

ШЕВЕНЬ Дмитрий Григорьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ,
ДАВЛЕНИЯ И ГЕОМЕТРИИ ИОННОГО ТРАКТА
НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И РАЗРЕШАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ
ТАНДЕМА – СПЕКТРОМЕТР ПРИРАЩЕНИЯ ИОННОЙ
ПОДВИЖНОСТИ / МАСС - СПЕКТРОМЕТР**

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук Первухин Виктор Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Разников Валерий Владиславович

кандидат химических наук Семянников Петр Петрович

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт нефтегазовой геологии
и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится «20» апреля 2011 г. в 11 часов
на заседании диссертационного совета Д 002.112.01
в Учреждении Российской академии наук
Институте энергетических проблем химической физики РАН
по адресу: Ленинский проспект, д. 38, корп.2, В-334, Москва, 119334

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Институте химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

Автореферат разослан « 18 » марта 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.112.01,
кандидат физико-математических наук



М. Н. Ларичев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разделение ионов в газовой фазе методом спектрометрии приращения ионной подвижности (СПИП) известно более двух десятилетий. Первая экспериментальная установка представляла собой спектрометр приращения ионной подвижности с плоской геометрией дрейф-камеры. СПИП с плоской геометрией электродов обладал существенным недостатком – пространственно однородное поле не оказывало на ионы фокусирующего действия, что приводило к большим диффузионным потерям ионов на электродах СПИП. Эта проблема была решена с помощью использования цилиндрической геометрии электродов СПИП, где фокусировка ионов в середине аналитического промежутка приводит к уменьшению диффузионных потерь, но уменьшает разрешение прибора.

Широкое применение спектрометр приращения ионной подвижности нашел как предварительный фильтр ионов в масс-спектрометрии с ионизацией при атмосферном давлении. Совместная работа СПИП / МС (спектрометр приращения ионной подвижности / масс-спектрометр) показала значительное улучшение характеристик прибора, а именно: уменьшение химического шума, разделение ионов с одинаковым отношением массы к заряду.

Для СПИП / МС совокупные потери ионов при прохождении аналитического тракта tandemного прибора складываются. В связи с этим необходимо дальнейшее исследование различных факторов, влияющих на чувствительность и разрешающую способность спектрометра приращения ионной подвижности, для достижения на этой основе оптимальных аналитических свойств рассматриваемого тандема. К факторам, влияющим на прохождение ионов в СПИП / МС можно отнести электрическое поле E , действующее на проходящие ионы; давление P , поскольку оно определяет степень взаимодействия ионов с транспортным газом; и геометрию ионного тракта.

Цели работы заключались в исследовании физических факторов, влияющих на чувствительность и разрешающую способность спектрометра приращения ионной подвижности с цилиндрической геометрией электродов в связке с масс-спектрометром с ионизацией при атмосферном давлении, и в практической реализации найденных решений на примере разработки методики по обнаружению акриламида из водных растворов при помощи тандема СПИП / МС.

Для достижения поставленных целей необходимо было **решить следующие задачи:**

- изучить эффект ионной ловушки на конце цилиндрического электрода СПИП при вводе ионов в масс-спектрометр;

- оптимизировать работу СПИП за счет воздействия U_{ripple} (напряжения ряби);
- исследовать влияние давления на работу СПИП с целью расширить доступный диапазон (E/N) при неизменном электрическом поле;
- исследовать возможности обнаружения акриламида из водных растворов тандемом СПИП / МС.

Научная новизна.

Определены условия для устранения эффекта ионной ловушки в спектрометре приращенной ионной подвижности с цилиндрической геометрией электродов.

Впервые предложен и исследован способ увеличения разрешающей способности СПИП при подаче U_{ripple} на выходной электрод прибора. Показано, что применение U_{ripple} на выходной электрод СПИП приводит к сужению пика примерно наполовину и, с точки зрения соотношения сужения пика/уменьшения интенсивности, подача U_{ripple} на выходной электрод до шести раз более эффективна, чем действие U_{ripple} на всем пути ионов в приборе.

Показано, что пределы применимости предлагаемого метода сужения пиков при подаче U_{ripple} на выходной электрод СПИП определяются тем, что уменьшение ширины пика при подаче U_{ripple} лимитировано: при некотором значении U_{ripple} (зависящем от инструментальных параметров и природы иона) ширина пика перестает уменьшаться, несмотря на то, что интенсивность сигнала продолжает падать.

Разработана методика для обнаружения акриламида из водных растворов при помощи тандема СПИП / МС.

Впервые проверена возможность введения акриламида в систему СПИП / МС путем соиспарения с водой из водного раствора при пониженных давлениях; показано разделение в СПИП ионных кластеров акриламида с водой и ионов примесей при атмосферном давлении.

Практическая значимость работы.

Проведено практическое исследование возможности увеличения прозрачности спектрометра приращенной ионной подвижности. Это дает возможность улучшить рабочие параметры и характеристики не только тандема СПИП / МС, но и любой сложной системы анализа, где используется на одной из стадий спектрометр приращенной ионной подвижности.

Поскольку возможно обнаружение акриламида системой СПИП / МС путем соиспарения с водой из водного раствора, это может упростить довольно сложную и дорогостоящую задачу по детектированию акриламида из водных растворов.

На защиту выносятся:

- способы устранения эффекта ионной ловушки;

- оптимизация работы СПИП по чувствительности и разрешающей способности, при прикладывании напряжения ряби на полусферический электрод ввода ионов в масс-спектрометр;
- метод для обнаружения акриламида из водных растворов на основе тандема СПИП / МС.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника» (п. Дагомыс, 2008), на третьей Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», (Москва, 2009), на конкурсе-конференции молодых ученых, посвященном 80-летию со дня рождения Б.И. Пещевицкого, (Новосибирск, 2009).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах и в 3 тезисах докладов.

Личный вклад автора. Экспериментальные исследования, включенные в диссертационную работу, осуществлены лично автором. Анализ литературных данных выполнен автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 107 наименований. Общий объем диссертации составляет 97 страниц, включая 38 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность работы и выбора объектов исследования, сформулированы цели работы, охарактеризована научная и практическая значимость проводимых исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор по спектрометрии приращения ионной подвижности.

Описаны принципы разделения ионов в СПИП с плоской геометрией электродов. Работа СПИП (рис.1) основана на использовании зависимости коэффициента подвижности K ионов от напряженности электрического поля E :

$$K(E) = K_0(1 + \alpha(E)) \quad (1),$$

где K_0 – подвижность в слабых электрических полях, $\alpha(E)$ - переменная составляющая подвижности. Поток газа носителя с анализируемым веществом проходит камеру ионизации и попадает в область разделения, где перпендикулярно движению потока ионов подается высокочастотное, большое по амплитуде асимметричное разделяющее поле $E(t)$, удовлетворяющее следующему условию:

$$\int_0^T E(t) dt = \langle E(t) \rangle = 0, \quad \langle \alpha(E(t))E(t) \rangle \neq 0 \quad (2),$$

Под воздействием такого поля ионы дрейфуют к одной из стенок области разделения и нейтрализуются на ней. Подавая дополнительное малое компенсирующее напряжение U_c , можно скомпенсировать смещение ионов определенного вида к стенкам области разделения, при этом ионы достигают детектора и регистрируются. Измеряя выходной ионный ток детектора при изменении компенсирующего напряжения U_c получают набор ионных пиков – ионограмму $I_{\text{вых}}(U_c)$, каждый пик которой соответствует определенному виду ионов.

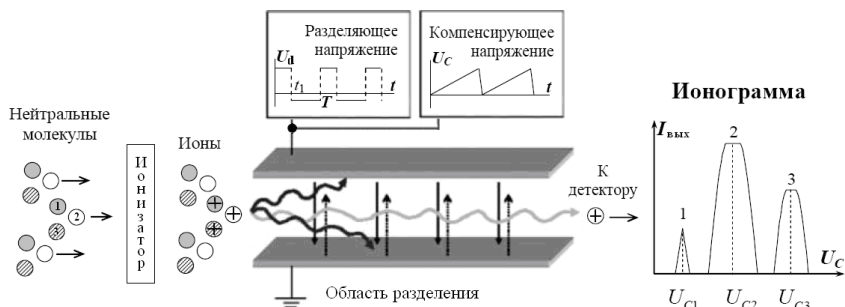


Рис. 1. Схема спектрометра приращения ионной подвижности с плоской геометрией электродов в области разделения

Высокочастотное, большое по амплитуде асимметричное разделяющее поле $E(t)$ образуется в результате подачи на один из электродов СПИП диспергирующего напряжения U_d . В первой главе рассмотрены профили такого напряжения, применяемые на практике. Рассмотрен эффект фокусировки ионов в СПИП с цилиндрической геометрией аналитического тракта. Отмечены работы с моделированием воздействия напряжения ряби на выходной сигнал СПИП. Далее обзор содержит сведения о возможности улучшить разрешение СПИП при помощи понижения давления, поскольку на скорость ионов можно повлиять не только электрическим полем, но и давлением газа. Рассмотрено использование СПИП в масс-спектрометрии. Дан краткий анализ проблемы обнаружения акриламида (C_3H_5NO), вероятного канцерогенного вещества для человека, ПДК для этого соединения в питьевой воде, принятая в Евросоюзе – 0.5 мкг/л.

Из литературных данных сделан вывод, что исследование эффекта ионной ловушки в сферической части СПИП, исследование воздействия напряжения ряби, исследование влияния давления на работу тандема СПИП / МС, а также использование всех этих факторов для обнаружения такого вещества, как акриламид, является актуальной задачей.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных систем. Рассмотрены системы для анализа эффекта ионной ловушки, система для исследования воздействия напряжения ряби на СПИП. Рассмотрена система для обнаружения акриламида в водных растворах. Эксперименты по исследованию работы тандема СПИП / МС проводились непосредственно на спектрометре приращения ионной подвижности с цилиндрической геометрией электродов и масс-спектрометре с ионизацией при атмосферном давлении (на основе масс-анализатора МХ-7304), разработанных в ИНХ СО РАН (рис. 2).

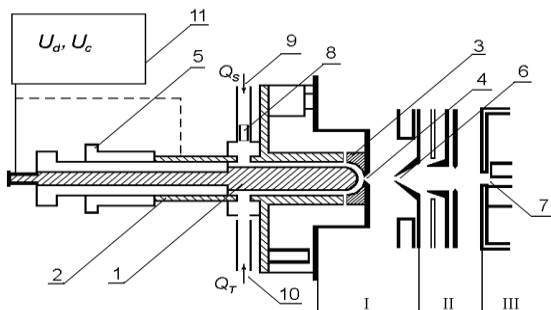


Рис. 2. Схема экспериментальной установки СПИП / МС.

- 1 – центральный электрод СПИП; 2 – внешний электрод СПИП; 3 – выходной электрод СПИП; 4 – входное отверстие масс-спектрометра; 5 – система, позволяющая перемещать центральный электрод относительно выходного; 6 – скиммер; 7 – диафрагма масс-анализатора; 8 – камера ионизации с источником β -излучения ^{63}Ni ; 9 – подача образца Q_s ; 10 – подача транспортного газа Q_r (очищенный воздух, насыщенный парами этилового спирта); 11 – генератор диспергирующего и компенсирующего напряжений

Также вторая глава содержит информацию по химическим соединениям, используемым в ходе исследований. В частности, эксперименты проводились на таких модельных соединениях, как этиловый спирт, анилин, диэтиламин, триаминамин, акриламид.

Третья глава посвящена результатам экспериментов и их обсуждению. В разделе 3.1. рассмотрены результаты исследования способов устранения эффекта ионной ловушки в СПИП для улучшения его чувствительности.

Мы имеем дело с цилиндрической геометрией СПИП, а это приводит к тому, что если вектор компенсирующего поля E_c направлен в ту же сторону, что и градиент диспергирующего поля E_d , в аналитическом тракте такой конфигурации образуется виртуальная потенциальная яма, зависящая от E_c , E_d и природы анализируемого иона. В системе СПИП / МС, при выходе ионов из СПИП и вхождении в масс-спектрометр ионам «приходится» двигаться в направлении, перпендикулярном фокусирующему электрическому полю. В результате происходит улавливание ионов и образование так называемого заряженного облака.

Предваряя эксперименты, было проведено компьютерное моделирование в программном пакете SIMION 3D Version 6 [1]. Были проанализированы возможности устранения эффекта ионной ловушки, а именно: изменение расстояния между выходным и центральным электродом, изменение напряжения на выходном электроде СПИП. В частности была смоделирована цилиндрическая система электродов СПИП с параметрами, приближенными к реально используемым в экспериментальной установке. На центральный электрод подавалось напряжение(3), удовлетворяющее условию (2) и используемое в экспериментах:

$$U_d \left(\vec{e} = U_d \left(0.66 \sin(\omega t) \vec{e}_x + 0.33 \sin(\omega t - \varphi) \vec{e}_z \right) \right) \quad (3),$$

где U_d –напряжение дисперсии, ω – частота асимметричного напряжения ~ 170 kHz, в рад/с и φ – сдвиг фазы $\pi/2$ радиан.

Графическая форма этого напряжения показана на рис.3 на центральных электродах. В расчетах использовалось следующее допущение: $K(E) = K_0(1 + \alpha_2 E^2)$. В работе [2] приведены экспериментальные значения K_0 и $\alpha_2(E/N)$ для иона анилина ($1.81 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ V}^{-1}$ и $10.8 \times 10^{-6} \text{ Td}$ соответственно). Эти значения, приведенные к нормальному атмосферному давлению и температуре, также использовались в расчетах.

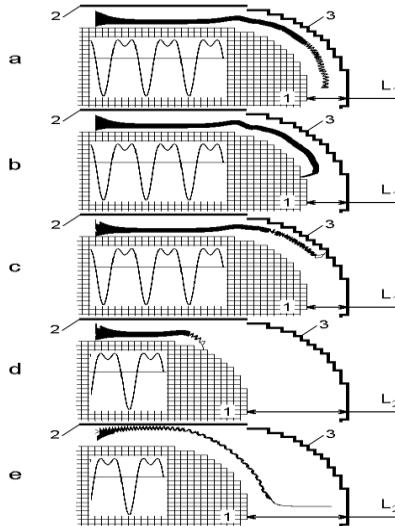


Рис.3. Результаты расчетов траекторий ионов при атмосферном давлении в системе электродов составляющих СПИП: 1 – центральный электрод с полусферическим окончанием, 2 – внешний электрод, 3 – выходной электрод. Напряжение дисперсии $U_d = 3$ кВ и компенсирующее напряжение $U_c = -10$ В поданы на центральный электрод. а – внешний и выходной электроды заземлены, расстояние между центральным и выходным электродами $L_1 = 2$ мм; б, с – на выходной электрод подано напряжение $U_c = +6$ В и -6 В соответственно, остальные параметры неизменны; д, е – внешний и выходной электроды заземлены, расстояние между центральным и выходным электродами $L_2 = 5$ мм, $U_c = -10$ В (д) и -8 В (е)

Проведенными экспериментами показано, что в области выхода ионов из спектрометра образуется заряженное облако, мешающее выходу ионов из СПИП и их дальнейшему масс-спектрометрическому детектированию. Предложены и экспериментально проверены методы увеличения прозрачности СПИП как инструмента предварительного разделения ионов для масс-спектрометрии.

Показано (рис. 4), что выбор местоположения центрального электрода и напряжения на выходном электроде можно увеличить чувствительность прибора примерно в 10 раз вследствие устранения эффекта ионной ловушки, «ответственного» за образование заряженного облака.

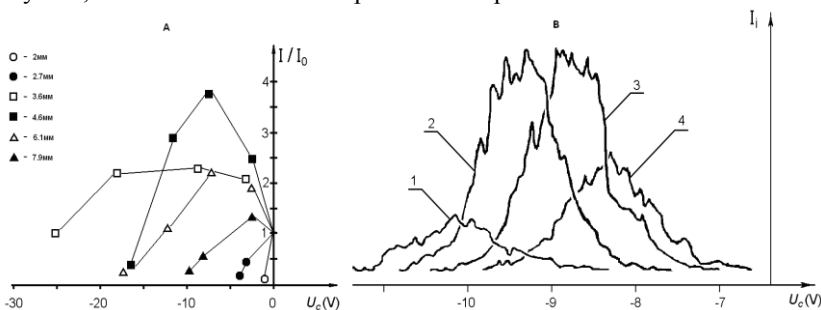


Рис. 4. Зависимость интенсивностей пиков СПИП иона $H^+(C_6H_5NH_2)$ от компенсирующего напряжения при различных расстояниях между центральным и выходным электродами (А), и вид спектра СПИП (В) иона $H^+(C_6H_5NH_2)$ от напряжения на выходном электроде (U_e). 1 – $U_c = 6$ В; 2 – $U_c = 8$ В; 3 – $U_c = 9$ В; 4 – $U_c = 11$ В. Расстояние между центральным и выходным электродами 2.7 мм; напряжение дисперсии – 2.25 кВ

Раздел 3.2. посвящен результатам исследования воздействия напряжения ряби на СПИП. Неоднородное электрическое поле (обусловленное в данном случае цилиндрической или сферической геометрией полевых промежутков в СПИП), увеличивая чувствительность СПИП анализатора (поскольку уменьшаются диффузионные потери ионов в аналитическом промежутке), одновременно уменьшает разрешающую способность прибора. Это происходит потому, что при одном и том же $U_d(t)$ существует целый набор значений U_c (напряжение компенсации), позволяющий сфокусировать ионы в разных местах аналитического промежутка. Интервал δU_c для прохождения ионов в цилиндрической геометрии СПИП анализатора определен большим количеством инструментальных параметров, включая форму промежутка (искривление), его ширину; пиковую амплитуду $U_d(t)$ (называемую напряжением дисперсии, U_{max}) и профиль $U_d(t)$ формы волны.

В работе [3] численным моделированием было показано, что добавление к $U_d(t)$ напряжения шума (электронный шум при случайных частотах)

тах – белый шум) или ряби (фиксированной частоты), приводит к сужению области фокусировки ионов при прохождении ионов через цилиндрический СПИП. Это позволяет увеличить разрешающую способность прибора за счет уменьшения его чувствительности.

Исходя из этого, мы исследовали возможность оптимизации работы СПИП по чувствительности и разрешающей способности, прикладывая напряжение ряби не как добавку к напряжению дисперсии на всем пути ионов в СПИП, а только в конце этого пути, на полусферический электрод ввода ионов в масс-спектрометр. Идея заключается в том, чтобы оставить диффузионные потери ионов минимальными в цилиндрической части прибора (и тем самым оставить высокой его чувствительность) и сузить интервал δU_c прохождения ионов в сферической части геометрии СПИП, увеличивая разрешение.

Следует отметить, что влияние U_{ripple} и $1/\omega_{ripple}$ (частота воздействия напряжения ряби) во всех наших экспериментах было эквивалентно, то есть, изменяя один из этих параметров, можно добиться одинаковых эффектов. Поэтому мы зафиксировали ω_{ripple} для всех экспериментов и изменяли только U_{ripple} . Во-вторых, для всех исследованных соединений, то есть, диэтиламина, анилина; N,N -диэтилацетамида, N,N -диэтиланилина и триамина эффекты воздействия U_{ripple} качественно похожи.

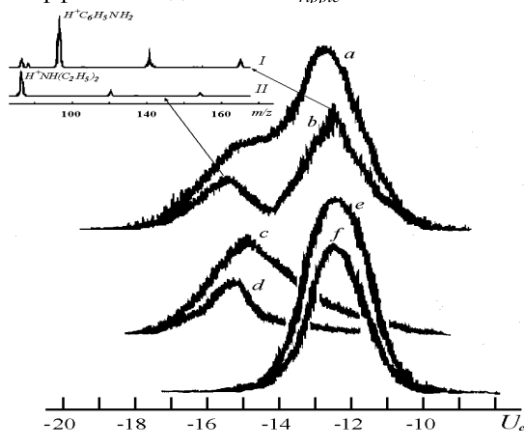


Рис. 5. Воздействие напряжения ряби (180 В, 2 кГц), приложенного к полусферическому выходному электроду СПИП, на вид спектра смеси протонированных ионов анилина ($H^+C_6H_5NH_2$) и диэтиламина ($H^+NH(C_2H_5)_2$).

Спектры a, b сняты по полному ионному току масс-спектрометра; спектры c, d и e, f – по току ионов $H^+NH(C_2H_5)_2$ и $H^+C_6H_5NH_2$, соответственно. В каждой паре – нижний спектр характеризует влияние напряжения ряби. Масс-спектры I и II получены в указанных точках спектра b

На рис. 5 показаны экспериментальные результаты воздействия U_{ripple} (180В, 2 кГц) приложенного к выходному электроду СПИП на

спектр смеси протонированных ионов анилина ($\text{H}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) и диэтиламина ($\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Видно, что спектры, снятые по полному току ионов, без воздействия напряжения ряби (а) и с его воздействием (б) отличаются более сильным разрешением в случае (б): в спектре (а) виден один несимметричный пик; спектр (б) показывает два пика, разрешенных почти до основания. Для масс-спектрометрической идентификации этих пиков мы останавливали развертку СПИП в выбранном месте и записывали масс-спектры выходящих из СПИП ионов.

Далее была проверена идея об оптимизации работы СПИП за счет прикладывания напряжения ряби не на всем пути ионов, а лишь как добавку на выходной электрод СПИП.

Рис. 6 иллюстрирует относительное уменьшение ширины пика СПИП протонированного иона триамина $\text{H}^+(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$ как функцию его интенсивности. Кривые **A** и **B** соответствуют U_{ripple} , приложенному на выходной и внешний электрод, соответственно. Как видно из рисунка, после применения U_{ripple} как к внешнему, так и к выходному электроду, мы наблюдаем сужение пика $\text{H}^+(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$ и одновременное снижение интенсивности. С точки зрения отношения «сужение пика к уменьшению интенсивности», применение напряжения ряби на выходной электрод более эффективно: кривая **A** проходит выше кривой **B**. В среднем это различие определяется фактором 2, показывая, что идея подачи U_{ripple} на выходной электрод для уменьшения времени воздействия на ионы и уменьшения диффузионных потерь является верной.

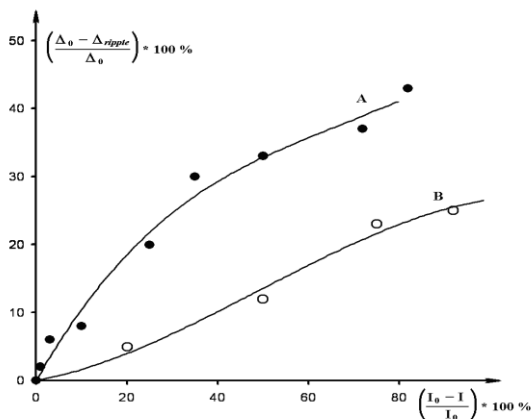


Рис. 6. Относительное уменьшение ширины пика СПИП против относительного уменьшения его интенсивности для протонированного иона триамина $\text{H}^+(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$. Кривые **A** и **B** соответствуют U_{ripple} , приложенному на выходной и внешний электрод, соответственно

На рисунке 7 показаны зависимости величины относительного сужения пиков от приложенного U_{ripple} для протонированных ионов всех исследованных нами соединений при $U_d = 2,035\text{кВ}$, $X = 5,3\text{мм}$. Точность измерения ширины пиков не позволяет провести однозначную корреляцию эффекта сужения и свойств исследуемых соединений, однако мы попытались аппроксимировать полученные экспериментальные результаты кривой типа $y = ax + bx^2$, имея ввиду, что параметр a в этом уравнении характеризует начальное появление эффекта, определяемое, в основном, характеристиками прибора, а параметр b (отрицательный) характеризует выход эффекта на стационарное значение и должен зависеть от природы исследуемого соединения. На рисунке 7 показаны примеры такой аппроксимации для триамина, где нами был получен максимальный эффект (верхняя кривая, сплошная линия) и N,N -диэтилацетамида, где получен минимальный эффект (нижняя кривая, прерывистая линия). Там же показаны полученные параметры a и b и параметр достоверности аппроксимации, R^2 .

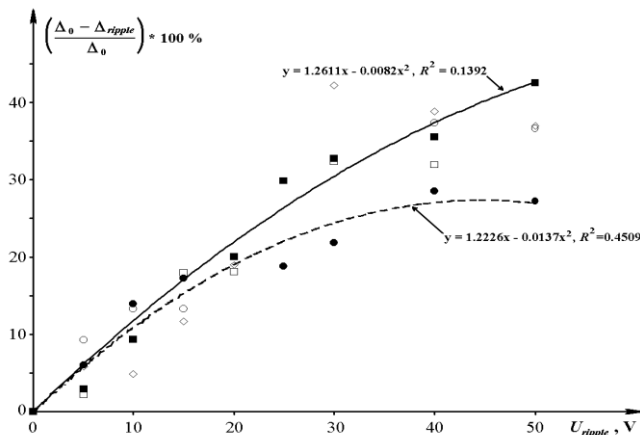


Рис. 7. Зависимости относительной величины сужения пиков от приложенного U_{ripple} для протонированных ионов исследованных соединений: диэтиламин ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ – белые квадраты); анилин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – белые круги); N,N -диэтилацетамид ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – черные круги); N,N -диэтиланилин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – белые ромбы); триамина ($(\text{C}_3\text{H}_{11})_3\text{N}$ – черные квадраты). $U_d = 2,035\text{кВ}$, $X = 5,3\text{мм}$. Аппроксимация данных для триамина и N,N -диэтилацетамида кривой типа $y = ax + bx^2$ показана сплошной и прерывистой линиями, соответственно

Параметры a для этих кривых очень близки, в пределах 5% (1,222 и 1,2611), как и для подобных кривых, построенных для всех других исследованных соединений. Параметры b отличаются почти на 70% (-0,0082 и -0,0137), что указывает на то, что различие в физико-химических свойствах влияет на предельное уменьшение ширины пика, которого можно до-

биться применением U_{ripple} на выходной электрод. Отметим так же, что *N,N*-диэтилацетамид – единственный амид, исследованный нами среди аминов различного строения, и именно он показал минимальный эффект сужения в отличие от аминов, показавших примерно одинаковый результат.

В разделе 3.3. рассматривается эффективность работы стандартного спектрометра СПИП в тандеме с масс-спектрометром, со всеми улучшениями, описанными в предыдущих разделах. Эффективность работы проверялась на примере обнаружения акриламида ($H_2C=CH-CO-NH_2$) в водных растворах. При этом были проведены исследования влияния понижения давления в аналитическом промежутке СПИП на эффективность опреленения этого соединения.

Рисунок 8а показывает масс-спектр воды, снятый масс-спектрометром с ионизацией при атмосферном давлении. Следует отметить, что один из пиков кластерного ряда воды имеет рядом стоящее отношение массы к заряду, что и пик мономера акриламида (рис.8б), соответственно $71m/z$ для воды и $72m/z$ для акриламида. При анализе на МС ИАД МХ7304А, с разрешением $1m/z$, имеем рядом стоящие неразрешенные пики, что делает невозможным анализ каждого из них. Это указывает на необходимость дополнительного разделения при анализе акриламида из водного раствора.

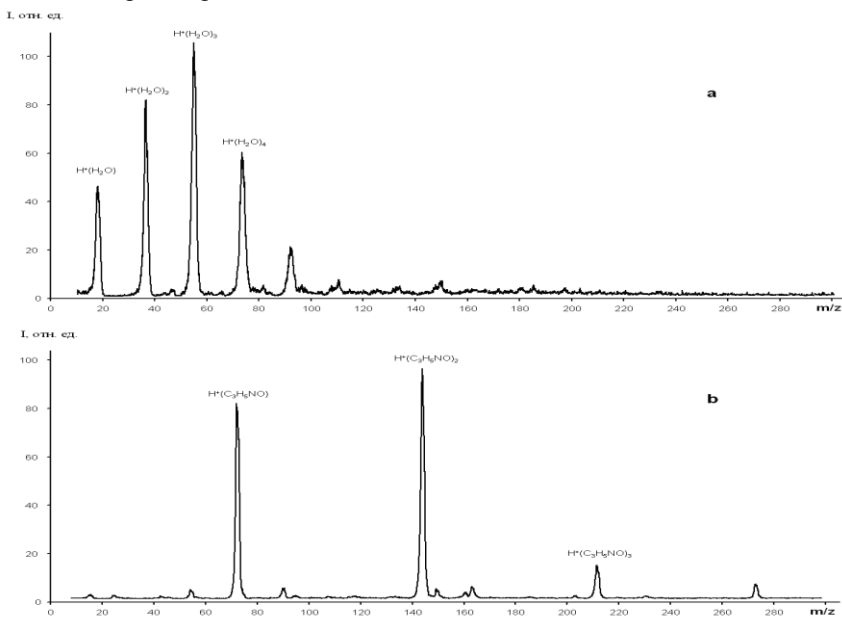


Рис.8. Масс-спектр воды(а), и сухого акриламида(б) при атмосферном давлении

Предваряя эксперимент по обнаружению акриламида из водных растворов в тандеме СПИП / МС, был проведен эксперимент по определению зависимостей интенсивности пиков протонированного мономера и димера акриламида от концентрации акриламида в водном растворе посредством только МС. Результаты даны на рисунке 9, где кривая (А) показывает концентрационную зависимость пиков мономера (m/z 72) и кривая (В) - димера акриламида (m/z 143). Из рисунка видно, что обе кривые не являются корректными для определения акриламида из водных растворов: в пик m/z 72 вносит вклад не только мономера акриламида, но и другие соединения, например, рядом расположенный по m/z кластер воды $H^+(H_2O)_4$, соседнего по массе с мономером акриламида. Что касается пика m/z 143, приписываемого димеру $H^+(H_2C=CH-CO-NH_2)_2$, то этот ион появляется в реакции второго порядка по акриламиду, т.е. его интенсивность должна зависеть от концентрации акриламида квадратично. Следовательно, при малых концентрациях акриламида (в данном случае $C \approx 2 \cdot 10^{-6}$ Моль/л) интенсивность пика m/z 143 мала и теряется в шумах прибора, что и наблюдается на рисунке 9. Вышесказанное определяет необходимость предварительного разделения ионов.

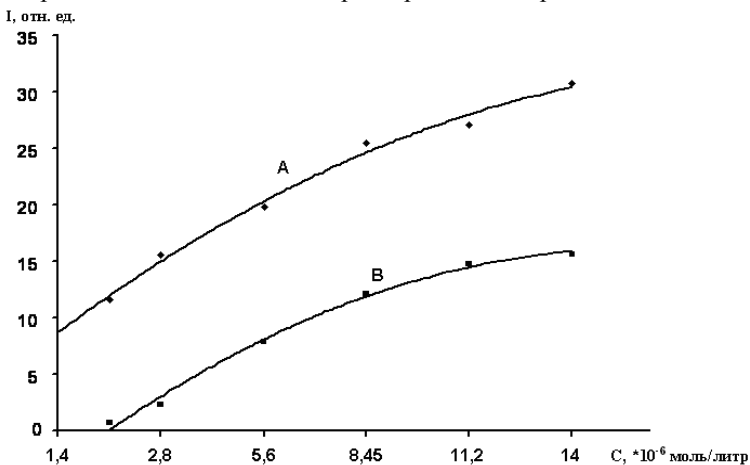


Рис. 9. Концентрационная зависимость мономера и димера акриламида при атмосферном давлении из водного раствора

Чтобы отделить пики, мешающие корректному определению акриламида в водном растворе, был применен тандем СПИП / МС. Анализировался раствор акриламида в воде с концентрацией $1,4 \cdot 10^{-5}$ Моль/л (по полному ионному току масс-спектрометра) с барботированием образца, $U_d = 2,58$ кВ, газ-носитель – воздух, насыщенный парами этилового спирта. Спектры СПИП, снятые по полному ионному току, показаны на рис. 10. Как видно из рисунка, происходит явное разделение смеси ионов

на несколько сортов ионов, а именно, на рисунке можно видеть три пика, с U_c -12.93, -14.58 и -17.36В. Идентификация этих пиков была произведена получением масс-спектров ионов, проходящих через СПИП при соответствующих значениях компенсирующего напряжения.

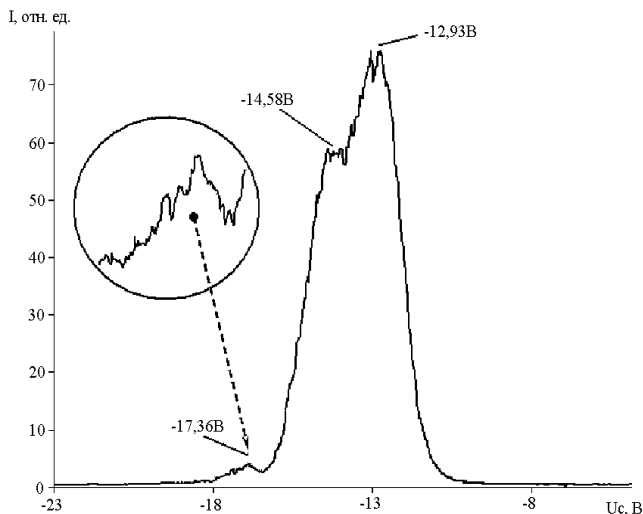


Рис. 10. Спектр СПИП раствора акриламида в H_2O с концентрацией $1.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л с барботированием образца, $U_d = 2.58$ кВ, при атмосферном давлении

Рис. 11 показывает масс-спектры, полученные в точках $U_c = -12.93$, -14.58 и -17.36В, соответственно. Можно видеть, что $U_c = -12.93$ В соответствует, в основном, иону $H^+(C_2H_5OH)$ и его кластерам с молекулами этилового спирта, $U_c = -14.58$ В соответствует иону $H^+(H_2O)$ и его кластерам с молекулами этилового спирта. $U_c = -17.36$ В соответствует кластеризованному молекулами этанола гидратированому иону протонированного акриламида. Следует отметить, что «материнский» ион в этом случае – $H^+(C_3H_5NO)(H_2O)$, что резко отличается от масс-спектра, полученного от сухого акриламида, где «материнский» ион – протонированный акриламид $H^+(C_3H_5NO)$. Это, по всей видимости, из-за того, что акриламид испаряется из раствора вместе с молекулой воды и ионизируется в таком же виде.

В работе [4] сообщалось о возможности воздействия на работу СПИП изменения давления. Уменьшение давления, с точки зрения определения акриламида из водных растворов путем соиспарения акриламида с водой, интересно по двум причинам: во-первых, это может привести дополнительную селективность при разделении ионов спектрометром приращения ионной подвижности и, во вторых, это может способствовать более интенсивному соиспарению акриламида и, следовательно, повысить чувст-

вительность анализа. Поэтому было исследовано влияние изменения давления на вид спектров СПИП / МС. Спектры СПИП раствора акриламида (C_3H_5NO) в воде с концентрацией $1.4 \cdot 10^{-5}$ Моль/л с барботированием образца, снятые по полному ионному току, при различных давлениях показаны на рис. 12. Из рисунка видно, что при понижении давления, кроме общего сдвига спектра влево (в сторону больших абсолютных значений компенсирующего напряжения, что связано, по-видимому с увеличением отношения E/N) происходит изменение спектра: сначала, при 0.7 атм. исчез один из пиков, присутствующий в спектре СПИП при атмосферном давлении; затем при 0.4 атм. оставшийся пик разделился на два.

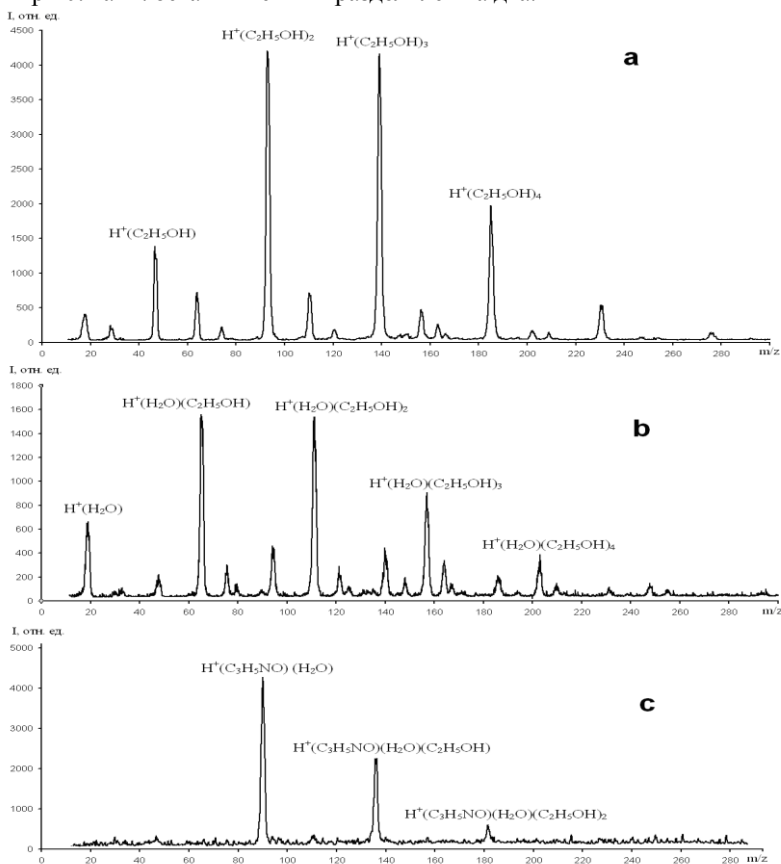


Рис. 11. Масс-спектры раствора акриламида в H_2O с концентрацией $1.4 \cdot 10^{-5}$ Моль/л с барботированием образца при а) $U_c = -12,93В$, б) $U_c = -14,58В$, в) $U_c = -17,36В$

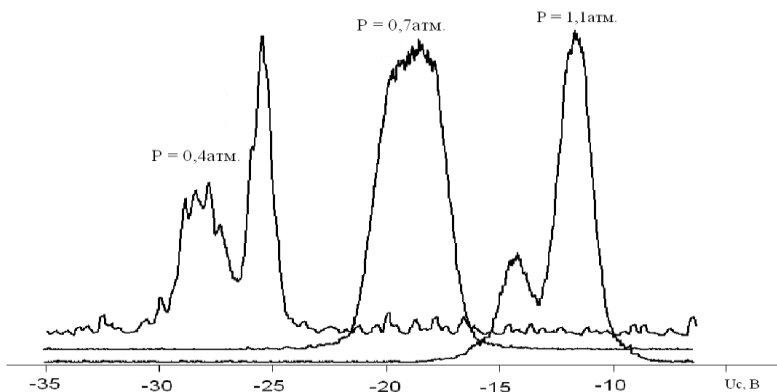


Рис. 12. Влияние давления на вид спектров СПИП раствора акриламида в H_2O с концентрацией $1.4 \cdot 10^{-5}$ Моль/л с барботированием образца. $U_d = 2,58кВ$

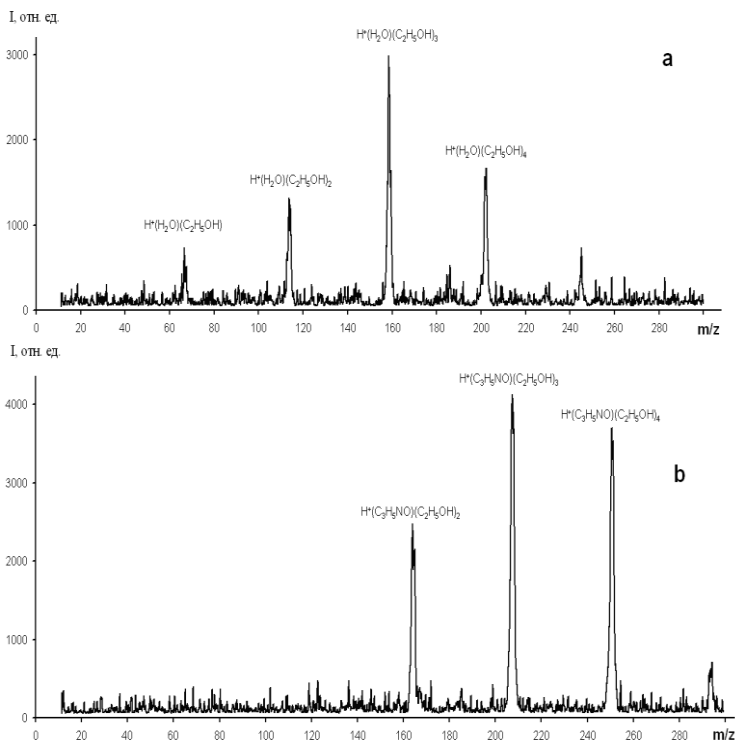


Рис. 13. Масс-спектры раствора акриламида в H_2O с концентрацией $1.4 \cdot 10^{-5}$ Моль/л с барботированием образца при а) $U_c = -25,55В$, б) $U_c = -28,55В$ и давлении $P = 0.4$ атм

Идентификация пиков спектра СПИП, полученных при давлении $P = 0.4$ атм., (рис. 12) была произведена аналогично рассмотренному выше, т.е. получением масс-спектров ионов, проходящих через СПИП при соответствующих значениях компенсирующего напряжения. На рис. 13 показан масс-спектр, полученный при установке а) $U_d = 2,58$ кВ и $U_c = -25,55$ В на электродах СПИП и б) $U_d = 2,58$ кВ и $U_c = -28,55$ В. Видно, что спектр **а** содержит только кластерные ионы вида $H^+(H_2O)(C_3H_5NO)_n$. Спектр **б** содержит только протонированные ионы акриламида, кластеризованные молекулами этанола. Таким образом, акриламид, в виде его протонированных ионов, кластеризованных молекулами этанола, удалось выделить из полного набора ионов предварительным разделением СПИП при пониженном давлении.

ВЫВОДЫ

1. Предложены и экспериментально проверены возможности улучшения работы СПИП /МС за счет таких параметров как электрические поля, давление и геометрия ионного тракта.

2. Впервые показано увеличение чувствительности тандема СПИП /МС примерно в 10 раз за счет устранения эффекта ионной ловушки, «ответственного» за образование заряженного облака, ограничивающего выходной поток ионов.

3. Впервые предложена и проверена идея об оптимизации работы СПИП по чувствительности и разрешающей способности, при прикладывании напряжения ряби на полусферический электрод ввода ионов в масс-спектрометр.

4. Показано, что с точки зрения соотношения сужение пика/уменьшение интенсивности, подача напряжения ряби на выходной электрод до 6 раз более эффективна по сравнению с ранее существовавшими методами.

5. Установлено, что существует предел применимости эффекта сужения пиков при подаче напряжения ряби.

6. Разработана методика для обнаружения акриламида из водных растворов при помощи тандема СПИП /МС.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Первухин В.В., Шевень Д.Г. Исследование методов подавления влияния облака зарядов в спектрометре приращения ионной подвижности как способа увеличения его чувствительности // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, вып.1. – С. 114-120.

2. Первухин В.В., Шевень Д.Г. Увеличение разрешения спектрометра приращения ионной подвижности при применении напряжения ряби // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т.34, вып. 22. – С. 57-63.
3. Pervukhin Viktor V. and Sheven Dmitriy G. Ion Peak Narrowing by Applying Additional AC Voltage (Ripple Voltage) to FAIMS Outlet Electrode // J Am Soc Mass Spectrom. – 2010. – V. 21. – P. 47-52.
4. Первухин В.В., Шевень Д.Г. Исследование прохождения ионов через спектрометр приращения ионной подвижности для увеличения чувствительности и разрешающей способности прибора // Научно-техническая конференция «Вакуумная наука и техника». Материалы конференции. – Дагомыс. – 2008. – С. 15-19.
5. Первухин В.В., Шевень Д.Г. Увеличение разрешения при применении напряжения “ряби” и методы подавления облака заряда в спектрометрии приращения ионной подвижности // Третья всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» Материалы конференции. Москва. – 2009. – С. 170.
6. Шевень Д.Г. Использование тандема СПИП – МС для обнаружения акриламида в водных растворах // Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 80-летию со дня рождения Б.И. Пещевицкого. Новосибирск. – 2009 – С. 57.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Dahl D.A. *SIMION 3D Version 6.0 User's Manual* //1995; <http://cite-seer.ist.psu.edu/article/dahl95users.html>.
- [2] Буряков И.А. *Определение кинетических коэффициентов переноса ионов в воздухе как функций напряженности электрического поля и температуры* // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – С. 15-20.
- [3] Shvartsburg A.A., Tang, K., Smith R.D. *FAIMS Operation for Realistic Gas Flow Profile and Asymmetric Waveforms Including Electronic Noise and Ripple* // J. Am Soc Mass Spectrom. – 2005. – V. 16. – P. 1447-1455.
- [4] Nazarov E.G., Coy S.L., Krylov E.V., Miller R.A. and Eiceman G.A. *Pressure effects in differential mobility spectrometry* // Anal. Chem. – 2006. – V.78. – P. 7697-7706.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 10.03.2011

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать оперативная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 120. Заказ № 33

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090