

ESTUDIO DEL MECANISMO DE IONIZACIÓN DE LA FUENTE DBDI PARA MUESTRAS VAPORIZADAS A TRAVÉS DEL EMPLEO DE DOPANTES

Marcos Bouza¹, Julio García-Martínez¹, Bienvenida Gilbert-López¹, Sebastian Brandt², Juan F. García-Reyes¹, Antonio Molina-Díaz¹ and Joachim Franzke²

¹Grupo de Investigación Química Analítica de la Universidad de Jaén (FQM-323), Campus Las Lagunillas, edif. B3, 23071, Jaén, España

²ISAS—Leibniz Institut für Analytische Wissenschaften, Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, 44139 Dortmund, Alemania.

1. Introducción

La ionización a condiciones ambientales acoplada a espectrometría de masas (AIMS) se ha convertido en una herramienta imprescindible para el análisis directo de muestras. Este tipo de técnicas permiten análisis rápidos, minimizando el tratamiento previo de muestra. [1] Las fuentes AIMS se pueden dividir en fuentes basadas en spray, laser o plasma. [2] Estas últimas representan un grupo importante, ya que permiten una amplia cobertura química, detectando desde compuestos polares a poco polares, unido a su versatilidad de diseño. Entre las fuentes de ionización de tipo plasma que han generado mayor expectación se encuentran las basadas en descargas de barrera dieléctrica o DBDs. [3] En nuestro grupo de investigación trabajamos con plasma basado en DBD como fuente de ionización acoplada a MS, denominada DBDI. Las fuentes de DBDI se basan en la generación de un plasma gracias a un material dieléctrico, normalmente vidrio. El diseño más común genera una descarga al aplicar una diferencia de corriente alterna entre los dos electrodos anulares que se encuentran en la parte exterior de un tubo de vidrio por el que circula un flujo constante de un gas inerte (He, Ar, etc), que actúa como gas de descarga. Además de como fuente para AIMS, DBDI se ha acoplado exitosamente a técnicas separativas como la cromatografía de gases (GC), la cromatografía líquida (LC) o la electroforesis capilar (CE) para su posterior análisis por espectrometría de masas. [4-6]

Para entender y utilizar una fuente de ionización es importante conocer sus mecanismos de ionización. En el caso de las fuentes basadas en plasma, siempre se ha considerado que su ionización es similar a la ionización química a presión atmosférica o APCI (por sus siglas en inglés). La mayoría de los estudios seminales sobre mecanismos de ionización química originada por plasmas acoplados a MS se han

llevado a cabo con ionización química, tanto a baja presión como a presión atmosférica. [7] La ionización APCI requiere de la formación de iones reactivos que posteriormente van a ionizar los analitos mediante mecanismos como transferencia protónica o transferencia de carga. El nitrógeno es una pieza fundamental en APCI; cuando los electrones provenientes de la descarga interactúan con el nitrógeno atmosférico, forman iones nitrógeno ($[N_2]^+$) y estos reaccionan con el agua y otros componentes atmosféricos, formando los iones reactivos. [8] Sin embargo, cuando se utiliza un gas inerte para generar la descarga, como en el caso de DBDI, éste cambia la reactividad en fase gas. La presencia de especies excitadas de alta energía o átomos metaestables permiten otro tipo de mecanismos de ionización (p. ej., ionización tipo *Penning*).

En el presente trabajo se han investigado los mecanismos de ionización de una fuente de DBDI para el análisis de muestras líquidas. Para ello, se han utilizado hidrocarburos aromáticos policíclicos o HAPs como compuestos modelo, ya que en función del ambiente de ionización pueden formar especies radicalarias ($[M]^+$) o protonadas ($[M+H]^+$). A su vez, para un mayor entendimiento de los mecanismos de ionización, se ha evaluado el efecto del gas de descarga (He y Ar-propano) y se ha modificado la reactividad de la fase gas usando dopantes (anisol, tolueno, clorobenceno y fluorobenceno).

2. Experimental

2.1. Materiales y reactivos

Se ha utilizado un estándar analítico que contiene 16 HAPs en acetonitrilo a una concentración de 10 mg/L (*TraceCERT PAH calibration mix*) suministrado por Sigma Aldrich (Madrid, España). La mezcla contiene: naftaleno (Nap), acenaftileno

(Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pyr), benzo[a]antraceno (B[a]ant), criseno (Chry), benzo[b]fluoranteno (B[b]flt), benzo[k]fluoranteno (B[k]flt), benzo[a]pireno (B[a]pyr), dibenz[a,h]antraceno (DiB[ah]ant), benzo(g,h,i)perileno (B[ghi]per), e indeno[1,2,3-cd]pireno (In[123cd]py). Los dopantes (clorobenceno, fluorobenceno, anisol y tolueno) junto con los estándares individuales de B[b]flt, B[a]pyr y los disolventes para los análisis LC/MS, agua, acetonitrilo y ácido fórmico grado LC/MS también fueron adquiridos en Sigma Aldrich (Madrid, España).

2.2. Fuentes DBDI y APCI

La fuente DBDI utilizada es una DBD anillo a anillo sobre un capilar de vidrio. [9] El plasma se genera utilizando 2.5 kV aplicados al electrodo frontal, para lo que usa un generador de alto voltaje de corriente alterna, operado en un régimen de onda cuadrada a una frecuencia de 20 kHz. El flujo del gas de descarga es de 150 mL/min. Como gases de descarga se utilizaron helio (pureza 99.999%) y argón-propano (Ar-Prop): una mezcla de argón (pureza 99.999%) conteniendo 3000 ppm de propano que se adquirió en Air Liquide (Madrid, España).

La corriente utilizada en el caso de la fuente APCI fue de 4 μ A.

2.3. Análisis utilizado LC e infusión directa acoplados a MS

Se empleó un sistema de cromatografía de líquidos UHPLC (Agilent Series 1290 Infinity, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EEUU). Diez microlitros de la mezcla de HAPs se han inyectado durante cada análisis. Las fases móviles utilizadas fueron: agua con 0.1% de ácido fórmico (A) y acetonitrilo con 0.1% de ácido fórmico (B). La separación se ha realizado utilizando una columna de fase reversa C18 (ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD 2.1x100 mm, 1.8 μ m, Agilent Technologies, Santa Clara, EEUU). El método cromatográfico mantiene constante un flujo de 50% de fase B durante 1 min, seguido por un gradiente lineal de fase B hasta obtener el 85% B en el minuto 3 de la separación. La proporción de fase B se aumenta hasta el 100% con un gradiente hasta el minuto 10 y se mantiene a 100% de fase B durante 2 min. El flujo utilizado es 200 μ L/min.

El espectrómetro de masas empleado presenta un analizador de tiempo de vuelo Agilent 6220 TOF (Agilent Technologies, Santa Clara, EEUU). Los parámetros de vaporización se mantuvieron

constantes para ambas fuentes de ionización, DBDI y APCI. Las condiciones fueron: temperatura de vaporización, 300 °C, nebulizador, 15 psi. Los parámetros relacionados con la operación del espectrómetro de masas fueron: voltaje del capilar, 3.5 kV; flujo del gas de secado, 3.4 L/min; *fragmentor*, 175 kV; *skimmer*, 65 V; RF del octapolo, 250 V. Los espectros de masas fueron adquiridos en un rango m/z 50-1100.

2.4. Dopantes

Una bomba de jeringa (74900 series, Cole Parmer Instruments, Illinois, USA) se usó para introducir los dopantes post-columna utilizando un acoplamiento como el recogido en el esquema de la Figura 1.

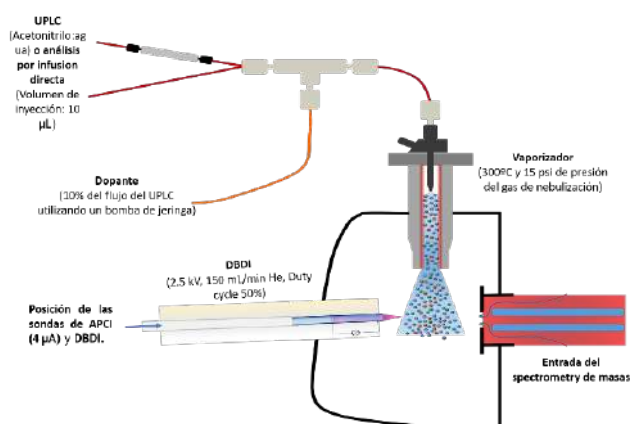


Figura 1. Esquema del acoplamiento utilizado para el estudio de los mecanismos de ionización de la fuente DBDI.

3. Resultados y discusión

Inicialmente se evaluaron las diferencias entre la ionización de la fuente DBDI operada con He (He-DBDI) como gas de descarga y la fuente tradicional de APCI. En condiciones normales APCI permite las señales de mayor intensidad y además promueve la formación de especies protonadas para los HAPs estudiados. Aun sin ser el mecanismo dominante, APCI facilita también la formación de iones radicales. Mientras que la fuente de ionización He-DBDI promueve la formación de iones radicales con apenas protonación. Más allá de la asunción inicial de unos mecanismos de ionización comunes, se observa como para HAPs, dos fuentes de ionización de plasma con dos principios de operación distintos se rigen por diferentes mecanismos: transferencia de protones en APCI y transferencia de carga para DBDI.

La transferencia protónica es un mecanismo dominante en la ionización de compuestos polares, mejor ionizados mediante electrospray. Sin embargo, la transferencia de carga es un mecanismo de gran importancia en las fuentes basadas en

plasma y por ello requiere una mayor atención. Para un estudio más detallado de este mecanismo se han usado dopantes, basándonos en el principio de las fuentes de fotoionización (APPI), cuya ionización se rige principalmente por la transferencia de carga. [10] Los dopantes cuando se usan en APPI suelen presentar potenciales de ionización menores que los de los analitos, favoreciendo un entorno rico en iones radicales que fácilmente pueden ionizar las moléculas de interés.

El primer efecto observado al usar dopantes vaporizados en la región de ionización de los plasmas fue un incremento de las intensidades de los iones radicales con respecto a las especies protonadas. El anisol es el dopante que presenta una mayor capacidad de ionización de entre los utilizados, favoreciendo la formación de iones

radicales por transferencia de carga de manera más efectiva en DBDI (incrementado la señal hasta 10 veces en algunos casos). Al incorporar la mezcla de Ar-propano como gas de descarga para este estudio, se encontraron resultados interesantes. Los iones metaestables de Ar tienen un potencial de ionización de 11.55 y 11.71 eV, muy por debajo del potencial de ionización del N₂ (15.6 eV) o del de los átomos metaestables de He (19.8 eV), por lo que el mecanismo de ionización para el plasma de Ar ha de ser diferente. La formación de radicales HAPs más efectiva se dio al combinar la descarga DBDI operada con Ar-Prop y anisol. Como se puede observar en la Tabla 1, el potencial de ionización del anisol es muy similar a los potenciales de ionización de los HAPs y a su vez al de los átomos metaestables de Ar. La probabilidad de una interacción efectiva

Tabla 1. Potenciales de ionización de los HAPs estudiados y los dopantes utilizados.

*Datos obtenidos en la página web del NIST (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>).

Compuesto	Potencial de ionización (eV)	Fórmula elemental	Dopantes	Potencial de ionización (eV)	Fórmula elemental
In[123cd]py	6.90[11]	C ₂₂ H ₁₂	Anisole	8.20*	C ₇ H ₈ O
B[k]flt	6.99[11]	C ₂₀ H ₁₂	Tolueno	8.83*	C ₇ H ₈
B[a]pyr	7.12*	C ₂₀ H ₁₂	Clorobenceno	9.07*	C ₆ H ₅ F
B[ghi]per	7.17*	C ₂₂ H ₁₂	Fluorobenceno	9.20*	C ₆ H ₅ Cl
B[b]flt	7.32[11]	C ₂₀ H ₁₂			
DiB[ah]ant	7.39*	C ₂₂ H ₁₄			
Pyr	7.43*	C ₁₆ H ₁₀			
Ant	7.44*	C ₁₄ H ₁₀			
B[a]ant	7.45*	C ₁₈ H ₁₂			
Chry	7.60*	C ₁₈ H ₁₂			
Ace	7.75*	C ₁₂ H ₁₀			
Phen	7.89*	C ₁₄ H ₁₀			
Flt	7.90*	C ₁₆ H ₁₀			
Flu	7.91*	C ₁₃ H ₁₀			
Acy	8.02*	C ₁₂ H ₈			
Nap	8.14*	C ₁₀ H ₈			

aumenta cuando los potenciales de ionización son similares o cercanos, tal como ocurre en fluorescencia.

Además, nuestros estudios mostraron la presencia de otras especies excitadas presentes en el plasma que han de intervenir en la ionización. Dentro de un plasma se pueden encontrar iones, átomos y moléculas excitadas, y especies neutras. Todas ellas pueden actuar de forma activa durante los procesos de ionización. Una de las especies, muchas veces obviada, es el estado excitado del N_2 , $N_2B^3\Pi_g$. Esta especie presenta un potencial de ionización de 7.7 eV, que, al compararlo con los potenciales de los HAPs, permitió la ionización de 11 de ellos. La presencia de una especie de alto potencial de ionización como los átomos metaestables de He no es suficiente para ionizar los HAPs con potencial por encima de 7.7 eV (Figura 3). Sin embargo, todos los que se encuentran por debajo de 7.7 eV (potencial de ionización del $N_2B^3\Pi_g$) sí que se ionizan eficientemente.

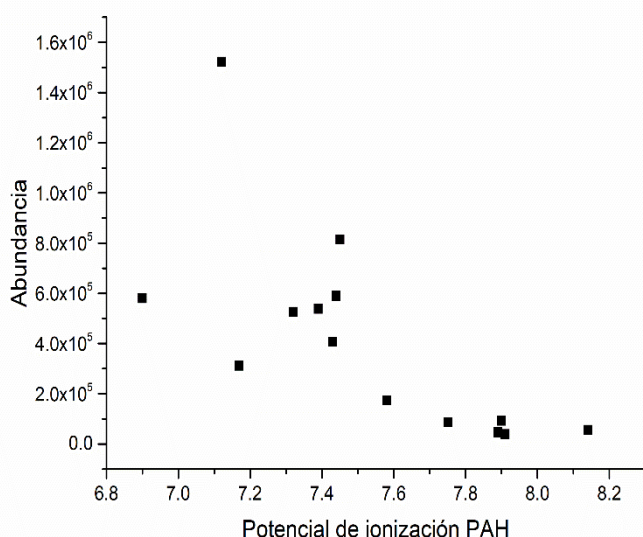


Figura 2. Intensidades de los diferentes HAPs analizados con He-DBDI, ordenadas en base a su potencial de ionización.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que pese a compartir naturaleza, dos fuentes basadas en plasma como APCI y DBDI presentan diferentes mecanismos de ionización. En el caso de los HAPs, APCI favorece la protonación y DBDI la formación de iones radicales. Los dopantes se utilizaron para favorecer la formación de iones radicales, pero a su vez mostraron la necesidad de sistemas con energías similares para favorecer las reacciones mediante transferencia de carga. Anisol es el dopante que permitió un mayor aumento de señal de éstos, siendo muy notable en el caso de la fuente

DBDI operada con una mezcla de Ar-propano como gas de descarga. Además, se ha encontrado que otras especies, obviadas hasta el momento, como el $N_2B^3\Pi_g$, intervienen en la ionización por transferencia de carga para especies con potenciales de ionización inferiores a 7.7 eV.

El resultado de esta investigación y el mayor entendimiento de los mecanismos de ionización permitirá una mejora en las aplicaciones analíticas de este tipo de fuentes de ionización.

Agradecimientos

La investigación ha sido financiada a través del Senatsverwaltung für Wirtschaft, Technologie und Forschung des Landes Berlin, el Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, el Deutsche Forschungsgemeinschaft y el Ministerium für Bildung und Forschung. También se agradece la financiación por parte del Proyecto PID2019-107691RB-I00 concedido por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. B.G.L. agradece los fondos recibidos del Ministerio de Ciencia a través del programa Ramón y Cajal (RYC2019-026581-I).

Referencias

- [1] Feider, C.L.; Krieger, A.; DeHoog, R.J.; Eberlin L. *S. Anal. Chem.* **2019**, *91*, 4266-4290.
- [2] Harris, G.A.; Galhena, A.S.; Fernández, F. M. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 4508-4538.
- [3] Brandt, S.; Klute, F. D.; Schütz, A.; Franzke, J. *Anal. Chim. Acta*, **2017**, *951*, 16-31.
- [4] Mirabelli, M.F.; Wolf, J. C.; Zenobi, R. *Analyst*, **2017**, *142*, 1909-1915.
- [5] Lara-Ortega, F. J.; Robles-Molina, J.; Brandt, S.; Schütz, A.; Gilbert-López, B.; Molina-Díaz, A.; García-Reyes, J. F.; Franzke, J. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, *1020*, 76-85.
- [6] Zhang, Y., Ai, W., Bai, Y.; Zhou, Y.; Wen, L.; Zhang, X.; Liu, H. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 8655-8661.
- [7] Harrison, A. G. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2nd ed.). Routledge. 1992.
- [8] Cubero Herrera, L.; Grossert, J. S.; Ramaley, L.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, *19*, 1926-1941.
- [9] Vogel, P.; Marggraf, U.; Brandt, S.; García-Reyes, J. F.; Franzke, J. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 3733-3739.
- [10] Vaikkinen, A.; Kauppila, T. J.; Kostianen, R. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2016**, *27*, 1291-1300.
- [11] Gutierrez-Urbano, I.; Villen-Guzman, M.; Perez-Recuerda, R.; Rodriguez-Maroto, J. M. *J. Contam. Hydrol.* **2021**, *243*, 103888.