

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОСПРЕЙ ИОНИЗАЦИИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Электроспрей – это метод, позволяющий осуществить переход ионов из раствора в газовую фазу. В настоящее время биомедицинская масс-спектрометрия на основе электроспрей ионизации занимает ведущее положение среди методов и технологий аналитических исследований.

Существует три основных этапа в получении ионов в газовой фазе из раствора электролита посредством электроспрея: (1) Получение заряженных капель на срезе капилляра; (2) Сокращение размеров заряженных капель посредством испарения растворителя и последующая дезинтеграция капель; и (3) непосредственно механизм получения ионов в газовой фазе из этих капель.

Формирование заряженных капель на срезе капилляра происходит следующим образом: напряжение прикладывается к металлическому капилляру, который расположен напротив электрода. Этот электрод в электросрее может быть пластиной с отверстием или с узким капилляром, ведущими к масс спектрометру. Значение поля на вершине капилляра, когда противоположный электрод большой и плоский может быть оценено с помощью соотношения:

$$E_c = \frac{2V_c}{r_c \ln(4d/r_c)}$$

Здесь  $V_c$  потенциал,  $r_c$  - внешний радиус капилляра и  $d$  - расстояние между вершиной капилляра и противоположным электродом. Электрическое поле  $E_c$  на вершине капилляра достаточно сильное ( $E_c \sim 10^6$  В/м).

Раствор, обычно получают с использованием полярного растворителя.

При включении напряжения, поле  $E_c$  будет проникать в раствор на вершине капилляра, и положительные и отрицательные ионы в растворе начнут перемещаться под действием поля. Эффект перераспределения заряда противодействует приложенному полю и приведёт к свободному от поля состоянию внутри раствора. Когда капилляр является положительным электродом, положительные ионы будут дрейфовать вдоль линий поля в растворе, т.е. навстречу мениску жидкости, а отрицательные ионы будут удаляться от поверхности. Взаимное отталкивание позволяет положительным зарядам и жидкости двигаться вдоль поля. Используя коническую форму, так называемый конус Тейлора, и достаточно сильное приложенное поле, можно получить хорошую струю из вершины конуса, которая разлетается на мелкие заряженные капли

Капли положительно заряжены благодаря избытку положительных ионов в электролите на поверхности конуса и в струе. Заряженные капли, создаваемые конической струёй дрейфуют через атмосферу вдоль линий поля по направлению к противоположному электроду. Испарение растворителя при постоянном заряде приводит к уменьшению объёма капель и к увеличению электрического поля на их поверхности. На данном радиусе отталкивание преодолевается поверхностным натяжением. Далее следуют многократные испарения растворителя и многократный распад капель. Последовательный распад приводит в конечном итоге к газовой фазе ионов. Энергия, необходимая для испарения растворителя обеспечивается тепловой энергией окружающей атмосферы.

Заряженные капли, создаваемые электросреем, уменьшаются в размерах до тех пор, пока заряд не станет постоянным. Заряд капель сохраняется постоянным в силу того, что эмиссия ионов из растворителя в газовую фазу - это процесс эндонергетический. Уменьшение радиуса капель  $R$  при постоянном заряде  $q$  приводит к увеличению электростатического

отталкивания зарядов у поверхности до тех пор, пока капли не достигнут Релеевского предела стабильности:  $q_{Ry} = 8\pi(\sigma_0)R^3)^{1/2}$

Релеевское уравнение дает состояние, при котором электростатическое отталкивание становится эквивалентно силе, обусловленной поверхностным натяжением  $\gamma$ . Заряженные капли становятся нестабильными, когда их радиус и  $R$  и заряд  $q$  удовлетворяют вышеуказанному уравнению. Экспериментально доказано, что капли продолжают делиться и в некотором удалении от Релеевского предела.

Существует два способа получения ионов в газовой фазе из очень маленьких сильно заряженных капель. Первый способ заключается в том, что формируются очень маленькие капли, которые содержат только один ион. Испарение растворителя из такой капли приводит к образованию иона в газовой фазе.

Когда мы имеем дело с макроионами, такими как например белок, необходимо принимать во внимание две особенности: (1) большой размер этих объектов и (2) специальная природа молекулярного состава белка по отношению к растворителю. Эта нерастворимость значительно упрощает выделение белка из капельки. Когда многозарядный протонированный белок находится в капле, близлежащие отрицательные ионы будут приводить к общей нейтральности капли. Поскольку белок приближается к поверхности, некоторые из противоионов могут быть оставлены позади. Часть белка и заряда протона прорывается через поверхность капли. В силу того, что белок - плохо растворимый, происходит постепенное вытеснение белка. Этому будет способствовать отталкивание зарядов той части поверхности которая содержит растворитель. Однако, этот процесс не может конкурировать с быстродействующим испарением растворителя из капельки, которая может вести к расщеплению Рэлея или, если капелька маленькая, к образованию ионного остатка.

Второй способ, предложенный Ирибарном и Томпсоном, заключается в следующем. При уменьшении радиуса капли до определенного размера, становится возможна эмиссия ионов из капли. Этот процесс называется “ионное испарение”, и он начинает доминировать над кулоновским делением при  $R \leq 10$  нм.

Ирибарн и Томпсон вывели уравнение для скорости ионной эмиссии из заряженных капель. Кроме того, уравнения включают в себя зависимость скорости испарения от химических свойств ионов.

$$k_1 = \frac{k_b T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / kT}$$

где  $k_b$  - постоянная Больцмана,  $T$  – температура капли, и  $h$  – постоянная Планка.

*Вывод:* Электроспрэй, в котором десольвация постепенно обеспечивается тепловой энергией при относительно низких температурах, является мягким методом. Для более ранних методов ионизации, в которых ионы перемещаются из раствора в газовую фазу, таких как атомная бомбардировка и плазменная десорбция, необходима высокая энергия в сильно локализованных состояниях за короткое время. Эти методы приводят не только к ионной десольвации, но ещё и к фрагментации или даже лавинной ионизации, т.е. созданию ионов из нейтралей. Критерием мягкости таких методов может служить степень избежания ионной фрагментации. С этой точки зрения электроспрей - это наиболее мягкий метод из имеющихся. Масс-спектрометрия на основе электроспрей ионизации заменяет электрофорез, конкурирует или комбинируется с жидкостной или газовой хромато-спектрометрией. Примеры решаемых задач: определение молекулярного веса при синтезе веществ, верификация типа веществ в химии, определение качества синтетических пептидов в смесях. Физика процессов, имеющих место при электроспрей ионизации достаточно сложна, потому исследования в данном направлении представляются актуальными и нуждаются в проведении соответствующих физических экспериментов.