

УСТРОЙСТВО ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ
ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2012 г. Ю. Н. Коломиец, В. В. Первухин, Д. Г. Шевень

Институт неорганической химии СО РАН

Россия, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3

E-mail: pervv@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.06.2011 г.

Описано устройство для предварительного разделения ионов на основе спектрометра приращения ионной подвижности с цилиндрической геометрией электродов, которое работает в тандеме с масс-спектрометром с ионизацией при атмосферном давлении. Работа спектрометра по предварительному разделению ионов целевого вещества от ионов химического шума показана на примере исследования паров над водным раствором акриламида ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) с концентрацией $1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Разрешающая способность устройства довольно низка, $R \sim 10-20$, однако простота и доступность прибора позволяет использовать его для рутинного химического анализа и в портативных приборах.

При использовании масс-спектрометрических методов с ионизацией при атмосферном давлении, например ионизацией радиоактивным источником или электрораспылением растворов, довольно часто необходимо предварительное разделение пробы, поскольку масс-спектр без такого разделения представляет собой сложный набор пиков, трудный для качественной и, тем более, количественной интерпретации. Предварительное разделение пробы газовым или жидкостным хроматографом в этом случае весьма упрощает интерпретацию данных, но сам метод сложен в использовании и требует больших затрат времени. Поэтому использование более экономичных методов предварительного разделения желательно, особенно когда речь идет о сравнительно простом анализе и портативных приборах.

В данной статье описывается разработанный и изготовленный нами тандем: спектрометр приращения ионной подвижности (с.п.и.п.) — масс-спектрометр с ионизацией при атмосферном давлении, который решает эту задачу путем предварительного разделения ионов в с.п.и.п. перед вводом их в масс-спектрометр. Масс-спектрометрическая часть прибора, основанная на масс-анализаторе МХ-7304, описана в [1]. Подробно принципы работы с.п.и.п. и его модификации описаны в ряде работ разных авторов и обобщены в монографии [2], поэтому здесь основное внимание будет уделено стыковке с.п.и.п. с масс-спектрометром и возникающим при этом проблемам, а также результатам работы с.п.и.п.

Методика спектрометрии приращения ионной подвижности базируется на изменении подвижности иона в сильных электрических полях. Технически разделение ионов осуществляется в

потоке транспортного газа, текущего между двумя электродами (плоскими или выполненными в виде двух коаксиальных цилиндров), на которые подано асимметричное по полярности высокочастотное высоковольтное напряжение $U_d(t)$. Усредненное по времени электрическое поле, создаваемое этим напряжением, равно нулю. Под действием такого поля ион испытывает колебания перпендикулярно направлению движения газового потока и постепенно смещается к одному из электродов. Скорость смещения, определяемая степенью зависимости подвижности иона от напряженности электрического поля, индивидуальна для каждого сорта ионов. Достигший электрода ион теряет заряд и не регистрируется, однако если между электродами с.п.и.п. подать постоянное дополнительное компенсирующее электрическое поле E_c (создаваемое постоянным напряжением U_c), можно скомпенсировать смещение иона под действием $U_d(t)$ и провести выбранный сорт ионов между электродами, отделяя их от ионов других сортов. Напряжения $U_d(t)$ и U_c называются напряжениями дисперсии и компенсации соответственно, а зависимость тока ионов от U_c — спектром с.п.и.п. ионов, поданных на его вход.

Цилиндрическая геометрия электродов с.п.и.п. характеризуется эффектом фокусировки ионов, что уменьшает их диффузионные потери [3]. Это важно для соединения с.п.и.п. с масс-спектрометром, поскольку потери ионов при прохождении двух этапов разделения суммируются, и большие потери на одном из этапов могут привести к значительной потере чувствительности. Кроме того, в пользу использования цилиндрической геометрии электродов с.п.и.п. для предварительного разделения ионов в тандеме с.п.и.п. — масс-

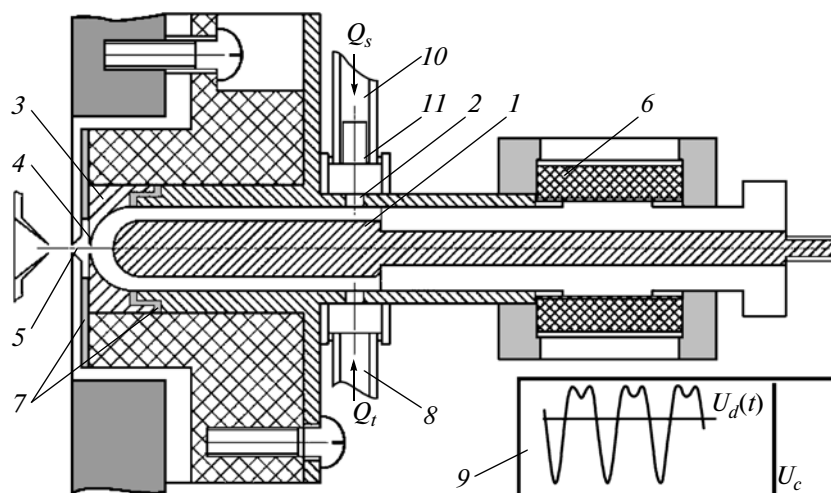


Рис. 1. Конструкционная схема с.п.и.п. с цилиндрической геометрией электродов как устройства предварительного разделения ионов. 1 – центральный электрод; 2 – внешний электрод; 3 – выходной электрод; 4 – выходное отверстие с.п.и.п.; 5 – входное отверстие масс-спектрометра; 6 – резьбовой механизм, позволяющий менять расстояние между выходным и центральным электродами; 7 – тefлоновые прокладки; 8 – ввод транспортного газа; 9 – генератор, вырабатывающий высокочастотное высоковольтное асимметричное напряжение $U_d(t)$ и компенсирующее постоянное напряжение U_c ; 10 – ввод паров образца; 11 – источник ионов (^{63}Ni).

спектрометр говорит одинаковая симметрия этих двух приборов, что должно привести к несложному интерфейсу для их стыковки и, в конечном счете, уменьшить потери ионов. Впервые о возможности работы масс-спектрометра с цилиндрическим с.п.и.п. было сообщено в работе [4].

Разработанная нами конструкция тандема с.п.и.п. с цилиндрической геометрией электродов – масс-спектрометр схематически показана на рис. 1, где сохранены относительные размеры всех деталей, и размеры некоторых из них даны в тексте.

Собственно спектрометр приращения ионной подвижности состоит из центрального цилиндрического электрода 1, оканчивающегося полушарием, и внешнего электрода 2, имеющего цилиндрическую внутреннюю поверхность. Выход ионов из с.п.и.п. в масс-спектрометр происходит через выходной электрод 3, выполненный в форме внутренней полусферы. Размеры этих деталей, важные для корректной работы с.п.и.п.: диаметр внутреннего электрода – 7.4 мм, полушарие на его свободном конце имеет тот же диаметр; внутренний диаметр внешнего электрода – 10.6 мм; диаметр внутренней полусферы выходного электрода – 10.6 мм; длина разделяющего промежутка – 50 мм.

Через отверстие 4 в выходном электроде 3 диаметром ~ 2 мм и входное отверстие 5 ($\varnothing 0.3$ мм) ионы из с.п.и.п. поступают в масс-спектрометр для анализа. Проблема состоит в том, что в области между центральным 1 и выходным 3 электродами возникает ионная ловушка [5], связанная с возникновением облака зарядов. Это облако оттал-

кивает новые порции ионов и препятствует эффективному выходу ионов из с.п.и.п. Поэтому в нашем приборе предусмотрен резьбовой механизм 6, который позволяет менять расстояние между центральным и выходным электродами, что уменьшает улавливание ионов и дает возможность настроить прибор на максимальную чувствительность [6].

С этой же целью выходной электрод с.п.и.п. электрически изолирован от внешнего электрода и от входного отверстия масс-спектрометра тefлоновыми прокладками 7, что позволяет подавать на выходной электрод дополнительное постоянное и/или переменное напряжение. Регулировка постоянного напряжения позволяет уменьшить улавливание ионов и соответственно повысить чувствительность [6], а подача переменного напряжения увеличивает разрешающую способность с.п.и.п. [7].

На степень разделения газовой смеси в спектрометре приращения ионной подвижности существенным образом влияет давление в аналитическом промежутке. Чтобы достичь нужного разрешения или чувствительности [8], в некоторых случаях необходимо его увеличить или уменьшить. Поэтому все детали разработанного нами прибора имеют вакуумно-плотные соединения, что позволяет изменять давление в аналитическом промежутке от 0.1 до 2 бар.

Состав и природа транспортного газа также влияют на разделение ионов в с.п.и.п. В частности, добавки модификаторов в поток, используемый как транспортный газ, сдвигают пики целевых ионов по шкале U_c в сторону больших напряжений

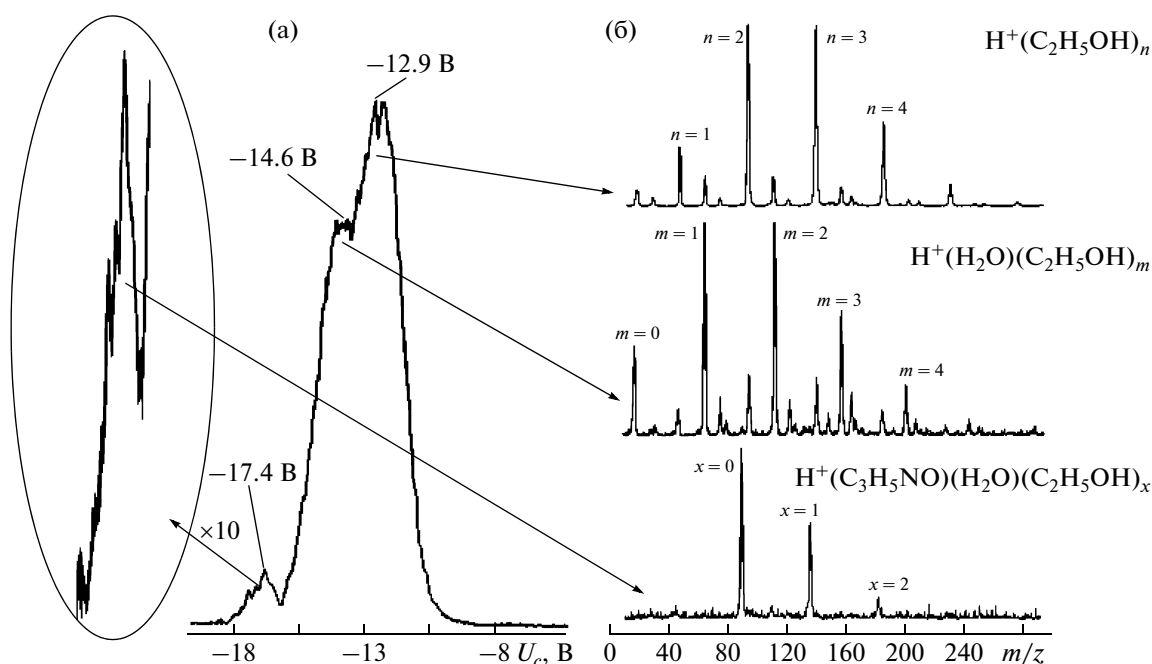


Рис. 2. Результаты исследования состава паров над водным раствором акриламида с концентрацией $1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л при $U_d = 2.58$ кВ (транспортный газ насыщен парами этанола): **а** – спектр с.п.и.п. по полному ионному току масс-спектрометра; **б** – масс-спектры пиков спектра с.п.и.п. при различных компенсирующих напряжениях U_c , В: -12.9 , -14.6 , -17.4 (сверху вниз). Интенсивности приведены в относительных единицах, при этом интенсивность масс-спектра при $U_c = -17.4$ В увеличена в 10 раз для наглядности.

компенсации, увеличивая разрешение с.п.и.п. при том же самом напряжении дисперсии [9]. Чтобы использовать эту возможность, в нашем приборе предусмотрен дополнительный ввод Q_i (δ) газов или модификаторов транспортного газа в систему.

Камера разделения ионов с.п.и.п. работает при комнатной температуре. На ее центральный электрод подается асимметричное по полярности напряжение, вырабатываемое генератором 9, форма которого имеет вид $U_d(t) = 0.75U_d \cos(\omega t) + 0.25U_d \cos(2\omega t)$. Ноль генератора, как и напряжение на внешнем электроде, соответствует напряжению на входном отверстии масс-спектрометра, чтобы не создавать электрических барьеров и не препятствовать вводу ионов в масс-спектрометр. Максимальная амплитуда генерируемого напряжения $U_d = 3.6$ кВ, частота $\omega \sim 170$ кГц. Генератор вырабатывает также компенсирующее напряжение U_c в диапазоне ± 50 В.

Спектрометр работает следующим образом. Исследуемое вещество в потоке транспортного газа Q_s (I_0) проходит область ионизации II – цилиндрическую полость $\varnothing 5$ и длиной 10 мм, которая снабжена источником β -излучения ^{63}Ni (“Изотоп”, С.-Петербург) с активностью 10 мКи. Далее ионы разделяются в кольцевом промежутке шириной 1.6 мм между коаксиальными цилиндрами центрального и внешнего электродов и попадают в область между полусферическим концом центрального электрода и выходным элект-

родом и затем поступают в масс-спектрометр. В зависимости от условий эксперимента в поток транспортного газа может добавляться модификатор, причем как через Q_s (проходя через область ионизации), так и через Q_i (минуя область ионизации).

В качестве примера работы разработанного тандема с.п.и.п. – масс-спектрометр на рис. 2 приведены результаты исследования состава паров над водным раствором акриламида ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) – канцерогенного и мутагенного соединения, присутствие которого по данным Всемирной организации здравоохранения должно контролироваться в питьевой воде [10].

Поток воздуха $Q_s \sim 1$ л/мин пропускали над раствором акриламида в воде с концентрацией 1.4×10^{-5} моль/л. Для лучшего испарения раствор барботировали слабым потоком воздуха (~ 0.01 л/мин). Одновременно в с.п.и.п. подавали поток транспортного газа – воздуха, насыщенного парами этилового спирта в качестве модификатора ($Q_i \sim 2$ л/мин). На рис. 2а показан полученный в этих условиях спектр с.п.и.п. (по полному ионному току масс-спектрометра) при $U_d = 2.58$ кВ. Как видно из этого рисунка, здесь происходит разделение смеси ионов на три поднабора со значениями компенсирующего напряжения U_c , равными -12.9 , -14.6 и -17.4 В. Для идентификации этих пиков были проведены измерения масс-спектров ионов, проходящих через с.п.и.п. при соответствующих значени-

ях компенсирующего напряжения (см. рис. 2б). Видно, что слабо разрешенные пики, полученные при $U_c = -12.9$ и -14.6 В, соответствуют ионам химического шума (т.е. не содержат молекул целевого вещества – C_3H_5NO). При $U_c = -12.9$ В наблюдаются, в основном, ион $H^+(C_2H_5OH)$ и его кластеры с этанолом, а при $U_c = -14.6$ В – ион $H^+(H_2O)$ и его кластеры с молекулами этилового спирта. С повышением компенсирующего напряжения до $U_c = -17.4$ В наблюдаются протонированный ион акриламида с водой и его кластер с этанолом. Таким образом, ионы, содержащие целевое вещество, отделены от других, образующихся в источнике ионов, и могут исследоваться отдельно.

Очевидно, что в отсутствие предварительного разделения с.п.и.п. было бы затруднительно выделить из суммарного масс-спектра пики, соответствующие акриlamиду, поскольку их интенсивность на порядок ниже интенсивности пиков, принадлежащих ионам химического шума.

В заключение заметим, что, как видно из рис. 2, разрешающая способность с.п.и.п. (отношение сдвига пика U_c к его ширине ΔU_c) довольно низка – $R \sim 10-20$. Это на два порядка ниже разрешающей способности современных хроматографов. Следовательно, при анализе сложных смесей хроматограф является незаменимым инструментом предварительного разделения компонентов для масс-спектрометрии. Однако использование с.п.и.п. в этом качестве позволяет разделить смесь ионов

на поднаборы, что наряду со сравнительной простотой и доступностью прибора позволяет использовать его для многих аналитических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (2009, программа 8, проект 5) и РФФИ (грант 11-08-00329а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Первухин В.В., Ибрагимов Р.Р., Моралев В.М.* // ПТЭ. 1997. № 5. С. 122.
2. *Shvartsburg A.A.* Differential Ion Mobility Spectrometry. Boca Raton–London–New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.
3. *Крылов Е.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. С. 124.
4. *Guevremont R.* // Rev. J. Chromatogr. A. 2004. V. 1058. P. 3.
5. *Guevremont R., Purves R., Barnett D., Ding L.* // Int. J. Mass Spectrom. 1999. V. 193. P. 45.
6. *Первухин В.В., Шевень Д.Г.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 1. С. 114.
7. *Pervukhin V.V., Sheven D.G.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2010. V. 21. P. 47.
8. *Nazarov E.G., Coy S.L., Krylov E.V.* // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 7697.
9. *Первухин В.В.* // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 12. С. 1293.
10. *World Health Organization (WHO).* Guidelines for drinking water quality. V. 1. Recommendations. WHO: Geneva, 1993. P. 72.