

УДК 537.534.7, 537.291

© И. В. Курнин

**ВЛИЯНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ
НА РАЗРЕШЕНИЕ ИОН-ДРЕЙФОВОГО СПЕКТРОМЕТРА
С ЗАТВОРОМ БРЕДБЕРИ—НИЛЬСЕНА**

С целью выявления факторов, которые могут существенно повлиять на разрешение ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери—Нильсена, рассмотрено влияние ионно-молекулярных реакций на форму ионных пиков и их положение. Проведено моделирование процессов формирования ионных импульсов затвором Бредбери—Нильсена и их дрейфа с учетом реакций гидратации и диссоциации водных кластеров.

Кл. сл.: ион-дрейфовый спектрометр, затвор Бредбери—Нильсена, ионно-молекулярные реакции, разрешающая способность

ВВЕДЕНИЕ

Приборы, основанные на методе ион-дрейфовой спектрометрии, отличаются высокой чувствительностью, быстродействием, относительной простотой самого устройства и его эксплуатации. Они находят применение в самых разнообразных областях [1].

Принцип работы ион-дрейфового-спектрометра (ИДС) основан на том, что скорости дрейфа разных ионов в электростатическом поле в газе различаются. Давление газа, заполняющего дрейфовую камеру, атмосферное. В результате дрейфа ионы разделяются и последовательно детектируются приемником. В качестве источника ионизации используется либо источник β -частиц (^{63}Ni), либо коронный разряд. Ионные пакеты, инжектируемые в камеру дрейфа, формируются затвором Бредбери—Нильсена. Затвор Бредбери—Нильсена представляет собой последовательность параллельных электропроводящих нитей, расположенных в одной плоскости, причем разность потенциалов между соседними нитями может меняться во времени. Затвор заперт, т.е. не пропускает ионный ток, при определенной разности потенциалов между соседними нитями. Когда потенциалы нитей на время действия управляющего импульса выравниваются, затвор открывается. Минимизация длительности прошедшего ионного импульса повышает разрешающую способность ион-дрейфового спектрометра.

Поскольку давление дрейфового газа атмосферное, это обуславливает большое число столкновений иона-аналита как с молекулами газа, так и с всевозможными микропримесями. Например, молекулы воды, в том или ином количестве, все-

гда присутствуют в дрейфовом газе ИДС, поэтому процесс гидратации исследуемого иона весьма вероятен. Степень гидратации зависит не только от концентрации молекул воды, но также от температуры и природы исследуемого иона. В результате ионно-молекулярных реакций могут изменяться масса иона, его коэффициент подвижности, его реагентные свойства и другие характеристики. Соответственно это не может не сказаться на ширине ионного пика и времени дрейфа, а следовательно, и на разрешении соседних пиков.

Целью настоящей работы является рассмотрение влияния ионно-молекулярных реакций на форму ионного пика, его положение и как следствие на разрешение ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери—Нильсена. Проведено моделирование процессов формирования ионных импульсов затвором Бредбери—Нильсена и их дрейфа с учетом реакций гидратации и диссоциации водных кластеров и выявлены факторы, которые могут существенно повлиять на разрешение прибора.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДРЕЙФА ИОНОВ В ИДС
С УЧЕТОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕАКЦИЙ**

Для моделирования дрейфа ионов в газе при атмосферном давлении использовалась так называемая статистическая диффузионная модель (statistical diffusion simulation (SDS)) [2], реализация которой представлена в качестве пользовательской программы к пакету SIMION [3]. Модель учитывает диффузию иона в плотном газе и посредством коэффициента подвижности — его движение в электрическом поле. Расчет большого

числа реальных столкновений заменяется данными статистических распределений, связывающими перемещение иона за единицу времени с числом столкновений. Значение коэффициента подвижности при нормальных условиях в SDS-модели определяется задаваемой массой иона согласно полуэмпирической формуле. В данном случае использовался модифицированный нами вариант SDS-модели, в которой новое представление времени между столкновениями иона с частицами газа точно соответствует поляризованному механизму взаимодействия в слабых полях и при этом определяет зависимость коэффициента подвижности от скорости иона в сильных электрических полях, что позволяет корректно описывать движение иона в плотном газе при наличии таких полей [4].

Для моделирования ионно-молекулярных реакций, происходящих во время движения ионов в области расположения затвора Бредбери—Нильсена, формирующем ионные импульсы, и в дрейфовой области ИДС, использовалась программа расчета кинетики ионно-молекулярных реакций RS (reaction simulation) [5]. Эта программа сопряжена с программой SDS, что и позволяет проводить в пакете SIMION моделирование движения ионов в ион-дрейфовом спектрометре с учетом протекания ионно-молекулярных реакций.

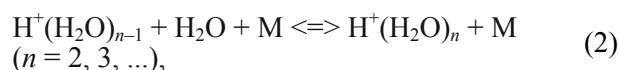
RS-модель основывается на статистическом методе Монте-Карло. На каждом временном шаге SDS-программы (сама величина временного шага определяется характерными малыми временами протекания реакций, что гарантирует корректность результатов расчета RS-блока) рассчитывается вероятность того, что данная реакция произошла. Вероятность рассматриваемой реакции P_R определяется как

$$P_R = \prod_{(i)} (C_i) \cdot k_R \cdot dt, \quad (1)$$

где dt — шаг по времени, C_i — локальная концентрация i -го нейтрального участника реакции, k_R — скорость реакции. Далее полученное значение вероятности сравнивается со случайно сгенериро-

ванным числом на интервале $[0, 1]$. Если это число оказывается меньше значения вероятности, то происходит реакция, в результате чего характеристики данного иона (такие как масса, коэффициент подвижности) меняются согласно уравнению реакции. Если случайное число превышает значение вероятности, то на текущем временном шаге ион не претерпевает никаких изменений.

Водные кластеры появляются в результате каскада первичных реакций, инициируемых вблизи источника ионизации, которым может быть либо источник β -частиц (^{63}Ni), либо коронный разряд. Процесс химической ионизации основан на передаче заряда в ходе ионно-молекулярных реакций с участием ионов-реагентов (первичных ионов) и молекул микропримесей в результате столкновений в газе при атмосферном давлении. За счет большого числа столкновений достигается высокая эффективность ионизации. Как правило, в дрейфовой области ион-дрейфового спектрометра всегда присутствует некоторое количество молекул воды, что в зависимости от их концентрации и параметров окружающего газа обуславливает протекание процессов образования водных кластеров и их диссоциации. Уравнения реакций, описывающих эволюцию водных кластеров имеют следующий вид:



где M — молекула газа (обычно это молекула азота). Процесс образования водного кластера происходит при трехчастичном столкновении (левая часть уравнения (2)), так что энергия связи, выделяющаяся в результате образования сложного кластерного иона, уносится третьей частицей — молекулой азота. Обратный процесс (правая часть уравнения (2)) происходит в результате столкновения кластера с молекулой газа и его распада. Концентрация молекул воды, температура и давление газа определяют размер (n) кластера, равновесного при данных условиях.

Табл. 1. Коэффициент подвижности при нормальных условиях K_0 (по модели SDS) и скорость диссоциации $k_{n,n-1}$ водных кластеров соответствующего размера n

Размер кластера (n) и его масса (а.е.м.)	K_0 , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Скорость диссоциации кластеров $k_{n,n-1}$ ($\text{см}^3/\text{с}$)
$n = 1$, 19	3.57	—
$n = 2$, 37	2.76	$4.00 \cdot 10^{-27}$
$n = 3$, 55	2.35	$6.78 \cdot 10^{-19}$
$n = 4$, 73	2.09	$2.50 \cdot 10^{-16}$
$n = 5$, 91	1.90	$1.67 \cdot 10^{-13}$
$n = 6$, 109	1.76	$2.06 \cdot 10^{-12}$

Реакции образования водных кластеров в газовой среде хорошо изучены [6–8]. Скорость образования кластера вследствие трехчастичного столкновения полагается равной $k_{n-1,n} = 6.98 \cdot 10^{-29} \text{ см}^6/\text{с}$ для всех размеров кластеров. Соответствующие скорости диссоциации приведены в табл. 1.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННЫХ ИМПУЛЬСОВ ЗАТВОРОМ БРЕДБЕРИ—НИЛЬСЕНА ПРИ НАЛИЧИИ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Ионный импульс, поступающий в дрейфовую область ИДС, формируется затвором Бредбери—Нильсена. В работе [9] было показано, что существует оптимальная длительность открытия затвора, которая обеспечивает минимальную длительность ионного импульса при сохранении максимальной амплитуды. Наличие ионно-молекулярных реакций приводит к тому, что вновь образующиеся ионы имеют иные значения коэффициента подвижности и для них данные условия формирования ионного импульса уже не могут быть оптимальными. Для выяснения того, насколько это может повлиять на разрешающие характеристики ион-дрейфового спектрометра, проведем моделирование. В качестве примера учтем обратимый процесс образования и распада водных кластеров, представляемый уравнением (2).

Моделируемые условия возьмем близкие к характеристикам спектрометра, описанного в [10].

Расстояние между нитями затвора составляет 0.2 мм, диаметр нити 0.05 мм. Напряженность тянущего электростатического поля равна 80 В/мм. Разность потенциалов между соседними нитями закрытого затвора Бредбери—Нильсена составляет 26.6 В. Давление газа (N_2) в ИДС атмосферное, а температура равна 298 °К. Время открытия затвора на рисунках соответствует моменту 150 мкс.

На рис. 1 показаны временные профили ионных импульсов, регистрируемые на выходе затвора (на расстоянии 0.7 мм от его плоскости) при различных длительностях открытия. Моделирование проводилось без учета ионно-молекулярных реакций для ионов $m_i = 73$ а.е.м. ($K_0 = 2.09 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$). Видно, что по мере увеличения длительности открытия затвора высота ионного импульса на выходе сначала растет без существенного увеличения его ширины. Затем, начиная с длительности открытия примерно 40 мкс, ширина сформированного ионного импульса увеличивается пропорционально времени открытия затвора без роста интенсивности, поскольку уже достигается уровень насыщения. Таким образом, можно говорить об оптимальной длительности открытия затвора при данных условиях. Результаты эксперимента [10], условия которого близки моделируемому, показывают схожее поведение. При фиксированной длительности открытия импульсы ионов с различающимися значениями коэффициента подвижности будут формироваться по-разному.

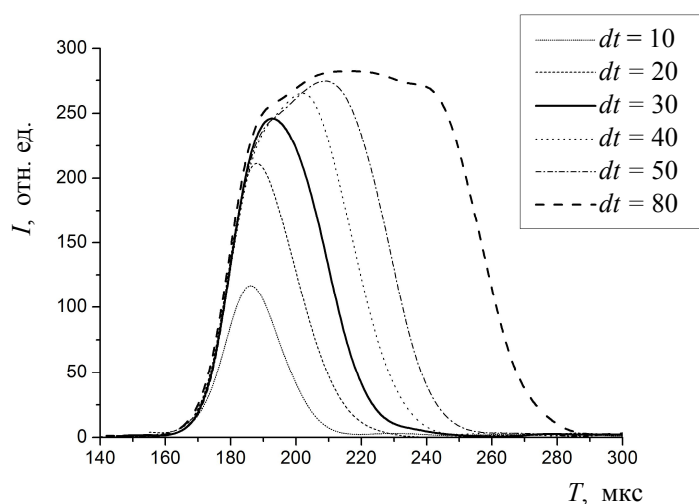


Рис. 1. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на выходе затвора (на расстоянии 0.7 мм от него) при его открытии на 10, 20, 30, 40, 50 и 80 мкс.

Параметры: $m_i = 73$ а.е.м., $K_0 = 2.09 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Момент открытия затвора соответствует 150 мкс

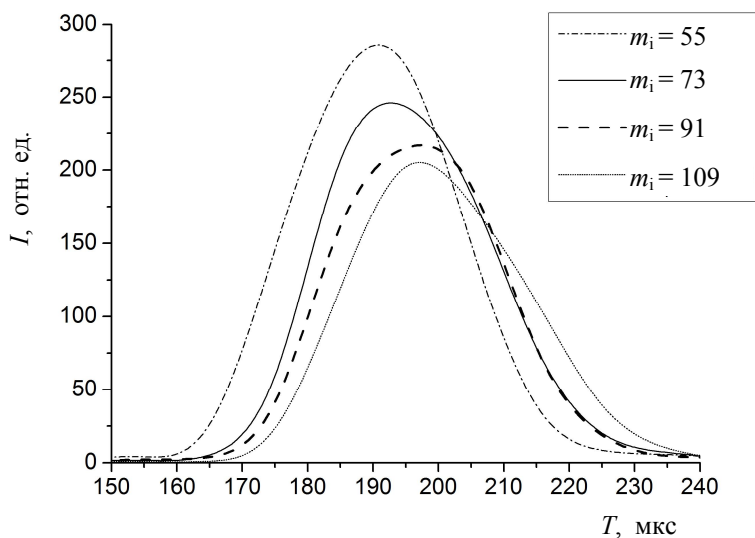


Рис. 2. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на выходе затвора при его открытии на 30 мкс для ионов с массами и коэффициентами подвижности, соответствующими водным кластерам с $n = 3-6$ (табл. 1). Момент открытия затвора — 150 мкс

Табл. 2. Равновесные распределения по размеру ионов водных кластеров (%) в зависимости от концентрации молекул воды

Концентрация молекул воды H_2O , ppmV	Размер кластера n						
	1	2	3	4	5	6	7
1	1.8	3.9	16.9	76.7	0.8	—	—
10	—	—	1.6	89.9	8.4	0.1	—
50	—	—	0.3	66.5	32.0	1.1	—
150	—	—	0.1	37.8	55.3	6.7	0.1

На рис. 2 приведены временные профили ионных импульсов регистрируемые на выходе затвора при его открытии на 30 мкс. Моделирование проводилось для ионов с массами и коэффициентами подвижности, соответствующими водным кластерам с $n = 3-6$ (табл. 1) без учета ионно-молекулярных реакций. Чем выше подвижность ионов, тем быстрее они дрейфуют и за временной интервал, на который открывается затвор, пройдет большее число ионов. Уровень насыщения, определяемый током данных ионов при продолжительном открытии затвора, в этом случае выше и соответственно выше будет пик. С увеличением массы иона и уменьшением коэффициента подвижности (табл. 1) ионный импульс становится ниже и шире.

Выход реакций образования и диссоциации водных кластеров на равновесные значения при нормальных условиях и концентрациях молекул воды от единиц до полутора сотен ppmV не превышает десятка микросекунд, что значительно меньше времени дрейфа ионов в области перед затвором. В табл. 2 приведены расчетные равно-

весные распределения по размеру ионов водных кластеров (%) в зависимости от концентрации молекул воды. Ионы такого состава пропускаются затвором при его открытии.

Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на выходе затвора при его открытии на время 30 мкс и полученные с учетом протекания ионно-молекулярных реакций (2) при концентрации молекул воды 10 и 150 ppmV представлены на рис. 3. Видно, что при концентрации молекул воды 10 ppmV, когда наибольшую долю представляют ионы с $n = 4$, ионный импульс получается несколько выше и уже по сравнению с импульсом, получаемым при концентрации в 150 ppmV, когда наиболее представленным является кластер с $n = 5$. При этом поскольку скорости реакций (2) велики, то ионы представляют собой не просто механическую смесь кластеров, а кластеров, переходящих в результате реакций один в другой и обратно за несколько наносекунд, что сглаживает различия между результирующими ионными импульсами на выходе затвора.

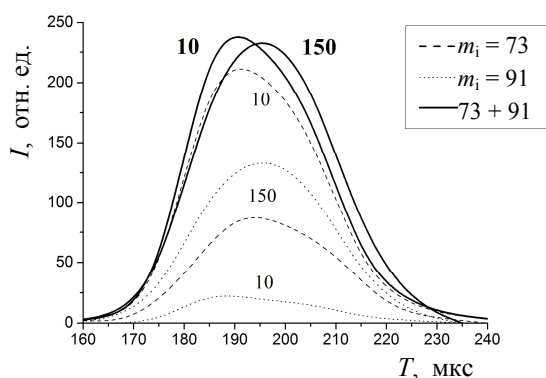


Рис. 3. Результирующие и покомпонентные ($n = 4, 5$ ($m_i = 73$ и 91 а.е.м.)) временные профили ионных импульсов, регистрируемые на выходе затвора при его открытии на время 30 мкс и полученные с учетом протекания ионно-молекулярных реакций (2) при концентрации молекул воды 10 и 150 ppmV. Момент открытия затвора — 150 мкс

В случае же медленного течения реакций и/или большего различия между ионами-реактантами возможны существенные различия. На рис. 4 представлены временные профили ионных импульсов, регистрируемые на выходе затвора (на расстоянии 0.7 мм) при его открытии на 30 мкс для ионов с фиксированной массой и коэффициентами подвижности $K_0 = 1, 1.5, 2$ и 3 см²/(В·с). Ионы с $K_0 = 1$ см²/(В·с) достигают своего едва заметного максимума на 255 -й мкс. По мере уменьшения коэффициента подвижности высота ионных импульсов падает, а их ширина заметно увеличивается. Разрешающая способность ИДС характеризуется отношением времени дрейфа ионов к ширине пика на половине высоты. Т. е. разрешение может существенно ухудшиться вследствие значительного уширения ионного пика еще на стадии его формирования затвором. Одновременно уменьшается ионная трансмиссия сказывается на соотношении сигнал—шум. Предложенные в [11] режимы работы затвора позволяют, насколько это возможно, минимизировать длительности выходного ионного импульса и тем самым повысить разрешающую способность ион-дрейфового спектрометра.

Таким образом, наличие ионно-молекулярных реакций может заметно повлиять на процесс формирования ионных импульсов затвором Бредбери—Нильсена. В зависимости от скоростей реакций и свойств реагирующих ионов возможны случаи, когда ионный импульс состоит из неразделимой вследствие быстрых прямой и обратной реак-

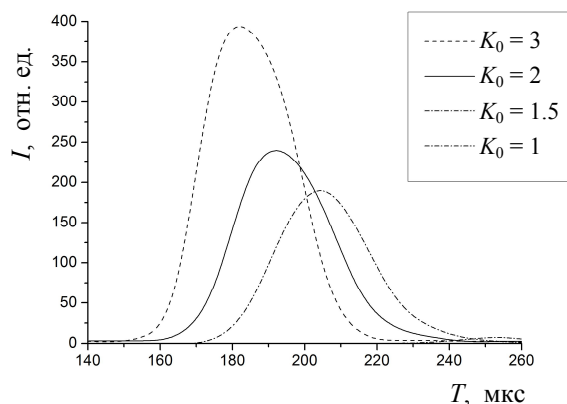


Рис. 4. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на выходе затвора (на расстоянии 0.7 мм) при его открытии на 30 мкс для иона массой 73 а.е.м. и коэффициентами подвижности $K_0 = 1, 1.5, 2$ и 3 см²/(В·с). Момент открытия затвора — 150 мкс

ций смеси ионов, либо образующиеся в ходе реакции ионы формируют широкие импульсы малой интенсивности.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ИОННОГО СПЕКТРА ПРИ ДРЕЙФЕ

Рассмотрим влияние ионно-молекулярных реакций на сигнал ион-дрейфового спектрометра. Сформированные затвором Бредбери—Нильсена ионные импульсы (представленные на рис. 3 для концентраций молекул воды 10 и 150 ppmV и дополненные промежуточным значением 50 ppmV) проходят в тянущем электростатическом поле напряженностью 80 В/мм расстояние 10 см. На рис. 5 показаны временные профили данных ионных импульсов, регистрируемые на длине дрейфа 10 см. Также для сравнения приведены ионные пики, полученные без учета протекания ионно-молекулярных реакций (2) для ионов с массами 73 и 91 а.е.м. и соответствующими значениями коэффициентов подвижности — крайние пики на рис. 5. Видно, что в зависимости от концентрации молекул воды результирующие пики располагаются между пиками, образованными отдельными ионами с массами 73 и 91 а.е.м. Вследствие того что скорости реакций (2) велики, ионы не разделяются, поскольку они быстро переходят от размера с $n = 4$ в $n = 5$ и обратно, что в общем случае известно как пик ионов—реактанта (reactant ion peak). При этом в зависимости от равновесной

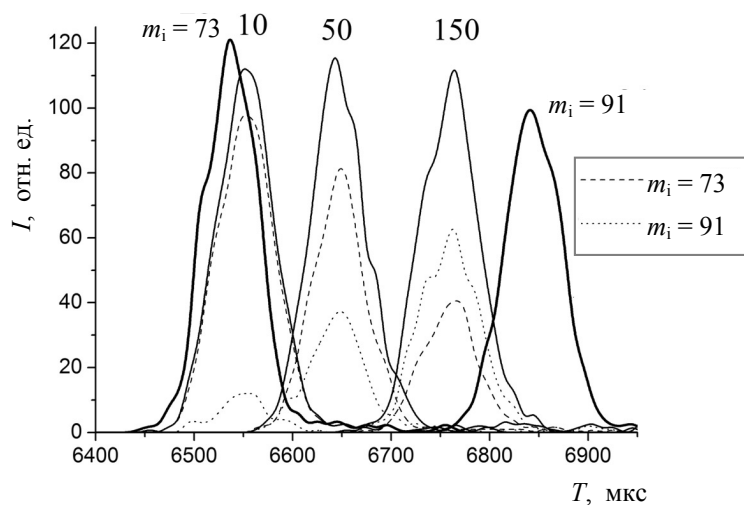


Рис. 5. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на длине дрейфа 10 см и полученные без учета протекания ионно-молекулярных реакций (2) — крайние пики ($m_i = 73$ и 91 а.е.м.) и с их учетом при концентрации молекул воды 10, 50 и 150 ppmV — результирующие и покомпонентные профили ($n = 4, 5$, $m_i = 73$ и 91 а.е.м.).
Время открытия затвора 30 мкс

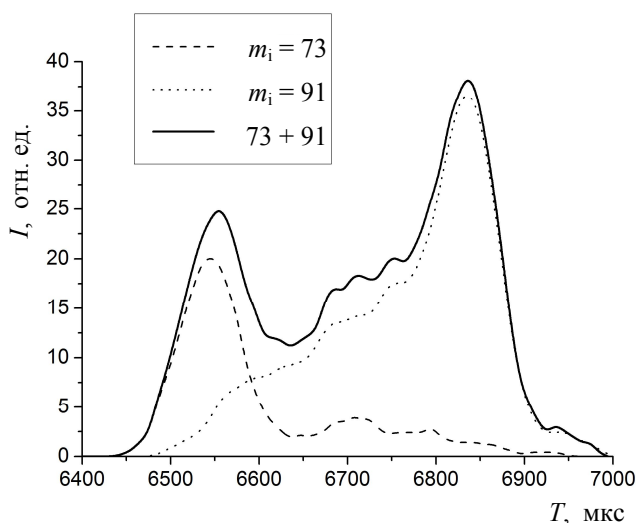


Рис. 6. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на длине дрейфа 10 см и полученные с учетом протекания ионно-молекулярных реакций с измененными скоростями реакций при концентрации молекул воды 50 ppmV.
Результирующий и покомпонентные профили $n = 4, 5$, $m_i = 73$ и 91 а.е.м. Время открытия затвора 30 мкс

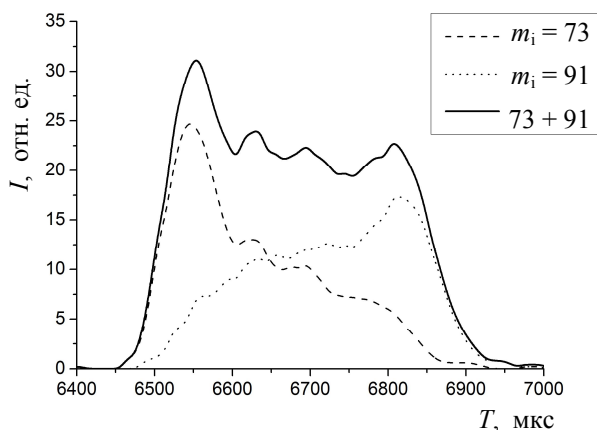


Рис. 7. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на длине дрейфа 10 см и полученные с учетом протекания ионно-молекулярных реакций с измененными скоростями реакций при концентрации молекул воды 50 ppmV.
Результирующий и покомпонентные профили $n = 4, 5$, $m_i = 73$ и 91 а.е.м. Время открытия затвора 30 мкс

доли тех или иных ионов результирующие скорости дрейфа будут различаться. Так, при концентрации молекул воды 10 ppmV соотношение водных кластеров ($n = 4$) / ($n = 5$) равно 10.7, при 50 ppmV — 2.1, при 150 ppmV — 0.7. Соответственно пики располагаются по времени прихода на коллектор между пиками, образованными отдель-

ными ионами с массами 73 и 91 а.е.м., пропорционально доли кластеров с $n = 4$ и $n = 5$.

Замедлим искусственно скорости рассматриваемых реакций, а именно для реакции образования кластера с $n = 5$ положим $k_{n-1,n} = 6.98 \cdot 10^{-33}$ см⁶/с, а для его диссоциации в отличие от значений табл. 1 — а) $k_{n,n-1} = 1.67 \cdot 10^{-18}$ см³/с

и б) $k_{n,n;1} = 8.35 \cdot 10^{-18}$ см³/с. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на длине дрейфа 10 см и полученные с учетом протекания ионно-молекулярных реакций с измененными таким образом скоростями реакций при концентрации молекул воды 50 ppmV, показаны на рис. 6 (условие а), и рис. 7 (условие б). Поскольку реакции искусственно замедлены, то и переходы из одного размера кластера в другой и наоборот происходят реже. Т. е. ионы дольше пребывают в каком то состоянии и соответственно дольше проявляются их свойства. В результате сигнал растягивается по всей временной области между образующими пиками, а "наклон" промежуточной области в ту или иную сторону определяется соотношением скоростей реакций (рис. 6, 7). Подобного вида сигнал приводится, например, в работе [12], где регистрировался ион-дрейфовый спектр диссоциирующего протонированного димера диметил метилфосфоната.

Таким образом, наличие ионно-молекулярных реакций может заметно повлиять на разрешение ион-дрейфового спектра. В зависимости от скоростей реакций и условий их протекания возможны случаи, когда ионный импульс состоит из неразделимой смеси взаимно реагирующих ионов либо когда сигнал от образующихся в ходе реакций ионов заполняет промежуточную область.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие ионно-молекулярных реакций может заметно повлиять на разрешение ион-дрейфового спектра. Проведенное моделирование процесса формирования ионного импульса затвором Бредбери—Нильсена с учетом ионно-молекулярных реакций показало, что вновь образующиеся в ходе реакций ионы с меньшими значениями коэффициента подвижности дают на выходе затвора значительно широкий импульс малой амплитуды. При больших скоростях реакций, как в рассмотренном случае водных кластеров, разные ионы представляют собой не просто механическую смесь кластеров, а переходят в результате реакций один в другой и обратно, так что их последующее разделение невозможно. В зависимости от концентрации микропримеси реагента совокупные свойства дрейфующего ионного импульса смещаются в ту или иную сторону. При относительно медленном течении реакции между пиками возможно появление перемычки, обусловленной током реагирующих ионов, что ухудшает разрешение ион-дрейфового спектрометра. Поэтому, чтобы исключить влияние ионно-молекулярных реакций, следует, например, использовать сухой дрейфовый газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H.Jr.* Ion mobility spectrometry. 3rd edn., CRC Press, Boca Raton, 2013. 428 p.
2. *Appelhans A.D., Dahl D.A.* SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure // International Journal of Mass Spectrometry. 2005. Vol. 244, no. 1. P. 1–14. Doi: 10.1016/j.ijms.2005.03.010.
3. *Manura D., Dahl D.A.* SIMION 8.0 User's Manual. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab., 2006.
4. *Курнин И.В., Явор М.И.* Модель движения в вязкой среде со статистической диффузией для расчета динамики ионов в плотном газе и сильных электрических полях // Научное приборостроение. 2015. Т. 25, № 3. С. 29–34. URL: <http://213.170.69.26/mag/2015/abst3.php#abst4>.
5. *Wissdorf W.* Reaction Simulation (RS). Extension for SIMION. URL: http://rs.ipams.uni-wuppertal.de/sites/default/files/simion_rs_Documentation_0.4.4.pdf.
6. *Kebarle P., Searles S.K., Zolla A., Scarborough J., Arshadi M.* Solvation of the hydrogen ion by water molecules in the gas phase. Heats and entropies of solvation of individual reactions $H^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow H^+(H_2O)_n$ // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, no. 25. P. 6393–6399. Doi: 10.1021/ja01001a001.
7. *Lau Y.K., Ikuta S., Kebarle P.* Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions $H_3O^+(H_2O)_{n-1} + H_2O = H_3O^+(H_2O)_n$ // J. Am. Chem. Soc. 1982. Vol. 104, no. 6. P. 1462–1469. Doi: 10.1021/ja00370a002.
8. *Sunner J., Nicol G., Kebarle P.* Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry // Anal. Chem. 1988. Vol. 60, no. 13. P. 1300–1307. Doi: 10.1021/ac00164a012.
9. *Курнин И.В., Самокиш В.А., Краснов Н.В.* Моделирование работы ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери—Нильсена // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 3. С. 14–21. URL: <http://213.170.69.26/mag/2010/abst3.php#abst3>.
10. *Краснов Н.В., Паульс Я.И., Самокиш В.А., Хасин Ю.И.* Разрешающая способность ион-дрейфового спектрометра двойного последовательного разделения ионов с ионизацией коронным разрядом // Научное приборостроение. 2007. Т. 17, № 1. С. 40–48. URL: <http://213.170.69.26/mag/2007/abst1.php#abst6>.
11. *Kurnin I.V., Krasnov N.V., Semenov S.Y., Smirnov V.N.* Bradbury—Nielsen gate electrode potential switching modes optimizing the ion packet time width in an ion mobility spectrometer // Int. J. Ion Mobil. Spec. 2014. Vol. 17, no. 2. P. 79–85.
12. *Ewing R.G., Eiceman G.A., Harden C.S., Stone J.A.* The kinetics of the decompositions of the proton bound dimers of 1,4-dimethylpyridine and dimethyl methylphosphonate from atmospheric pressure ion mobility spectra // Int. J. of Mass Spectrometry. 2006. Vol. 255–256. P. 76–85. Doi: 10.1016/j.ijms.2006.04.003.

Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург

Контакты: Курнин Игорь Васильевич,
igor.kurnin@gmail.com

Материал поступил в редакцию: 18.07.2017

INFLUENCE OF ION-MOLECULAR REACTIONS ON A RESOLVING POWER OF ION MOBILITY SPECTROMETER WITH BRADBURY—NIELSEN GATE

I. V. Kurnin

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

In order to reveal factors that could significantly affect the resolving power of the ion mobility spectrometer with Bradbury—Nielsen gate, the influence of ion-molecular reactions on the shape of ion peaks and their position is considered. Simulations of the formation of ion pulses by the Bradbury—Nielsen gate and their drift were performed taking into account the ion formation and dissociation reactions. It was shown that transmission properties of the gate being selective, the ions newly formed in the course of the reactions and having lower values of the ion mobility give a significantly wider pulse of small amplitude at the gate exit. Depending on the reaction rates the peaks of the interacting ions coincide at the high rates and at the much slower rates there is an intermediate signal that appear between the ion peaks to be separated. In the case of the water clusters formation and dissociation reactions, the ion peak consist of the several ion components and, depending on the water concentration, its position is shifted toward the position of the cluster of the prevailed size.

Keywords: ion mobility spectrometer, Bradbury—Nielsen gate, ion-molecular reactions, resolving power

REFERENCES

- Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H.Jr. *Ion mobility spectrometry*. 3rd edn., CRC Press, Boca Raton, 2013. 428 p.
- Appelhans A.D., Dahl D.A. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, vol. 244, no. 1, pp. 1–14. Doi: 10.1016/j.ijms.2005.03.010.
- Manura D., Dahl D.A. *SIMION 8.0 User's Manual*. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab., 2006.
- Kurnin I.V., Yavor M.I. [Model of motion in a viscous media with a statistic diffusion for calculation of ion dynamics in a dense gas and strong electric fields]. *Nauchnoe Priborostroenie [Scientific Instrumentation]*, 2015, vol. 25, no. 3, pp. 29–34. URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2015/abst3.php#abst4>.
- Wissdorf W. *Reaction Simulation (RS). Extension for SIMION*. URL: http://rs.ipams.uni-wuppertal.de/sites/default/files/simion_rs_Documentation_0.4.4.pdf.
- Kebarle P., Searles S.K., Zolla A., Scarborough J., Arshadi M. Solvation of the hydrogen ion by water molecules in the gas phase. Heats and entropies of solvation of individual reactions $H^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow H^+(H_2O)_n$. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, vol. 89, no. 25, pp. 6393–6399. Doi: 10.1021/ja01001a001.
- Lau Y.K., Ikuta S., Kebarle P. Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions $H_3O^+(H_2O)_{n-1} + H_2O = H_3O^+(H_2O)_n$. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, vol. 104, no. 6, pp. 1462–1469. Doi: 10.1021/ja00370a002.
- Sunner J., Nicol G., Kebarle P. Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1988, vol. 60, no. 13, pp. 1300–1307. Doi: 10.1021/ac00164a012.
- Kurnin I.V., Samokish V.A., Krasnov N.V. [Simulation of the operational mode of ion mobility spectrometer with Bradbury—Nielsen ion gate]. *Nauchnoe Priborostroenie [Scientific Instrumentation]*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 14–21. (In Russ.). URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2010/abst3.php#abst3>.
- Krasnov N.V., Pauls Y.I., Samokish A.V., Samokish V.A., Khasin Yu.I. [The resolving power of ion mobility spectrometer with double consecutive ion separation at corona discharge ionization]. *Nauchnoe Priborostroenie*

- [Scientific Instrumentation], 2007, vol. 17, no. 1, pp. 40–48. (In Russ.). URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2007/abst1.php#abst5>.
11. Kurnin I.V., Krasnov N.V., Semenov S.Y., Smirnov V.N. Bradbury—Nielsen gate electrode potential switching modes optimizing the ion packet time width in an ion mobility spectrometer. *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 79–85. Doi: 10.1007/s12127-014-0152-x.
 12. Ewing R.G., Eiceman G.A., Harden C.S., Stone J.A. The kinetics of the decompositions of the proton bound dimers of 1,4-dimethylpyridine and dimethyl methylphosphonate from atmospheric pressure ion mobility spectra. *Int. J. of Mass Spectrometry*, 2006, vol. 255-256, pp. 76–85. Doi: 10.1016/j.ijms.2006.04.003.

Contacts: *Kurnin Igor' Vasil'evich*,
igor.kurnin@gmail.com

Article received in edition: 18.07.2017