

---

---

**ПРИБОРОСТРОЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ  
БИОЛОГИИ**

---

---

УДК 66.023.2

© Д. О. Кулешов, И. А. Громов, Е. Н. Алексеюк,  
А. В. Соловьева, Н. Р. Галль, Л. Н. Галль, 2020**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДА  
ДЛЯ СБОРА ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ В МИКРОКАПЛЯХ ФАКЕЛА ЭЛЕКТРОСПРЕЯ**

В настоящей работе рассматривается возможность электрораспыления на поверхность жидкости с целью накопления продуктов реакций, протекающих в микро- и нанокляпях факела электрораспыления. Для целей исследования была изготовлена экспериментальная установка. Стабильный режим электрораспыления водно-спиртовой смеси (4:1) на жидкий электрод, состоящий из аналогичной смеси, без использования потока спутного газа был получен при напряжении распыления  $U$  не менее 4 кВ и расстоянии между распылительной иглой и поверхностью жидкости  $R$  не более 15 мм. Ток распыления возрастал при уменьшении расстояния между распылительной иглой и поверхностью жидкого электрода и увеличении напряжения распыления. При использовании потока спутного газа был получен стабильный режим электрораспыления реакционной смеси, состоящей из 4 мл смеси ацетонитрила и 0.2 %-го раствора муравьиной кислоты в воде (1:1), 0.5 мл анилина и 0.5 мл ацетона, на поверхность жидкого электрода. Жидкий электрод — смесь 6 мл ацетонитрила и 6 мл 0.2 %-го раствора муравьиной кислоты в воде либо смесь 6 мл ацетонитрила и 6 мл воды при следующих значениях параметров работы экспериментальной установки: скорость подачи распыляемого раствора  $Q_p = 100$  мкл/мин, напряжение распыления  $U = 3.2$  кВ, расстояние между поверхностью жидкого электрода и распылительной иглой  $R = 35$  мм. Максимальная скорость потока спутного газа (до начала разбрызгивания жидкого электрода) составляла 2 л/мин. При использовании указанных значений параметров работы экспериментальной установки в жидком электроде накапливались соединения, представляющие собой продукты реакции компонентов распыляемой реакционной смеси между собой, и непрореагировавшие вещества, часть из которых была обнаружена спектрофотометрически.

*Кл. сл.:* электрораспылительная ионизация, факел электроспрея, микрокапли, химические реакции, жидкий электрод

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время активно развивается новый метод химического синтеза, суть которого заключается в проведении химических реакций в микро- и нанокляпях. Одним из наиболее перспективных подходов к данному методу синтеза является проведение химических реакций в микро- и нанокляпях факела электроспрея (электрораспылительная ионизация, ЭРИ), на сегодняшний день являющегося самым распространенным методом ионизации нелетучих полярных органических молекул, в том числе высокомолекулярных биомолекул. В ходе масс-спектрометрических экспериментов было установлено, что в микро- и нанокляпях факела ЭРИ могут проходить как простые, так и сложные многостадийные химические реакции, порой со значительным ускорением по сравнению с их протеканием в конденсированной фазе [1–8]. Ранее нами была изготовлена экспериментальная установка для изучения протекания химических

реакциях в микро- и нанокляпях факела ЭРИ, подробно описанная в [9]. В ней использовался твердый накопитель продуктов реакции и непрореагировавших веществ, но это значительно усложняло их дальнейшее использование в препаративных или аналитических целях. Более удобным вариантом является использование в качестве накопителя какой-либо жидкости. Целью работы является изучение возможности электрораспыления исследуемых реакционных смесей на поверхность жидкостей, используемых в качестве накопителей продуктов реакции и непрореагировавших веществ.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ****Описание установки**

Для реализации задач настоящего исследования была изготовлена экспериментальная установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке.

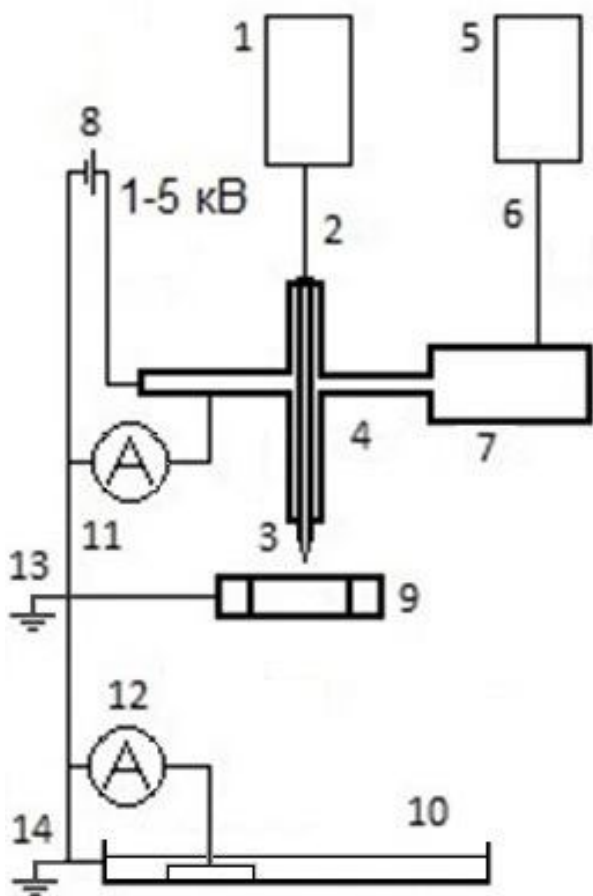


Схема экспериментальной установки.

1 — шприцевой насос, 2 — распылительный капилляр, 3 — внутренняя игла (внешний диаметр 0.45 мм), 4 — внешняя игла (внешний диаметр 0.8 мм), 5 — компрессор, 6 — напорный шланг, 7 — металлический держатель, 8 — высоковольтный источник питания, 9 — кольцевой электрод, 10 — накопитель продуктов реакции, 11 — мультиметр цифровой № 1, 12 — мультиметр цифровой № 2, 13, 14 — потенциал Земли

Распылительный узел установки, изображенной на рисунке, состоит из распылительных игл (3) и (4), находящихся под одним потенциалом, кольцевого электрода (9) и накопителя продуктов реакции (10). Накопитель продуктов реакции (10) представляет собой пластмассовую кювету кубической формы, имеющую размеры  $50 \times 50 \times 50$  мм, на дно которой помещается медная пластина размера  $20 \times 10$  мм, имеющая потенциал Земли. Кювета заполняется исследуемой жидкостью объемом 10–12 мл, т.е. элемент (10) фактически представляет собой жидкий электрод (далее ЖЭ). Электрораспыление

осуществляется следующим образом: с помощью шприцевого насоса (1) раствор подается через подводящий капилляр (2) к внутренней игле (3). С конца внутренней иглы через кольцевой электрод (9) осуществляется электрораспыление раствора на поверхность жидкого электрода. С блока питания (8) подается напряжение к распылительным иглам (3) и (4). В качестве спутного газа используется воздух. Подача спутного газа осуществляется с помощью компрессора (5) через шланг (6), подсоединенный к металлическому держателю (7), в котором проделано отверстие для внешней иглы (4). Ток распыления (на игле) измеряется с помощью цифрового мультиметра № 1 (11), а ток на жидкости в накопителе продуктов реакции — с помощью мультиметра № 2 (12). Скорость потока воздуха измеряется анемометром.

#### Изучение влияния параметров работы экспериментальной установки на транспорт заряженных частиц без использования потока спутного газа

В данном эксперименте ЖЭ представлял собой смесь 8 мл этанола и 2 мл воды, распыляемый раствор — смесь 4 мл этанола и 1 мл воды.

Эксперимент состоял в следующем. На распылительную иглу подавалось напряжение  $U$  в диапазоне от  $\approx 2.5$  до  $\approx 5$  кВ с шагом 0.5 кВ и с помощью цифрового мультиметра № 1 измерялся ток распыления (на игле (4)), а также визуально оценивался режим электрораспыления. Расстояние  $R$  между концом распылительной иглы и поверхностью ЖЭ и значение скорости  $Q_p$  подачи раствора для каждого измерения были фиксированы. Исходное значение  $R$  составляло 25 мм. После прохождения всего диапазона напряжений распыления менялось фиксированное значение скорости подачи раствора  $Q_p$  ( $Q_p$  менялось от 10 до 120 мкл/мин с шагом 10 мкл/мин) и измерения повторялись в том же диапазоне напряжений распыления. Далее фиксированное расстояние  $R$  между концом распылительной иглы и поверхностью ЖЭ последовательно уменьшалось с 25 мм до 15, 10 и 7 мм, и для каждого значения  $R$  были проведены те же измерения, что и в первом случае. Ток распыления возрастал при уменьшении расстояния между распылительной иглой и увеличении напряжения распыления. При  $R = 23$  мм не удалось получить стабильного режима ни при одном значении  $Q_p$  и  $U$ . При значениях  $R = 15$  мм стабильный режим электрораспыления удалось получить при минимальных значениях  $U = 4.5$  кВ и  $Q_p = 50$  мкл/мин. При значениях  $R = 10$  и 7 мм стабильный режим распыления удалось получить при минимальных значениях  $U = 4$  кВ и  $Q_p = 10$  мкл/мин.

### Изучение возможности использования ЖЭ в экспериментальной установке при элетрораспылении в потоке спутного газа

В отличие от предыдущего эксперимента, в котором для изготовления ЖЭ и распыляемой смеси использовалась модельная водно-спиртовая смесь, в этом эксперименте в ЖЭ использовались смеси растворителей, широко применяемые в масс-спектрометрическом анализе, а также в масс-спектрометрическом анализе в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией. Состав № 1 представлял собой смесь 6 мл ацетонитрила и 6 мл 0.2 %-го раствора муравьиной кислоты в воде, состав № 2 представлял собой смесь 6 мл ацетонитрила и 6 мл воды.

Распыляемый раствор являлся реакционной смесью, использованной нами ранее [9] и состоящей из 4 мл смеси ацетонитрила и 0.2 %-го раствора муравьиной кислоты в воде (1:1), 0.5 мл анилина и 0.5 мл ацетона.

Следующие параметры работы экспериментальной установки, ранее использованные нами [9], оставались постоянными в течение всего эксперимента: скорость подачи распыляемого раствора  $Q_p = 100$  мкл/мин, напряжение распыления  $U = 3.2$  кВ. Расстояние между поверхностью ЖЭ и распылительной иглой также было постоянным и имело значение  $R = 35$  мм.

При фиксированном расстоянии между поверхностью жидкого электрода и распылительной иглой (35 мм) на распылительную иглу подавалось напряжение 3.2 кВ и осуществлялось распыление реакционной смеси на ЖЭ со скоростью 100 мкл/мин в потоке спутного газа, который подавался со скоростью  $Q_{\text{возд}} = 1$  л/мин. Ток распыления (на игле (4))  $I_p$  измерялся с помощью мультиметра.

Далее скорость потока спутного газа постепенно увеличивалась от 1 л/мин до 2 л/мин с шагом 0.2 л/мин (до тех пор, пока распыление на жидкий электрод протекало стабильно, т.е. поток воздуха не разбрызгивал используемую жидкость за пределы кюветы). Полученные значения  $I_p$  заносились в таблицу. Наличие продуктов реакций компонентов смеси между собой и непрореагировавших веществ в ЖЭ качественно определялось с помощью спектрофотометра СФ-26.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что возможно получить стабильный режим электрораспыления на поверхность жидкостей, представляющих собой водно-спиртовые и водно-ацетонитрильные смеси. Стабильный режим электрораспыления водно-спиртовой смеси (1:4) на жидкий электрод, состоящий из аналогичной смеси, без использования потока спутного газа был получен при напряжении распыления  $U$  не менее 4 кВ и расстоянии между распылительной иглой и поверхностью жидкости  $R$  не более 15 мм. Ток распыления возрастал при уменьшении расстояния между распылительной иглой и ЖЭ и увеличении напряжения распыления.

При использовании потока спутного газа можно получить стабильный режим электрораспыления реакционной смеси, состоящей из 4 мл смеси ацетонитрила и 0.2 %-го раствора кислоты в воде (1:1), 0.5 мл анилина и 0.5 мл ацетона, на поверхность жидкого электрода, представляющего собой смесь 6 мл ацетонитрила и 6 мл 0.2 %-го раствора муравьиной кислоты в воде либо смесь 6 мл

Зависимость значения тока распыления от скорости потока спутного газа.  
 $Q_{\text{возд}}$  — скорость потока спутного газа, л/мин;  $I_p$  — ток распыления, нА

$Q_{\text{возд}}$ , л/мин	$I_p$ , нА (состав 1)	$I_p$ , нА (состав 2)
1.0	460–470	595–600
1.2	477–480	637–645
1.4	480–484	650–664
1.6	480–491	690–695
1.8	546–550	711–724
2.0	600–605	780–790

ацетонитрила и 6 мл воды. При этом параметры работы экспериментальной установки следующие: скорость подачи распыляемого раствора  $Q_p = 100$  мкл/мин, напряжение распыления  $U = 3.2$  кВ, расстояние между поверхностью жидкого электрода и распылительной иглой  $R = 35$  мм. Максимальная скорость потока спутного газа (до начала разбрызгивания жидкого электрода) составляла 2 л/мин. При использовании указанных параметров в жидком электроде накапливались соединения, представляющие собой продукты реакции компонентов реакционной смеси и непрореагировавшие вещества, часть из которых была обнаружена спектрофотометрически с помощью спектрофотометра СФ-26.

### ВЫВОДЫ

Полученные результаты показывают, что в качестве накопителя продуктов реакций, протекающих в микро- и нанокляпх факела электроспрея, возможно использовать жидкие водно-спиртовые и водно-ацетонитрильные смеси. Такой подход упрощает использование полученных продуктов в исследовательских и аналитических целях, а также, в принципе, позволяет реализовать автоматизированное многоповторное распыление одной и той же пробы, что, в свою очередь, позволит увеличить выход продуктов реакций.

*Работа частично выполнена в рамках НИР 0074-2019-0009 (номер гос. регистрации АААА-А19-119053190069-2), входящей в состав гос. задания № 075-00780-19-02 ИАП РАН; частично профинансирована Фондом содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках проекта "Разработка препаративного микрореактора в виде ионного источника масс-спектрометра" (договор 14368ГУ/2019).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Girod M., Moyano E., Campbell D.I., Cooks R.G. Accelerated bimolecular reactions in microdroplets studied by desorption electrospray ionization mass spectrometry // *Chemical Science*. 2011. Vol. 2, no. 3. P. 501–510. DOI: 10.1039/C0SC00416B
2. Badu-Tawiah A.K., Campbell D.I., Cooks R.G. Reactions of microsolvated organic compounds at ambient surfaces: droplet velocity, charge state, and solvent effects // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2012. Vol. 23, no. 6. P. 1077–1084. DOI:

10.1021/jasms.8b04301

3. Rehman A. Methods of electrospray chemical synthesis and device for use therein. Pat. 8926801 USA. 2015.
4. Badu-Tawiah A.K., Cyriac J., Cooks R.G. Reactions of organic ions at ambient surfaces in a solvent-free environment // *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. 2012. Vol. 23, no. 5. P. 842–849. DOI: 10.1021/jasms.8b04274
5. Marquez C.A., Wang H., Fabbretti F., Metzger J.O. Electron-transfer-catalyzed dimerization of trans-anethole: Detection of the distonic tetramethylene radical cation intermediate by extractive electrospray ionization mass spectrometry // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. Vol. 130, no. 51. P. 17208–17209. DOI: 10.1021/ja806791c
6. Perry R.H., Splendore M., Chien A., Davis N.K., Zare R.N. Detecting reaction intermediates in liquids on the millisecond time scale using desorption electrospray ionization // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 50, no. 1. P. 250–254. DOI: 10.1002/anie.201004861
7. Müller T., Badu-Tawiah A., Cooks R.G. Accelerated Carbon – Carbon Bond-Forming Reactions in Preparative Electrospray // *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. Vol. 51, no. 47. P. 11832–11835. DOI: 10.1002/anie.201206632
8. Lebedev A.T. Ambient ionization mass spectrometry // *Russian Chemical Reviews*. 2015. Vol. 84, no. 7. 665. DOI: 10.1070/RCR4508
9. Кулешов Д.О., Мазур Д.М., Громов И.А., Алексеюк Е.Н., Галль Н.Р., Полякова О.В., Лебедев А.Т., Галль Л.Н. Изучение реакции конденсации анилина с ацетоном в условиях электрораспылительной ионизации // *Масс-спектрометрия*. 2019. Т. 16, №. 3. С. 174–179.

**Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург (Кулешов Д.О., Галль Л.Н.)**

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
РАН, Санкт-Петербург (Громов И.А., Галль Н.Р.)**

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого (Алексеев Е.Н., Соловьева А.В.)**

Контакты: Кулешов Денис Олегович,  
hellchemist@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 04.11.2020

# INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING THE LIQUID SURFACE AS AN ELECTRODE FOR COLLECTING PRODUCTS OF CHEMICAL REACTIONS OCCURRING IN THE ELECTROSPRAY TORCH MICRODROPLETS

D. O. Kuleshov<sup>1</sup>, I. A. Gromov<sup>2</sup>, E. N. Alekseyuk<sup>3</sup>,  
A. V. Solov'eva<sup>3</sup>, N. R. Gall<sup>2</sup>, L. N. Gall<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia

The present work is devoted to the study of the possibility of electrospray onto the surface of a liquid in order to accumulate the products of reactions occurring in micro- and nanodroplets of the electrospray torch. The experimental device was made for research purposes. A stable mode of electrospray of a water-ethanol mixture (1:4) onto a liquid electrode (water-ethanol mixture (1:4)), without using sputting gas, was obtained at a spray voltage  $U$  of at least 4 kV and a distance between the spray needle and the surface of the liquid  $R$  of no more than 15 mm. The spray current increased as the distance between the spray needle and the surface of the liquid electrode decreased and the spray voltage increased. A stable mode of electrospray of the reaction mixture (4 ml of a mixture of acetonitrile and 0.2 % formic acid solution in water (1: 1), 0.5 ml of aniline and 0.5 ml of acetone) onto the surface of the liquid electrode (mixture of 6 ml of acetonitrile and 6 ml of 0.2 % formic acid solution in water or a mixture of 6 ml of acetonitrile and 6 ml of water) with the use of the sputting gas was obtained with the following values of the parameters of the experimental device: the flow rate of the spray solution  $Q_p = 100 \mu\text{L} / \text{min}$ , the spray voltage  $U = 3.2 \text{ kV}$ , the distance between the surface of the liquid electrode and the spray needle  $R = 35 \text{ mm}$ . The maximum flow rate of the sputting gas was 2 L/min. Unreacted substances and the chemical reactions products of the components of the sprayed reaction mixture accumulated in the liquid electrode when the given values of the parameters of the device were used. This was confirmed by spectrophotometric measurements.

**Keywords:** electrospray, electrospray torch, microdroplets, chemical reactions, liquid electrode

## REFERENCES

1. Girod M., Moyano E., Campbell D.I., Cooks R.G. Accelerated bimolecular reactions in microdroplets studied by desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Chemical Science*, 2011, vol. 2, no. 3, pp. 501–510. DOI: 10.1039/C0SC00416B
2. Badu-Tawiah A.K., Campbell D.I., Cooks R.G. Reactions of microsolvated organic compounds at ambient surfaces: droplet velocity, charge state, and solvent effects. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2012, vol. 23, no. 6, pp. 1077–1084. DOI: 10.1021/jasms.8b04301
3. Rehman A. *Methods of electrospray chemical synthesis and device for use therein*. Pat. 8926801 USA. 2015.
4. Badu-Tawiah A.K., Cyriac J., Cooks R.G. Reactions of organic ions at ambient surfaces in a solvent-free environment. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2012, vol. 23, no. 5, pp. 842–849. DOI: 10.1021/jasms.8b04274
5. Marquez C.A., Wang H., Fabbretti F., Metzger J.O. Electron-transfer-catalyzed dimerization of trans-anethole: Detection of the distonic tetramethylene radical cation intermediate by extractive electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no. 51, pp. 17208–17209. DOI: 10.1021/ja806791c
6. Perry R.H., Splendore M., Chien A., Davis N.K., Zare R.N. Detecting reaction intermediates in liquids on the millisecond time scale using desorption electrospray ionization. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, vol. 50, no. 1, pp. 250–254. DOI: 10.1002/anie.2011004861
7. Müller T., Badu-Tawiah A., Cooks R.G. Accelerated Carbon – Carbon Bond-Forming Reactions in Preparative Electrospray. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, vol. 51, no. 47, pp. 11832–11835. DOI: 10.1002/anie.201206632
8. Lebedev A.T. Ambient ionization mass spectrometry. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 7, 665. DOI: 10.1070/RCR4508
9. Kuleshov D.O., Mazur D.M., Gromov I.A., Alekseyuk E.N., Gall N.R., Polyakova O.V., Lebedev A.T., Gall L.N. [Study of aniline condensation reaction with acetone under electrospray ionization conditions]. *Mass-spektrometriya* [Mass-spectrometry], 2019, vol. 16, no. 3, pp. 174–179. (In Russ.).

Contacts: Kuleshov Denis Olegovich  
hellchemist@yandex.ru

Article received by the editorial office on 04.11.2020