 1985. — V. 20. — P. 752.
14. *Covey T.R., Bruins A.P., Henion J.D.* // *Org. Mass Spectrom.* — 1988. — V. 23. — P. 178.
15. *Fenn J., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M.* // *Mass Spectrom. Rev.* — 1990. — V. 9. — P. 37.
16. *Meng C.K., Mann M., Fenn J.B.* // *J. Phys.* — 1988. — V. 10 — P. 361.
17. *Wong S.F., Meng C.K., Fenn J.B.* // *J. Phys. Chem.* — 1988. — V. 92. P. 546.
18. *Dole M., Cox H.L., Glented Ir.J.* // *Adv. Chem. Ser.* — 1975. — V. 1225 — P. 73.
19. *Iribarne J.V., Thomson B.A.* // *J. Chem. Phys.* — 1976. — V. 64. — P. 2287.
20. *Vestal M.L.* // *Int. J. Mass-spectrom. Ion Phys.* — 1983. — V. 46. — P. 193.
21. *Davis S.C., Natoli V., Neumaann G.M., Derrick P.J.* // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* — 1987. — V. 78. — P. 17.
22. *Александров М.Л., Галль Л.Н., Николаев В.И., Краснов Н.В., Шкуров В.А.* В кн.: *Масс-спектрометрия и химическая кинетика / Под ред. Тальрозе В.Л.* — М.: Наука, 1985. — С. 304.
23. *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А.* // *ЖАХ.* — 1984. — Т. 39. — С. 1596.
24. *Веренчиков А.Н., Лубо-Лесниченко К.Е., Масалов С.А., Николаев В.И., Щербаков А.П.* // *Научное приборостроение: Л: Наука,* — 1987. — Т. 4. — С. 64.
25. *Стретт Дж. (Рэлей) Теория звука.* Т. 2, М., ГИТТЛ, 1955.
26. *Андреев А.И., Гуревич М.А.* // *ЖТФ.* — 1974. — Т. 44. — С. 635.
27. *Гуревич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* *Энергия разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону.* — М.: Наука, 1974.
28. *Коженок В.И., Кириш А.А., Фукс Н.А.* // *ДАН СССР.* — 1973. — Т. 213. — С. 879.
29. *Kreuzer H.J., Gortel Z.W.* // *Physiosortion Kinetics.* Springer Verlag, Berlin, New York, Tokyo. — 1985.
30. *Кебарле Л.* В кн.: *Ионы и ионные пары в органических реакциях.* — М.: Мир, 1975.