

УДК 621.384.668.8: 537.534.3

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

СПЕКТРОСКОПИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЛЕГИРУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

В работе представлены экспериментальные результаты по определению возможностей ион-дрейфового спектрометра с источником ионов электроспрей с бескапельной полевой десорбцией ионов из раствора динамическим делением потока анализируемой жидкости при атмосферном давлении и нормальных условиях. В качестве исследуемых объектов использовались водно-ацетонитрильные растворы солей щелочных и легирующих металлов. Исследования проводились на опытном образце аналитического комплекса ЭС-ИДС (электроспрей-источник ионов—ион-дрейфовый спектрометр), разработанного по заказу ФМБА России по Федеральной целевой программе "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 гг.)". Проведено сравнение с серийными приборами капиллярного электрофореза серии "Капель" и атомно-абсорбционными спектрометрами серии "МГА", выпускаемых группой компаний "Люмэкс".

Кл. сл.: ион-дрейфовый спектрометр, источник ионов электроспрей, металлы

ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач экологии является изучение изменений биосферы под влиянием антропогенных факторов. Для решения этой задачи необходим эколого-аналитический контроль объектов окружающей среды, к которым относятся вода, почва (водорастворимые формы катионов и анионов). Для проведения подобного рода исследований применяются аналитические приборы различной степени сложности: ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ, ИСП-МС, приборы капиллярного электрофореза, атомно-абсорбционные спектрометры и др. Для каждого типа приборов используются свои методики пробоподготовки и анализа. Отдельным типом приборов являются ион-дрейфовые спектрометры или спектрометры ионной подвижности различных конструкций, в которых реализован метод плазменной хроматографии [1]. В основном эти спектрометры применяются для прямого анализа паров веществ в газах с источниками ионов с ионизацией при атмосферном давлении либо в коронном разряде, либо под воздействием электронов из Ni^{63} . Использование ион-дрейфовых спектрометров с источником ионов электроспрей практикуется только в составе приборных комплексов ИДС-МС [2, 3], в которых ион-дрейфовый спектрометр используется как первая ступень разделения раствора относительно сложной смеси веществ, при этом давление внутри области дрейфа часто бывает ниже атмосферного — единицы торр [4–6]. В основном это анализ растворов биохимических

и лекарственных препаратов. Режим работы источника ионов в таких приборах имеет свои особенности и ограничения: поток анализируемого раствора, как правило, 0,2–1,5 мкл/мин, концентрация анализируемого вещества порядка 10^{-2} – 10^{-3} М, применяются газ-распылитель (пульверизатор) и газ-испаритель, нагретый до сотен градусов Цельсия. Основное требование к источнику ионов электроспрей в таком варианте прибора — отсутствие микрокапель непосредственно на входе в анализатор или перед сеточным затвором типа Бредбери—Нильсена, в противном случае происходит короткое замыкание разнополярных проводочек затвора, и прибор в лучшем случае на некоторое время, определяемое процессом "отдувки" всего анализатора дрейфовым осушенным газом, выходит из рабочего состояния. Разработка нового источника ионов электроспрей со стабильной экстракцией ионов из раствора при нормальных условиях в бескапельном режиме с динамическим делением потока жидкости [7–10], которая может поступать в источник ионов в широком диапазоне объемных скоростей от 5 до 200 мкл/мин позволила реализовать опытный образец аналитического комплекса ЭС-ИДС, созданного по заказу ФМБА России по Федеральной целевой программе "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 гг.)". Результаты апробации опытного образца ЭС-ИДС аналитического комплекса на растворах образцов биохимической природы [11, 12] позволили провести исследования по возможности

применения прибора в решении задач экологии, а именно в определении солей щелочных и легирующих металлов в воде. Аналогичные задачи решаются с применением приборов, основанных на других принципах, например приборов капиллярного электрофореза "Капель 105 М" и атомно-абсорбционных спектрометров "МГА-915", выпускаемых группой компаний "Люмэкс". Экспериментальные данные, полученные при использовании опытного образца ЭС-ИДС, сравнивались с результатами этих серийных приборов по определению содержания щелочных и легирующих металлов в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия эксперимента

Задачи экологии надо решать оперативно в реальном масштабе времени с минимумом пробоподготовки и желательно с использованием малогабаритных приборов хотя бы по сравнению с классическими приборными комплексами. Таким требованиям удовлетворяет опытный образец ЭС-ИДС. Для определения аналитических характеристик опытного образца ион-дрейфового спектрометра с электрораспылительным источником ионов ЭС-ИДС в области экологии проведены тестовые исследования. Для экспериментов использовались растворы солей щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, концентрация каждого вещества в анализируемых растворах составляла 10^{-3} М. Концентрация солей железа и легирующих металлов Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Se в растворе составляла 10^{-3} М каждого. В качестве растворителя использовалась смесь воды и ацетонитрила в соотношении 50 : 50 в присутствии 0.25 % муравьиной кислоты. Подкисление раствора муравьиной кислотой используется в электроспрей-источниках ионов для более эффективного распыления исследуемых растворов. Наиболее полное описание опытного образца ЭС-ИДС представлено в [12]. В настоящей работе было проведено усовершенствование узла электрораспыления растворов в источнике ионов с экстракцией ионов при нормальных условиях в бескапельном режиме с динамическим делением потока жидкости, что позволило расширить поток распыляемого раствора до 500 мкл/мин без ухудшения качества и условий распыления. Увеличение потока распыляемого раствора не приводит к увеличению сигнала целевого вещества при постоянной его концентрации, т. к. ионный ток определяется напряженностью электрического поля, необходимого для образования мениска нужной конической формы и экстракции ионов или заряженных частиц — класте-

ров — из вершины мениска. С другой стороны, в данном режиме распыления электрическое поле не только распыляет раствор, но и является электрическим "насосом", производительность которого определяется напряженностью электрического поля, которая в свою очередь определяется свойствами растворителя и образованием мениска нужной геометрии при приложенном напряжении. Не распыленный электрическим полем раствор отводится потоком воздуха, омывающего мениск, в сторону, противоположную распылению. Поток парогазовой смеси формируется под действием воздушного насоса, откачивающего лабораторный воздух через коаксиальный канал вокруг распылительного капилляра. Величина тока ионов, экстрагированных из раствора, порядка $5 \cdot 10^{-8}$ А. На примере раствора хлорида калия получены стабильные режимы бескапельного распыления в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 1 М при потоке раствора от 50 мкл/мин. Дискретность измерения ионного тока при записи спектра подвижности на опытном образце комплекса ЭС-ИДС составляет 10 мкс. Для длительностей записи спектра подвижности 3000 и 6000 мкс скорость записи спектров составляет 300 и 150 спектров в секунду соответственно. Эксперименты проводились с индивидуальными растворами солей металлов. Для улучшения визуального восприятия приводимых экспериментальных спектров подвижности катионов отдельных щелочных металлов на рис. 1 приводятся наложенные спектры подвижности в одном масштабе и с совмещением старта записи спектра подвижности при одинаковой длительности записи спектров.

Интерпретация полученных спектров подвижности

На рис. 1 приведены наложенные спектры подвижности, относимые к катионам щелочных металлов из раствора. Нижний спектр — это спектр растворителя (вода—ацетонитрил) без пробы, бланк. При помощи программного обеспечения опытного образца прибора по спектрам подвижности каждого катиона определены их времена дрейфа, при этом условия эксперимента соответствовали нормальным условиям, дрейфовый газ, газ-носитель находились при комнатной температуре, давление газа в области распыления и в дрейфовой трубке соответствовало атмосферному. Таким образом, время дрейфа, относимое к катионам, составило: для Li^+ — 4618 мкс, Na^+ — 3900 мкс, K^+ — 3800 мкс, Cs^+ — 3550 мкс, Rb^+ — 3450 мкс. Из представленных результатов видно, что спектр подвижности для ионов Li^+ обладает резко выраженными индивидуальными свойствами, которые отражаются на его подвижности в газе в электрическом поле.

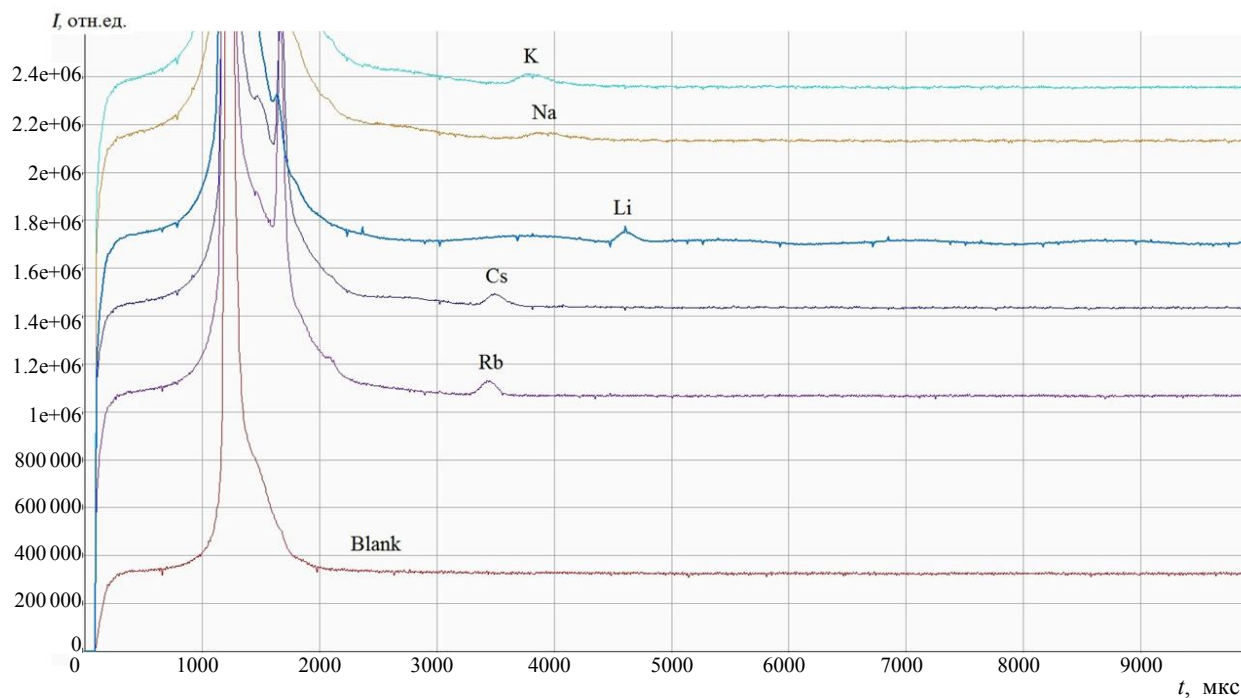


Рис. 1. Наложенные спектры подвижности, относимые к катионам щелочных металлов из раствора, с соответствующими временами дрейфа: Li^+ — 4618 мкс., Na^+ — 3900, K^+ — 3800, Cs^+ — 3550, Rb^+ — 3450 мкс. Нижний спектр — спектр растворителя (вода—ацетонитрил) без пробы — бланк.

По оси абсцисс — время развертки спектра (мкс), по оси ординат — величина сигнала в относительных единицах, увеличен масштаб

Так же отличается и ион Cs^+ . Исходя из простейшей модели подвижности частиц в газе в электрическом поле, в которой ионы рассматриваются как заряженные сферические частицы, отличающиеся только массой; объяснить такую особенность не удастся: не дают объяснения учет потенциалов ионизации, радиусов ионов, ковалентных радиусов, радиусов атомов, внешних электронных оболочек. Можно предположить, что, с одной стороны, Li^+ ввиду своей малости легко образует устойчивые "тяжелые" комплексы с растворителем, которые мы идентифицируем как свободные ионы лития, а с другой стороны, Cs^+ , видимо, слабее взаимодействует с дрейфовым газом (воздухом) по сравнению с молекулярными ионами веществ приблизительно той же массы и состоящими из нескольких атомов. В ранних работах экспериментально исследовали зависимость массы иона от его подвижности для протонированных молекулярных ионов паров анализируемых веществ в виде MH^+ , где М — молекула исследуемого вещества, H^+ — протон, полученный в ходе ион-молекулярных реакций в источнике ионов с иони-

зацией при атмосферном давлении. Например, для ряда ароматических углеводородов в диапазоне масс от 79 Да (бензол) до 343 Да (7-метилгексагелицен) коэффициент корреляции для зависимости масса иона—подвижность составил 0.865 [13]. Для гомологических серий первичных, вторичных и третичных аминов в диапазоне масс от 31 Да (метиламин) до 353 Да (дидодециламин) получена хорошая корреляция масса иона—подвижность [14]. В работе [15] на примере 16 эфиров показано, что коэффициент корреляции составляет 0.978. Аналогичные результаты получены в ряду 6 опиатов от 285 Да (морфин) до 369 Да (героин) [16] и в ряду полихлорбифенилов в диапазоне молекулярных масс 188–499 Да [17]. В ряде случаев зависимость масса иона—подвижность выполняется. С другой стороны, в ряде работ установлено, что вещества с близкой молекулярной массой, но с разной структурой имеют разную подвижность ионов [18–22]. При исследовании спектров подвижности изомерных кислот — фталевой и терефталевой — получено, что в отрицательном режиме регистрации ионов кислоты имеют разную подвижность, что позволяет про-

водить их идентификацию [18]. Изомерные вторбутилхлордифенилоксида, отличающиеся только взаимным расположением вторбутильной группы и хлора, дают разные спектры подвижности [16]. На примере дигалогенбензолов показано, что в отрицательном режиме регистрации пики о- и м-изомеров имеют разное время дрейфа, причем разность этих времен увеличивается от дифтор-к дииодбензолу. На основе полученных результатов сделан вывод, что подвижность ионов зависит не только от их массы, но и от структуры, которая в свою очередь влияет на значения средних поперечных сечений столкновений [19].

Анализ данных ион-дрейфовой спектроскопии сравнением с данными масс-спектрометрии

Сопоставление данных ион-дрейфовой спектроскопии с данными по масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении показало, что, например, ион трибутиламина с массой 187 Да имеет меньшую подвижность, чем ион зарины, которому по масс-спектрометрическим данным могут соответствовать массы 141, 159 и 187 Да. Этот факт также объясняют различием в поперечных сечениях столкновений [20]. В [21] показано, что пары изомеров — 2-октанон и 4,4-диметил-3-гексанон — дают в спектрах подвижности пики с одинаковой массой, но различной подвижностью. При этом соединения с близкой массой, но разной структуры (салициловый альдегид, бензойная кислота, нафталин, фенэтиловый спирт, ацетофенон) дают пики с близкой подвижностью [22].

Соотношение масса—подвижность молекулярного протонированного иона имеет сложный характер, и идентификация веществ только по подвижности ионов может приводить к ошибочным выводам. В настоящее время подтверждение данных по подвижности контролируется при помощи масс-спектрометрической идентификации. Но необходимо учитывать, что ион-дрейфовый спектрометр — прибор, работающий при высоком давлении, часто атмосферном, а масс-спектрометрический детектор является вакуумным прибором и для сочетания этих спектрометров необходимо использование интерфейса, по сути своей представляющего электрогазодинамическое устройство. В интерфейсе организуется газовый поток, содержащий дрейфовый газ (азот), пары веществ реагентов используемых в ион-дрейфовом спектрометре для ионизации в парогазовом анализе, пары анализируемого вещества, исследуемые ионы, следы воды. Газ, поступающий из атмосферы в интерфейс, в соответствии с законами газовой динамики охлаждается, а ионы в газе начинают играть роль центров конденсации, особенно если в газовом потоке присутствуют полярные вещества, например вода. Таким образом, в масс-

спектрометр могут поступать комплексные ионы или кластеры [23–25], что не соответствует ионам, регистрируемым в ион-дрейфовом спектрометре. В зависимости от условий работы интерфейса возможно появление в масс-спектре распределений кластеров по размерам (массам), при этом вариации состава кластеров могут быть различными из-за состава и свойств веществ, присутствующих в газовой струе. Но с другой стороны, при жестких условиях работы интерфейса возможен не только распад образовавшихся кластеров до квазимолекулярного иона, но и фрагментация молекулярного иона [26, 27]. В случае с ионами щелочных металлов фрагментация не грозит, перезарядка на другие вещества также маловероятна, т. к. потенциалы ионизации щелочных металлов находятся в диапазоне от 5.39 эВ для Li до 3.89 эВ для Cs, что много ниже потенциалов других веществ, например 15.5 для N₂, 12.59 для H₂O и 14.01 эВ для O₂ [28], находящихся в газовой струе. Необходимо отметить, что времена дрейфа, которые соотносятся с подвижностью ионов щелочных металлов, сопоставимы с временами дрейфа пептидов, белков и олигонуклеотидов в положительной моде [12]. При этом масса пептидов и белков в сотни и десятки тысяч раз больше масс щелочных металлов, и существуют они в виде многозарядных ионов.

Влияние на спектры элюента

Из рассмотрения спектров подвижности, соотносимых со щелочными металлами, представленными на рис. 1, и спектра подвижности растворителя "Blank" можно отметить, что на заднем фронте пиков, относимых к растворителю, для каждого спектра подвижности соответствующего щелочного металла существуют особенности, которые имеют как индивидуальный характер, так и общие черты в виде близких по времени расположения максимумов этих особенностей. Исходя из малой интенсивности пиков и времен дрейфа для ионов щелочных металлов (порядка 3500–4600 мкс) и сравнивая с временами дрейфа для пептидов и белков, можно предположить, что в спектре для щелочных металлов для таких времен дрейфа присутствуют узкие распределения кластеров с молекулами растворителя и катионом щелочного металла при нормальных условиях. В такой ситуации говорить о пиках в спектрах подвижности, относящихся к конкретному иону, не представляется возможным. Характеризовать ионы щелочных металлов по их спектрам подвижности, скорее всего, можно при учете всей совокупности особенностей спектра подвижности каждого иона. В вид спектра подвижности для конкретного иона должен вносить свой вклад и использованный элюент, который влияет на комплексообразование. В такой

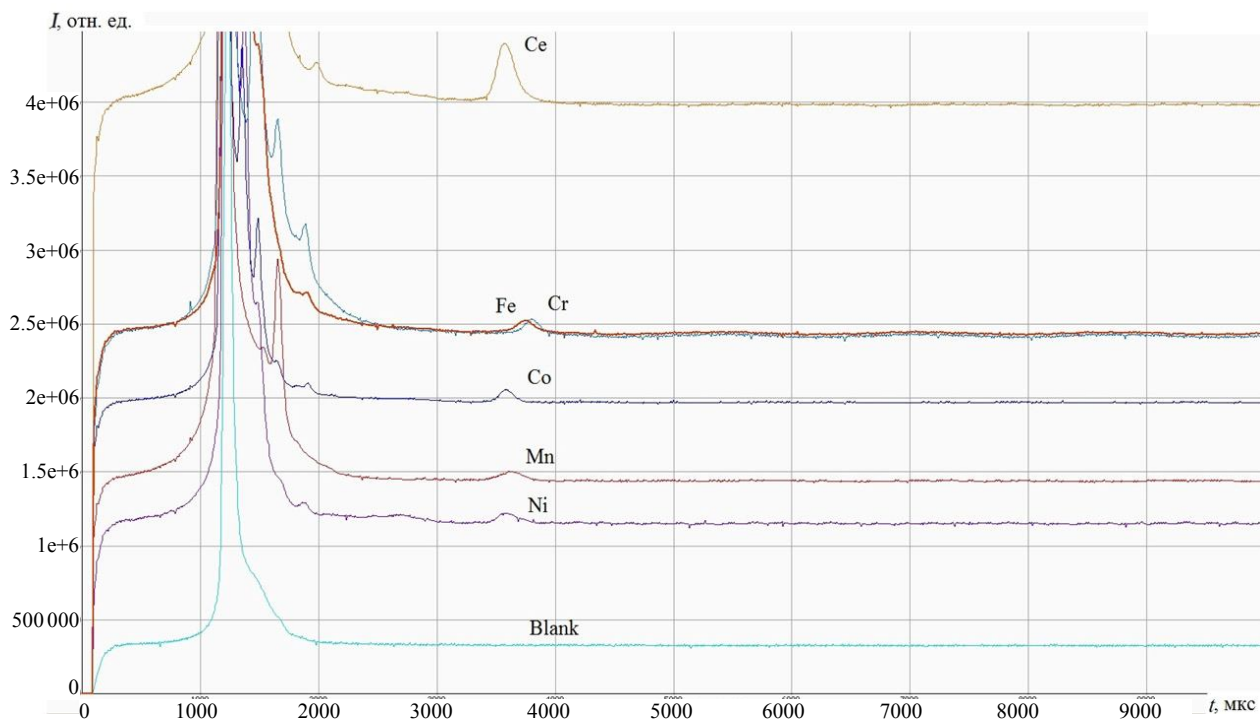


Рис. 2. Наложенные спектры подвижности относимые к катионам железа и легирующих металлов из раствора с соответствующими временами дрейфа: Fe^+ — 3750 мкс, Ni^+ — 3590, Co^+ — 3580, Mn^+ — 3640, Cr^+ — 3810, Ce^+ — 3585 мкс. Нижний спектр — спектр растворителя (вода—ацетонитрил) без пробы — бланк.

По оси абсцисс — время развертки спектра (мкс), по оси ординат — величина сигнала в относительных единицах, увеличен масштаб

ситуации непонятно, коэффициент подвижности чего определяется в эксперименте — комплекса с ионом, кластерного распределения или иона.

На рис. 2 приведены наложенные спектры подвижности, относимые к катионам железа и легирующих металлов с соответствующими временами дрейфа: Fe^+ — 3750, Ni^+ — 3590, Co^+ — 3580, Mn^+ — 3640, Cr^+ — 3810, Ce^+ — 3585 мкс. Вид спектров подвижности, приведенный на рис. 2, хорошо совпадает со спектрами, приведенными на рис. 1. При этом и комментарии по рис. 1 подходят и к рис. 2. Единственное отличие спектров катионов железа и легирующих металлов это — более узкий диапазон времен дрейфа пиков, соотносимых с катионами металлов.

Сравнение результатов измерений с данными серийных приборов

При определении аналитических возможностей опытного образца ЭС-ИДС было проведено сравнение с серийно выпускаемыми приборами

группы компаний "Люмэкс", основанными на других принципах: для определения щелочных металлов в воде — прибор капиллярного электрофореза "Капель 105М", а для определения железа и легирующих металлов в воде — атомно-абсорбционный спектрометр "МГА-915" с соответствующими методиками. В таблице приведены экспериментальные результаты, полученные на опытном образце ЭС-ИДС, и параметры, обеспечиваемые приборами сравнения; также для сравнения приведены требования ПДК к металлам в питьевой воде по СанПиН 2.1.4.1074-01. Из представленных результатов можно сделать выводы, что предельные концентрации анализируемых металлов на ЭС-ИДС много выше получаемых на приборах сравнения. По Na и K на ЭС-ИДС получены результаты, удовлетворяющие требованиям ПДК для питьевой воды. С другими металлами минимально полученные значения по концентрациям на один-два порядка выше ПДК и данных приборов сравнения, но необходимо учесть, что при доработке методик

Сравнение измерений ЭС-ИДС и серийных приборов

Элемент	ПДК, СанПиН 2.1.4.1074-01	"Капель 105М", Люмэкс	ААС "МГА-915", Люмэкс	ЭС-ИДС
	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
Li	0.03	0.015–2	0.002–0.3	0.7–7000
Na	200	0.5–5000	—	23–23000
K	12*	0.5–5000	—	39–39000
Cs	—	—	—	133–133000
Rb	0.1	—	—	85.6–85600
Mn	0.05*	—	0.002–10	55–55000
Cr	0.5	—	0.0025–10	51–51000
Ce	—	—	—	140–140000
Co	—	—	0.0025–1	58.9–58930
Fe	—	—	0.05–20	55.85–55850
Ni	—	—	0.005–1	58.7–58700

* Для питьевой воды по требованиям ЕС

анализа возможно увеличение чувствительности не менее чем на 2 порядка, до 10^{-5} М, что показано в [12] на примере аргинина. ЭС-ИДС универсален по типам анализируемых металлов при сопоставлении параметров приборов сравнения и позволяет проводить определение рассмотренных ионов в ходе одного анализа при объеме пробы от 50 до 200 мкл. Время анализа пробы на ЭС-ИДС не превышает 30 с; кроме того, рабочее напряжение более чем в 2 раза меньше по сравнению с прибором капиллярного электрофореза; в распылителе используется капилляр из нержавеющей стали с внутренним диаметром от 0.1 до 0.4 мм. Устройство распыления находится под потенциалом "земля", что делает использование прибора электробезопасным и в перспективе поддающимся автоматизации — применению автосамплера. Отсутствие оптической системы регистрации в отличие от приборов сравнения позволяет использовать в качестве растворителей реактивы классификации "чистый" ("ч", ригит). При проведении анализа на ЭС-ИДС не требуется ни охлаждения, ни нагрева узлов и дрейфового газа — воздуха. Использование электрораспыления анализируемых растворов для получения ионов исследуемых атомов при нормальных условиях позволяет обходиться без высокотемпературного ($T = 2900$ °С) атомизатора, как у атомно-абсорбционного спектрометра "МГА-915".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами было проведено сравнение технических характеристик опытного образца

ЭС-ИДС с источником ионов электроспрей с динамическим делением распыляемого потока при нормальных условиях на примере пробных анализов растворов щелочных металлов и железа с лигирующими металлами. Для правильной трактовки спектров подвижности необходимы разработка и проведение специальных экспериментов для получения более однозначной информации. Разработка методик анализа, получение калибровочных зависимостей позволят увеличить чувствительность ЭС-ИДС до уровня приборов сравнения. На опытном образце показана универсальность по анализируемым веществам, методам пробоподготовки.

Авторы выражают благодарность Федеральному Медико-Биологическому Агентству за поддержку работы, проведенной в рамках Федеральной целевой программы "Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014 годы)" по созданию опытного образца ЭС-ИДС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cohen M.J., Karasek F.W. Plasma chromatography — a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry // J. Chrom. Sci. 1970. Vol. 8, no. 6. P. 330–337.
2. Young L.M., Saunders J.C., Mahood R.A., Revill C.H., Foster R.J., Ashcroft A.E., Radford S.E. ESI-IMS-MS: A method for rapid analysis of protein aggregation and its inhibition by small molecules // Methods. 2016. Vol. 95. P. 62–69.
3. Woods L.A., Radford S.E., Ashcroft A.E. Advances in ion-mobility spectrometry-mass spectrometry reveal key insights into amyloid assembly // Biochimica et Biophysica

- Acta. 2013. Vol. 1834, no. 6. P. 1257–1268.
4. Hilderbrand A.E., Myung S., Srebalus Barnes C.A., Clemmer D.E. Development of LC-IMS-CID-TOF MS techniques analysis of a 256 component tetrapeptide combinatorial library // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 14, no. 12. P. 1424–1436. Doi: 10.1016/j.jasms.2003.08.002.
 5. Sowell R.A., Koeniger S.L., Valentine S.J., Moon M.H., Clemmer D.E. Nanoflow LC/IMS-MS and LC/IMS-CID/MS of protein mixtures // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2004. Vol. 15, no. 9. P. 1341–1353. Doi: 10.1016/j.jasms.2004.06.014.
 6. Baker E.S., Livesay E.A., Orton D.J., Moore R.J., Danielson III W.F., Prior D.C., Ibrahim Y.M., LaMarche B.L., Mayampurath A.M., Schepmoes A.A., Hopkins D.F., Tang K., Smith R.D., Belov M.E. An LC-IVS-MS platform providing increased dynamic range for high-throughput proteomic studies // *J. Proteome Res.* 2010. Vol. 9, no. 2. P. 997–1006. Doi: 10.1021/pr900888b.
 7. 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. <http://213.170.69.26/mag/2012/full3/Art1.pdf>.
 8. Samokish V.A., Muradymov M.Z., Krasnov N.V. Electrospray ion source with a dynamic liquid flow splitter // *Rapid Commun. Mass Spectrometry.* 2013. Vol. 27, no. 8. P. 904–908. Doi: 10.1002/rcm.6524.
 9. 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.
 10. Arseniev A.N., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. Investigation of electrospray stability with dynamic liquid flow splitter // *J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 69, no. 14. P. 30–32.
 11. Корякин П.С., Краснов И.А., Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Краснов М.Н. Ион-дрейфовый спектрометр с электрораспылительным источником ионов как детектор жидкостного хроматографа // *Научное приборостроение.* 2015. Т. 25, № 2. С. 34–39. <http://213.170.69.26/mag/2015/full2/Art3.pdf>.
 12. Арсеньев А.Н., Алексеев Д.Н., Бельченко Г.В., Гаврик М.А., Краснов Н.В., Корякин П.С., Краснов И.А., Курнин И.В., Мьяльзин Ш.У., Мурадымов М.З., Монаков А.Г., Павлов В.Г., Зверева А.В., Никитина С.Н., Подольская Е.П., Присяч С.С., Семенов С.Ю., Краснов М.Н., Самокиш А.В. Спектроскопия пептидов, белков и олигонуклеотидов из растворов методом ионной подвижности // *Научное приборостроение.* 2015. Т. 25, № 1. С. 17–26. <http://213.170.69.26/mag/2015/full1/Art2.pdf>.
 13. Griffen G.W., Dzidic I., Carroll D.I., Stillwell R.N., Horning E.C. Ion mass assignments based on mobility measurements validity of plasma chromatographic mass mobility correlations // *J. Anal. Chem.* 1973. Vol. 45, no. 7. P. 1204–1209.
 14. Karasek F.W., Kim S.H., Pokushika S. Plasma chromatography of alkyl amines // *J. Anal. Chim.* 1978. Vol. 50, no. 14. P. 2013–2016.
 15. Preston J.M., Karasek F.W., Kim S.H. Plasma chromatography of phosphorus esters // *J. Anal. Chem.* 1977. Vol. 49, no. 12. P. 1746–1750.
 16. Tou J.G., Boggs G.U. Determination of sub parts-per-million levels of sec-butyl chlorodiphenyl oxides in biological tissues by plasma chromatography // *J. Anal. Chem.* 1976. Vol. 48, no. 9. P. 1351–1357.
 17. Karasek F.W. Plasma chromatography of the polychlorinated biphenyls // *J. Anal. Chem.* 1971. Vol. 43, no. 14. P. 1982–1986. Doi: 10.1021/ac60308a024.
 18. Karasek F.W., Kim S.H. Identification of the isomeric phthalic acids by mobility and mass spectra // *J. Anal. Chem.* 1975. Vol. 47, no. 7. P. 1166–1168.
 19. Carr T.W. Plasma chromatography of isomeric dihalogenated benzene // *J. Anal. Chem.* 1977. Vol. 15, no. 2. P. 85–88.
 20. Kim S.H., Spangler G.E. Ion mobility spectrometry/ mass spectrometry of two structurally different ion having identical ion mass // *J. Anal. Chem.* 1985. Vol. 57, no. 2. P. 567–569.
 21. Karpas Z., Cohen M.J., Stimac R.M., Wemlund R.F. On the effects of structure and charge distribution on the mobility of ions // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* 1986. Vol. 74, no. 2-3. P. 153–159.
 22. Karasek F.W., Kilpatrick W.D., Cohen M.J. Qualitative studies of trace constituents by plasma chromatography // *J. Anal. Chem.* 1971. Vol. 43, no. 11. P. 1441–1447.
 23. Александров М.Л., Галль Л.Н., Куснер Ю.С., Краснов Н.В., Николаев В.И. Формирование распределения кластеризованных ионов в молекулярном пучке // *Письма ЖЭТФ.* 1985. Т. 41, № 5. С. 203–206.
 24. Куснер Ю.С., Краснов Н.В., Николаев В.И., Приходько В.Г., Шкуров В.А. Магические числа в кластерных ионах // *ЖТФ.* 1984. Т. 54, № 11. С. 2212–2221.
 25. Куснер Ю.С., Краснов Н.В., Миргородская О.А., Николаева Г.Г., Николаев В.И. О механизмах образования квазимолекулярных ионов при испарении многозарядных ионных кластеров в газодинамических столкновениях // *ЖТФ.* 1988. Т. 58, № 11. С. 2113–2123.
 26. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. Управляемая фрагментация органических молекул в масс-спектрометрии с экстракцией ионов из раствора при атмосферном давлении // *Масс-спектрометрия и химическая кинетика / Под ред. В.Л. Тальрозе. М.: Наука, 1986. С. 304–313.*

27. Назимов И.В., Краснов Н.В., Новиков А.В., Мурадымов М.З., Бубляев Р.А., Фиронов С.И., Присяч С.С. Аналитический комплекс для определения аминокислотной последовательности пептидов // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, № 4. С. 22–26. <http://213.170.69.26/mag/2011/full4/Art2.pdf>.
28. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л., 1982. Т. 1. С.329–332.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
(Арсеньев А.Н., Краснов Н.В., Мурадымов М.З.)

ООО "Грант Инструмент", Санкт-Петербург
(Краснов М.Н.)

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

Материал поступил в редакцию: 12.12.2016

SPECTROSCOPY OF ALKALI METAL AND ALLOYING METAL FROM SOLUTIONS BY ION MOBILITY

A. N. Arseniev¹, N. V. Krasnov¹, M. Z. Muradymov¹, M. N. Krasnov²

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia*

²*Ltd "Grant Instrument", Saint-Petersburg, Russia*

The paper presents experimental results for determining capabilities ion drift spectrometer with electrospray ion source with field desorption ion from solution under dynamic flow dividing the analyzed liquid at atmospheric pressure and normal conditions. As used researched objects aqueous acetonitrile solutions of salts of alkali metals and alloying. A comparison with serial devices capillary electrophoresis "Capel" series. The studies were conducted on the prototype analytical complex ES-IDS (electrospray ion source — ion drift spectrometer), developed at the request of FMBA of Russia under the Federal Target Program "National System of chemical and biological safety of the Russian Federation (2009–2014)".

Keywords: ion mobility spectrometer, alkali metals, alloying metals, electrospray liquid

REFERENCES

1. Cohen M.J., Karasek F.W. Plasma chromatography — a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chrom. Sci.*, 1970, vol. 8, no. 6, pp. 330–337. Doi: 10.1093/chromsci/8.6.330.
2. Young L.M., Saunders J.C., Mahood R.A., Revill C.H., Foster R.J., Ashcroft A.E., Radford S.E. ESI-IMS-MS: A method for rapid analysis of protein aggregation and its inhibition by small molecules. *Methods*, 2016, vol. 95, pp. 62–69. Doi: 10.1016/j.ymeth.2015.05.017.
3. Woods L.A., Radford S.E., Ashcroft A.E. Advances in ion-mobility spectrometry-mass spectrometry reveal key insights into amyloid assembly. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2013, vol. 1834, no. 6, pp. 1257–1268. Doi: 10.1016/j.bbapap.2012.10.002.
4. Hilderbrand A.E., Myung S., Srebalus Barnes C.A., Clemmer D.E. Development of LC-IMS-CID-TOF MS techniques analysis of a 256 component tetrapeptide combinatorial library. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2003, vol. 14, no. 12, pp. 1424–1436. Doi: 10.1016/j.jasms.2003.08.002.
5. Sowell R.A., Koeniger S.L., Valentine S.J., Moon M.H., Clemmer D.E. Nanoflow LC/IMS-MS and LC/IMS-CID/MS of protein mixtures. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2004, vol. 15, no. 9, pp. 1341–1353. Doi: 10.1016/j.jasms.2004.06.014.
6. Baker E.S., Livesay E.A., Orton D.J., Moore R.J., Danielson III W.F., Prior D.C., Ibrahim Y.M., LaMarche B.L., Mayampurath A.M., Schepmoes A.A., Hopkins D.F., Tang K., Smith R.D., Belov M.E. An LC-IVS-MS platform providing increased dynamic range for high-throughput proteomic studies. *J. Proteome Res.*, 2010, vol. 9, no. 2, pp. 997–1006. Doi: 10.1021/pr900888b.
7. Samokish V.A., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. [Electrospray ion source with a dynamic division of fluid flow]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2012, vol. 22, no. 3, pp. 5–12.

- <http://213.170.69.26/mag/2012/full3/Art1.pdf>. (In Russ.).
8. Samokish V.A., Muradymov M.Z., Krasnov N.V. Electrospray ion source with a dynamic liquid flow splitter. *Rapid Commun. Mass Spectrometry*, 2013, vol. 27, no. 8, pp. 904–908. Doi: 10.1002/rcm.6524.
 9. Arseniev A.N., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. [Investigation of electrospray stability with dynamic liquid flow splitter]. *Mass-spektrometriya* [Mass-spektrometry], 2014, vol. 11, no. 1, pp. 36–38. (In Russ.).
 10. Arseniev A.N., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. Investigation of electrospray stability with dynamic liquid flow splitter. *J. Anal. Chem.*, 2014, vol. 69, no. 14, pp. 30–32. Doi: 10.1134/S1061934814140020.
 11. Koriakin P.S., Krasnov I.A., Krasnov N.V., Muradymov M.Z., Krasnov M.N. [Ion mobility spectrometer with an electrospray ion source as detector liquid chromatography]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no. 2, pp. 34–39. <http://213.170.69.26/mag/2015/full2/Art3.pdf>. (In Russ.).
 12. Arseniev A.N., Alekseev D.N., Belchen G.V., Gavrik M.A., Krasnov N.V., Koryakin P.S., Krasnov I.A., Kurmin I.V., Myaldzin Sh.U., Muradymov M.Z., Monakov A.G., Pavlov V.G., Zvereva A.V., Nikitina S.N., Podolskaya E.P., Prisyach S.S., Semenov S.Yu., Krasnov M.N., Samokish A.V. [Spectroscopy of peptides, proteins and oligonucleotides from solutions by ion mobility]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no. 1, pp. 17–26. <http://213.170.69.26/mag/2015/full1/Art2.pdf>. (In Russ.). Doi: 10.18358/np-25-1-i1726.
 13. Griffen G.W., Dzidic I., Carroll D.I., Stillwell R.N., Horning E.C. Ion mass assignments based on mobility measurements validity of plasma chromatographic mass mobility correlations. *J. Anal. Chem.*, 1973, vol. 45, no. 7, pp. 1204–1209. Doi: 10.1021/ac60329a026.
 14. Karasek F.W., Kim S.H., Pokushika S. Plasma chromatography of alkyl amines. *J. Anal. Chim.*, 1978, vol. 50, no. 14, pp. 2013–2016. Doi: 10.1021/ac50036a019.
 15. Preston J.M., Karasek F.W., Kim S.H. Plasma chromatography of phosphorus esters. *J. Anal. Chem.*, 1977, vol. 49, no. 12, pp. 1746–1750. Doi: 10.1021/ac50020a029.
 16. Tou J.G., Boggs G.U. Determination of sub parts-per-million levels of sec-butyl chlorodiphenyl oxides in biological tissues by plasma chromatography. *J. Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, no. 9, pp. 1351–1357. Doi: 10.1021/ac50003a023.
 17. Karasek F.W. Plasma chromatography of the polychlorinated biphenyls. *J. Anal. Chem.*, 1971, vol. 43, no. 14, pp. 1982–1986. Doi: 10.1021/ac60308a024.
 18. Karasek F.W., Kim S.H. Identification of the isomeric phthalic acids by mobility and mass spectra. *J. Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, no. 7, pp. 1166–1168. Doi: 10.1021/ac60357a074.
 19. Carr T.W. Plasma chromatography of isomeric dihalogenated benzene. *J. Anal. Chem.*, 1977, vol. 15, no. 2, pp. 85–88.
 20. Kim S.H., Spangler G.E. Ion mobility spectrometry/ mass spectrometry of two structurally different ion having identical ion mass. *J. Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 2, pp. 567–569. Doi: 10.1021/ac50001a056.
 21. Karpas Z., Cohen M.J., Stimac R.M., Wemlund R.F. On the effects of structure and charge distribution on the mobility of ions. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1986, vol. 74, no. 2-3, pp. 153–159.
 22. Karasek F.W., Kilpatrick W.D., Cohen M.J. Qualitative studies of trace constituents by plasma chromatography. *J. Anal. Chem.*, 1971, vol. 43, no. 11, pp. 1441–1447. Doi: 10.1021/ac60305a025.
 23. Aleksandrov M.L., Gall L.N., Kusner Yu.S., Krasnov N.V., Nikolaev V.I. [Distribution formation the klastirovannykh of ions in a molecular bunch]. *Pis'ma ZhETF* [Technical Physics Letters], 1985, vol. 41, no. 5, pp. 203–206. (In Russ.).
 24. Kusner Yu.S., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Prihod'ko V.G., Shkurov V.A. [Magic numbers in cluster ions]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics], 1984, vol. 54, no. 11, pp. 2212–2221. (In Russ.).
 25. Kusner Yu.S., Krasnov N.V., Mirgorodskaya O.A., Nikolaeva G.G., Nikolaev V.I. [About mechanisms of formation of quasimolecular ions at evaporation of multicharged ionic clusters in gasdynamic collisions]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics], 1988, vol. 58, no. 11, pp. 2113–2123. (In Russ.).
 26. Aleksandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Shkurov V.A. [The operated fragmentation of organic molecules in mass spectrometry with extraction of ions from solution with an atmospheric pressure]. *Mass-spektrometriya i himicheskaya kinetika* [Mass-spectrometry and chemical kinetics], ed. V.L. Tal'roze, Moscow, Nauka Publ., 1986, pp. 304–313. (In Russ.).
 27. Nazimov I.V., Krasnov N.V., Novikov A.V., Bublyayev R.A., Fironov S.V., Prisyach S.S., Muradymov M.Z. [Analytical station for peptide amino acid sequencing]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2011, vol. 21, no. 4, pp. 22–26. <http://213.170.69.26/mag/2011/full4/Art2.pdf>. (In Russ.).
 28. Nikol'skij B.P., ed. *Spravochnik himika. T. 1* [Reference book of the chemist. Vol. 1]. Moscow, Leningrad, 1982, pp. 329–332. (In Russ.).

Contacts: *Krasnov Nikolay Vasil'evich*,
 krasnov@alpha-ms.com

Article received in edition: 12.12.2016