

УДК 621.384.8

© А. Н. Арсеньев, М. З. Мурадымов, Н. В. Краснов

## ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИЯ ИОНОВ ИЗ ОСТРИЯ НА МЕНИСКЕ ЖИДКОСТИ ПРИ ЭГД-РАСПЫЛЕНИИ

Исследованы режимы работы и токовые характеристики устройства электрораспыления с динамическим делением потока распыляемой жидкости и отведением ее излишка из области распыления при нормальных условиях. Показано существование трех наиболее характерных режимов распыления: электроспрей, полевая десорбция, поток. Продемонстрировано, что в режиме распыления "полевая десорбция" стабильность тока распыления и его величина не зависят от величины потока жидкости в диапазоне 50–200 мкл/мин.

*Кл. сл.:* электрораспыление жидкости, динамическое деление потока жидкости, полевая десорбция

### ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования электрораспыления жидкости с использованием динамического деления потока в области распыления при нормальных условиях [1–3] показали перспективность этого метода для источников ионов электроспрей для масс-спектрометрии. После первых работ [4, 5], показавших возможности использования электрораспыления растворов нелетучих лабильных веществ в качестве масс-спектрометрического метода, где поток анализируемого раствора составлял 0.05–5 мкл/с, последовало большое количество экспериментальных работ, нацеленных на увеличение потока распыляемой жидкости до величин, применяемых в жидкостной хроматографии, от 100–200 мкл/мин до 1 мл/мин.

Это привело к созданию устройств, в которых электрораспыление играет вспомогательную роль как способ зарядки микрокапель жидкости, распыляемой либо ультразвуком, либо дополнительным потоком распыляющего газа, как правило, азота. Для наибольшего извлечения заряженной компоненты из полученных микрокапель стали применять еще один вспомогательный поток горячего газа-испарителя. В качестве последних примеров в этом направлении развития источника ионов для лабильных веществ можно привести [6–8]. Таким образом, в конструкции источника ионов "электроспрей" от самого метода осталась только зарядка распыляемых микрокапель, а получение микрокапель в виде "душа" и их испарение происходит газодинамически в потоках газов.

Такой подход к реализации источников ионов "электроспрей" более-менее подходит для масс-спектрометрии в силу ее особенностей — наличия транспортирующего интерфейса с дифференциальной откачкой газа из области с атмосферным

давлением в область высокого вакуума масс-анализатора. Хотя полностью проблема неиспарившихся микрокапель не решена со всеми вытекающими последствиями: нестабильность ионного тока, загрязнение интерфейса. Применение источника ионов "электроспрей" в приборах, основанных на ион-дрейфовой подвижности, используемых в качестве детектора для жидкостного хроматографа, в существующем виде крайне неудобно, т. к. неиспарившиеся микрокапли оседают на электродах спектрометра и встречный дрейфовый газ, даже нагретый, не улучшает состояния дела и происходят электрические утечки между высоковольтными электродами ион-дрейфового спектрометра (ИДС). Не спасают ситуацию и малые потоки распыляемой жидкости, 2–5 мкл/мин. В спектрах подвижности регистрируются случайные всплески, которые относятся к каплям, достигающим коллектора [1, 2]. Для решения задачи стыковки жидкостного хроматографа с ион-дрейфовым спектрометром при нормальных условиях, т. е. при электрораспылении потока детектируемого раствора в диапазоне от 50 до 200 мкл/мин, разработано устройство электрораспыления с динамическим делением потока жидкости, подробно описанное в [1]. Результаты первых экспериментальных исследований свойств этого устройства — масс-спектры, спектры подвижности и токовые характеристики стабильности распыления от времени в положительной моде — приведены в [2, 3]. Работы были продолжены при исследовании характеристик распыления в отрицательной моде.

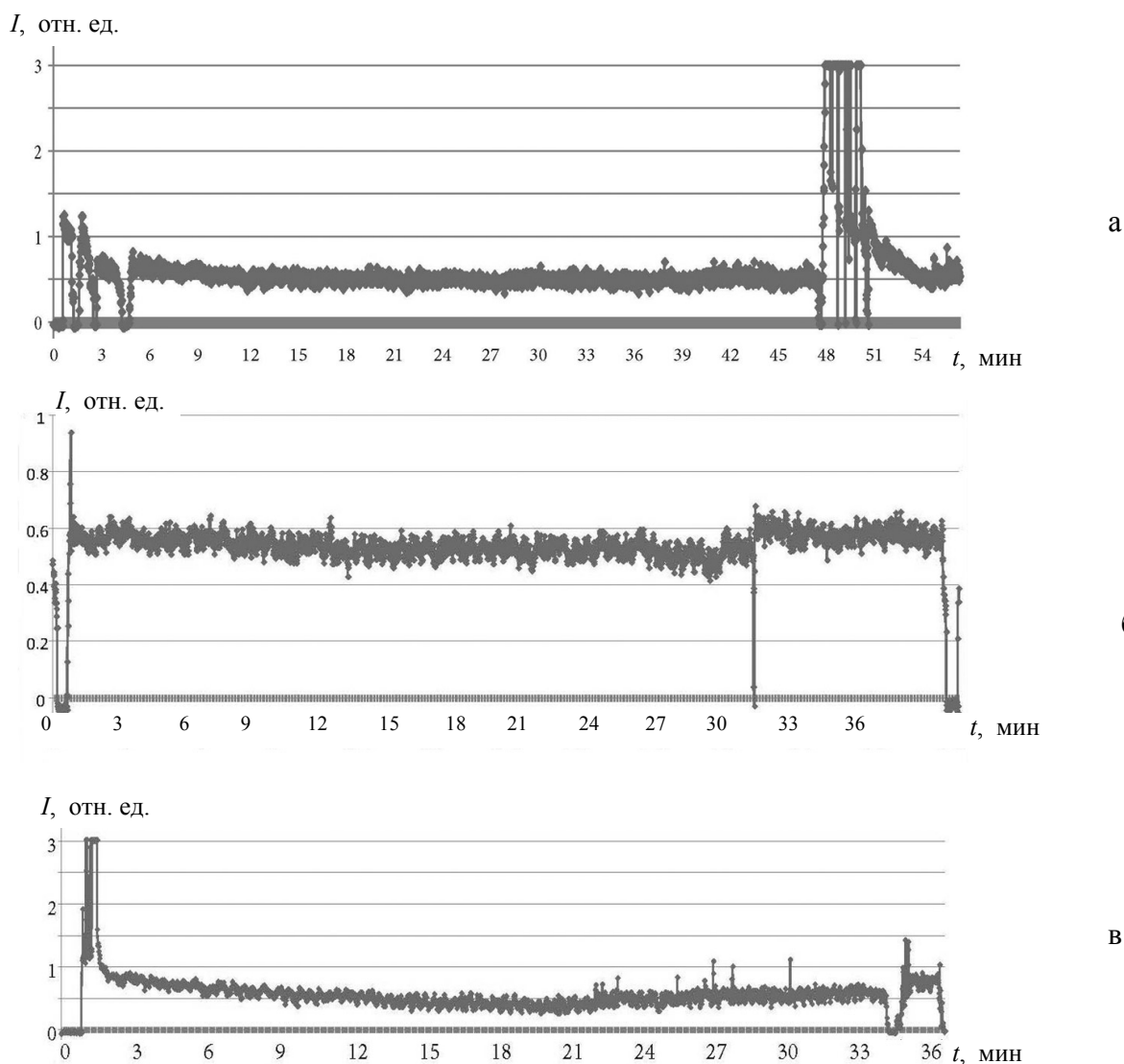
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования характеристик распыления анализируемой жидкости в отри-

цательной моде с использованием динамического деления потока проводились на установке, описанной в [1]. В качестве элюента использовался раствор вода—ацетонитрил (50 : 50 %), который имел рН 3 для исследований в положительной моде и рН 9 для исследований в отрицательной моде.

Исследования показали, что токовые характеристики распыления в зависимости от времени в отрицательной моде могут иметь стабильный характер при достижении внешних условий стабильного распыления. На рис. 1 показаны токовые характеристики стабильности электрораспыления раствора в отрицательной моде при распы-

ляющем напряжении 3 кВ, встречном потоке воздуха, омывающего мениск жидкости, 1.35 л/мин при нормальных условиях для трех величин объемных скоростей подачи раствора: 50 мкл/мин (а), 100 мкл/мин (б) и 200 мкл/мин (в). Следует отметить, что во всех исследованных вариантах распыления (а–в) ток распыления не зависит от потока жидкости и составляет порядка 0.5–0.6 отн. единиц, или около  $5 \cdot 10^{-8}$  А. При этом время стабильного распыления составляло порядка 25–35 мин и определялось объемом шприца микронасоса и скоростью подачи раствора.



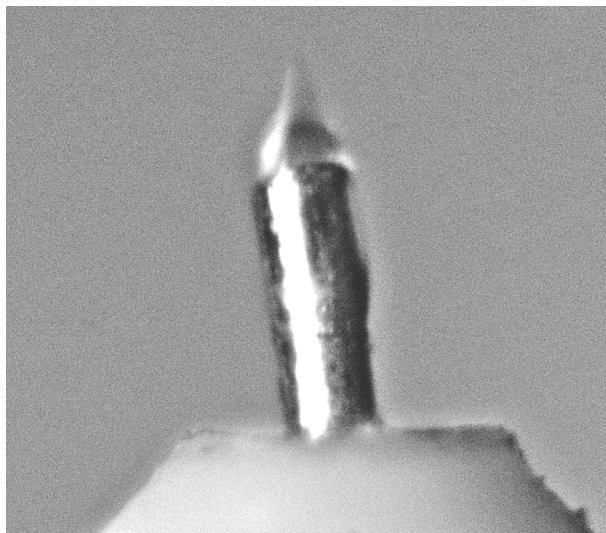
**Рис. 1.** Токовые характеристики стабильности электрораспыления раствора в отрицательной моде.

Объемная скорость подачи раствора: а — 50 мкл/мин, б — 100 мкл/мин, в — 200 мкл/мин; при напряжении 3 кВ; поток встречного воздуха 1.35 л/мин

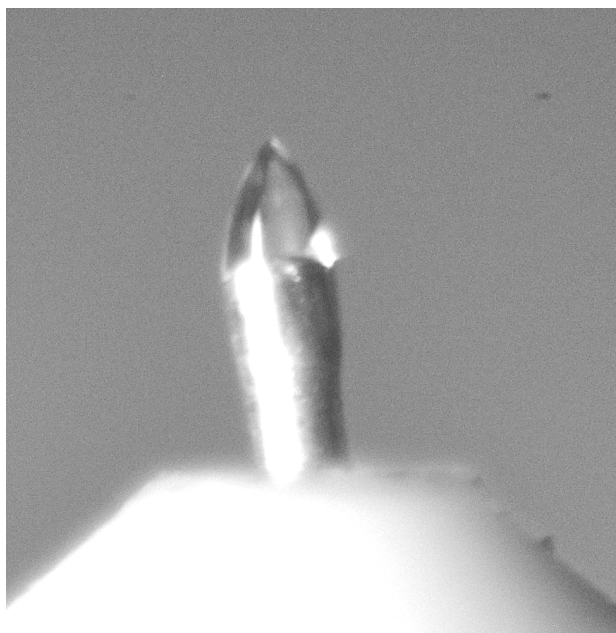
### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При исследовании стабильности токовых характеристик в режиме электрораспыления жидкости обнаружено, что на противоэлектроре не собирается распыляемая жидкость ни в виде "росы", ни в виде "капель". Это соответствует устоявшемуся режиму распыления. При настройке распы-

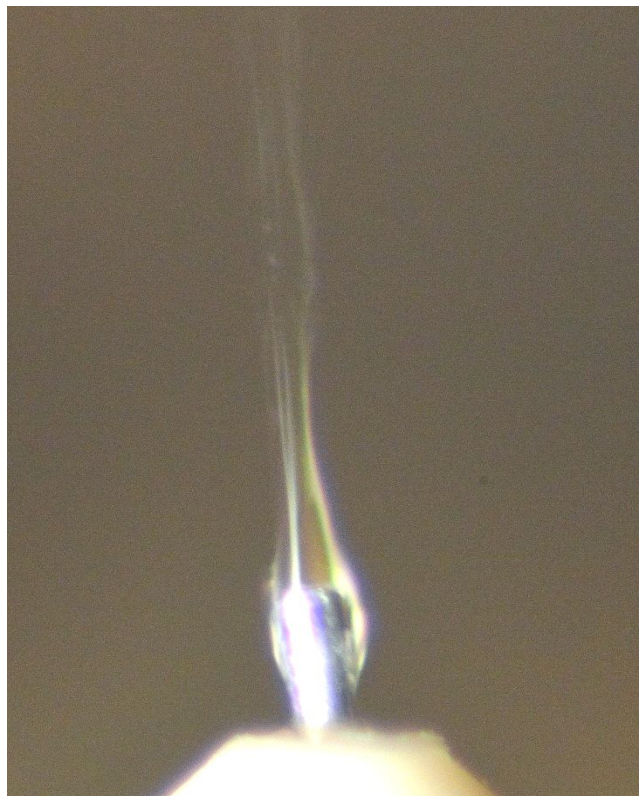
лителя и попадании в нужный режим или выходе из него происходит крупнокапельное распыление, что видно на рис. 1 во всех трех режимах подачи жидкости (а-в) в начале измерения и в конце. Настройка распылителя проводилась с использованием катетометра для визуализации процесса распыления. На рис. 2-4 представлены наиболее интересные режимы распыления. На фотографии,



**Рис. 2.** Фото крупнокапельного переходного режима электрораспыления



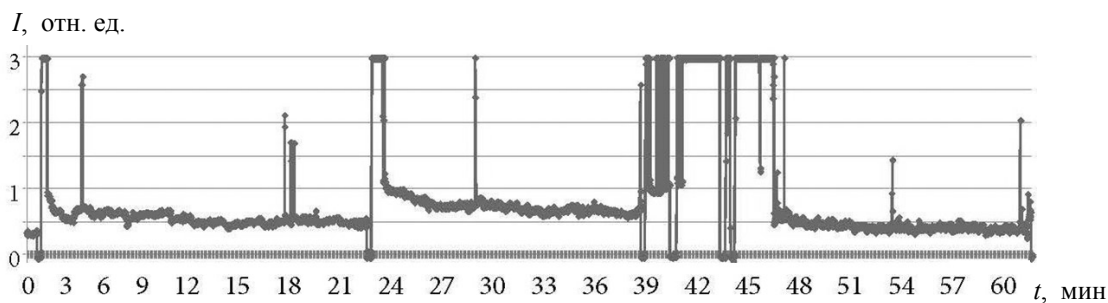
**Рис. 3.** Фото режима стабильного электрораспыления



**Рис. 4.** Фото разбалансированного режима электрораспыления

представленной на рис. 2, зафиксирован режим, соответствующий стадии крупнокапельного переходного распыления; на рис. 1 это соответствует началу измерения токовых характеристик электрораспыления. На фотографии рис. 3 запечатлен наиболее интересный режим распыления, который соответствует стабильному электрораспылению по рис. 1. Из фотографии видно, что форма мениска в таком режиме имеет не коническую форму с основанием, равным диаметру металлического капилляра, как это происходит в режиме капельного электрораспыления и хорошо изучено в работах [9, 10], а конус со сферической вершиной мениска и диаметр основания конуса больше диаметра металлического капилляра, по которому поступает жидкость в область распыления, но меньше внутреннего диаметра капилляра, по которому происходит откачка омывающего мениск воздуха. По-видимому, увеличение диаметра основания конуса мениска связано с "оплыванием" слоев излишков жидкости из области электрораспыления под действием омывающего потока газа. Этот режим распыления имеет довольно большой гистерезис, что хорошо демонстрируется существованием стабильного режима распыления при неизменяемых электрическом напряжении и величине потока омывающего газа, используемых в процессе, но при этом поток распыляемой жидкости меняется в 4 раза, от 50 мкл/мин до 200 мкл/мин, с существованием переходных процессов. Выход на стабильный режим распыления происходит автоматически, рис. 5. Существует еще один интересный режим электрораспыления — фото на рис. 4, — характеризующийся некоторой разбалансированностью по сравнению со стабильным токовым режимом (рис. 3). Высота конуса мениска распыляемой жидкости увеличивается в 2.5–

3 раза, вершина конуса имеет диффузный вид и геометрически не определяется. Этот режим характеризуется тем, что электрическое поле соответствует режиму стабильного распыления, а поток омывающего газа недостаточен для эффективного отвода излишней жидкости из области распыления. Интересен факт практически постоянной величины регистрируемого тока электрораспыления в стабильном режиме при разных потоках жидкости, поступающих в область распыления. По-видимому, с учетом гистерезиса, процесс стабильного распыления является самосогласованным, и массоперенос распыленной жидкости обеспечивается электрическим полем. Можно предположить, что стабильный режим распыления при таких условиях похож на режим "наноспрей". Конкретные параметры эксперимента — напряжение, подаваемое на металлический капилляр, и величина потока омывающего газа (воздуха) — определяются геометрией распылительного узла. Например, насколько металлический капилляр, по которому подается жидкость и на который подается напряжение, выступает из внешнего капилляра, по которому отводится газ с излишками жидкости, — это соотношение определяет величину подаваемого напряжения, необходимого для получения требуемой напряженности электрического поля для электрораспыления. Кроме того, необходимо избегать экранировки внутреннего капилляра внешним, чтобы снизить величину напряжения, подаваемого для получения режима стабильного распыления. Необходимо и разумное соотношение внутреннего диаметра внешнего капилляра и наружного диаметра внутреннего капилляра. В противном случае потребуются большие потоки омывающего газа для достижения эффекта.



**Рис. 5.** Токовая характеристика стабильности электрораспыления при изменении объемной скорости подачи раствора от 50 мкл/мин до 200 мкл/мин с переходными процессами и автоматическим выходом на стабильный режим

Исходя из представленных результатов — фото на рис. 3, на котором отсутствует струя жидкости в капельном или сплошном виде из вершины мениска, и отмечено отсутствие микрокапель на противоэлектроде — можно предположить, что в данном режиме электрический ток определяется кластерами, экстрагируемыми из мениска, точнее из жидкого острия, образующегося в электрическом поле на поверхности мениска и позволяющего получить необходимую напряженность поля для полевой десорбции. К сожалению, четко зафиксировать жидкое острие не удалось, визуально были отмечены отблески света на некотором расстоянии от мениска. Жидкое острие на вершине мениска в силу специфики объекта исследования (жидкость при нормальных условиях) в видимом диапазоне не регистрируется. Для получения необходимой напряженности электрического поля и для полевой десорбции кластеров диаметр острия должен быть менее 0.5 мкм, что показано в [11].

Ток распыления, идентифицируемый как ток капельного распыления, отличается крайней неустойчивостью и в среднем совпадает с величиной тока при стабильном распылении, хотя в импульсе (выбросе) превышает последний в 3–5 раз.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты по исследованию стабильности электрораспыления жидкости, зафиксированные визуально соответствующие режимы электрораспыления при динамическом делении анализируемого раствора позволяют говорить о ранее не визуализированном режиме стабильного электрораспыления и предполагать, что механизмом появления кластерных ионов является полевая десорбция. В соответствии с этим возможно утверждать, что названием масс-спектрометрического метода получения ионов из раствора при нормальных условиях все же является ЭРИ АД (экстракция ионов из раствора при атмосферном давлении). Название метода "Электроспрей" относится к другому режиму электрораспыления и получения ионов. Правильнее было бы назвать не "spray", а "shower" с электрической подзарядкой.

*Авторы выражают благодарность Федеральному медико-биологическому агентству за поддержку работы, проводимой в рамках Федеральной целевой программы "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 годы)".*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самокиш В.А., Краснов Н.В., Мурадымов М.З. Электроспрей-источник ионов с динамическим делителем потока жидкости // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 3. С. 5–12.
2. Samokish V.A., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. Electro spray ion source with a dynamic liquid flow splitter // Rapid Commun. Mass Spectrometry. 2013. No. 27 (8). P. 904–908. DOI 10.1002/rcm.6524.
3. Арсеньев А.Н., Краснов Н.В., Мурадымов М.З. Исследования стабильности электрораспыления при динамическом делении потока жидкости // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11, № 1. С. 36–38.
4. Dole M., Mack L.L., Hines R.L. et al. Molecular beams of macroions // J. Chem. Physics. 1968. Vol. 49, N 5. P. 2240–2249.
5. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении — новый способ масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ // ДАН СССР, сер. физ.-хим. 1984. Т. 277, № 2. С. 379–383.
6. Thermo Scientific. URL: (www.tectronica.com).
7. Shimadzu Corp. URL: (www.Shimadzu.com).
8. Agilent. URL: (www.Agilent.com).
9. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А., Павленко В.А. О механизме образования ионов при электрогидродинамическом распылении жидкости в вакуум // ЖАХ. 1984. Т. 39, № 9. С. 1596–1602.
10. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. Метод масс-спектрометрического анализа труднолетучих термически нестабильных веществ, основанный на экстракции ионов из раствора при атмосферном давлении // ЖАХ. 1985. Т. 40, № 6. С. 1160–1172.
11. Александров М.Л., Галль Л.Н., Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Шкуров В.А. Исследование механизма образования катионов в масс-спектрометрии ЭРИ АД // Научное приборостроение. 1991. Т. 1, № 2. С. 3–36.

**Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург**

Контакты: Краснов Николай Васильевич,  
krasnov@alpha-ms.com

Материал поступил в редакцию: 12.08.2014

UDK 621.384.8

## FIELD DESORPTION OF IONS FROM THE TIP TO THE MENISCUS OF THE LIQUID AT THE EHD-SPRAYING

A. N. Arsenyev, M. Z. Muradymov, N. V. Krasnov

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg, RF*

Investigated modes of operation and current characteristics of the device with a dynamic division electro-spray flow sprayed liquid and removing the excess of the spray under normal conditions. The existence of three most typical spray patterns: electro-spray, field desorption, flow. Demonstrated that the spray mode "field desorption" stability spraying current and quantity not dependent on the flow of sprayed liquid in the range 50–200  $\mu\text{l}/\text{min}$ .

*Keywords:* electro-spray fluid, dynamic division of flow electro-spray, field desorption

### REFERENCES

1. Samokish V.A., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. Electro-spray ion source with a dynamic liquid flow splitter. *Rapid Commun. Mass Spectrometry*, 2013, no. 27 (8), pp. 904–908. DOI 10.1002/rcm.6524.
2. Dole M., Mack L.L., Hines R.L. et al. Molecular beams of macroions. *J. Chem. Physics*. 1968, vol. 49, no. 5, pp. 2240–2249.
3. Thermo Scientific. URL: ([www.tectronica.com](http://www.tectronica.com)).
4. Shimadzu Corp. URL: ([www.Shimadzu.com](http://www.Shimadzu.com)).
5. Agilent. URL: ([www.Agilent.com](http://www.Agilent.com)).

Contacts: *Krasnov Nikolay Vasilyevich*,  
[krasnov@alpha-ms.com](mailto:krasnov@alpha-ms.com)

Article arrived in edition: 12.08.2014