
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 537.534.7, 537.291

© И. В. Курнин, 2024

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗРУШИТЕЛЯ СТРУИ
ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ
НЕИСПАРИВШИХСЯ КАПЕЛЬ ВО ВХОДНОМ
ИНТЕРФЕЙСЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА**

В работе представлены результаты моделирования движения неиспарившихся капель (от источника ионизации электроспрей), попадающих через капилляр во входной интерфейс масс-спектрометра. Интерфейс представляет собой радиочастотную ионную воронку с разрушителем струи, которым является дисковая пластина, расположенная на оси воронки за капилляром. Показано, что при согласовании параметров выходной струи с размерами диска неиспарившиеся капли диаметром 0.1–10 мкм эффективно отклоняются вместе с газовым потоком в стороны и, таким образом, не распространяются дальше по ионному тракту, что способствует значительному уменьшению уровня шумов в масс-спектре.

Кл. сл.: транспортный капилляр, электроспрей, газовая струя, ионная радиочастотная воронка, входной интерфейс масс-спектрометра

ВВЕДЕНИЕ

Метод электроспрей, применяемый в масс-спектрометрии, является одним из современных методов "мягкой" ионизации и имеет большое значение для масс-спектрометрического анализа больших биологических молекул (таких как пептиды, белки и полинуклеотиды), которые при использовании других способов ионизации могут легко фрагментироваться [1]. Данный метод позволяет перевести молекулы органики в газовую фазу из раствора при одновременной их ионизации.

Образование ионов связано с интенсивным испарением растворителя, поэтому типичные растворители для ионизации электрораспылением получают путем смешивания воды с летучими органическими соединениями, а для уменьшения начального размера капель в раствор обычно добавляют соединения, повышающие электропроводность. Раствор, содержащий анализируемое вещество, подается в металлический распылительный капилляр, к которому прикладывается высокий положительный потенциал (режим образования положительных ионов). Электростатическое поле создается между капилляром и так называемым противоэлектродом, который представляет собой диафрагму. Проникновение приложенного электрического поля в жидкость приводит к преобладанию вблизи мениска положительных ионов, присутствующих в растворе. Это вызывает дестабилизацию мениска и образование конуса

и струи, заряженных избытком положительных ионов. Струя распадается на капли, а испарение капель увеличивает поверхностную плотность зарядов. В результате возрастания кулоновского отталкивания, по достижении рэлеевского предела исходные капли распадаются на более мелкие. Этот процесс последовательного испарения и распада капель продолжается до тех пор, пока в какой-то момент не образуются свободные ионы газовой фазы [2].

Поскольку образование ионов в процессе электрораспыления происходит при атмосферном давлении, то для того, чтобы провести масс-спектрометрический анализ, необходимо доставить образующиеся ионы к масс-анализатору, работающему при давлении на несколько порядков ниже. Для сопряжения источника ионов на атмосферном давлении с масс-спектрометром, как правило, используются либо диафрагма с диаметром отверстия около 100 мкм, либо капилляр. Конструкция с двумя ступенями откачки очень распространена для интерфейсов электрораспыления. Ионы транспортируются через отверстие или капилляр и поступают в камеру с давлением несколько Торр, а затем отбираются в масс-спектрометр через конический скиммер.

Наличие больших неиспарившихся капель, летящих из источника, приводит к загрязнению и закупориванию элементов конструкции вдоль ионного тракта, их зарядке, увеличению шумов в регистрируемом спектре. Особенно это характерно

для масс-спектрометров с прямым соосным вводом ионов, что существенно ограничивает их работоспособность. В [3] предложена неосевая конфигурация электроспрея, когда ось источника располагается под углом ко входу. Такое устройство ввода позволяет избежать засорения или закупоривания входного отверстия при введении ионов в анализатор масс-спектрометра, т.к. при использовании неосевой конфигурации электроспрея большие капли пролетают мимо. Изогнутые каналы за входным скиммером масс-спектрометра также способствуют решению поставленной задачи [4]. При наличии изогнутых каналов тяжелые капли вследствие большей инерции не могут вписаться в поворот и теряются на стенке канала. Однако из-за пониженного давления в системе эффективность такого способа не реализуется в полной мере.

Основным недостатком в работе масс-анализаторов, использующих атмосферные источники ионов, является то, что лишь небольшая часть молекулярных ионов, образующихся из заряженных микрокапель, достигает детектора. Значительная потеря анализируемых веществ происходит при транспортировке ионов через входную систему. Двукратное увеличение пропускания ионов от источника электроспрей к масс-анализатору было продемонстрировано с использованием расширяющегося входного капилляра вместо прямого [5].

Смит и др. [6, 7] разработали электродинамический интерфейс ионной воронки для масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением, который применяет радиочастотные и постоянные электрические поля к ряду кольцевых электродов с последовательно уменьшающимися входными отверстиями. Ионная воронка может быть расположена непосредственно за границей раздела атмосферного давления масс-спектрометра. Использование ионной воронки обеспечивает более эффективную передачу ионов в область анализатора

и показывает существенное увеличение пропускания ионов от источника к масс-анализатору.

В работе [8] на входе в ионную воронку в качестве метода борьбы с каплями используется разрушитель струи (jet disruptor), который представляет собой расположенную на некотором расстоянии за капилляром круглую пластину. В результате струя газа, исходящая из капилляра, налетает на эту пластину и отклоняется в стороны, проходя между кольцами ионной воронки. Вместе с потоком отклоняются и неиспарившиеся капли. Ионы же удерживаются внутри воронки радиочастотным полем и продвигаются дальше вдоль оси протягивающим полем колец и выходным газовым потоком.

Целью настоящей работы является моделирование взаимодействия газовой струи, исходящей из капилляра в ионную воронку с дисковым препятствием, предназначенным для ее разрушения и отклонения присутствующих в газовом потоке неиспарившихся капель для того, чтобы они не распространялись дальше по ионному тракту. Результаты моделирования показывают эффективность применения такого разрушителя струи для отклонения при рассматриваемых условиях капель диаметром 0.1–10 мкм.

ДИНАМИКА КАПЕЛЬ В ИОННОЙ ВОРОНКЕ ПРИ НАЛИЧИИ РАЗРУШИТЕЛЯ СТРУИ

Условия моделирования

Моделирование взаимодействия газовой струи, исходящей из капилляра в ионную воронку, с дисковым препятствием проводилось следующим образом. В качестве моделируемых взяты геометрия и условия, приведенные в работе [8]. Общий вид моделируемого газового объема показан на рис. 1, с учетом симметрии рассчитывается четверть полного объема.

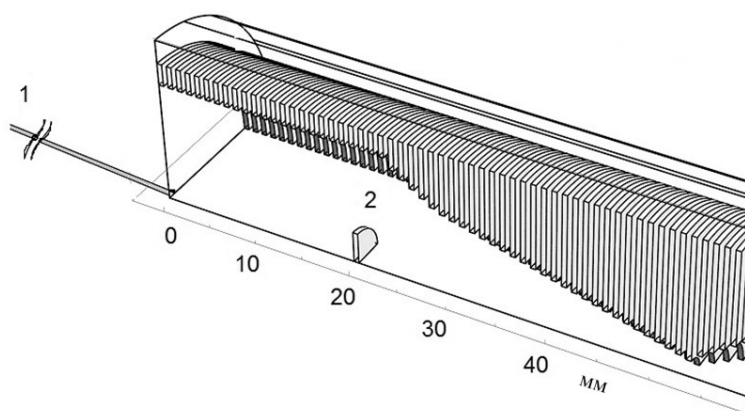


Рис. 1. Общий вид моделируемого газового объема со входным капилляром (1) длиной 100 мм (слева), разрушителем струи (2), располагаемым на расстоянии 20 мм от выходного торца капилляра, и профилированными ионными воронками с перемычкой на расстоянии 54 мм от торца капилляра

Длина входного капилляра составляет 100 мм, его внутренний диаметр 0.5 мм. На расстоянии 20 мм от входа в камеру располагается отбойник диаметром 6.5 мм. Толщина электродов воронки, как и расстояние между ними, составляет 0.5 мм. Диаметр первых 24 колец воронки одинаков и составляет 25.4 мм. Диаметр последующих колец уменьшается таким образом, что диаметр перемычки между первой, сходящейся, и второй, расходящейся, воронками составляет 3 мм и находится на расстоянии 34 мм от разрушителя струи. Давление на входе капилляра составляет 760 Торр, на границах области откачки в камере со сходящейся ионной воронкой — 1 Торр, при этом в самой воронке, согласно результатам моделирования, величина давления составляет примерно 2 Торр. Откачка осуществляется по всей боковой поверхности камеры, которая ограничивает область вокруг электродов воронки.

Процедура моделирования

Моделирование газодинамики во входном интерфейсе с разрушителем струи и профилированными ионными воронками проводилось с помощью программы газодинамического моделирования путем численного решения системы уравнений Навье – Стокса. Моделирование проводилось в осесимметричном приближении. Предполагалось, что на границах всего объема теплопередача отсутствует. Уравнение состояния воздуха отвечало идеальному. Температура газа на входе в капилляр составляла 300 К. Для моделирования турбулентности использовалась $k-\omega$ SST-модель турбулентности. Рассматривалось установившееся движение струи. Предполагается, что капли с начальным диаметром 10–100 мкм [2] уже претерпели ряд актов распада и на выходе транспортного капилляра имеют диаметры от 0.1 до 10 мкм [9]. Кроме того, поскольку отношение массы к заряду велико, капли представляются как электрически нейтральные. На начальный момент времени капли располагались на выходе капилляра равномерно вдоль его радиуса.

Газовая струя, истекающая из капилляра в затопленное пространство, характеризуется существенной неоднородностью распределения газодинамических величин как в продольном, так и в поперечном направлениях. Граница сверхзвуковой осесимметричной струи, истекающей в среду с пониженным давлением, на начальном участке имеет бочкообразную форму. Сама граница представляет собой линию тока, вдоль которой при истечении газа в покоящуюся среду давление остается неизменным. При отражении от этой границы элементарных волн сжатия на некотором расстоянии от нее возникает дископодобная удар-

ная волна, пересекающая ось под прямым углом, так называемый диск Маха. Течение перед диском Маха характеризуется высокой скоростью потока и малой плотностью, после прохождения скачка скорость потока резко падает, а плотность увеличивается. Через центральный скачок проходит относительно малая часть массового расхода газа, а основная масса газа, истекающего из сопла, движется по периферии струи.

Рассматривая эффективность применения соосного дискового препятствия в качестве разрушителя струи, логично предположить, что в этом случае его диаметр не должен быть меньше поперечных размеров струи. Начальный, газодинамический, участок разлета характеризуется наличием волновой структуры и сильной неравномерностью давления по осям. На этом участке характерные продольный размер X струи, расстояние, отсчитываемое от среза капилляра до положения сечения с максимальным радиусом границы струи, и поперечный размер Y , соответствующий максимальному радиусу границы струи, можно оценить согласно следующим выражениям [10]:

$$X = 1.11 \cdot r_a \sqrt{\gamma \frac{P_a}{P_\infty}} \cdot M_a \cdot \sqrt[4]{1 + \frac{2}{\gamma M_a^2}}, \quad (1)$$

$$Y = r_a \sqrt{1 + \frac{P_a/P_\infty}{(\gamma-1) \sqrt{1 + \frac{2}{\gamma M_a^2}}} \cdot \left(1 - (P_a/P_\infty)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right)}, \quad (2)$$

где r_a — радиус капилляра, P_a — давление газа на срезе капилляра, P_∞ — фоновое давление в ионной воронке, γ — показатель адиабаты, M_a — число Маха на срезе капилляра. Отсюда при моделируемых параметрах мы получаем следующие значения размеров: $X = 5$ мм, $Y = 3.4$ мм. Далее на так называемом переходном участке ширина струи начинает расти, поэтому, для эффективной работы диска-отбойника его необходимо размещать в непосредственной близости от торца капилляра, но в области дозвукового разлета, чтобы минимизировать ионные потери на кольцах воронки при отклонении газового потока диском-отбойником. Диаметр диска-отбойника, равный 6.5 мм, согласуется с оценкой поперечного размера струи по выражению (2) при рассматриваемых условиях. В общем случае поперечные размеры струи возрастают при наличии конденсации и уменьшении показателя адиабаты.

Результаты моделирования

Распределение скорости газового потока на выходе из капилляра, полученное в результате моделирования, представлено на рис. 2 (максимальная скорость $V_{\max} = 745$ м/с).

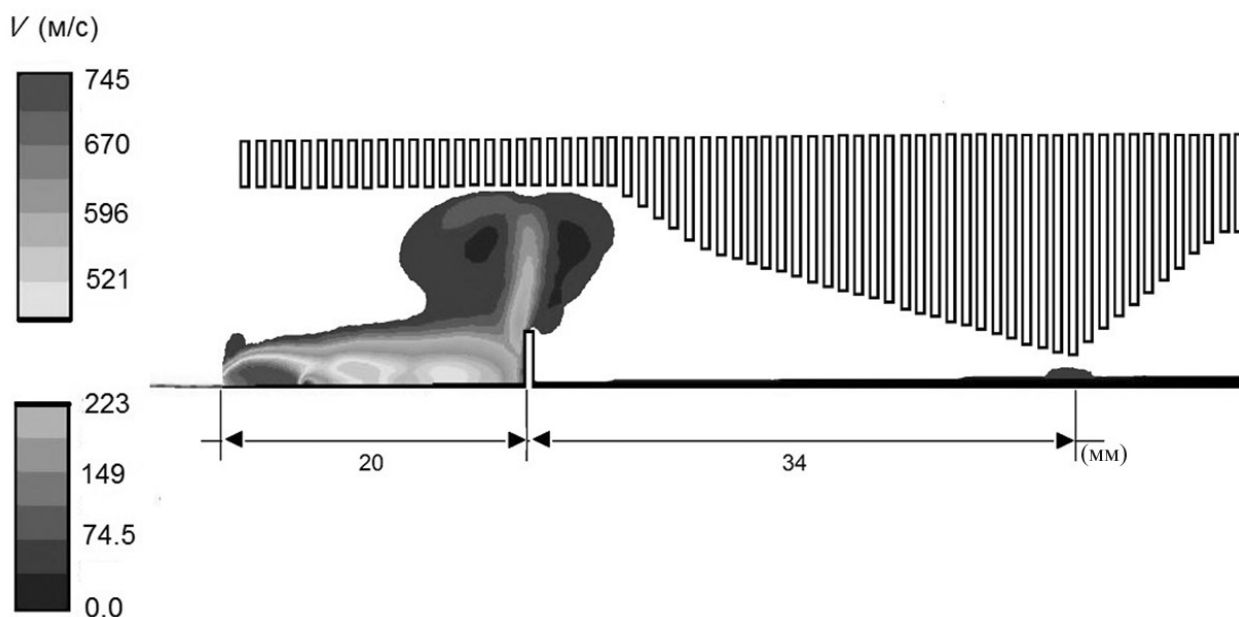


Рис. 2. Распределение скорости газового потока на выходе из капилляра ($V_{\max} = 745$ м/с). Верхняя шкала относится к распределению скорости потока в границах струи, нижняя — на периферии

Видно, что струя сверхзвуковая, образуется характерная бочка Маха. Видна бочкообразная структура течения струи, диск Маха, скачки уплотнения. Поперечные размеры струи согласуются с диаметром диска-отбойника. В результате этого набегающий газовый поток полностью отклоняется в стороны и не огибает диск, предотвращая распространение неиспарившихся капель, при этом ионы удерживаются электрическими полями.

На рис. 3 представлено векторное распределение скорости газового потока с отсечкой по скорости 500 м/с. Поскольку плотная компоновка колец оказывает сопротивление отклоняемому потоку, то по обе стороны диска образуются сильные завихрения. На рис. 4 представлено векторное распределение скорости газового потока с отсечкой по скорости 30 м/с. Видно, что газовый поток проталкивается между плоскими электродами со скоростью до 30 м/с.

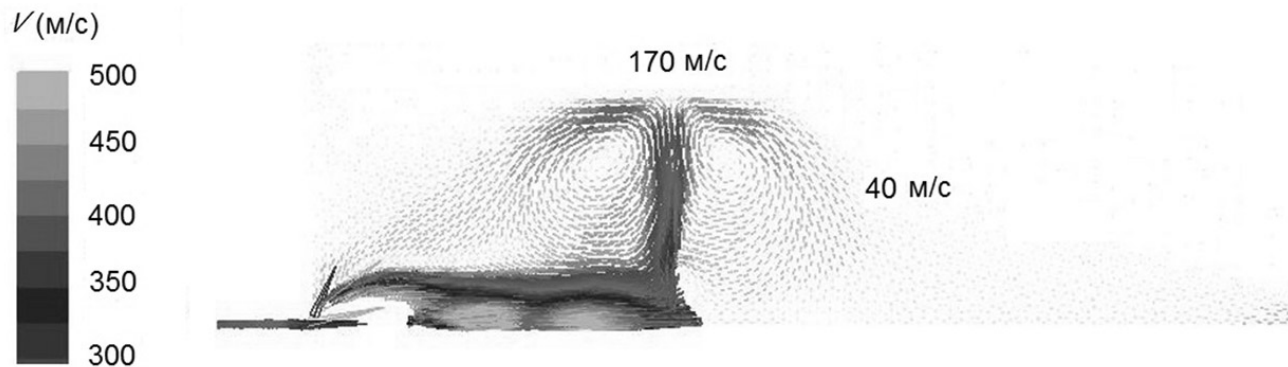


Рис. 3. Векторное распределение скорости газового потока с отсечкой по скорости 500 м/с

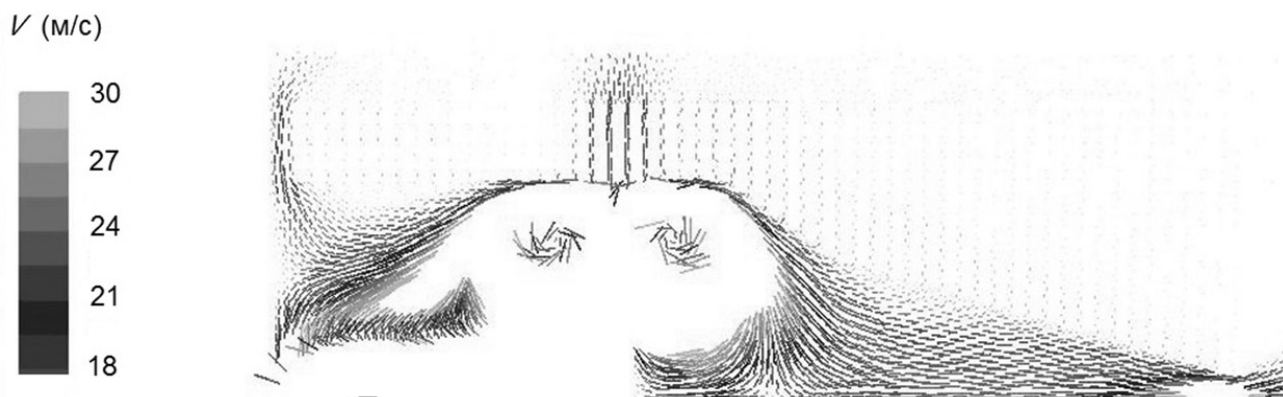


Рис. 4. Векторное распределение скорости газового потока с отсечкой по скорости 30 м/с

Таким образом, на приведенных распределениях скорости газового потока в интерфейсе с ионной воронкой видно, что газовая струя, вылетающая из длинного канала, при встрече с отбойником при данных параметрах не обтекает его, а разворачивается в сторону колец воронки. Скорость газового потока возле колец составляет около 150 м/с. При этом значительная доля налетающего потока не сразу проходит между электродами на откачку, а начинает вращаться.

Расчетные траектории капель диаметром 0,1, 1 и 10 мкм, стартующих вблизи выхода в камеру, показаны в Приложении на рис. П1–П3. Видно, что чем меньше размер капли, тем сильнее она увлекается газовым потоком и выносится сквозь кольца воронки за ее пределы. Капли диаметром 10 мкм либо теряются на отбойнике, либо также увлекаются отклоняемым газовым потоком в сторону и пролетают между электродами воронки, расположенными рядом с диском-отбойником, в отличие от легких капель, которые проходят между достаточно удаленными от отбойника кольцами воронки. При меньших диаметрах капель

уже возможно их попадание в выходную диафрагму ионной воронки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты моделирования движения неиспарившихся капель (от источника ионизации электроспрей), попадающих через капилляр во входной интерфейс масс-спектрометра. Интерфейс представляет собой радиочастотную ионную воронку с разрушителем струи, которым является дисковая пластина, расположенная на оси воронки за капилляром. Показано, что при согласовании параметров выходной струи с размерами диска неиспарившиеся капли диаметром 0,1–10 мкм эффективно отклоняются вместе с газовым потоком в стороны и, таким образом, не распространяются дальше по ионному тракту, а следовательно, использование разрушителя струи способствует значительному уменьшению уровня шумов в масс-спектре.

ПРИЛОЖЕНИЕ

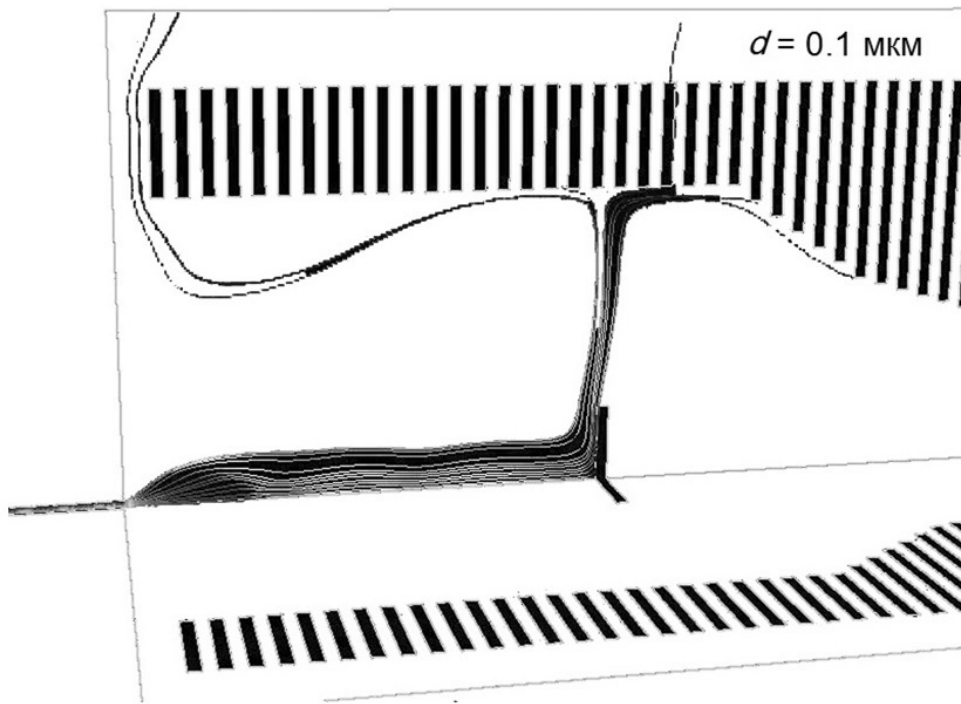


Рис. П1. Траектории капель диаметром 0.1 мкм, стартующих вблизи выхода в камеру

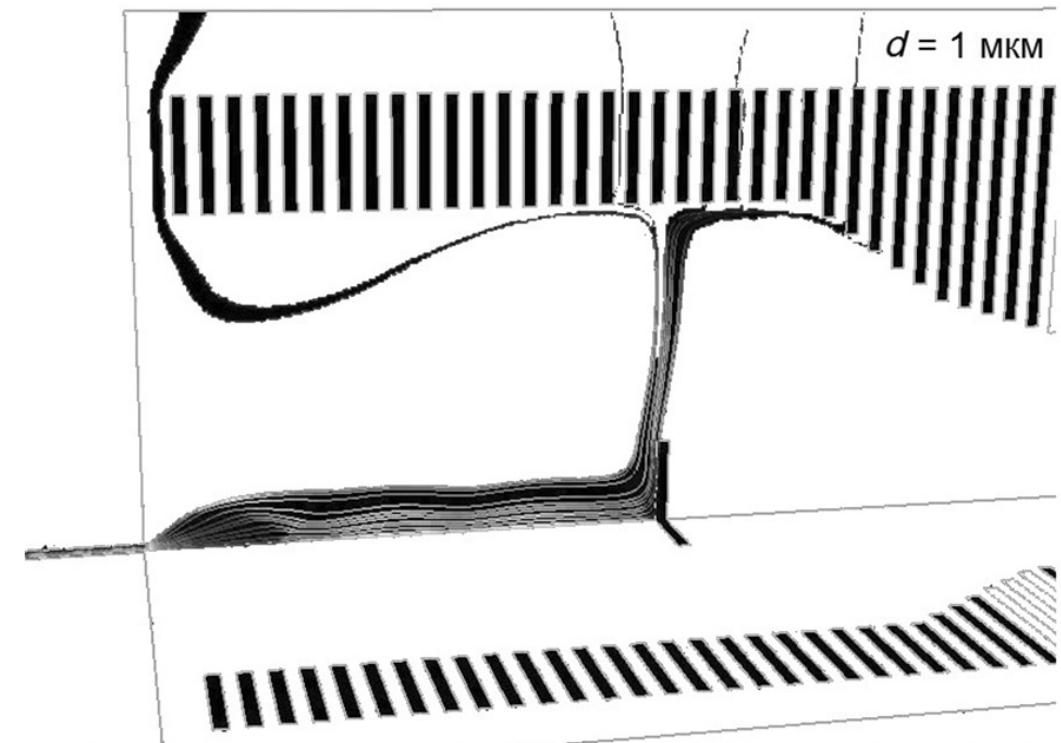


Рис. П2. Траектории капель диаметром 1 мкм, стартующих вблизи выхода в камеру

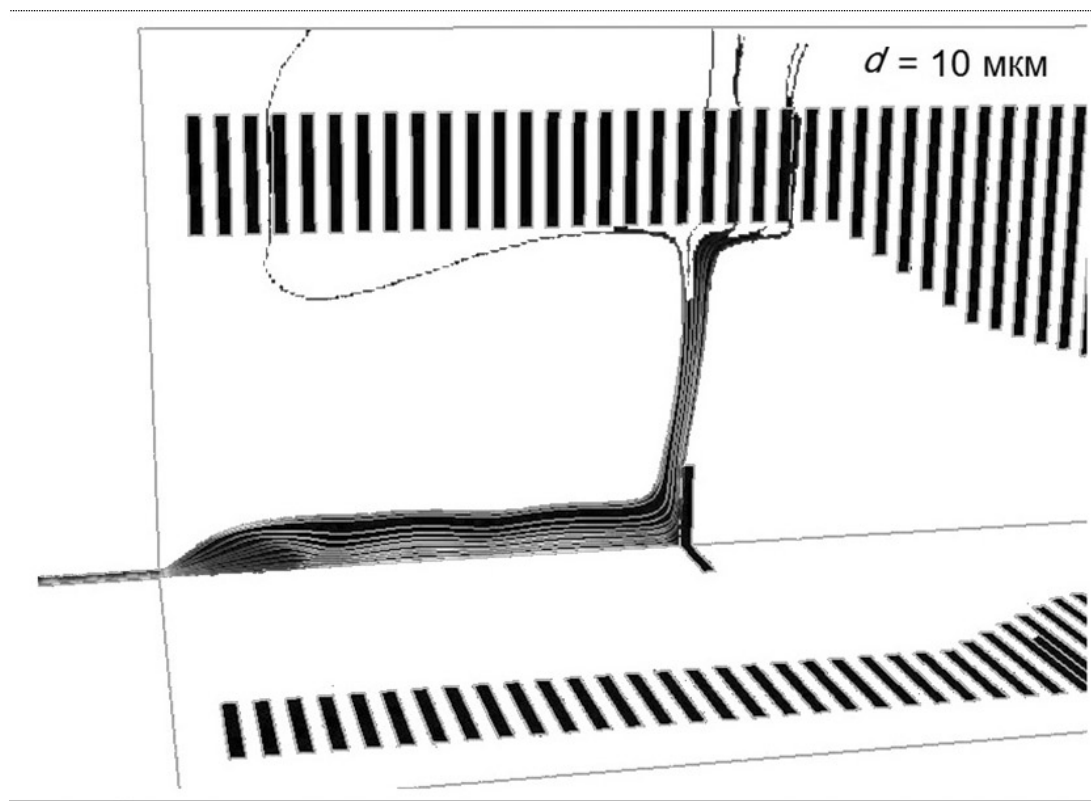


Рис. ПЗ. Траектории капель диаметром 10 мкм, стартующих вблизи выхода в камеру

Работа выполнена в Институте аналитического приборостроения Российской академии наук (Санкт-Петербург) в рамках темы FFZM-2022-0009 (номер гос. регистрации 122040600002-3) Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00439-24-00 от 27.12.2023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrospray ionization mass-spectrometry: fundamentals, instrumentation, and applications / Ed. by R.B. Cole. Wiley-Interscience, 1997. 600 p.
2. Kebarle P., Verkerk U.H. Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now // Mass Spectr. Rev. 2009. Vol. 28, iss. 6. P. 898–917. DOI: 10.1002/mas.20247
3. Apffel J.A., Werlich M.H., Bertsch J.L., Goodley P.C. Orthogonal ion sampling for electrospray LC/MS. US patent: 5495108, date of patent Feb.27, 1996.
4. Vajic S. Electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer and ion source. US patent: 5756994, date of patent May 26, 1998.
5. Wu S., Zhang K., Kaiser N.K., Bruce J.E., Prior D.C., Anderson J.A. Incorporation of a flared inlet capillary tube on a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2006. Vol. 17, iss. 6. P. 772–779. DOI: 10.1016/j.jasms.2006.02.011
6. Shaffer S.A., Tang K., Anderson G.A., Prior D.C., Udsseth H.R., Smith R.D. A novel ion funnel for focusing ions at elevated pressure using electrospray ionization mass spectrometry // Rapid. Commun. Mass Spectrom. 1997. Vol. 11, iss. 16. P. 1813–1817. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19971030)11:16<1813::AID-RCM87>3.0.CO;2-D
7. Kelly R.T., Tolmachev A.V., Page J.S., Tang K., Smith R.D. The ion funnel: theory, implementations and applications // Mass Spectrom. Rev. 2010. Vol. 29, iss. 2. P. 294–312. DOI: 10.1002/mas.20232
8. Ibrahim Y., Belov M.E., Tolmachev A.V., Prior D.C., Smith R.D. Ion funnel trap interface for orthogonal time-of-flight mass spectrometry // Anal. Chem. 2007. Vol. 79, iss. 20. P. 7845–7852. DOI: 10.1021/ac071091m
9. Wilm M. Principles of electrospray ionization // Molecular and Cellular Proteomics. 2011. Vol. 10, iss. 7. DOI: 10.1074/mcp.M111.009407
10. Авдудевский В.С., Аиратов Э.А., Иванов А.В., Пуромов У.Г. Газодинамика сверхзвуковых неизобарических струй. М.: Машиностроение, 1989. 320 с.

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

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

Материал поступил в редакцию 11.07.2024

THE EFFECTIVENESS OF A JET DISRUPTOR TO PREVENT THE NON-EVAPORATED DROPLETS FROM PASSING THROUGH THE INLET INTERFACE OF THE MASS SPECTROMETER

I. V. Kurnin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The paper presents the results of modeling the motion of non-evaporated droplets (from an electrospray ionization source) entering the input interface of a mass spectrometer through a capillary. The interface is a radio frequency ion funnel with a jet disruptor, which is a disk plate located on the axis of the funnel behind the capillary. It is shown that when matching the parameters of the output jet with the size of the disk, the non-evaporated droplets with a diameter of 0.1–10 microns effectively deflect sideways along with the gas flow and thus do not spread further along the ion path, that contributes to a significant reduction in the noise level in the mass spectrum.

Keywords: transport capillary, electrospray, atmospheric pressure interface of mass spectrometer, gasflow, ion funnel

REFERENCES

1. Cole R.B., ed. *Electrospray ionization mass-spectrometry: fundamentals, instrumentation, and applications*. Wiley-Interscience, 1997. 600 p.
2. Kebarle P., Verkerk U.H. Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass Spectr. Rev.*, 2009, vol. 28, iss. 6, pp. 898–917. DOI: 10.1002/mas.20247
3. Apffel J.A., Werlich M.H., Bertsch J.L., Goodley P.C. *Orthogonal ion sampling for electrospray LC/MS*. US patent: 5495108, date of patent Feb.27, 1996.
4. Bajic S. *Electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer and ion source*. US patent: 5756994, date of patent May 26, 1998.
5. Wu S., Zhang K., Kaiser N.K., Bruce J.E., Prior D.C., Anderson J.A. Incorporation of a flared inlet capillary tube on a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2006, vol. 17, iss. 6, pp. 772–779. DOI: 10.1016/j.jasms.2006.02.011
6. Shaffer S.A., Tang K., Anderson G.A., Prior D.C., Udseth H.R., Smith R.D. A novel ion funnel for focusing ions at elevated pressure using electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 1997, vol. 11, iss. 16, pp. 1813–1817. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19971030)11:16<1813::AID-RCM87>3.0.CO;2-D
7. Kelly R.T., Tolmachev A.V., Page J.S., Tang K., Smith R.D. The ion funnel: theory, implementations and applications. *Mass Spectrom. Rev.*, 2010, vol. 29, iss. 2, pp. 294–312. DOI: 10.1002/mas.20232
8. Ibrahim Y., Belov M.E., Tolmachev A.V., Prior D.C., Smith R.D. Ion funnel trap interface for orthogonal time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2007, vol. 79, iss. 20, pp. 7845–7852. DOI: 10.1021/ac071091m
9. Wilm M. Principles of electrospray ionization. *Molecular and Cellular Proteomics*, 2011, vol. 10, iss. 7, ID M111.009407. DOI: 10.1074/mcp.M111.009407
10. Avduevskii V.S., Ashratov Eh.A., Ivanov A.V., Pirumov U.G. *Gazodinamika sverkhzvukovykh neizobaricheskikh strui* [Gas dynamics of supersonic non-isobaric jets]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1989. 320 p. (In Russ.).

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

Article received by the editorial office on 11.07.2024

INTRODUCTION

The electrospray method used in mass spectrometry is one of the modern methods of "soft" ionization and is of great importance for mass spectrometric analysis of large biological molecules (such as peptides, proteins, and polynucleotides): they can easily fragment when using other ionization methods [1]. This method makes it possible to transfer organic molecules into the gas phase of a solution while ionizing them.

The formation of ions is associated with intensive evaporation of the solvent, therefore, typical solvents for electrospray ionization are obtained by mixing water with volatile organic compounds, and to reduce the initial droplet size, compounds that increase electrical conductivity are usually added to the solution. The solution containing the analyte is fed into a metallic spray capillary, to which a high positive potential (positive ion formation mode) is applied. An electrostatic field is created between the capillary and the so-called counter electrode, which is a diaphragm. Penetration of the applied electric field into the fluid results in a predominance of positive solution ions near the meniscus. This causes meniscus destabilization and formation of cone and jet charged with excess positive ions. The jet breaks up into droplets, and the evaporation of the droplets increases the surface density of the charges. As a result of the increase in Coulomb repulsion, upon reaching the Rayleigh limit, the original drops decay into smaller ones. This process of successive evaporation and decay of droplets continues until free ions of the gas phase start to form at some moment [2].

Since the formation of ions during electrospray occurs at atmospheric pressure, in order to conduct mass spectrometric analysis, it is necessary to deliver the formed ions to a mass analyzer operating at a pressure several orders of magnitude lower. To interface the source of ions at atmospheric pressure with the mass spectrometer, as a rule, either a diaphragm with an opening diameter of about 100 microns or a capillary is used. The two-stage pumping design is very common for electrospray interfaces. Ions are transported through an opening or capillary, enter a chamber with a pressure of several Torr, and are then taken to a mass spectrometer through a conical skimmer.

The presence of large non-evaporated droplets flying from the source leads to contamination and plugging of structural elements along the ion path, their charging, an increase in noise in the recorded spectrum. This is especially typical for mass spectrometers with direct coaxial introduction of ions, which significantly limits their performance. In [3], a non-axial configuration of the electrospray is proposed where the axis of the source is at an angle to the input. Such an input device avoids clogging or plugging of the

inlet when ions are introduced into the mass spectrometer analyzer, since large droplets fly past when using an off-axial configuration of the electrospray. Curved channels behind the input skimmer of the mass spectrometer also contribute to the solution to the task [4]. In the presence of curved channels, heavy drops, due to greater inertia, cannot fit into the rotation and are lost on the channel wall. However, due to the reduced pressure in the system, the effectiveness of this method is not fully realized.

The main drawback of work mass analyzers using atmospheric ion sources is that only a small fraction of the molecular ions formed from charged microdroplets reach the detector. Significant loss of analytes occurs during ion transport through the input system. A twofold increase in ion transmission from the electrospray source to the mass analyzer was demonstrated using an expanding input capillary instead of a direct one [5].

Smith et al. [6, 7] have developed an electrodynamic ion funnel interface for electrospray ionization mass spectrometry that applies radio frequency and constant electric fields to a series of ring electrodes with serially decreasing input ports. The ion funnel can be located just outside the interface atmospheric pressure of the mass spectrometer. The use of an ion funnel enables more efficient ion transfer to the analyzer area and shows a substantial increase in ion transmission from the source to the mass analyzer.

In work [8], a jet disruptor is used at the entrance to the ion funnel as a method of combating droplets. This is a round plate located at some distance behind the capillary. As a result, the gas stream emanating from the capillary flies onto this plate and deviates to the sides, passing between the rings of the ion funnel. Along with the flow, non-evaporated droplets also deflect. The ions are held inside the funnel by a radio-frequency field and move further along the axis by the pulling field of the rings and the output gas stream.

The purpose of this work is to simulate the interaction of a gas jet emanating from a capillary into an ion funnel with a disc obstacle designed to destroy it and deflect the non-vaporized droplets present in the gas stream so that they do not spread further along the ion path. Modeling results show the effectiveness of using such a jet breaker to deflect droplets with a diameter of 0.1–10 microns under the conditions considered.

DROPLET DYNAMICS IN ION FUNNEL IN THE PRESENCE OF JET DISRUPTOR

Modeling conditions

The interaction of the gas jet emanating from the capillary into the ion funnel with the disk obstacle was

simulated as follows. The geometry and conditions given in the work [8] are taken as model objects. The general view of the modeled gas volume is shown in Fig. 1, taking into account the symmetry, a quarter of the total volume is calculated.

Fig. 1. General view of the simulated gas volume with inlet capillary (1) 100 mm long (left), jet disruptor (2) located at a distance 20 mm from the outlet end of the capillary, and corrugated ion funnels with a jumper at a distance of 54 mm from the end of the capillary

The length of the inlet capillary is 100 mm, its inner diameter is 0.5 mm. At a distance of 20 mm from the entrance to the chamber, a baffle with a diameter of 6.5 mm is located. The thickness of the electrodes of the funnel, as well as the distance between them, is 0.5 mm. The diameter of the first 24 funnel rings is the same and is 25.4 mm. The diameter of the subsequent rings is reducing so that the diameter of the jumper between the first converging and the second diverging funnels is 3 mm and is 34 mm from the jet disruptor. The pressure at the capillary inlet is 760 Torr, at the boundaries of the pumping area in the chamber with a converging ion funnel — 1 Torr, while in the funnel itself, according to the simulation results, the pressure is approximately 2 Torr. Pumping is carried out over the entire side surface of the chamber, which limits the area around the electrodes of the funnel.

Simulation procedure

Modeling of gas dynamics at the input interface with the jet disruptor and corrugated ion funnels was carried out using a gas dynamic modeling program by numerical solution of the Navier – Stokes equation system. Modeling was carried out in an axisymmetric approximation. It was assumed that there is no heat transfer at the boundaries of the entire volume. The air equation of state was equal to perfect. The gas temperature at the capillary inlet was 300 K. A k- ω SST model was used to simulate turbulence. The steady motion of the jet was considered. It is assumed that drops with an initial diameter of 10–100 μm [2] have already undergone a number of decay events and have diameters from 0.1 to 10 μm at the outlet of the transport capillary [9]. In addition, since the mass-to-charge ratio is large, the droplets are considered electrically neutral. At the initial moment of time, the drops were located at the outlet of the capillary, evenly along its radius.

The gas jet flowing from the capillary into the flooded space is characterized by a significant heterogeneity in the distribution of gas-dynamic values both

in the longitudinal and transverse directions. The boundary of a supersonic axisymmetric jet flowing into the medium with reduced pressure, at the initial section, has a barrel-shaped shape. The boundary is a flow line along which, when gas flows into the resting medium, the pressure remains unchanged. When reflecting elementary compression waves from this boundary, a disk-like shock wave arises at some distance from this boundary and intersects the axis at a right angle, the so-called Mach disk. The flow in front of the Mach disk is characterized by a high flow rate and low density, after passing the jump, the flow rate drops sharply, and the density increases. A relatively small part of the mass flow of gas passes through the central jump, main mass of gas escaping from the nozzle moves along the jet periphery.

Considering the effectiveness of using a coaxial disk obstacle as a jet disruptor, it is logical to assume that, in this case, its diameter should not be less than the transverse dimensions of the jet. The initial, gas-dynamic section of the span is characterized by the presence of a wave structure and a strong uneven pressure along the axes. In this section, the characteristic longitudinal dimension X of the jet, the distance measured from the capillary cut-section to the cut-section with the maximum jet boundary radius, and the transverse dimension Y corresponding to the maximum jet boundary radius can be estimated according to the following expressions [10]:

$$X = 1.11 \cdot r_a \sqrt{\gamma \frac{P_a}{P_\infty}} \cdot M_a \cdot \sqrt[4]{1 + \frac{2}{\gamma M_a^2}}, \quad (1)$$

$$Y = r_a \sqrt{1 + \frac{P_a/P_\infty}{(\gamma-1) \sqrt{1 + \frac{2}{\gamma M_a^2}}} \cdot \left(1 - (P_a/P_\infty)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right)}, \quad (2)$$

where r_a is the capillary radius, P_a is the gas pressure at the capillary cut-section, P_∞ — background pressure in the ion funnel, γ — adiabatic index, M_a — Mach number at the capillary cut-section. Taking into account the modelling parameters, we get the following dimension values: $X = 5$ mm, $Y = 3.4$ mm. Further on the so-called transition section, the width of the jet begins to grow, therefore, for effective operation of the baffle disk, it must be placed in the immediate vicinity of the end of the capillary, but in the area of the subsonic span in order to minimize ion losses on the funnel rings during deflection of gas flow by the baffle disk. The diameter of the baffle disc, equal to 6.5 mm is consistent with the assessment of the transverse size of the jet according to expression (2) under the conditions considered. In general, the transverse dimensions of the jet increase with condensation and a decrease in the adiabatic index.

Simulation results

The gas velocity distribution at the capillary outlet obtained as a result of modeling is shown in Fig. 2. (maximum velocity $V_{\max} = 745$ m/s).

Fig. 2. Distribution of gas flow velocity at the capillary outlet ($V_{\max} = 745$ m/s). The upper scale refers to the distribution of the flow velocity within the boundaries of the jet, the lower — at the periphery

It can be seen that the jet is supersonic, a characteristic Mach barrel is formed. The barrel-shaped structure of the jet stream, Mach disk, and shock waves are visible. The transverse dimensions of the jet are consistent with the diameter of the baffle disk. As a result, the incoming gas flow completely deviates to the sides and does not go around the disk, preventing the spread of non-evaporated droplets, while the ions are held by electric fields.

Fig. 3 shows the vector distribution of the gas flow velocity with a velocity cut-off of 500 m/s. Since the tight arrangement of the rings resists the deflected flow, strong swirls form on both sides of the disk.

Fig. 3. Vector distribution of gas flow velocity with a cut-off velocity of 500 m/s

Fig. 4 shows the vector distribution of the gas flow velocity with a cutoff velocity of 30 m/s. It can be seen that the gas flow is pushed between the flat electrodes at a speed of up to 30 m/s.

Fig. 4. Vector distribution of gas flow velocity with a velocity cut-off of 30 m/s

Thus, on the given distributions of the gas flow velocity at the interface with the ion funnel, it can be seen that the gas jet escaping from the long channel and encountering the baffle does not flow around it but turns towards the funnel rings. The gas flow rate near the rings is about 150 m/s. At the same time, a significant part of the incident flow does not immediately pass between the electrodes for pumping out, but begins to rotate.

Calculated trajectories of the drops with a diameter of 0.1, 1 and 10 microns starting near an exit in the chamber are shown in the Appendix on Figs. II1–II3. It is visible that the smaller the drop size, the stronger it is taken out through funnel rings out of funnel limits by the gas stream. Drops with a diameter of 10 μm are either lost on the baffle or also taken aside by the deflecting gas stream and fly by between the funnel electrodes close to a baffle disk, unlike light drops, which pass between funnel rings, rather remote from the baffle. In the event of smaller drop diameters, they can already reach the output diaphragm of an ionic funnel.

CONCLUSION

The paper presents the results of modeling the movement of non-evaporated droplets (from the electrospray source of ionization) reaching the input interface of the mass spectrometer through the capillary. The interface is a radio-frequency ion funnel with a jet disruptor, which is a disk plate located on the axis of the funnel behind the capillary. It has been shown that when matching the parameters of the outlet jet with the dimensions of the disk, non-evaporated droplets with a diameter of 0.1–10 microns are effectively deflected along with the gas flow to the sides and, thus, do not spread further along the ion path, and therefore, the use of a jet disruptor contributes to a significant reduction in the level of noise in the mass spectrum.

APPENDIX

Fig. II1. Trajectories of 0.1 μm droplets starting near the chamber exit

Fig. II2. Trajectories of 1 μm droplets starting near the chamber exit

Fig. II3. Trajectories of 10 μm droplets starting near the chamber exit