

УДК 621.384.8

© Е. А. Аль-Тавил, М. З. Мурадымов, Н. В. Краснов, М. Н. Краснов

## ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕ ПРОВОДЯЩЕГО РАСТВОРА ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ОБЪЕМНЫХ СКОРОСТЕЙ

Экспериментально исследовано получение заряженных частиц (ионов, кластеров) из жидкости в сильном электрическом поле в воздухе с использованием динамического деления потока жидкости на мениске при нормальных условиях. Показано существование безкапельных режимов получения заряженных частиц для потоков жидкости до 1000 мкл/мин, концентрации растворенного вещества до 1 М и содержания кислоты в растворе до 1 %. В зависимости от экспериментальных условий продемонстрировано существование как "классических" режимов электрораспыления жидкости в воздухе при нормальных условиях, так и существование безкапельного режима получения тока заряженных частиц. Продемонстрирована работа спектрометра ионной подвижности с затвором Бредбери—Нильсена при бескапельном режиме получения заряженных частиц на примере детекции суспензии клеток эпидермоидной карциномы человека А431. Концентрация клеток в суспензии 1 млн/мл.

*Кл. сл.:* электрораспыление растворов, спектры подвижности ионов, динамическое деление потока распыляемой жидкости

### ВВЕДЕНИЕ

Как отмечено в [1], поведением жидкости в сильном электрическом поле интересуются не одно столетие [2]. Исследования [1, 3–6], посвященные электрораспылению жидкости, инициировали огромное количество модельных экспериментальных и теоретических работ, использующих общую терминологию, приведенную в [7, 8]. Результаты исследований смело применяются в решении современных прикладных задач из различных областей науки и техники для несхожих между собой условий электрораспыления, например в разработке источников ионов для масс-спектрометрии.

Разработка источников ионов для масс-спектрометра с электрораспылением анализируемых растворов началась с пионерской работы [6]. После результатов экспериментальных работ [6, 9], показавших возможность использования электрораспыления растворов нелетучих лабильных веществ в качестве масс-спектрометрического метода, развитие метода пошло по двум основным направлениям, получившим названия электроспрей для потоков анализируемой жидкости в сотни микролитров в минуту, а для комплексов LC-MS до 1 миллилитра в минуту [10–12] и микро- и наноспрей с потоками раствора в десятки и сотни нанолитров в минуту [13–16]. Увеличение потока распыляемой жидкости в источниках ионов

электроспрей до величин, применяемых в жидкостной хроматографии, от 100–200 мкл/мин до 1 мл/мин 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 [10–12]. 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, при этом полностью проблема неиспарившихся капель не решена. Микро- и наноспрей при атмосферном давлении максимально близки к классическим представлениям о поведении жидкости в сильном неоднородном электрическом поле с образованием конуса Тейлора, монодисперсных заряженных микрокапель с их испарением и достижением соотношения Рэля [17]. Типичным примером использования терминологии электрораспыления, принятой еще в ранних работах [1, 5, 6], является перенос понятий в другие условия, например в работе [18], посвященной

теоретической оценке создания установки для управляемого физического сиквенса биополимеров, где предполагается использовать нанораспыление анализируемого раствора в вакуум с последующим масс-спектрометрическим детектированием. Воздействие на исследуемый биополимер предполагается проводить вблизи вершины мениска жидкости — конуса Тейлора. Электрораспыление раствора биополимера в вакуум совсем не тривиальная задача. Так как, с одной стороны, жидкость находится в вакууме, а с другой — под давлением, близким к атмосферному или больше, то в таком градиенте давлений происходит обезгаживание раствора со стороны вакуума, получение быстрорастущих паргазовых пузырей в системе подачи раствора и неуправляемая подача жидкости к торцу капилляра, находящемуся в сильном электрическом поле. Далее процесс может развиваться следующим образом: из-за выхода паргазового пузыря у торца капилляра создается давление, достаточное для электрического пробоя и кратковременного существования различных типов электрических разрядов. Говорить о существовании конуса Тейлора в такой ситуации и соответственно о проведении сиквенса вблизи вершины не приходится. В работе [19] показано, что масс-спектры при электрораспылении анализируемого раствора в вакуум имеют сложный, плохо воспроизводимый вид, что связано с электрическими разрядами у торца капилляра. Наиболее привлекательным применением микро- и наноспрея видится в приборных комплексах LC-nESI-IMS-o-TOF MS [20–22], работающих с источниками ионов при атмосферном давлении, что и отражается в большом количестве работ в этом направлении и создании современных приборов раз-

личными производителями.

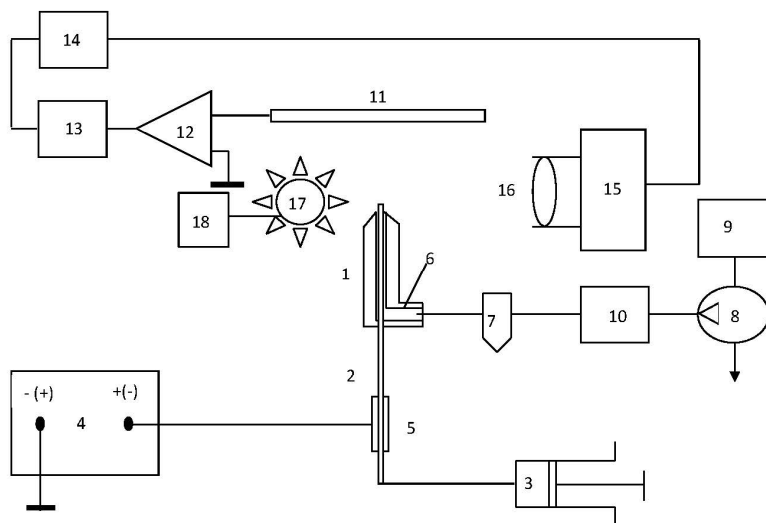
В работе [23] приведено описание системы электрораспыления с динамическим делением потока распыляемого раствора в диапазоне 10–100 мкл/мин в безкапельном режиме и первые экспериментальные результаты по апробации этого режима применительно к масс-спектрометру и спектрометру ионной подвижности, при этом эксперименты и апробация проводились при нормальных условиях без использования горячих газов. Результаты дальнейших исследований такой системы электрораспыления приведены в [24], которые показали долговременную стабильность тока заряженных частиц, при потоках подаваемого в капилляр раствора в диапазоне от 50 мкл/мин до 200 мкл/мин при нормальных условиях.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению процесса безкапельного электрораспыления с динамическим делением потока распыляемого раствора в диапазоне от 100 до 1000 мкл/мин для капилляров-распылителей с внутренними диаметрами 0.2 и 0.7 мм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Аппаратура

Изучение процесса безкапельного электрораспыления с динамическим делением потока распыляемого раствора при нормальных условиях проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1. Узел электрораспыления (1), подробно описанный в [23, 24], состоит из металлического капилляра (2), по которому поступает распыляемый раствор к свободному торцу капилляра.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки.

1 — узел электрораспыления; 2 — металлический капилляр; 3 — шприцевый микронасос; 4 — управляемый блок питания ВН; 5 — контакт питания; 6 — коаксиальный зазор; 7 — осушитель; 8 — воздушный микронасос; 9 — блок питания микронасоса; 10 — измеритель расхода газа; 11 — противозлектрод; 12 — электрометрический усилитель; 13 — мультиметр; 14 — компьютер; 15 — микроскоп; 16 — видеокамера; 17 — светодиодный узел; 18 — источник питания светодиодного узла

С другой стороны капилляр присоединен к жидкостному шприцевому микронасосу (3) Harvard Apparatus Sigle Syringe Pump MA1 70-2208 Model 11Plus тефлоновой трубкой. На металлический капилляр также подается управляемое высокое напряжение до 5 кВ от блока питания (4) Stanford research systems Model PS 380/5000V/25W через контакт (5). Вокруг металлического капилляра коаксиально расположен капилляр-изолятор с внутренним диаметром, большим внешнего диаметра металлического капилляра, при этом свободный торец металлического капилляра длиннее капилляра-изолятора не более чем на 1–2 своего диаметра, что позволяет эффективно отсасывать воздух в окрестностях мениска с частью нераспыленного раствора. Под воздействием воздуха нераспыленный раствор движется по поверхности мениска в сторону, обратную вершине мениска, из которой происходит эмиссия заряженных частиц. Торец металлического капилляра выровнен при помощи ручного инструмента и перпендикулярен оси капилляра. Торец капилляра изолятора представляет собой конус с углом менее  $90^\circ$ , для того чтобы минимально влиять на электрическое поле на торце металлического капилляра, на котором образуется мениск распыляемой жидкости. По коаксиальному зазору (6) между капиллярами производится откачка засасываемой парогазовой смеси лабораторного воздуха из области торцов обоих капилляров и излишков жидкости, стекающей с мениска, которая не распылена под воздействием прикладываемого электрического поля. Откачка парогазовой смеси производится через осушитель (7) Festo LF-1/8-D-MINI 40 при помощи воздушного микронасоса (8) Bestellnr Tomas 50200, регулируемого при помощи блока питания (9) Dazheng DC Power supply PS 1502 DD, а поток парогазовой смеси контролируется с использованием измерителя расхода газа ОМЕГА 2317 (10). Напротив узла распылителя расположен противоэлектрод (11), представляющий собой пластину из нержавеющей стали. Измерение тока распыления, поступающего на противоэлектрод, проводилось электрометрическим усилителем (12) с сопрови-

лением измерительного резистора  $10^7$  Ом. Сигнал с выхода усилителя поступал на мультиметр Agilent 34401A (13) и регистрировался на компьютере (14). Скорость измерений составляла 3 изм./с. Для визуального наблюдения мениска и процесса распыления использовался микроскоп (15) МВС-10 (Россия) с расположенной на нем цифровой видеокамерой (16) Lumenera LU 100M с USB-выходом. Изображение с видеокамеры поступало на компьютер. Для освещения непосредственно области электрораспыления — мениска — использовался светодиодный узел (17), а в качестве источника питания светодиодного узла блок (18) Agilent E 36612 A.

Узел электрораспыления в пространстве может быть ориентирован как горизонтально, так и вертикально.

### Описание и результаты экспериментов

Исследование процесса безкапельного электрораспыления с динамическим делением потока распыляемого раствора при нормальных условиях проводилось для различных растворов. В экспериментах по изучению безкапельного электрораспыления для различных концентраций целевого вещества использовался раствор хлорида калия в смеси вода—ацетонитрил (50/50 %), подкисленный 0.1 % уксусной кислотой, что соответствует требованиям к элюентам, используемым в ВЭЖХ. Концентрация хлорида калия в исследуемых растворах изменялась в диапазоне от  $10^{-5}$  до 1 М, при этом фиксируемый на противоэлектроде ток заряженных частиц составлял порядка  $2.5 \cdot 10^{-7}$  А, поток откачиваемой парогазовой смеси составлял 1.5 л/мин. На рис. 2 показаны фотографии мениска распыляемого раствора при концентрации  $10^{-5}$  М (а) и 1 М (б). Из фотографий можно сделать вывод, что режим распыления не имеет струи из мениска, во всяком случае в видимой области спектра. При этом на противоэлектроде не появляются микрокапли распыленного раствора, противоэлектрод сухой, ток регистрируется.

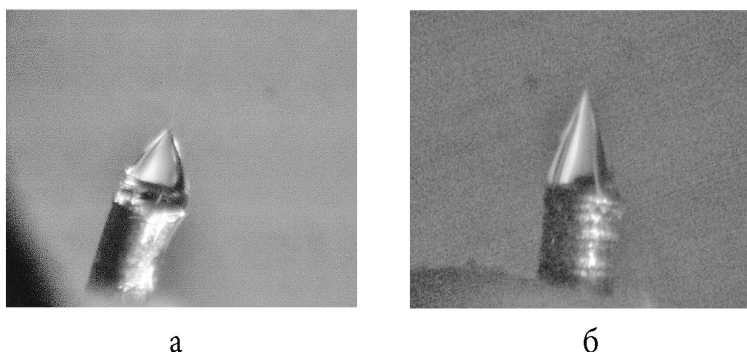
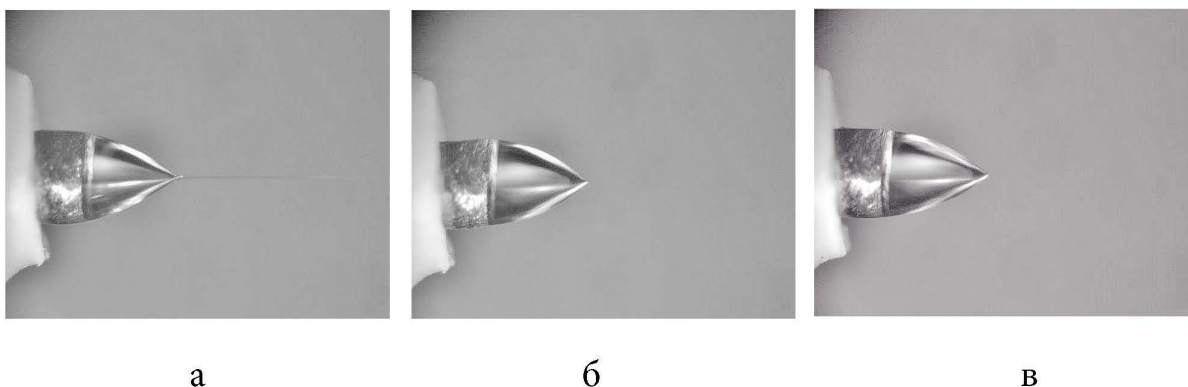
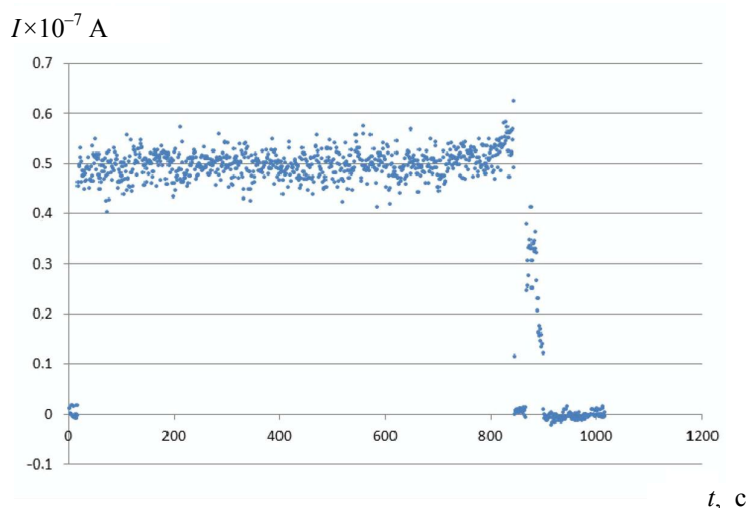


Рис. 2. Фотографии мениска распыляемого раствора при концентрации KCl  $10^{-5}$  М (а) и 1 М (б)



**Рис. 3.** Фотографии менисков для объемной скорости подачи жидкости 600 мкл/мин. а — при отсутствии кислоты в растворе; б — с 0.1 % добавлением кислоты в раствор; в — с 1 % добавлением кислоты



**Рис. 4.** Зависимость стабильности тока заряженных частиц при электро-распылении раствора без добавления кислоты при объемной скорости 400 мкл/мин от времени (за 15 минут)

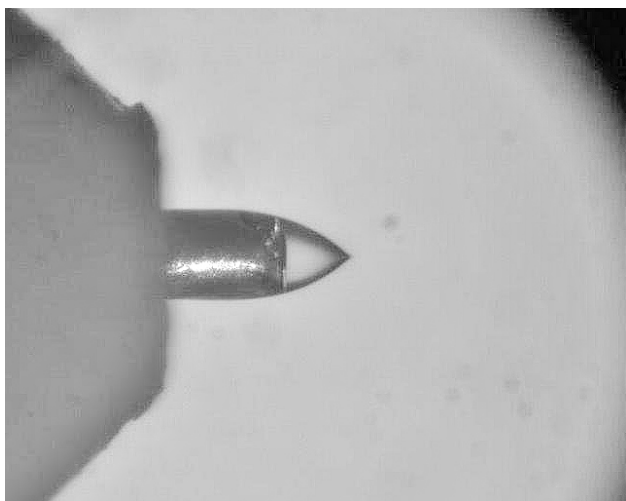
При изучении влияния концентрации кислоты в распыляемой жидкости использовался раствор 70 % этанола и 30 % воды с добавлением трифторуксусной кислоты. В эксперименте использовались три пробы: 1 — без добавления кислоты, 2 — добавляли 0.1 % кислоты и 3 — 1 % кислоты. Все три раствора испытывались при следующих объемных скоростях подачи жидкости: 100 мкл/мин, 200 мкл/мин, 400 мкл/мин и 600 мкл/мин. В качестве капилляра-распылителя использовался капилляр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 0.7 мм. На рис. 3 показаны фотографии менисков для объемной скорости подачи жидкости 600 мкл/мин при отсутствии кислоты в растворе (а), с 0.1 % добавлением кислоты в раствор (б) и с 1 % добавлением кислоты (в). Виды менисков полностью соответствуют видам мениска при других объемных скоростях подачи раствора.

Угол вершины мениска везде находится в пределах от 60° до 70°, что существенно меньше угла Тейлора [5], составляющего 98.6°. Для всех скоростей подачи раствора в случае без добавления кислоты из вершины мениска инжектируется струя диаметром, меньше чем без откачки парогазовой смеси, на грани видимости в оптическом диапазоне, т. е. порядка 1 мкм, при этом на противозлектроде наблюдалось появление микрокапель. Для растворов с добавлением кислоты из вершины мениска инъекции струи не наблюдаются, на противозлектроде капли не наблюдаются, стабильный ток заряженных частиц регистрируется. Скорость откачки парогазовой смеси изменялась мало и достигала 1.4 л/мин. Для установления безкапельного распыления жидкости настройка режима происходила за счет регулировки подаваемого высокого электрического напряжения

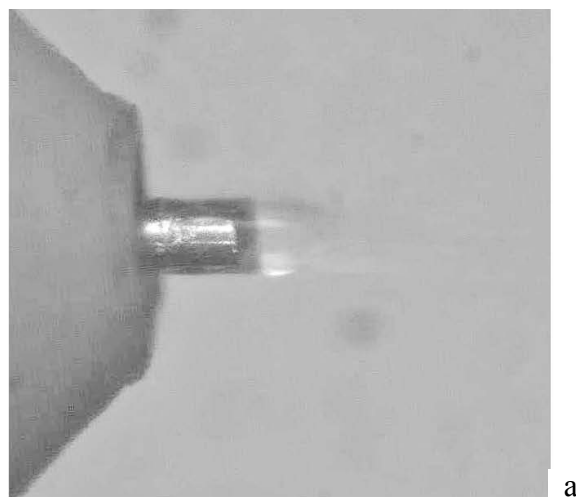
и скорости откачки парогазовой смеси. После настройки режима параметры настройки имели некоторый гистерезис и позволяли, изменив один из параметров, вернуться в нужный режим распыления, изменив другой параметр. Время существования стабильного безкапельного режима электрораспыления определялось объемом жидкости в шприце микронасоса и объемной скоростью подачи раствора. На рис. 4 представлена зависимость стабильности тока заряженных частиц при электрораспылении раствора без добавления кислоты при объемной скорости 400 мкл/мин (от времени) за 15 минут. Замена капилляра-распылителя на капилляр с внутренним диаметром 0.2 мм позволила получить режим безкапельного электрораспыления жидкости, перенастроив основные регулируемые параметры: высокое электрическое напряжение и объемную скорость откачки парогазовой смеси. На рис. 5 представлена фотография мениска в режиме безкапельного распыления с торца капилляра с внутренним диаметром 0.2 мм. Отсутствие откачки парогазовой смеси приводило к режимам распыления, характеризующимся видом мениска либо с диффузной вершиной, либо с длинной практически непрерывной струей (рис. 6, а и б, соответственно). Оба варианта приводили к образованию капель на противоэлектроде.

#### Применение метода в комплексе ВЭЖХ-МС

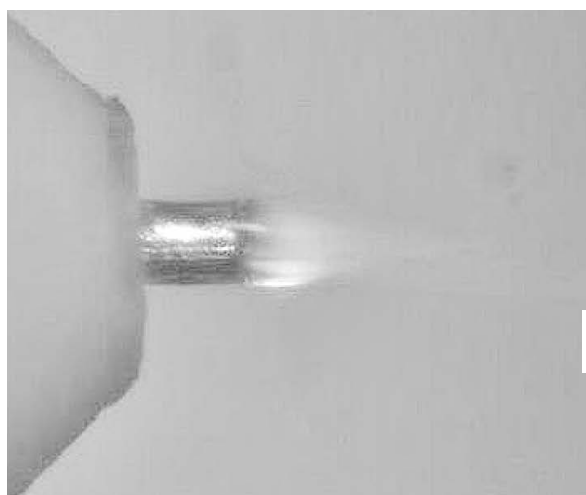
Возможность применения безкапельного электрораспыления с динамическим делением потока жидкости для приборного комплекса ВЭЖХ-МС в режиме on-line экспериментально проверялась на основании требований хроматографической



**Рис. 5.** Фотография мениска в режиме безкапельного распыления с торца капилляра с внутренним диаметром 0.2 мм



а

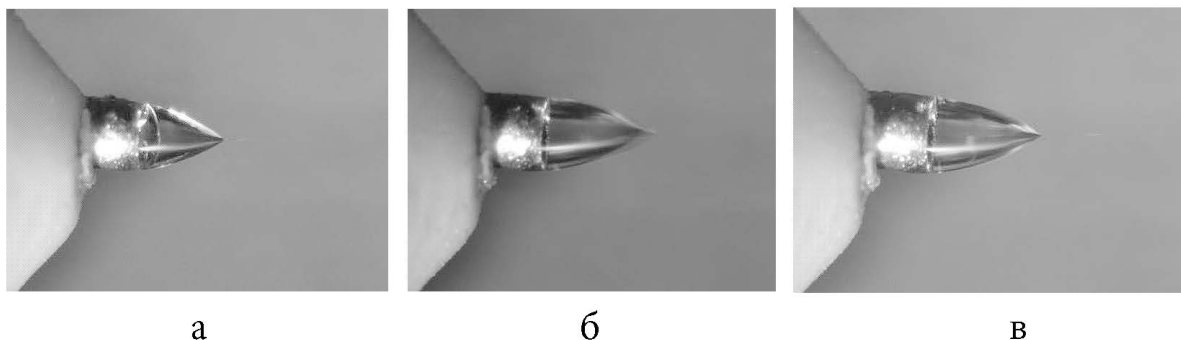


б

**Рис. 6.** Режимы распыления с диффузной вершиной мениска (а), с длинной непрерывной струей (б). Без откачки парогазовой смеси из области мениска

методики для анализа растительного масла.

В методике используется сложный элюент, состоящий из 2 %-го раствора муравьиной кислоты в воде, ацетонитрила и изопропана. Поток элюента составляет 500 мкл/мин, время элюирования 20 мин. В процессе хроматографирования поток раствора муравьиной кислоты постоянный и составляет 5 % от общего потока элюента. Поток ацетонитрила при хроматографировании изменяется от 95 до 10 %, а изопропана от 0 до 85 % от общего потока за время анализа. 10 % от общего потока составляет 20 %-й раствор растительного масла в хлорметиле. Исследования процесса безкапельного распыления раствора с динамическим делением потока проводились для подаваемых в область распыления потоков 200 мкл/мин, 300 мкл/мин, 400 мкл/мин и 500 мкл/мин.



**Рис. 7.** Фотографии менисков, соответствующие началу, середине и концу режима хроматографии при потоке 500 мкл/мин.

а — 10 % (20 %-е масло в  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) + 90 % (5 % (2 %  $\text{HCOOH}$  + 98 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) + 95 %  $\text{H}_3\text{CCN}$ ); б — 10 % (20% масло в  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) + 90 % (5 % (2 %  $\text{HCOOH}$  + 98 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) + 50 %  $\text{H}_3\text{CCN}$  + 45 %  $\text{iPrOH}$ ); в — 10 % (20% масло в  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) + 90 % (5 % (2 %  $\text{HCOOH}$  + 98 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) + 10 %  $\text{H}_3\text{CCN}$  + 85 %  $\text{iPrOH}$ )

Градиентный состав сложного элюента моделировался для трех значений концентраций ацетонитрила и изопропана — начало, середина и конец хроматографии, т. е. ацетонитрил в элюенте в экспериментах составлял 95 %, 50 % и 10 %, а изопропан — 0 %, 45 % и 85 % соответственно. При электрораспылении во всех вариантах постоянным было расстояние от торца капилляра-распылителя до противозэлектрода — 26 мм. Для получения оптимального безкапельного распыления в эксперименте регулировались высокое напряжение, подаваемое на капилляр-распылитель, поток распыляемого раствора и поток откачиваемого из области мениска воздуха в смеси с нераспыленным раствором. Фотографии менисков, полученных во всех экспериментах, приведены на рис. 7, а, б, в, при потоке 500 мкл/мин, характерны для начала, середины и конца хроматографии. Угол вершины мениска при всех условиях данного эксперимента не превышал  $70^\circ$ .

#### Применение метода для ион-дрейфового спектрометра

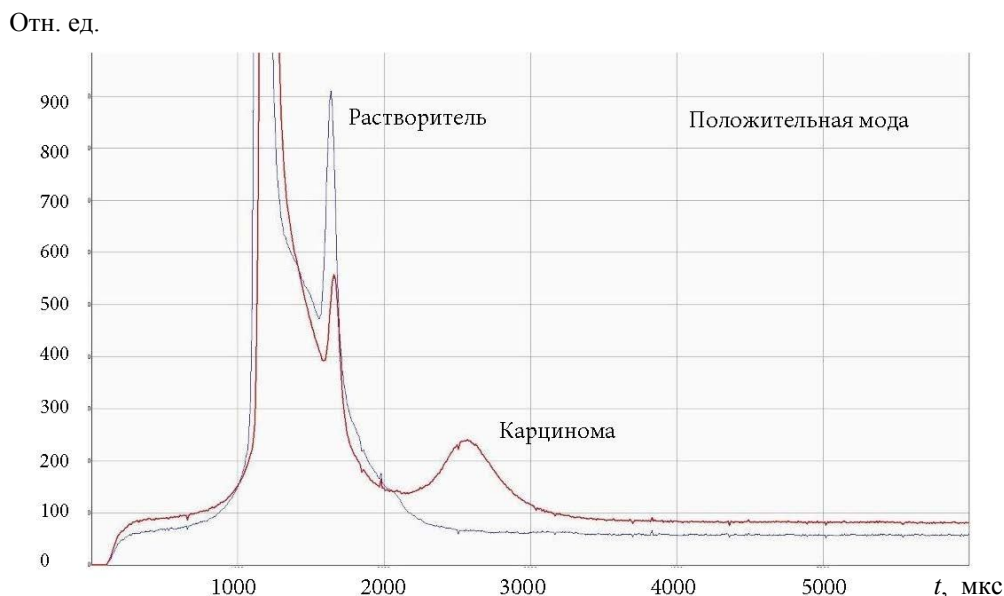
Апробация полученных режимов электрораспыления растворов веществ с динамическим делением потока при нормальных условиях проводилась с использованием в качестве детектора ион-дрейфового спектрометра, подробно описанного в [25]. Применение откачки излишков парогазовой смеси из области распыления (мениска жидкости) позволяет при нормальных условиях не перегружать дрейфовую зону спектрометра парами элюента и не забрызгивать каплями управляющий затвор Бредбери—Нильсена.

Дрейф-спектрометр представляет собой классический вариант в виде набора металлических и изолирующих колец с внутренним диаметром 2.5 см и общей длиной зоны дрейфа от затвора до коллектора 5.5 см; диаметр коллектора составляет 0.8 см. Напряженность электрического поля в зоне дрейфа составляет порядка 800 В/см и может плавно регулироваться оператором.

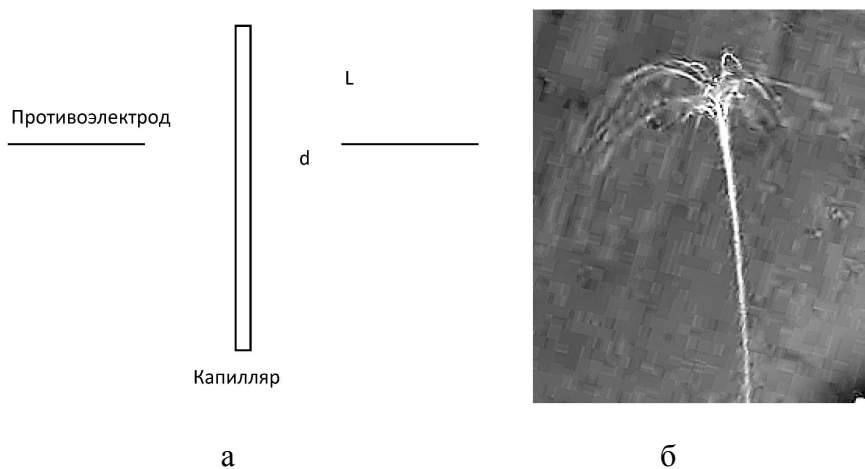
Для апробации использовалась суспензия, содержащая клетки эпидермоидной карциномы человека А431 в смеси вода—ацетонитрил (50/50 %), подкисленной 0.1 %-й уксусной кислотой. Концентрация клеток в суспензии — 1 млн/мл. На рис. 8 показан спектр подвижности клеток эпидермоидной карциномы человека А431. Результат позволяет говорить о получении спектров подвижности, например, различных вирусов.

Результаты апробации исследованного процесса электрораспыления с использованием в качестве детектора масс-спектрометра представлены в работе [23] в виде масс-спектра резерпина, полученного из водно-ацетонитрильного раствора резерпина с концентрацией  $10^{-7}$  М. Все результаты тестирования получены при нормальных условиях.

Для полноты коллекции режимов электрораспыления, классифицированных в [7, 8], можно предложить режим распыления, схема получения которого и его вид представлены на рис. 9, а, б, соответственно. Результат получен без использования газа-распылителя при нормальных условиях только за счет полевой структуры между электродами.



**Рис. 8.** Спектр подвижности клеток эпидермоидной карциномы человека А431. Концентрация клеток в суспензии 1 млн/мл в водно-ацетилтрильном элюенте (50/50 %)



**Рис. 9.** Распыление жидкости без деления потока и откачки парогазовой смеси. а — схема распыления,  $d > L$ ,  $d$  — диаметр отверстия в противоэлектроде,  $L$  — расстояние от вершины капилляра до противоэлектрода; б — фотография вида электро-распыления

**ВЫВОДЫ**

Исследования показали, что при использовании узла распыления с динамическим делением потока жидкости при нормальных условиях достигается режим эффективного отбора образовавшегося избытка раствора из мениска жидкости на торце металлического капилляра по его внешней стороне. При малых потоках воздуха излишняя жидкость отбирается неполностью из области распыления, возникает нестационарный режим с периодическим образованием крупных капель, вносящих нестабильность в токовую зависимость и искаже-

ния в спектры ионной подвижности. При слишком больших потоках воздуха имеет место другое нарушение процесса распыления — практически полное исчезновение мениска жидкости на торце капилляра-распылителя. При отсутствии откачки воздуха из области мениска возможно достичь режима распыления в виде струи жидкости, переходящей в микрокапли, что характеризуется большим массопереносом раствора в виде крупных капель на противоэлектрод и небольшой стабильностью. Такой режим распыления малопригоден для ионных источников, что и породило создание ранее упомянутых конструкций с горячим газом-

испарителем и газом-распылителем.

Регистрация менисков раствора в режиме безкапельного распыления при помощи видеокамер, как и любой оптический метод, имеет известные ограничения и не может дать сведений об очень мелких деталях вершины мениска с характерным размером порядка длины световой волны. В этом случае можно говорить о размерах вершины мениска порядка 1 мкм. Таким образом, при используемых электрических напряжениях в процессе распыления у вершины мениска образуется электрическое поле с напряженностью  $\sim 10^7$  В/см, что является достаточным для десорбции заряженных частиц с поверхности мениска. Так как десорбция происходит при нормальных условиях и постоянной температуре, то величина тока заряженных частиц для различных элюентов практически одинакова и составляет  $\sim 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-8}$  А. Применение динамического деления потока распыляемой жидкости позволило отделить основной массоперенос жидкости от истинного стабильного безкапельного электрораспыления заряженных частиц, в частности молекулярных ионов, входящих в состав раствора.

Исследования свойств электрораспыления с динамическим делением потока при нормальных условиях показали возможность получения стабильного тока для высококонцентрированных (1 М) и сильно проводящих растворов (до 1 % трифтор уксусной кислоты) при нормальных условиях в широком диапазоне объемных скоростей. Увеличение количества кислоты в распыляемом растворе до нескольких процентов приводит к электрическому пробоем, режим распыления не фиксируется. Результаты исследований позволяют говорить о перспективности источника ионов с электрораспылением при делении потока жидкости в нормальных условиях для масс-спектрометрии и ион-дрейфовой спектроскопии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taylor G.* Electrically driven jets // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 1969. Vol. 313, no. 1515. P. 453–475. Doi: 10.1098/rspa.1969.0205.
2. *Gilbert W.* De Magnete. London, 1600. (In Latin). Translated by P.F. Mottelay. Dover Publication, Mineola, N.Y., 1958.
3. *Zeleny J.* The electric discharge from liquid points and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces // *Phys. Rev.* 1914. Vol.3, no. 2. P. 69–91.
4. *Zeleny J.* Instability of electrified liquid surfaces // *Phys. Rev.* 1917. Vol. 10, no. 1. P. 1–6.
5. *Taylor G.* Disintegration of water drops in an electric field // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 1964. Vol. 280, no. 1382. P.383–397. Doi: 10.1098/rspa.1964.0151.
6. *Dole M., Mack L.L., Hines R.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B.* Molecular beams of macroions // *J. Chem. Physics.* 1968. Vol.49, no. 5. P. 2240–2249.
7. *Grace J.M., Manijnissen J.C.M.* A review of liquid atomization by electrical means // *J. of Aerosol Science.* 1994. Vol. 25, no. 6. P. 1005–1010.
8. *Cloupeau M., Prunet-Foch B.* Electrodynamic spraying functioning modes: a critical review // *J. of Aerosol Science.* 1994. Vol. 25, no. 6. P. 1021–1036.
9. *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
10. *IonMax API Source hardware Manual.* Thermo Fisher Scientific. URL: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/Ion-Max-Ion-S-Hardware.pdf>.
11. *Fischer S.M., Perkins P.D.* Simultaneous electrospray and atmospheric pressure chemical ionization: The science behind the Agilent multimode ion source (Technical overview). URL: <http://cn.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5989-2935EN.pdf>.
12. *Dual ion source DUIS-2020 for simultaneous ESI and APCI measurement.* Shimadzu Corp. Technical Report. Vol. 35. URL: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/lcms/C190-E132.pdf>.
13. *Gale D.C., Smith R.D.* Small volume and low flow rate electrospray ionization mass spectrometry for aqueous samples // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1017–1021. Doi: 10.1002/rcm.1290071111.
14. *Emmett M.R., Caprioli R.M.* Micro-electrospray mass spectrometry: ultra-high-sensitivity analysis of peptides and proteins // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1994. Vol. 5, no. 7. P. 605–613. Doi: 10.1016/1044-0305(94)85001-1.
15. *Wilm M.S., Mann M.* Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last? // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1994. Vol. 136, no. 2–3. P. 167–180. Doi: 10.1016/0168-1176(94)04024-9.
16. *Wilm M., Mann M.* Analytical properties of the nanoelectrospray ion source // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68, no. 1. P. 1–8. Doi: 10.1021/ac9509519.
17. *Rayleigh L.* On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity // *Philosophical Magazine Series 5.* 1882. Vol. 14, no. 87. P. 184–186. Doi: 10.1080/14786448208628425.
18. *Maulbetsch W., Wiener B., Poole W., Bush J., Stein D.* Preserving the sequence of a biopolymer's monomers as they enter an electrospray mass spectrometer // *Phys. Rev. Applied.* 2016. Vol. 6, no. 5. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.6.054006.
19. *Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A.* On the working characteristics of an ion source with electrohydrodynamic introduction of liquids into the mass spectrometer // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 1983. Vol. 54, no. 1-2. P. 231–235.
20. *Coy S.L., Krylov E.V., Nazarov E.G., Fornace A.Y. Jr., Kidd R.D.* Differential mobility spectrometry with nano-



- spray ion source as a compact detector for small organics and inorganics // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2013. Vol. 16, no. 3. P. 217–227. Doi: 10.1007/s12127-013-0136-3.
21. 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.
  22. Merkley E.D., Baker E.S., Crowell K.L., Orton D.J., Tavemer T., Ansong C., Ibrahim Y.M., Burnet M.C., Cort J.R., Anderson G.A., Smith R.D., Adkins J.N. Mixed-isotope labeling with LC-IMS-MS for characterization of protein-protein interactions by chemical cross-linking // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2013. Vol. 24, no. 3. P. 444–449. Doi: 10.1007/s13361-012-0565-x.
  23. Krasnov N.V., Muradymov M.Z., Samokish V.A. Electro-spray 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.
  24. Arseniev A.N., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. Investigation of electrospray stability with dynamic liquid flow splitter // *Analytical Chemistry.* 2014. Vol. 69, no. 14. P. 30–32.
  25. Арсеньев А.Н., Алексеев Д.Н., Бельченко Г.В., Гаврик М.А., Краснов Н.В., Корякин П.С., Краснов И.А., Курнин И.В., Мьяльдин 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.  
URL: <http://iairas.ru/mag/2015/abst1.php#abst2>.

**Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого** (Аль-Тавил Е.А.)

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

**ООО "БиАП" г. Санкт-Петербург** (Краснов М.Н.)

Контакты: Краснов Николай Васильевич,  
[krasnov@alpha-ms.com](mailto:krasnov@alpha-ms.com)

Материал поступил в редакцию: 29.03.2017

## ELECTROSPRAYING CONDUCTIVE SOLUTIONS IN NORMAL CONDITIONS WITH A WIDE VOLUME FLOW VELOCITY RANGE

E. A. Al-Tavil<sup>1</sup>, V. Z. Muradymov<sup>2</sup>, N. V. Krasnov<sup>2</sup>, M. N. Krasnov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Peter The Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Russia

<sup>2</sup>Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Ltd "Grant Instrument", Saint-Petersburg, Russia

The production of charged particles (ions, clusters) from fluid in a strong electric field while in normal conditions was experimentally studied using a dynamic liquid flow splitter on the meniscus. The existence of non-droplets regimes for obtaining charged particles for liquid flow rates up to 1000  $\mu\text{l}/\text{min}$ , solute concentrations up to 1 M and acid content in solution up to 1 % was displayed. Depending on the experimental conditions the existence of a "classic" fluid electrospraying regime in normal conditions in air and a non-droplets regime were demonstrated for obtaining charged particles current. The performance of an ion mobility spectrometer with Bradbury—Nielsen gate is demonstrated in a non-droplets regime of obtaining charged particles using the example of the suspension of human cells epidermoid carcinoma A431. The cells concentration in the suspension is 1 ppm.

*Keywords:* solution electrospraying, ion mobility spectrums, dynamic liquid flow splitter of sprayed liquid

### REFERENCES

1. Taylor G. Electrically driven jets. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 1969, vol. 313, no. 1515, pp. 453–475. Doi: 10.1098/rspa.1969.0205.
2. Gilbert. W. *De Magnete*. London, 1600. (In Latin). Translated by P.F. Mottelay. Dover Publication, Mineola, N.Y., 1958.
3. Zeleny J. The electric discharge from liquid points and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Phys. Rev.*, 1914, vol. 3, no. 2, pp. 69–91. Doi: 10.1103/PhysRev.3.69.
4. Zeleny J. Instability of electrified liquid surfaces. *Phys. Rev.*, 1917, vol. 10, no. 1, pp. 1–6. Doi: 10.1103/PhysRev.10.1.
5. Taylor G. Disintegration of water drops in an electric field. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 1964, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397. Doi: 10.1098/rspa.1964.0151.
6. Dole M., Mack L.L., Hines R.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B. Molecular beams of macroions. *J. Chem. Physics*, 1968, vol. 49, no. 5, pp. 2240–2249. Doi: 10.1063/1.1670391.
7. Grace J.M., Manijnissen J.C.M. A review of liquid atomization by electrical means. *J. of Aerosol Science*, 1994, vol. 25, no. 6, pp. 1005–1010. Doi: 10.1016/0021-8502(94)90198-8.
8. Cloupeau M., Prunet-Foch B. Electrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *J. of Aerosol Science*, 1994, vol. 25, no. 6, pp. 1021–1036. Doi: 10.1016/0021-8502(94)90199-6.
9. Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. Extraction of ions from solutions under atmospheric pressure as a method for mass spectrometric analysis of bioorganic compounds. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2008, vol. 22, no. 3, pp. 267–270. Doi: 10.1002/rcm.3113.
10. *IonMax API Source hardware Manual*. Thermo Fisher Scientific. URL: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/IonMax-Ion-Max-S-Hardware.pdf>.
11. Fischer S.M., Perkins P.D. *Simultaneous electrospray and atmospheric pressure chemical ionization: The science behind the Agilent multimode ion source* (Technical overview). URL: <http://cn.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5989-2935EN.pdf>.
12. *Dual ion source DUIS-2020 for simultaneous ESI and APCI measurement*. Shimadzu Corp. Technical Report, vol. 35. URL: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/lcms/C190-E132.pdf>.
13. Gale D.C., Smith R.D. Small volume and low flow rate electrospray ionization mass spectrometry for aqueous samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1993, vol. 7, no. 11, pp. 1017–1021. Doi: 10.1002/rcm.1290071111.
14. Emmett M.R., Caprioli R.M. Micro-electrospray mass spectrometry: ultra-high-sensitivity analysis of peptides and proteins. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1994, vol. 5, no. 7, pp. 605–613. Doi: 10.1016/1044-0305(94)85001-1.
15. Wilm M.S., Mann M. Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last? *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1994, vol. 136, no. 2–3, pp. 167–180. Doi: 10.1016/0168-1176(94)04024-9.
16. Wilm M., Mann M. Analytical properties of the nanoelectrospray ion source. *Anal. Chem.*, 1996, vol. 68, no. 1, pp. 1–8. Doi: 10.1021/ac9509519.
17. Rayleigh L. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine Series 5*, 1882, vol. 14, no. 87, pp. 184–186. Doi: 10.1080/14786448208628425.
18. Maulbetsch W., Wiener B., Poole W., Bush J., Stein D.

- Preserving the sequence of a biopolymer's monomers as they enter an electrospray mass spectrometer. *Phys. Rev. Applied*, 2016, vol. 6, no. 5. Doi: 10.1103/PhysRevApplied.6.054006.
19. Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. On the working characteristics of an ion source with electrohydrodynamic introduction of liquids into the mass spectrometer. *Int. J. Mass Spect. Ion Proc.*, 1983, vol. 54, no. 1-2, pp. 231–235. Doi: 10.1016/0168-1176(83)85021-6.
  20. Coy S.L., Krylov E.V., Nazarov E.G., Fornace A.Y. Jr., Kidd R.D. Differential mobility spectrometry with nanospray ion source as a compact detector for small organics and inorganics. *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 2013, vol. 16, no. 3, pp. 217–227. Doi: 10.1007/s12127-013-0136-3.
  21. 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.
  22. Merkley E.D., Baker E.S., Crowell K.L., Orton D.J., Tavemer T., Ansong C., Ibrahim Y.M., Burnet M.C., Cort J.R., Anderson G.A., Smith R.D., Adkins J.N. Mixed-isotope labeling with LC-IMS-MS for characterization of protein-protein interactions by chemical cross-linking. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2013, vol. 24, no. 3, pp. 444–449. Doi: 10.1007/s13361-012-0565-x.
  23. Krasnov N.V., Muradymov M.Z., Samokish V.A. Electrospray ion source with a dynamic liquid flow splitter. *Rapid Commun. in Mass Spectrometry*, 2013, vol. 27, no. 8, pp. 904–908. Doi: <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.6524>.
  24. Arseniev A.N., Krasnov N.V., Muradymov M.Z. Investigation of electrospray stability with dynamic liquid flow splitter. *Analytical Chemistry*, 2014, vol. 69, no. 14, pp. 30–32.
  25. Arseniev A.N., Alekseev D.N., Belchenko 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. Doi: 10.18358/np-25-1-i316. (In Russ.).

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

Article received in edition: 29.03.2017