

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 537.5

*На правах рукописи*

БАЛАКИН АЛЕКСАНДР АЛЕКСЕЕВИЧ

**ИНТЕРФЕЙСЫ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В МАСС-  
СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ ИОНОВ  
ИЗ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ**

1.3.2. – Приборы и методы экспериментальной  
физики

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Александр Балакин', written in a cursive style.

Черноголовка – 2022 г.

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Полевая экстракция ионов из растворов .....</b>	<b>16</b>
1.1. Полевое испарение ионов из диэлектрических жидкостей .....	18
1.2. Электрогидродинамическая ионизация .....	24
1.3. Методы экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении и их использование в масс-спектрометрии .....	30
1.3.1. Ионизация при электрораспылении .....	31
<b>Глава 2. Физические принципы использования мембранного         интерфейса для экстракции ионов из растворов .....</b>	<b>36</b>
2.1. Условие стабильности жидкости в каналах мембраны .....	38
2.2. Формирование электрического поля у поверхности жидкости .....	45
<b>Глава 3. Ток экстрагированных ионов .....</b>	<b>48</b>
3.1. Экспериментальные методики для измерения тока ионов .....	48
3.2. Зависимость тока от стимулирующего выход ионов напряжения .....	54
3.3. Зависимость тока от концентрации ионов в растворе .....	62
3.4. Распределение ионов по энергии поступательного движения .....	66
<b>Глава 4. Феноменологическая модель работы мембранного интерфейса ..</b>	<b>78</b>
4.1. Кинетика тока при зарядке поверхности мембраны .....	78
4.2. Ток полевого испарения и транспорт ионов в каналах мембраны .....	85
<b>Глава 5. Электрическое поле у поверхности раствора .....</b>	<b>94</b>
5.1. Напряженность стационарного электрического поля с учетом зарядки поверхности мембраны .....	96
5.2. Сопоставление модельных расчетов с данными экспериментов .....	103
5.3. Электрическое поле при нестационарном напряжении .....	114
<b>Глава 6. Масс-спектральные исследования полевого испарения ионов         из полярных растворов с применением ЭМИИ .....</b>	<b>126</b>
6.1. Экспериментальная методика для изучения состава выходящих из растворов ионов .....	127

6.2. Результаты масс-спектральных исследований полевого испарения ионов из полярных растворов с использованием ЭМИИ .....	133
6.2.1. Состав ионов при полевым испарении из полярного раствора .....	134
6.2.2. Кластерная оболочка ионов .....	149
6.2.3. Кластерная оболочка в модели непрерывной среды .....	161
6.2.4. Ионизация молекул растворителя при полевым испарении ионов .....	172
6.2.5. Полевое испарение двухзарядных ионов из полярного раствора ..	182
6.2.6. Особенности испарения двухзарядных ионов .....	187
<b>Глава 7. Импульсное полевое испарение ионов из полярных растворов ..</b>	<b>196</b>
7.1. Экспериментальные исследования импульсного полевого испарения ионов из полярных растворов .....	198
7.1.1. Методика для изучения работы ЭМИИ в импульсном режиме .....	202
7.1.2. Влияние параметров стимулирующих импульсов .....	210
7.2. Генерация ионов в ЭМИИ в импульсном режиме .....	215
7.2.1. Образование легких ионов .....	224
7.3. О возможности безбарьерного полевого испарения ионов .....	229
7.4. Низковольтный мембранный интерфейс для экстракции ионов из полярных растворов .....	234
7.4.1. Электрическое поле в интерфейсе с поверхностью модифицированной мембраной .....	238
7.4.2. Методика импульсной экстракция ионов с использованием поверхностью модифицированной мембран .....	246
7.4.3. Спектр ионов при использовании импульсного модифицированного интерфейса .....	252
<b>Глава 8. Экстракция ионов из жидкости при атмосферном давлении ....</b>	<b>258</b>
8.1. Особенности использования мембранного интерфейса при атмосферном давлении .....	260
8.2. Исследование экстракции ионов в атмосферном ЭМИИ масс-спектральными методами .....	265

8.3. Локальное электрическое поле у границы раздела фаз и механизм выхода ионов из жидкости .....	277
8.4. Перспективы использования мембранного интерфейса в тандемных приборах с масс-спектральным детектированием .....	287
<b>Заключение</b> .....	294
<b>Список сокращений и условных обозначений</b> .....	298
<b>Список литературы</b> .....	298

## ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение и идентификация слаболетучих веществ в водных растворах, находящихся в атмосферных условиях, представляют большой интерес в решении проблем, связанных с мониторингом экологической обстановки, специальных задач, может найти применение в медицине и других областях. Начало исследований, которые легли в основу этой работы, связано с разработкой идеи о создании устройства, которое осуществляло бы эффективный транспорт ионов из раствора, находящегося при атмосферном давлении, в вакуум для их идентификации методами масс-спектрометрии. Такое устройство должно существенно уменьшать поток нейтральных молекул из атмосферы, но вместе с тем обеспечить беспрепятственное прохождение ионов в вакуум.

По сути, устройство должно быть неким интерфейсом между атмосферой и вакуумом, обеспечивающим прохождение ионов и блокирующим поток в вакуум нейтральных молекул. На первый взгляд, невозможно совместить способность интерфейса ограничивать поток нейтральных молекул атмосферного воздуха (для этого интерфейс должен обладать свойствами достаточно плотной и прочной среды, чтобы не разрушаться при давлении в одну атмосферу) и возможность прохождения ионов (для этого среда должна позволять ионам достаточно свободно двигаться). Однако проблема может быть решена, если в качестве интерфейса использовать полимерную мембрану, пронизанную узкими каналами.

При некоторых условиях можно добиться того, что диэлектрическая жидкость, помещенная на одну сторону мембраны, не будет вытекать через каналы на другую сторону даже, когда жидкость находится под давлением порядка атмосферного или немного выше. Эти условия состоят в том, что жидкость, с одной стороны, должна определенным образом смачивать полимерную основу мембраны, а, с другой – диаметр каналов мембраны должен быть достаточно малым, чтобы силы поверхностного натяжения уравнивали давление на жидкость. Так обеспечивается транспорт ионов по каналам мембраны до границы раздела фаз. При этом полимерная основа мембраны сохраняет механическую прочность при разности давлений около атмосферного.

Другая проблема в реализации этой идеи, состоит в том, что на границе раздела фаз жидкость-вакуум существует достаточно высокий энергетический барьер, обусловленный, как поляризацией плотной среды, так и межмолекулярным взаимодействием. Этот барьер при обычных условиях препятствует выходу ионов из жидкости. Высота барьера может быть уменьшена, если границу раздела фаз поместить в электрическое поле. Для эффективного выхода ионов из диэлектрической жидкости необходимы электрические поля с напряженностью порядка 10 МВ/см и более.

Переход ионов из жидкости под действием электрического поля в газовую фазу получил название полевого испарения ионов [1, 2]. Полевое испарение ионов является фундаментальным явлением, происходящим на границе раздела фаз в сильном электрическом поле. Первоначально это название относилось к выходу ионов с поверхности твердых и жидких металлов [3, 4].

Настоящая работа посвящена разработке метода полевого испарения ионов из полярных растворов, в котором использование полимерных трековых мембран позволяет стабилизировать поверхность жидкости в сильном электрическом поле, что дает возможность проведения прямых экспериментов по изучению фундаментальных аспектов полевого испарения ионов. Оказалось, что мембранный интерфейс может также обеспечивать извлечение ионов из полярных растворов в атмосферных условиях, что позволяет применять его с масс-спектрометрами, ориентированными на атмосферные ионные источники.

### **Актуальность темы исследования**

В последнее время большое внимание уделяется развитию методов масс-спектрального анализа, как одного из важнейших направлений современных аналитических исследований в различных областях науки, а также при проведении прикладных исследований. Создание ионных форм анализируемых веществ является необходимым этапом любого масс-спектрального исследования. Для простых веществ, обладающих высокой летучестью, применяемые в масс-спектрометрии методы ионизации хорошо известны. Вместе с тем, многие вещества не являются легколетучими, и их получение в достаточных

концентрациях в газовой фазе представляет серьёзную проблему. Применение к ним известных методов ионизации часто невозможно из-за разрушения исходных молекул анализируемого вещества, а, следовательно, ведет к потере информации о их строении. Это относится, в первую очередь, к слаболетучим органическим веществам, особенно, биоорганическим соединениям, интерес к изучению которых масс-спектральными методами возрос в последнее время [5–8]. В связи с этим, разработка новых методов и подходов для неразрушающей ионизации нелетучих соединений является одной из актуальнейших задач современной масс-спектрометрии, особенно тех её разделов, которые связаны с исследованиями в области органической химии, биохимии, медицины и экологии.

Полевое испарение ионов из растворов является методом получения газофазных ионов исследуемых веществ, образующихся в полярном растворителе за счет электролитической диссоциации. Формально метод можно отнести к методам мягкой ионизации, поскольку в процессе выхода иона из раствора не только сохраняется структура исходного иона, но в газовую фазу переносится и часть его сольватной оболочки, состоящей из полярных молекул растворителя.

Ионные источники на основе полевого испарения ионов из полярных растворов с применением мембранного интерфейса способны осуществлять прямой ввод ионов в вакуумную камеру анализатора, что обеспечивает минимальные потери ионов, а значит и высокую чувствительность анализа. Кроме того, в таких источниках не требуется больших количеств анализируемого вещества, что чрезвычайно важно при проведении анализа веществ, которые нарабатываются в малых количествах.

Вместе с тем, для практического применения ионных источников, использующих полевое испарение из растворов, необходимо знать основные принципы, которые определяют работу источника. В частности, важно установить соотношение между парциальными потоками ионов в газовую фазу и их концентрациями в растворе, а также связь скорости полевого испарения с природой ионов, величиной заряда и его локализацией в ионах соединений

сложного состава. Таким образом, изучение фундаментальных аспектов полевого испарения ионов также необходимо и является весьма актуальным.

### **Степень разработанности темы**

Несмотря на то, что процесс полевого испарения ионов из растворов давно [1], к началу выполнения работы прямых экспериментальных методов для изучения полевого испарения ионов из диэлектрических жидкостей развито не было. Это связано с тем, что выход ионов в паровую фазу экспериментально можно наблюдать только в достаточно сильных электрических полях с напряженностью  $\sim 10$  МВ/см и выше. В столь сильном электрическом поле свободная граница раздела фаз перестает быть устойчивой, на поверхности жидкости возникают конусообразные нестабильные образования, с вершины которых происходит разбрызгивание жидкости (электрораспыление) до того, как из неё начинают выходить ионы в заметном количестве [9,10].

Электрораспыление долгое время оставалось единственным методом, позволяющим получать информацию о полевым испарении ионов из растворов в обычных условиях. Экспериментально установлено, что при электрораспылении первоначально образуются заряженные микрокапли, которые благодаря испарению жидкости затем трансформируются в наноразмерные капли, способные эмитировать содержащиеся в них ионы за счет кулоновского расталкивания [11–18]. Поскольку получение ионов в процессе электрораспыления является результатом некоторого числа промежуточных процессов, в экспериментах по электрораспылению растворов надежно можно наблюдать лишь финальный состав ионов [19–23]. Данные о промежуточных процессах носят непрямой и часто весьма ограниченный характер. Главным образом это связано с тем, что в экспериментах по электрораспылению не известны ни размеры нанок капель, из которых эмитируются ионы, ни их пространственное положение. Изучению электрораспыления и роли полевого испарения в процессе ионизации посвящены многочисленные работы и обзоры (например, [24, 25]). Началом теоретических исследований по изучению выхода



ионов из заряженных капель, по-видимому, можно считать работу Ирибарне и Томсона, которая была опубликована в конце 70-х годов прошлого столетия [1]. Моделирование эволюции заряженных капель также стало одним из направлений исследований [25]. Выводы, сделанные в этих работах о механизмах формирования ионов при электрораспылении, до сих пор остаются предметом обсуждения [26].

Экспериментальные исследования полевого испарения ионов из растворов с использованием полимерных трековых мембран были начаты в конце 80-х годов прошлого столетия в Филиале ИНЭПХФ РАН под руководством профессора Б.С. Яковлева. (Историческую справку о начале работ по реализации этой идеи можно найти в [27]). Используя оригинальную методику, удалось получить важную информацию о том, что ионная компонента в потоке заряженных частиц, выходящих из раствора под действием постоянного электрического поля, составляла основную часть [28]. Этот результат показывал возможность использования трековых мембран в ионных источниках для масс-спектрального анализа растворов. Тогда же были получены первые масс-спектры ионных пучков, генерированные электромембранным ионным источником [29]. Кроме того, были получены первые результаты по изучению энергетического распределения ионов в пучке. Перспективность этого направления для создания ионных источников нового типа уже тогда была отмечена в обзоре по использованию мембранных технологий в масс-спектрометрии [30]. Настоящая работа является развитием исследований начатых в нашей лаборатории Б.С. Яковлевым.

### **Цели и задачи**

Главными целями работы были разработка метода прямого полевого испарения ионов из растворов, основанного на применении полимерных трековых мембран, и оценка возможности его применения для детектирования ионов в полярных растворах масс-спектральными приборами, а также изучение фундаментальных аспектов полевого испарения ионов в условиях стабильной

поверхности жидкости в сильном электрическом поле.

Достижение этих целей сопряжено с решением ряда отдельных задач, основными из которых являются:

- а) создание интерфейса с полимерной трековой мембраной для экстракции ионов из полярных растворов;
- б) разработка методик использования мембранных ионных источников с масс-спектрометрами различного типа;
- в) изучение особенностей полевого испарения ионов различной природы;
- г) исследование кинетики выхода ионов из каналов мембранного интерфейса;
- д) исследование возможности использования полимерных трековых мембран в импульсных источниках ионов;
- е) изучение перспектив применения в ионных источниках интерфейсов с поверхностно модифицированными мембранами;
- ж) разработка мембранного интерфейса для генерации газофазных ионов в атмосферных условиях.

### **Научная новизна**

В работе разработан новый метод полевой экстракции ионов из полярных растворов, в котором стабилизация поверхности жидкости в сильном электрическом поле обеспечивается локализацией раствора в наноразмерных каналах полимерной мембраны. Продемонстрирована возможность получать прямые экспериментальные данные о полевым испарении ионов из полярных растворов в условиях стабильной границы раздела фаз. Изучены механизмы формирования сильного локального электрического поля у поверхности раствора в различных режимах эмиссии ионов. Получены прямые данные о составе выходящих из раствора кластерных ионов, выявлены особенности формирования кластерных оболочек для ионов различной природы. Впервые на основе теоретического анализа модели и экспериментальными исследованиями продемонстрирована возможность создания низковольтного импульсного интерфейса для экстракции ионов из полярных растворов с использованием

поверхностно модифицированных трековых мембран. Впервые показана возможность получения газофазных ионов сложных биоорганических соединений ионов в атмосферных условиях путем их экстракции из водных растворов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Появилась возможность построения более надежных теоретических моделей полевого испарения ионов, опирающихся на данные прямых экспериментов, полученных в условиях стабильной границы раздела фаз при заданных параметрах процесса. Эти данные включают информацию об энергетическом распределению экстрагированных из раствора ионов, влиянии природы ионов на скорость их перехода в паровую фазу, включая заряд и его локализацию на ионе.

Практическую значимость работы определяет возможность создания электромембранных ионных источников, которые отличаются от существующих простотой конструкции и управления, использованием малых объемов анализируемого материала, а также низкими потерями ионов при проведении анализа методами масс-спектрометрии. Мембранный интерфейс можно также использовать в tandemных приборах с масс-спектральной идентификацией.

### **Методология и методы исследования**

Основные результаты работы были получены с помощью экспериментальных методов исследований. Анализ полученных экспериментальных данных, включая их численное моделирование, был выполнен с использованием теоретических методов и представлений, учитывающих характер исследованных процессов.

Методологически работу можно условно разбить на две части. Первая посвящена изучению базовых электрофизических принципов работы мембранного интерфейса, используемого для генерации газофазных ионов их полевою экстракцию из растворов. В этой части основные методы исследования базировались на измерении тока в системе раствор-мембрана-вакуум в различных условиях. Кроме того, для интерпретации и сопоставления результатов использовались методы моделирования, включая методы численного

моделирования электрических полей. Полученные в этой части результаты стали основой для перехода ко второй части, посвященной изучению состава ионных пучков, генерируемых ионным источником, в котором интерфейсом служила трековая мембрана. В этой части во всех экспериментах использовалась масс-спектральная техника, причем применялись масс-спектрометры, использующие различные принципы разделения ионов по массе. При интерпретации результатов также использовались модели, позволяющие анализировать полученные данные.

### **Положения, выносимые на защиту**

Следующие положения выносятся автором на защиту.

1. Интерфейс на основе полимерной трековой мембраны с наноразмерными каналами способен обеспечить эффективный транспорт ионов из раствора, находящегося при атмосферных условиях, в вакуум для их идентификации масс-спектральными методами без разбрызгивания раствора в электрических полях высокой напряженности.
2. Под действием электрического поля в паровую фазу переходят кластерные ионы, в состав которых входят несколько молекул растворителя; размер и строение кластерной оболочки зависят от размера центрального иона и локализации заряда на центральном ионе. При этом поток ионов зависит от напряжения, стимулирующего их переход в паровую фазу, и концентрации ионов в растворе.
3. Концентрация ионов растворителя на границе раздела фаз возрастает в сильном электрическом поле, стимулирующем эффективную эмиссию ионов из водно-глицериновых смесей, на несколько порядков по сравнению с концентрацией, поддерживаемой за счет автопротолиза в отсутствие электрического поля, что может влиять на зарядовое состояние сложных биоорганических ионов аналита, регистрируемое масс-спектрометрическим прибором.
4. В мембранном интерфейсе эффективный транспорт ионов из полярного раствора в паровую фазу обеспечивается наличием у поверхности раствора сильного электрического поля, которое в стационарных условиях создается,

главным образом, за счет зарядки полимерной поверхности мембраны вторичными ионами, а в нестационарных условиях – из-за эффекта острия.

5. Для улучшения управления ионным источником с интерфейсом на основе трековой мембраны может быть использован импульсный режим извлечения ионов из растворов.
6. Применение интерфейса на основе поверхностно модифицированной трековой мембраны с проводящим слоем на вакуумной стороне позволяет существенно снизить напряжение, стимулирующее переход ионов из полярной жидкости в газовую фазу, подавить образование посторонних ионов во вторичных процессах и упростить управление потоком выходящих из раствора ионов.
7. Применение мембранного интерфейса в атмосферных условиях позволяет генерировать газофазные ионы, включая ионы биоорганических молекул, путем их полевой экстракции из полярного раствора с последующей их регистрацией масс-спектральным прибором, использующим атмосферную ионизацию.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечена многолетним успешным опытом использования мембранной технологии для транспорта ионов из полярных растворов в паровую фазу как при проведении исследований фундаментальных аспектов полевого испарения ионов, так и при изучении состава, выходящих из раствора ионов масс-спектральными методами анализа ионных пучков. Статьи по теме диссертации прошли экспертизу при публикации в признанных научным сообществом реферируемых отечественных и зарубежных изданиях. Правомерность использования предлагаемых методов и результаты исследований подтверждены также независимыми исследованиями [31, 32].

Кроме того, часть результатов была получена в зарубежных лабораториях при выполнении различных совместных международных проектов, в частности: в Израильском технологическом институте Технион (Хайфа, Израиль) [33], в Университете Южной Дании (Оденсе, Дания) [34], в Калифорнийском университете Сан-Франциско (США) [35], где высокая степень достоверности результатов обеспечивалась мировым уровнем используемой экспериментальной

техники, а также экспертизой признанных в международном научном сообществе участников проводившихся исследований.

Результаты работы по теме диссертации прошли апробацию на международных научных конференциях с участием специалистов самого высокого уровня, работающих в области изучения электрофизических и ионных процессов, а также использования аналитических методов в различных областях науки и техники. Ниже приведен список докладов на международных научных мероприятиях, в которых представлялись результаты, вошедшие в диссертационную работу.

1. A.A. Balakin, A.F. Dodonov, L.I. Novikova, V.L. Talrose, B.S. Yakovlev “Electric evaporation of ions from liquid in channels of polymer film”. The 43<sup>th</sup> Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta Georgia, USA, May 21-26, 1995.
2. A.A. Balakin, A.F. Dodonov, L.I. Novikova, V.L. Talrose “Physical Processes in Electromembrane Ion Source”. The 14<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference, Tampere, Finland, 25-29 August 1997.
3. A.A. Balakin, E.A. Balakina, A.F. Dodonov, L.I. Novikova, V.L. Talrose “Electromembrane ion source: basic processes”. The 47<sup>th</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, Texas, June 13-17, 1999.
4. A. A. Balakin, A. F. Dodonov, L. I. Novikova, V. L. Talrose “Cluster shell of ions produced by direct electric field extraction from glycerol/water solutions”. The 15<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Conference, Barcelona, Spain, 27 August - 1<sup>st</sup> September 2000.
5. A. Balakin, E. Balakina, L. Novikova, V. Talrose. “Field evaporation of ions from glycerol/water solutions with use of polymer track membranes”. The 14<sup>th</sup> International Conference on Dielectric Liquids, Graz, Austria, July 7-12, 2002.
6. A. A. Balakin, A. F. Dodonov, M. I. Markin, L. I. Novikova, V. L. Talroze “Track Membranes in Mass Spectral Analysis of Solutions”. The Workshop-school "Mass spectrometry in Chemical Physics, Biology and Ecology", Moscow/Zvenigorod, Russia, April 24-26, 2002.

7. A. A. Balakin, L. I. Novikova, V. L. Talroze "Could the ions be extracted without a solvent shell directly from liquid?" The Workshop-school "Mass spectrometry in Chemical Physics, Biology and Ecology", Zvenigorod, Russia, April 24-26, 2002.
8. A. A. Balakin, E. A. Buido, E. A. Golcova, L.I. Novikova, V.L. Talroze, M. A. Baldwin "Extracting Ions from Liquid Solutions and Ion Beam Formation in the Electromembrane Ion Source". The 52<sup>nd</sup> Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, Tennessee, USA, May 23-27, 2004.
9. A.A. Balakin, E.A. Golcova, L.I. Novikova, V.L. Talroze, E.A. Buido "Field extraction of ions from the liquid solutions with use of track membranes. Based aspects, mechanism and applications". The 5<sup>th</sup> International Electrohydrodynamic Workshop, Poitiers, France, August 30-31, 2004.
10. A. A. Balakin, E. A. Golcova, L.I. Novikova, V.L. Talroze, E. A. Buido "Ion beam formation by field extraction of ions from solution in membrane ion source". The 2<sup>nd</sup> International Workshop-school "Mass spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences", Zvenigorod, Russia, October 4-7, 2004.
11. A.A. Balakin, E.A. Buido, M.I. Markin, L.I. Novikova, M.A. Baldwin "Polymer track membranes for atmospheric pressure field extraction of ions from liquid solution". 5-ème Conférence de la Société Française d'Électrostatique Conference (SFE 2006), Grenoble, France, August 30-31, 2006.
12. A.A. Balakin, E.A. Buido, M.I. Markin, L.I. Novikova "Atmospheric extraction of bioorganic ions from solutions with use of membrane interface". The 3<sup>d</sup> International Conference-school "Mass spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences", Zvenigorod, Russia, April 16-21, 2007.
13. A.A. Balakin, E.A. Buido "Energy distribution of ions extracted from solutions in membrane ion source". The 3<sup>d</sup> International Conference-school "Mass spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences", Zvenigorod, Russia, April 16-21, 2007.
14. A.A. Balakin, E.A. Buido, S.G. Khidirov, L.I. Novikova. "Extracting Electric field in Electromembrane Ion Source". The 7<sup>th</sup> Conference of the French Society of

- Electrostatics (SFE 2010), Montpellier, France, August 30<sup>th</sup>/September 1<sup>st</sup>, 2010.
15. А.А. Балакин, Е.А. Буйдо, Л.И. Новикова, С.Г. Хидиров “Напряженность электрического поля при полевой экстракции ионов из растворов”. IV Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» с участием зарубежных ученых (памяти В.Л. Тальрозе), Звенигород, Россия, 10–14 октября 2010 г.
  16. А.А. Balakin, E.A. Buido “Extracting Electric Field on the Liquid Interface in the Electromembrane Ion Source”. 8<sup>ème</sup> Conférence de la Société Française d’Électrostatique (SFE 2012), Cherbourg-Octeville, France, 3-5 juillet 2012.
  17. А.А. Balakin, E.A. Buido, S.G. Khidirov “Direct barrier-free field evaporation of ions from polar solutions”. Innovation in Mass Spectrometry Conference (INN MASS SPEC 2013), Saint Petersburg, Russia, 14-18 July 2013.
  18. Балакин А.А., Буйдо Е.А., Хидиров С.Г. “Прямое безбарьерное полевое испарение ионов из полярных растворов”. V Международная конференция-школа для молодежи «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения», Санкт-Петербург, Россия 14-18 июля 2013 г.
  19. А.А. Balakin, E.A. Buido and S.G. Khidirov “Extraction of ions from polar solutions by high strength electric field pulses”. 9<sup>ème</sup> Congrès de la Société Française d’Electrostatique (SFE 2014). Du 27 au 29 Août 2014, Toulouse, France.

## **Глава 1. Полевая экстракция ионов из растворов**

Одним из наиболее информативных современных аналитических методов для изучения строения химических соединений в различных областях науки и при проведении прикладных исследований является масс-спектральный анализ. В его основе лежит разделение и идентификация ионов исследуемых веществ по массам в вакууме. Необходимым этапом любого масс-спектрального исследования является создание газофазных ионных форм анализируемых веществ.



Методы ионизации простых веществ, обладающих высокой летучестью, хорошо известны и давно применяются в масс-спектрометрии. Значительно более сложную задачу представляет собой получение ионов нелетучих веществ. Особенно это относится к получению ионов слаболетучих органических соединений, интерес к изучению которых масс-спектральными методами возрос в последнее время [5–8, 36]. Такие соединения не обладают ни термостабильностью, которая необходима для их испарения в достаточных количествах, ни устойчивостью к воздействию ионизирующих излучений. Поэтому разработка новых методов и подходов для неразрушающей ионизации нелетучих соединений является одной из актуальнейших задач современной масс-спектрометрии, особенно тех её разделов, которые связаны с исследованиями в области органической химии, биохимии, медицины и экологии. Решение этой задачи может оказаться полезной и в другом направлении аналитических исследований – дрейфовой спектроскопии, как в своем классическом использовании, так и в спектроскопии приращенной подвижности [37–40].

Один из способов получения ионов слаболетучих соединений основан на том, что первоначально они создаются в растворе аналита в полярном растворителе за счет электролитической диссоциации, а затем каким-либо способом извлекаются из раствора в паровую фазу. В частности, для этого используют электрические поля высокой напряженности. Явление стимулированного электрическим полем выхода ионов из конденсированной фазы в газовую называют полевым испарением ионов [4].

Полевое испарение ионов из растворов не является методом ионизации, поскольку генерация газофазных ионов происходит путем эмиссии из раствора ионов исследуемых веществ, уже созданных в полярном растворителе за счет электролитической диссоциации. В процессе выхода иона из раствора не только сохраняется структура иона, но частично и его сольватная оболочка, состоящая из молекул жидкости, которая образуется в растворе благодаря их полярности. Поэтому такой способ создания газофазных ионов анализируемых веществ формально относится к так называемым методам мягкой ионизации.

### 1.1. Полевое испарение ионов из диэлектрических жидкостей

Переход ионов из жидкости в паровую фазу связан с преодолением энергетического барьера на границе раздела фаз, высота которого значительно больше, чем в случае испарения нейтральных частиц, что обусловлено поляризационным взаимодействием между ионом и средой. Для оценки энергии поляризационного взаимодействия иона со средой обычно используют формулу Борна [41, 42]

$$U_p = -q^2(1-1/\varepsilon)/(8\pi\varepsilon_0 r_i), \quad (1.1)$$

которая связывает энергию поляризации  $U_p$  с радиусом иона  $r_i$ , его зарядом  $q$  и диэлектрической постоянной среды  $\varepsilon$  (здесь  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума). Поскольку величина  $U_p$  довольно значительна даже для неполярных жидкостей (для однозарядных ионов в зависимости от полярности среды и размера иона она составляет  $1 \div 3$  эВ), испарение ионов из жидкости является маловероятным процессом, скорость которого в обычных условиях намного меньше скорости испарения нейтральных частиц [1].

Однако, в отличие от испарения нейтральных частиц, величиной этой электрической части энергетического барьера можно управлять, прикладывая к границе раздела фаз электрическое поле. Для заметного уменьшения высоты энергетического барьера для перехода ионов в паровую фазу необходимы, как показывают теоретические оценки [1, 43], сильные электрические поля с напряженностью выше или порядка 10 МВ/см. Нужно отметить, полевое испарение ионов, как явление стимулированного электрическим полем выхода ионов из конденсированной фазы в газовую [4], следует отличать от полевой десорбции ионов, которая представляет собой эмиссию ионов, адсорбированных на поверхности твёрдого тела. Под полевым испарением ионов здесь будет подразумеваться только переход ионов в сильном электрическом поле из объема жидкости в паровую (газовую) фазу.

Имеется ряд важных особенностей, которые отличают полевое испарения

ионов из диэлектрических жидкостей от полевого испарением ионов из металлов или расплавов солей, а также ионных жидкостей. Полевое испарение последних активно изучалось в связи с развитием технологии ионной имплантации, обработкой поверхности в нанотехнологиях, разработкой ионных двигателей и др., начиная с работ Мюллера [44, 45] и до настоящего времени [46–62]. Во-первых, эмиссия ионов из жидких металлов и расплавов идет при достаточно высоких температурах (до 2000° С) и в очень сильных электрических полях с напряженностью порядка или даже более  $10^8$  В/см [45, 46, 51]. Во-вторых, эмиссия ионов из металлов происходит параллельно с ионизацией атомов и атомных кластеров металла [44, 46], в то время как в полярных диэлектрических жидкостях (например, в воде или глицерине) образование ионов не требует сильных электрических полей, поскольку они могут создаваться в жидкости за счет электролитической диссоциации различных добавок. И, наконец, полевое испарение ионов из металлов происходит с вершин жестких наноразмерных структур, которые создаются специальным образом [47].

Теоретическое рассмотрение полевого испарения ионов было предпринято в ряде работ [1, 12]. Скорость полевого испарения ионов представляется в виде

$$w = \nu_0 \exp[-Q/(kT)], \quad (1.2)$$

где  $Q$  – энергия активации выхода ионов,  $\nu_0$  – частотный фактор  $\sim 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. В случае проводящей жидкости понижение энергетического барьера для выхода ионов определяется соотношением

$$\delta Q(E) = q [qE / (4\pi\epsilon_0)]^{1/2}, \quad (1.3)$$

где  $q$  – заряд иона,  $E$  – напряженность электрического поля у поверхности жидкости [63, 64]. Оценки по соотношениям (1.2) и (1.3) показывают, что при обычных условиях для эффективной эмиссии ионов необходимы электрические поля с напряженностью порядка  $10^7$  В/см, тогда как в полях с напряженностью около  $10^6$  В/см экспериментальное обнаружение выхода ионов даже из

неполярных жидкостей возможно при температурах свыше  $10^3$  К. Следует отметить, что реально из жидкости выходят не «голые» ионы, а ионные кластеры, поэтому напряженность электрического поля для эффективной эмиссии ионных кластеров может быть несколько ниже. Таким образом, решение важного вопроса о напряженности электрического поля в зоне эмиссии ионов напрямую связано с проблемой стабилизации условий выхода ионов из жидкости.

Особенностью эмиссии ионов из диэлектрических жидкостей является то, что приближение сил изображения, используемое при выводе формулы (1.3) может быть несправедливо в случае, когда электропроводность жидкости мала. Действительно, в таком приближении время преодоления ионом границы раздела фаз должно быть много меньше времени электрической релаксации жидкости. Оценки показывают, что время выхода иона  $\tau_{\text{вых}} \approx b/v_i \approx 10^{-11}$  с (здесь  $b \approx 1$  нм – ширина барьера,  $v_i$  – тепловая скорость иона) будет превышать время электрической релаксации жидкости только при удельной проводимости жидкости больше  $10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Для оценки влияния электрического поля на испарение ионов из диэлектрической жидкости следует принять во внимание, что напряженность поля в жидкости не равна нулю. На рисунке 1.1 схематически показан энергетический барьер для выхода иона из диэлектрической жидкости, связанный с действием электрических сил, а также влияние на него электрического поля.

Понижение энергетического барьера можно оценить из разности электрических потенциалов в точке максимума энергии в газовой фазе и минимума энергии в жидкости:

$$\delta Q(E) = q[\varphi(z_2) - \varphi(z_1)], \quad (1.4)$$

где точки  $z_1$  и  $z_2$  соответствуют положению минимума и максимума энергии иона.

Предполагая, что поверхность жидкости является плоской, для электрического потенциала в точках  $z_1$  и  $z_2$  можно получить, используя соотношения для потенциала изображения на границе двух сред [65].

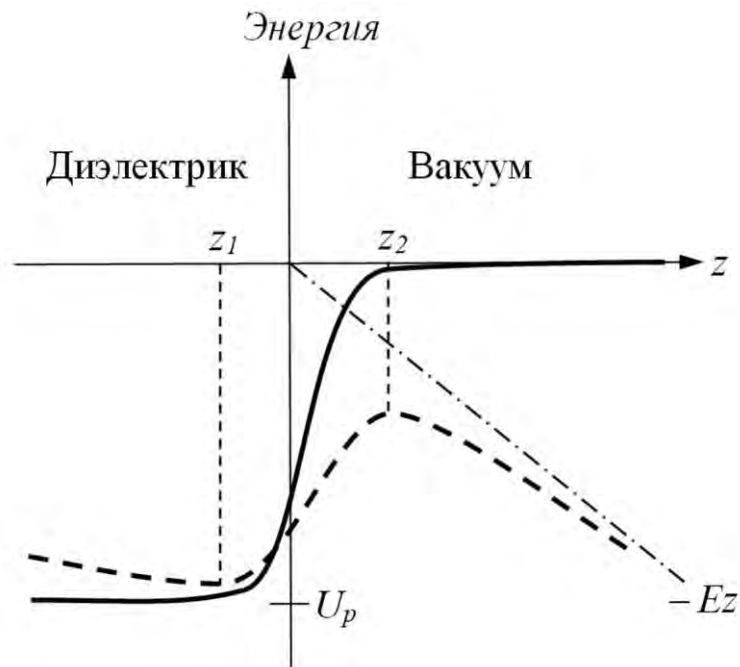


Рисунок 1.1. Электрическая часть энергетического барьера для перехода иона из диэлектрической жидкости в паровую фазу во внешнем электрическом поле (штриховая линия) и без поля (сплошная линия).

$$\delta Q(E) = q [qE(\varepsilon^2 - 1)/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon^2)]^{1/2}. \quad (1.5)$$

Для полярных жидкостей с высоким значением диэлектрической проницаемости соотношение (1.5) упрощается до хорошо известной для эффекта Шоттки формулы (1.3).

Однако, используемое приближение потенциала изображения, а, следовательно, и соотношения вида (1.3) и (1.5) применимо, строго говоря, для точечного заряда, проходящего через плоскую границу раздела фаз.

Приближение потенциала изображения оправдано в области слабых электрических полей, когда максимум потенциальной энергии иона находится вдали от границы раздела фаз и  $\delta Q(E) \ll U_p$ . Это условие соответствует неравенству  $E \ll q/16\pi\varepsilon_0 r_i^2 \approx 10^7$  В/см. Однако именно в области сильных полей с напряженностями порядка  $10^7$  В/см и выше полевое испарение ионов становится экспериментально наблюдаемым, поэтому использование приближения сил изображения и плоской границы раздела фаз, по-видимому, требует проведения дополнительного обоснования в случае полевого испарения ионов из жидкости.

Более корректное описание взаимодействия иона и жидкого диэлектрика должно учитывать также, деформацию границы раздела фаз в процессе выхода иона, а также конечные размеры иона. Попытки учесть эти факторы предпринимались в [66, 67–69].

В наиболее общем виде выражение для энергии активации выхода ионов можно представить следующим соотношением:

$$Q = \begin{cases} \Delta H + U_p - \delta Q(E) & \text{для } E < E^* \\ \Delta H & \text{для } E \geq E^*, \end{cases} \quad (1.6)$$

где  $\Delta H$  – энергия, обусловленная короткодействующим молекулярным взаимодействием, близкая по величине к энтальпии испарения нейтрального образования (молекулы или кластера),  $E^*$  – напряженность электрического поля, при которой полностью снимается электрическая часть энергетического барьера, т.е.  $\delta Q(E^*) = U_p$ , а энергия активации для выхода иона становится такой же, как

для нейтральных частиц.

Таким образом, исследование полевого испарения ионов из диэлектрических жидкостей представляет собой сложную задачу не только для проведения прямых экспериментов с заданными условиями на границе раздела фаз, но также и с точки зрения теории, поскольку её развитие требует знания деталей механизма преодоления ионом границы раздела фаз и специфики распределения заряда для каждого отдельного иона. Принимая во внимание то обстоятельство, что границу раздела фаз преодолевает не «голый» ион, а ионный кластер, включающий молекулы жидкости, построение энергетического барьера даже для простых ионов представляет собой непростую задачу, не говоря уже об ионах более сложного строения. По-видимому, в каждом конкретном случае проблема может решаться методами компьютерного моделирования, включая методы молекулярной динамики, которые используются в последнее время и для изучения поведения ионов на границе жидкость–пар [25, 70–72].

С другой стороны, поленое испарение ионов находит широкое применение в различных областях науки и техники. Сейчас важнейшим из них является использование этого явления в ионных источниках для масс-спектрометрии и других аналитических приложений [73,74], связанных с необходимостью генерации газофазных ионов путем их экстракции из растворов. Часто, это единственный путь получения ионов сложных нелетучих биоорганических молекул, поскольку применение других методов сопровождается фрагментацией таких соединений. Актуальность этих исследований связана также и с необходимостью разработки новых методов и подходов в экологическом мониторинге, созданием современных приборов анализа газовых сред и жидкостей.

Скорость испарения ионов из диэлектрических жидкостей в сильных электрических полях напряженностью порядка  $10^6 \div 10^7$  В/см и более становится достаточной для того, чтобы экспериментально зафиксировать переход ионов в паровую фазу при обычных температурах. Основная проблема исследования полевого испарения ионов из жидких диэлектриков экспериментальными

методами состоит в том, что в столь сильных полях поверхность жидкости нестабильна.

## 1.2. Электрогидродинамическая ионизация

Неустойчивость поверхности жидкости в сильных электрических полях является главной причиной, по которой основные данные о полевым испарении ионов, полученные до начала выполнения этой работы, относились к исследованию выхода ионов из нестабильных пульсирующих центров, которые образуются на поверхности жидкости в сильном электрическом поле [9, 10, 75–78]. Образование ионов в таком процессе получило название электрогидродинамической ионизацией (ЭГДИ) [79–81]. В связи с возможностью использования этого процесса для генерации ионов нелетучих веществ, которые не могут быть получены другим путем, к настоящему времени вышло большое число работ по исследованию ЭГДИ и, в частности, работы по масс-спектральному детектированию ионов, образующихся в этом процессе [81–84]. Уже в первых работах было установлено, что устойчивый ЭГДИ процесс идет на поверхности хорошо проводящих жидкостей [2, 82, 85]. В связи с тем, что, в отличие от полевой десорбции ионов, где геометрические параметры эмитирующей поверхности заданы [86, 87], форму поверхности жидкости в момент выхода ионов зафиксировать экспериментально или рассчитать теоретически чрезвычайно сложно, вопрос об условиях выхода ионов из жидкости оставался неопределенным. Надежно установлено, что в ЭГДИ процессе периодически образуются мелкие конусы, с вершин которых и происходит эмиссия ионов [77, 87]. В [43] было определено, что для образования ионов в процессе электрогидродинамической ионизации необходимо достичь напряженности электрического поля  $10^5 \div 10^6$  В/см.

В одном из первых исследований образования ионов в ЭГД процессе, проведенном в [88], было показано, что в масс-спектрах не удалось обнаружить



ионы нелетучих соединений, присутствующих в растворе. Вместе с тем, они появляются, если на поверхности жидкости зажечь электрический разряд. Такой результат можно было ожидать, поскольку в ЭГД процессе генерируются, в основном, заряженные микрокапли. Для превращение заряженных микрокапель в ионы необходима закачка энергии для испарения растворителя. В более поздних работах (см. обзор [89]) было показано, что в ЭГД процессе можно непосредственно получать ионы слаболетучих веществ за счет того, что на конце пульсирующего в сильном электрическом поле конического выступа на короткое время создаются условия для прямого полевого испарения ионов. При этом напряженность электрического поля на конце выступа достигает по оценкам, проведенным в [90, 91],  $10^7$  В/см.

Изучение состава выходящих из жидкости ионов является одной из важных составляющих исследований, направленных на понимание основных механизмов, управляющих переходом ионов под действием электрического поля из жидкостей в паровую фазу. Масс-спектральные исследования ионов, покидающих жидкость в сильном электрическом поле, первоначально были связаны с разработкой методов генерации газофазных ионов сложных нелетучих соединений, в частности, метода ЭГДИ, который позволяет получать ионы из жидких растворов непосредственно в вакууме [2, 5, 6, 43, 79, 81–85, 89]. Для создания электрического поля высокой напряженности между заполненным исследуемым раствором тонким металлическим капилляром диаметром несколько сот микрон и экстрагирующим электродом в вакууме прикладывается напряжение около 10 кВ [43]. В сильном электрическом поле на поверхности жидкости образуются пульсирующие центры эмиссии, из которых выходят заряженные микрокапли, а также ионные кластеры сравнительно небольшой массы. Вместо капилляра иногда использовалась металлическая проволочка диаметром около 10 мкм, на поверхность которой наносился раствор [86].

В экспериментах по ЭГДИ с масс-спектральной идентификацией использовались металлические сплавы с низкой температурой плавления [82, 92], а также низколетучие органические жидкости [2, 82, 93]. Такие жидкости, как

глицерин, биглицерин, этиленгликоль, триэтиленгликоль обладают удобным для проведения экспериментов сочетанием физических и химических свойств. Они имеют низкое давление насыщенных паров, позволяющее работать непосредственно в вакууме, высокое значение диэлектрической проницаемости, позволяющее получать высокие концентрации ионов растворимых веществ за счет диссоциации, а также хорошо растворяют многие органические соединения без диссоциации. Эти жидкости химически достаточно инертны и не вызывают коррозии элементов ионного источника, а их высокая вязкость ограничивает поток жидкости через капилляр. Кроме этих жидкостей электрогидродинамическая экстракция органических ионов исследовалась также из полифосфорной кислоты ( $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$ ) [94]. В последнее время активно изучается полевое испарение из ионных жидкостей [95–102].

В ионных источниках с ЭГДИ технически сложно использовать легколетучие жидкости, поскольку при их испарении создаются большие газовые потоки нейтральных молекул в вакуум [59]. Кроме того, при соответствующих давлениях пара возможен электрический пробой в зазоре между металлическим капилляром и экстрагирующим электродом [81]. Однако специально разработанные ионные источники позволили работать и с жидкостями, обладающими достаточно высоким давлением собственных паров (например, этанол и смесь бензола с ацетоном [103–105]). В дальнейшем метод ЭГДИ использовался для полевого испарения ионов из растворов различных веществ в воде [106–109].

Было установлено, что размеры заряженных образований, экстрагируемых из раствора, зависят от напряженности экстрагирующего поля – в более слабых полях в процессе ЭГДИ в основном генерируются заряженные капли, однако по мере увеличения напряженности электрического поля доля ионов и ионных кластеров молекулярных размеров возрастает [81]. Несмотря на то, что в общем потоке заряженных частиц, попадающих в вакуумную камеру анализатора, доля ионных кластеров, непосредственно образующихся в центрах эмиссии, была чрезвычайно мала, благодаря использованию масс-спектрометра с двойной

фокусировкой удалось установить, особенности их строения. Было экспериментально определено, что ионные кластеры представляют собой образования, в состав которых входят отдельные ионы, окруженные оболочкой из полярных молекул жидкости [81].

Эти первые масс-спектральные исследования показали, что сам термин «электрогидродинамическая ионизация» в случае органических жидкостей не является удачным, поскольку основным механизмом ионизации является электролитическая диссоциация растворенных веществ, не связанная напрямую с действием электрического поля. Электрическое поле только способствует выходу ионов, которые уже существуют на поверхности жидкости [82]. В работах по прямой полевой экстракции ионов из водных растворов в вакуум использовался, по-видимому, более подходящий термин – «полевое испарение ионов из растворов» (ПИИР) [104–109].

Важной особенностью ЭГДИ-процесса на поверхности органических жидкостей является то, что, в отличие от жидких металлов, в сильном электрическом поле образуется не один центр эмиссии (так называемый конус Тейлора [110]), а большое число последовательно меняющихся жидких острий, пульсирующих у края капилляра [82]. Из-за протекания довольно значительного тока место, откуда происходит эмиссия заряженных частиц, нагревается, поэтому температуры в точке эмиссии и в объеме жидкости могут существенно отличаться [111]. Вместе с тем такой разогрев не приводит к термическому разрушению использованных веществ, поскольку в масс-спектрах продуктов термического распада обнаружено не было [81, 83].

Распределение ионов по энергии поступательного движения до входа в анализатор также важно для проведения масс-спектральных исследований состава ионов, покидающих поверхность жидкости в сильном электрическом поле. Было установлено [81], при использовании ЭГДИ это распределение оказывается достаточно широким. При этом максимум распределения сильно смещен относительно максимально возможной энергии (максимум распределения при напряжении экстракции, например, 9 кВ приходится на энергию около 6 кВ).

Широкое распределение по энергии объясняется тем, что экстрагируемые из жидкости ионные кластеры не являются стабильными частицами [112]. Потери кинетической энергии связаны с распадом ионных кластеров в области сильного электрического поля. Такой распад представляет собой совокупность мономолекулярных стадий последовательного отделения одной из молекул растворителя, входящих в состав первичных кластеров, выходящих из жидкости [82]. Первичные ионы, получаемые в ЭГДИ-процессе, обладают разным распределением по временам жизни относительно мономолекулярных распадов, поэтому, как было отмечено в [113], при выделении узкого диапазона энергий поступательного движения «регистрируемый в итоге масс-спектр не отражает истинного соотношения между токами эмитируемых ионов различной массы». По-видимому, свою роль в процессе распада первичных ионных кластеров играет и разогрев раствора в зоне эмиссии.

Влияние условий выхода ионов подробно исследовались Рёльгеном и др. [20, 43, 114–117], а также в более поздних работах [118–121].

Главной особенностью полевой экстракции ионов из водных растворов является то, что в результате испарения воды происходит сильное охлаждение раствора. В результате конусы, формирующиеся в сильном электрическом поле, замерзают, образуя ледяные иглы, с которых и идет эмиссия ионных кластеров. Такие центры возникают и исчезают случайным образом, что, по-видимому, связано с плавлением ледяных игл за счет тепла, выделяющегося из-за протекания тока, и образованием на новом месте других центров эмиссии [107, 122]. Несмотря на возникающие экспериментальные трудности, были получены масс-спектры ионов различных веществ [93], включая ионы биоорганических соединений [123, 124] и комплексов краун-эфиров со щелочноземельными металлами [125], изучалась гидратация ионов в растворах [108, 109, 126–128].

Применение ЭГДИ (или ПИИР) с использованием тонких капилляров привело к тому, что были получены важные данные о строении ионов, выходящих из жидкости, однако, для изучения механизма выхода ионов из жидкости, этот метод экстракции обладает рядом недостатков. Главным из них является то, что в

условиях ЭГДИ невозможно зафиксировать условия выхода ионов из жидкости. Это относится, в первую очередь, как к неопределенности электрического потенциала поверхности жидкости, так и к неопределенности напряженности электрического поля на конце пульсирующего центра эмиссии. Кроме того, большая плотность тока эмиссии приводит к неконтролируемому локальному разогреву раствора, что приводит к неопределенности температуры в зоне выхода ионов из жидкости и, возможно, к ускорению распада исходных кластерных ионов уже в вакууме.

Таким образом, дальнейший прогресс в изучении полевого испарения ионов из растворов был напрямую связан с поисками возможностей стабилизации поверхности жидкости в сильных электрических полях, что позволило бы решить проблему неопределенности условий перехода ионов из жидкости в паровую фазу. Использование материалов с наноразмерной поверхностной структурой, по-видимому, является одним из подходов, который способен обеспечить стабилизацию поверхности жидкости в сильных электрических полях. В частности, в качестве таких структур могут использоваться полимерные мембраны с наноразмерными каналами [28, 29, 129]. Узкие каналы полимерных трековых мембран способны при определенном подборе жидкости обеспечить стабильность её поверхности в электрических полях, напряженность которых будет достаточной для наблюдения эффективной эмиссии ионов. С точки зрения изучения процесса полевого испарения ионов масс-спектральные исследования с использованием мембранного интерфейса, представляются наиболее перспективными, поскольку условия экстракции ионов из жидкости, помещенной в наноразмерные каналы мембраны, определены существенно лучше, чем при их выходе из заряженных микрокапель при электрораспылении или с кончика пульсирующих острий, образующихся на поверхности жидкости в сильных электрических полях, в ЭГД процессе.

Впервые возможность определения состава ионов, выходящих из каналов трековой мембраны, была продемонстрирована в работе Б.С. Яковлева и др. [29]. Используя 0,1 М растворы никотиновой и ацетилсалициловой кислот в водно-

глицериновой смеси (молярное соотношение 20/80), были получены времяпролетные масс-спектры отрицательных ионов, экстрагированных электрическим полем. Было установлено, что, как и при использовании ЭГДИ, в масс-спектрах доминируют ионные кластеры, состоящие из ионов соответствующих кислотных остатков и нескольких молекул глицерина. И хотя специально направленных исследований энергетического спектра выходящих из жидкости ионов не проводилось, использование ортогонального ускорения ионов в масс-спектральной установке позволило в общих чертах оценить характер распределения регистрируемых ионов по энергии. Оно оказалось довольно широким, что было предположительно связано в [29] с падением потенциала в каналах мембраны.

### **1.3. Методы экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении и их использование в масс-спектрометрии**

Обзор современных методов неразрушающей ионизации, использующихся в ионных источниках, работающих при атмосферном давлении, можно найти в [130]. Применение этих методов очень важно в биологической масс-спектрометрии, когда необходимо создавать ионы больших нелетучих и термически нестабильных биоорганических молекул. Для ионизации крупных молекул при атмосферном давлении наибольшее развитие получили метод электрораспыления [12, 13, 131, 132] и метод матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации [133–136].

Электрораспыление (electrospray в англоязычной литературе) применяется в масс-спектрометрии для химического анализа растворов, а также для определения структуры больших биоорганических молекул [137, 138–140]. По-видимому, сейчас это наиболее широко распространенная техника ионизации, которая используется в масс-спектральных исследованиях растворов больших молекул. При электростатическом разбрызгивании в атмосферных условиях генерация

ионов является результатом нескольких последовательных процессов, одним из которых является полевое испарение ионов из субмикронных капель.

Другим методом неразрушающей атмосферной экстракции ионов из конденсированных сред, получившим широкое распространение в настоящее время в масс-спектрометрии, является основанный на использовании мощных лазерных импульсов метод матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации (МАЛДИ или MALDI в англоязычной литературе) [133–136], который первоначально применялся для создания ионов в вакуумных условиях [141, 142]. Специально подобранные матрицы позволяют направить энергию поглощаемого мощного лазерного излучения на неразрушающую ионизацию анализируемого вещества и эффективный выход образовавшихся ионов в газовую фазу. Этот метод вызывает особый интерес в связи с возможностью создания масс-спектрального образа, особенно для выяснения локализации различных веществ в биологических объектах [143–146]. Механизм генерации ионов в МАЛДИ в настоящее время является предметом обсуждения. Основные принципы использования этого метода можно найти в [147].

### **1.3.1. Ионизация при электрораспылении**

Среди методов неразрушающей ионизации крупных молекул в настоящее время наибольшее развитие получило электрораспыление [12, 13, 131, 132]. В классической реализации ионизация электрораспылением представляет собой электростатическое разбрызгивание исследуемого раствора с конца капилляра [15, 24, 132]. Разбрызгивание обусловлено нестабильностью поверхности жидкости в сильном электрическом поле [9, 18, 19, 24–26, 148]. В этом процессе первоначально образуются многозарядные капли микронного размера. Испарение молекул растворителя из первичных капель приводит к уменьшению их размера и усилению электростатического расталкивания между зарядами внутри капли, а, следовательно, и к усилению электрического поля на границе газ-жидкость.

Удается зафиксировать только начальные этапы трансформации заряженных капель до тех пор, пока их размер не становится субмикронным [11, 78]. На этих стадиях наноразмерные заряженные капли образуются в процессах деления капель большего размера из-за электростатического расталкивания зарядов, усиливающегося при испарении жидкости, а также за счет периодического испускания струй заряженных капелек существенно меньшего размера при деформации первичных капель в электрическом поле [148, 149].

Используя методы скоростной фотосъемки, было показано, что, если исходная капля имеет достаточно большой размер, то сначала из-за испарения растворителя происходит деформация заряженной капли вдоль направления электрического поля. При этом напряженность электрического поля на поверхности капли вблизи её оси возрастает, что в определённый момент приводит к образованию струи из более мелких микрокапель, выходящих из этих областей [14, 78, 150, 151]. Форма капли снова возвращается к практически сферической после каждого испускания порции заряженных микрокапель. Такой циклический процесс повторяется до полного превращения большой капли в заряженные капельки субмикронного размера [149]. Благодаря испарению молекул растворителя эти микрокапли в свою очередь испытывают деление до тех пор, пока силы поверхностного натяжения не смогут уравновесить силы электростатического расталкивания зарядов в микрокапле [110].

После нескольких делений на поверхности сформировавшихся таким образом маленьких капелек субмикронного размера создается сильное электрическое поле, напряженность которого достаточна для выхода ионов из жидкости. Начиная с этого момента уменьшение заряда микрокапли происходит уже за счет эмиссии ионов. Однако из жидкости выходят не собственно ионы, а ионные кластеры, которые имеют в своем составе еще и несколько молекул растворителя. Таким образом, полевое испарение кластерных ионов из устойчивых многозарядных капелек является последним шагом в процессе генерации газофазных ионов при электрораспылении. Для водных растворов условия для эффективного полевого испарения ионов возникают, когда размер



капельки уменьшается до нескольких десятков нанометров [1]. Столкновения с молекулами газа при дрейфе иона в электрическом поле происходит разрушение кластерной оболочки, а также, при определенных условиях, фрагментация самого иона. Используются также другие модели, объясняющие образование ионов [67].

На начальном этапе исследований электрораспыления использовали капилляры диаметром около 100 мкм. Вместе с тем известно, что уменьшение диаметра капилляров до  $1\div 10$  мкм позволяет повысить эффективность трансформации растворенного анализируемого вещества в газофазные ионы [152, 153]. Эффективность преобразования молекул в ионы напрямую связана с чувствительностью масс-спектрального анализа в целом, что особенно важно в таких областях, как биология, биохимия, в частности, в исследованиях в области протеомики [154], где приходится иметь дело с чрезвычайно малыми количествами анализируемого вещества. Наилучшая чувствительность достигается сочетанием эффективности ионизации анализируемого вещества с эффективностью передачи ионов, полученных электрораспылением, в вакуумную камеру анализатора масс [155–157].

Дополнительного увеличения эффективности трансформации молекул растворенного вещества в ионы удастся добиться, например, применяя капилляры, на конце которых специально создаются многочисленные острия, с которых идет разбрызгивание раствора [158]. Эта тенденция увеличения эффективности трансформации молекул с уменьшением диаметра капилляра и увеличением числа локальных мест разбрызгивания раствора, по-видимому, указывает на то, что наибольшей эффективности преобразования можно ожидать, если использовать параллельное распыление раствора сразу из многочисленных острий субмикронного размера.

Поскольку ионные источники с ионизацией электрораспылением нашли широкое применение в современной органической и биоорганической масс-спектрометрии, вопросам формирования ионов из микро- и наноразмерных капель, а также роли полевого испарения ионов из растворов (ПИИР) при электрораспылении посвящено много работ (например, [15, 24, 149]). Важность

этих работ обусловлена тем, что получение газофазных ионов сложных органических соединений без их разрушения часто невозможно другими методами ионизации [148, 159]. В частности, исследовались модели формирования пульсирующих конусов на поверхности жидкости [75, 160–162], изучались процессы, ответственные за образование первичных заряженных капель на кончике пульсирующего конуса [163–167], вопросы, связанные с образованием наноразмерных заряженных капель из первичных капель микронного размера [25], а также механизмы выхода ионов из наноразмерных капель [168].

Вопрос о механизме образования ионов из заряженных наноразмерных капель также остается пока одним из актуальных вопросов при рассмотрении процессов, включенных в генерацию ионов при электрораспылении [169]. Обычно обсуждаются два механизма: первый – Ирибарне-Томпсона [63, 170] или полевого испарения ионов и второй – Дола или так называемый механизм заряженного остатка [171]. По-видимому, можно считать общепризнанным, что для ионов малой массы больше подходит первый механизм, тогда как второй более приемлем для тяжелых ионов с массой более 3300 Да [169]. Более того, в [66] сделан вывод, что механизм полевого испарения больше подходит для однозарядных ионов, что, по-видимому, не совсем правильно.

Таким образом, полевое испарение ионов играет важную роль в процессе ионизации, происходящем при распылении растворов. В этом случае полевое испарение ионов из наноразмерных заряженных капель, которые образовались в результате трансформации первичных капель микронного размера, является заключительным процессом, приводящим к появлению газофазных ионов, которые и регистрируются масс-спектральными методами [12, 13, 20].

Очевидно, что из-за большого числа промежуточных процессов, приводящих к появлению молекулярных ионов, таким способом практически невозможно получить информацию о том, каково строение ионов, непосредственно покидающих жидкость. Кроме того, не представляется возможным определить условия выхода ионов из заряженных капель, которые

сами претерпевают значительные изменения размеров и заряда до того, как они будут способны испустить отдельный ион [157]. По-видимому, только использование прямой эмиссии в вакуум позволяет с помощью масс-спектрального анализа судить о том, каково строение ионов, непосредственно выходящих из жидкости.

Важнейшие задачи в области исследования полевого испарения ионов из жидкостей связаны с поиском экспериментальных подходов, позволяющих изучать это явление в условиях стабильной границы раздела фаз, а также с разработкой оригинальных методик для получения прямых экспериментальных данных об основных закономерностях выхода ионов из жидкости в сильных электрических полях.

Основной мотивацией для начала исследований по разработке мембранной технологии, обеспечивающей эффективный транспорт ионов из жидкости в газовую фазу, было желание создать интерфейс для ввода ионов из атмосферного воздуха или раствора, находящегося при атмосферном давлении, в приборы для анализа ионного состав исследуемых смесей. Такой интерфейс должен был выполнять несколько функций: запирает поток газа из атмосферы, обеспечивать транспорт ионов, а также создавать условия для перехода ионов в вакуум или буферный газ. Его использование может значительно повысить чувствительность масс-спектрального анализа, так как прямой ввод ионов в вакуумную камеру анализатора позволяет избежать потери ионов на входе в прибор. Оптимизация ввода пробы в аналитических приложениях, связанные с анализом состава газовых сред и растворов, была основной целью в начале этих исследований. Однако разработка такого интерфейса потребовала проведения исследований фундаментального характера, результаты которых давали бы возможность оценить перспективы применения метода прямой экстракции ионов из растворов в приборах для различных аналитических приложений. Это могут быть спектрометры ионной подвижности (включая спектрометры приращенной подвижности) [37–40] или масс-спектрометры, дающие наиболее полную информацию о строении ионов анализируемых веществ [7, 8, 36].

Использование в оригинальных методиках полимерных трековых мембран с наноразмерными каналами позволяет создать на границе раздела фаз условия, которые чрезвычайно трудно достичь другим путём. Главная особенность используемого метода состоит в том, что переход ионов из жидкости в паровую фазу происходит в условиях стабильной поверхности жидкости. Это создает уникальные возможности для проведения экспериментальных исследований как самого процесса выхода ионов из жидкости, так и быстрых процессов, сопровождающих переход ионов из жидкости в газовую фазу. Кроме того, результаты таких исследований, позволяют более корректно интерпретировать масс-спектральные данные, полученные с помощью методик полевой экстракции ионов из растворов.

Таким образом, основная задача работы состояла в разработке нового метода экстракции ионов с использованием полимерных мембран с наноразмерными каналами, который позволил бы проводить прямые исследования закономерностей выхода ионов из полярных жидкостей в сильных электрических полях в условиях стабильной границы раздела фаз, а также оценивать возможности использования мембранных технологий в ионных источниках для масс-спектрального анализа растворов.

## **Глава 2. Физические принципы использования мембранного интерфейса для экстракции ионов из растворов**

Идея использования полимерных трековых мембран для стабилизации поверхности жидкости в сильном электрическом поле возникла из результатов исследования условий стабильности заряженных капель. Рассмотрению этого вопроса посвящено большое число работ. Впервые условия устойчивости заряженной капли были сформулированы Рэлеем. Им был получен известный критерий стабильности капли по отношению к малым возмущениям [172], который связывает радиус заряженной капли  $R_0$  и её заряд  $q$  с коэффициентом

поверхностного натяжения жидкости  $\sigma$ :

$$q^2 < 64 \pi^2 \varepsilon_0 \sigma R_0^3. \quad (2.1)$$

Учитывая, что напряженность электрического поля у поверхности капли связана с её зарядом известным соотношением  $E = q/(4\pi\varepsilon_0 R_0^2)$ , условие (2.1) можно переписать в виде:

$$E < 2 [\sigma / (\varepsilon_0 R_0)]^{1/2}. \quad (2.2)$$

Таким образом, условие баланса сил электростатического расталкивания и поверхностного натяжения приводит к тому, что при заданной напряженности электрического поля, выталкивающего ионы из жидкости, стабильность капли возрастает с уменьшением радиуса или увеличением кривизны её поверхности. Как показано в [1], электрические поля, достаточные для эмиссии ионов из заряженных водяных капель, могут быть достигнуты при радиусе капель в несколько десятков нанометров и заряде в несколько сотен элементарных зарядов. По-видимому, так действительно происходит образование ионов при электрораспылении растворов в атмосферных условиях, однако экспериментальные исследования полевого испарения ионов из таких капель весьма затруднены из-за неопределенности их размеров, а также их пространственного положения в электрическом поле в момент выхода ионов.

Поиск устойчивой структуры, способной обеспечить высокую кривизну поверхности жидкости, привел к использованию для этих целей проволочек диаметром порядка 10 мкм. Однако диаметры проволочек были слишком велики, чтобы решить задачу стабилизации поверхности жидкости в сильных электрических полях, необходимых для эффективного полевого испарения ионов [173]. В середине 80-х годов на основе появившейся тогда новой ядерной технологии создания мембран с ультратонкими каналами [174–176] было найдено оригинальное решение этой проблемы. Поверхность жидкости можно стабилизировать, помещая её в каналы такой мембраны. Идея стабилизации поверхности жидкости была зафиксирована в [129].

Трековые мембраны (ядерные фильтры) представляют собой тонкую

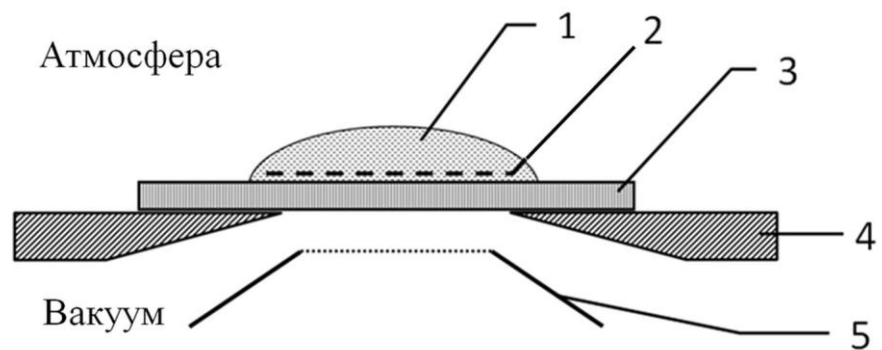
полимерную пленку, пронизанную многочисленными каналами. Эти каналы получают путем химической обработки треков, которые создаются в пленке после её облучения высокоэнергетичными ионами тяжелых элементов (например, тяжелых инертных газов). Обычно толщина пленки составляет  $10\div 20$  мкм и лимитируется энергией облучающих ионов. Подбирая режимы облучения пленки и её последующей обработки растворами щелочи, можно получить мембрану с каналами определенного размера (от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон) и заданной плотностью каналов [175–177].

На рисунке 2.1 показана схема использования полимерной мембраны с каналами в качестве интерфейса для транспорта ионов из раствора в вакуум. Исследуемый раствор (1), в который погружался металлический электрод (2), помещался в виде капли на поверхность мембраны (3), предварительно наклеенную на металлический диск с отверстием посередине (4). Диаметр перекрываемого мембраной отверстия диска составлял около 3 мм. Диск с мембраной разделяют атмосферную и вакуумную часть интерфейса. Вблизи мембраны с вакуумной стороны размещался экстрагирующий электрод (5) в виде тонкой металлической сетки с квадратными ячейками размером  $0,2 \times 0,2$  мм<sup>2</sup>, которая была натянута на усеченный полый металлический конус.

С точки зрения применения трековых мембран в технике полевого испарения ионов из жидкостей важнейшими характеристиками являются диаметр каналов, их поверхностная плотность, а также краевой угол смачивания жидкостью материала мембраны. Совокупностью этих параметров определяется возможность использования трековых мембран для реализации условий, необходимых для эффективного перехода ионов из жидкости в газовую фазу.

## **2.1. Условие стабильности жидкости в каналах мембраны**

Первое условие возможности использования трековой мембраны в качестве интерфейса для транспорта ионов из раствора в вакуум состоит в том, чтобы



*Рисунок 2.1. Мембранный интерфейс для транспорта ионов из раствора в вакуум:  
1 – исследуемый раствор; 2 – электрод, погруженный в раствор; 3 – мембрана; 4  
– металлический диск с отверстием; 5 – сетчатый электрод в вакууме.*

заполняющая каналы жидкость не вытекала из них на вакуумную поверхность мембраны. Для этого необходимо, чтобы жидкость легко входила в каналы, а значит, смачивала материал, из которого изготовлена мембрана, но при этом образовывала бы достаточно большой краевой угол, чтобы не растекаться по её поверхности и, следовательно, не вытекать на другую сторону мембраны.

Поскольку для детектирования и анализа состава ионов, выходящих из раствора, необходим вакуум, а жидкость лучше иметь при обычных атмосферных условиях, то второе требование состоит в том, чтобы жидкость не вытекала из каналов, даже если разность давлений с двух сторон мембраны будет близкой к атмосферному давлению.

Кроме того, следует учесть, что действие электрического поля на поверхности диэлектрика эквивалентно отрицательному давлению [177], стремящемуся вытолкнуть жидкость из канала. Поэтому для обеспечения стабильной поверхности жидкости в канале мембраны в сильном электрическом поле надо обеспечить уравнивание этих сил силами поверхностного натяжения, которые зависят от кривизны поверхности жидкости на границе раздела фаз. Условие общего баланса давлений на поверхности жидкости в электрическом поле определяется соотношением [29, 129]

$$p + \varepsilon_0 E^2 / 2 = \sigma K, \quad (2.3)$$

в котором  $p$  – разность давлений по обеим сторонам мембраны,  $K$  – кривизна поверхности жидкости на вакуумной стороне канала. Уравнение (2.3) можно рассматривать, как простой критерий устойчивости поверхности жидкости в канале мембраны во внешнем электрическом поле.

Выбор необходимого сочетания жидкости и материала мембраны играет важную роль, поскольку краевой угол между жидкостью и полимером, из которого изготовлена мембрана, связан с максимальной кривизной поверхности жидкости  $K_{max}$  следующим соотношением

$$K_{max} \approx 4 (\sin \theta) / d_c, \quad (2.4)$$



где  $\theta$  – краевой угол между жидкостью и материалом мембраны,  $d_c$  – диаметр канала (здесь предполагается, что радиус сопряжения канала с поверхностью мембраны существенно меньше, чем  $d_c/2$ ).

На рисунке 2.2 показано, как изменяется поверхность жидкости, заполняющей канал мембраны, при включении электрического поля для  $\theta = 60^\circ$ .

Из (2.3) и (2.4) следует соотношение для максимальной напряженности электрического поля, при которой жидкость в каналах мембраны будет оставаться стабильной:

$$E_{max} \approx \{[8\sigma(\sin\theta)/d_c - 2p]/\varepsilon_0\}^{1/2}. \quad (2.5)$$

Оценка по формуле (2.5) показывает, что при перепаде давлений в одну атмосферу для мембраны из лавсана (полиэтилентерефталата), у которой каналы диаметром  $d_c \approx 100$  нм заполнены глицерином, поверхность жидкости будет оставаться стабильной в полях с напряженностью вплоть до 10 МВ/см. Именно в таких полях следует ожидать эффективного испарения ионов из полярных жидкостей при обычных температурах. При этом важно, что величину  $E_{max}$  можно увеличивать, уменьшая размер канала.

Жидкость не должна иметь слишком высокое давление паров, чтобы избежать её замораживания при интенсивном испарении в вакуум. Использование жидкостей с высоким давлением паров (например, воды) или жидкостей, которые сильно охлаждаются при испарении в вакуум (например, диметилформамид), может привести к образованию на границе раздела фаз центров эмиссии ионов в виде замерзших игл или ребер кристалликов растворенных веществ, как это наблюдалось при электрораспылении жидкостей в вакуум [122].

Кроме того, диэлектрическая проницаемость жидкости должна быть выше, чем у материала мембраны. В этом случае не будет затрудняться транспорт ионов вдоль каналов. Проведенный анализ и измерения углов смачивания показали, что для мембран из лавсана (полиэтилентерефталата) можно использовать глицерин ( $\theta \approx 60^\circ$ ,  $\varepsilon \approx 42$  [178, 179],  $\sigma = 63$  мН/м [178–180], давление паров при  $20^\circ$  около  $10^{-4}$  Торр [181–184]), водно-глицериновые смеси и смеси глицерина и спирта

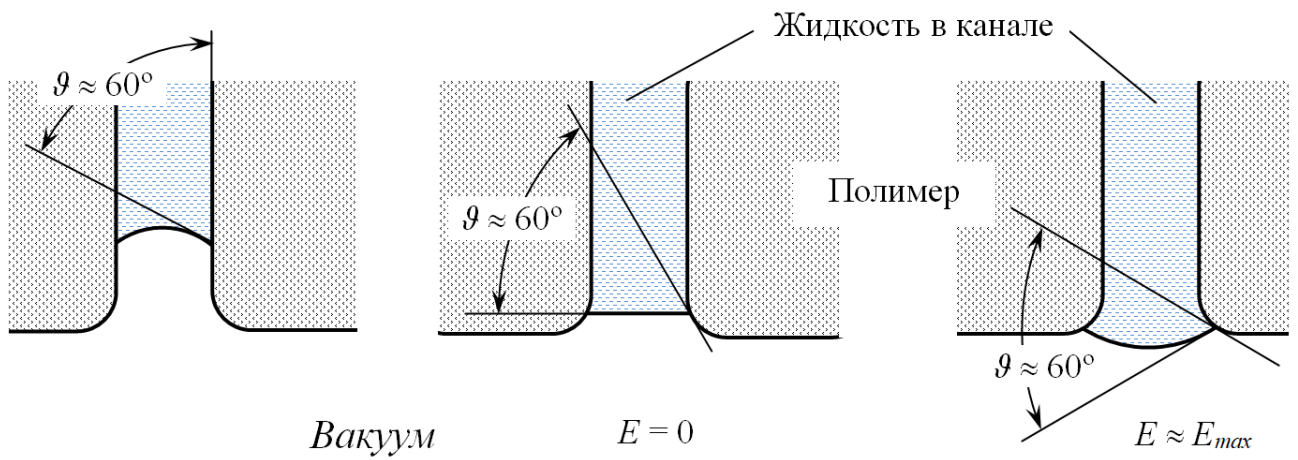


Рисунок 2.2. Изменение кривизны поверхности жидкости, заполняющей канал трековой мембраны, в электрическом поле. Для упрощения показан случай, когда внешнее давление отсутствует ( $p = 0$ ).

(содержание спирта не выше 30%), а также этиленгликоль ( $\theta \approx 50^\circ$ ,  $\varepsilon \approx 35$  [178],  $\sigma = 46$  мН/м [185], давление паров при  $20^\circ\text{C}$  около 0,06 Торр [186]).

Следует отметить, что существует и ограничение на плотность каналов в мембране. Поскольку условия контакта жидкости и полимерной основы мембраны на выходе канала определяют устойчивость поверхности жидкости в электрическом поле, то важно, чтобы все каналы мембраны имели приблизительно одинаковый диаметр. Технология получения каналов действительно обеспечивает очень близкие их размеры (см. рисунок 2.3). Важно, что распределение каналов по поверхности мембраны из-за особенностей технологии облучения исходной пленки является случайным. Это приводит к тому, что при высокой их плотности возможны слияния нескольких каналов.

На рисунке 2.3 показаны фотографии различных участков трековой мембраны, снятые с экрана растрового электронного микроскопа РЭМ-100. При высокой плотности каналов, как показано на рисунке 2.3 б, часть из них сливается, образуя каналы большего размера. Перекрытие нескольких каналов является нежелательным, так как может привести к вытеканию жидкости на вакуумную сторону мембраны. Для уменьшения вероятности слияния каналов, а также уменьшения влияния соседних каналов друг на друга использовались мембраны с низкой поверхностной плотностью каналов, которая обычно была около  $10^7$  см<sup>-2</sup> (среднее расстояние между каналами примерно 3 мкм).

Применение такой наноструктуры, как трековая мембрана, стало толчком к проведению прямых исследований полевого испарения ионов из растворов. При использовании структур микронного размера (проволочки, капилляры, капельки) экспериментально удается исследовать только начальные этапы генерации микрокапель [11, 78], используя скоростную микросъемку или изучая кинетику тока, а также состав ионов, выходящих из жидкости уже после трансформации исходных капель в капли субмикронного размера, применяя методы масс-спектрометрии (например, [12]). Сам же процесс выхода ионов из жидкости в этих методиках происходит в условиях, которые не могут быть определены с достаточной достоверностью.

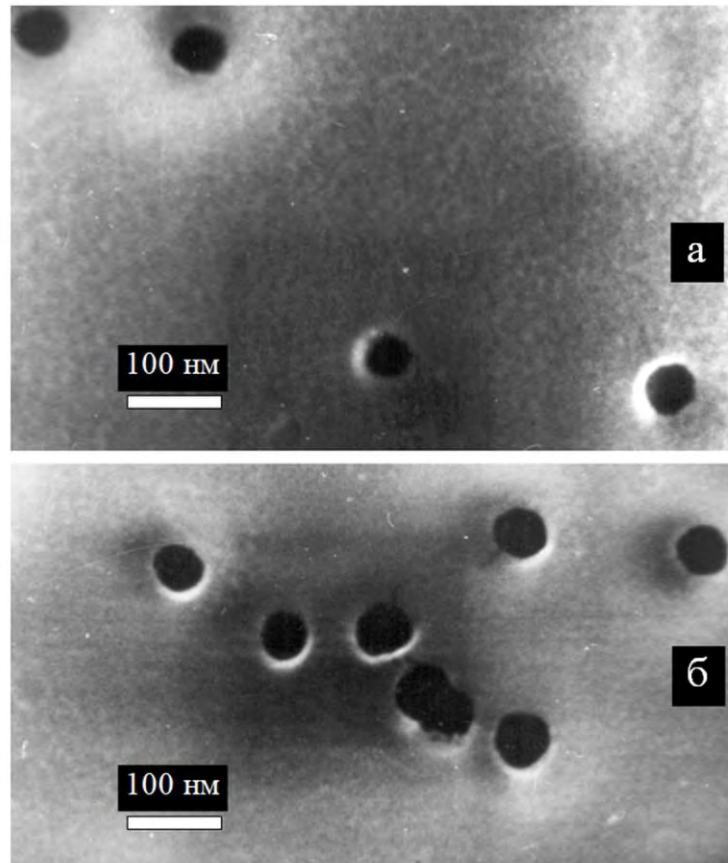


Рисунок 2.3. Фотографии с экрана растрового электронного микроскопа участков поверхности трековой мембраны с низкой плотностью каналов  $\sim 10^7$   $\text{см}^{-2}$  (а) и высокой плотностью каналов  $\sim 10^9$   $\text{см}^{-2}$  (б).

При использовании трековых мембран с наноразмерными каналами условия выхода ионов из жидкости могут быть определены значительно лучше, что позволяет получать информацию не только о том, какие ионы выходят из жидкости, но и об условиях на границе раздела фаз, строении первичных ионов сразу после выхода из жидкости, а также процессах, приводящих к образованию стабильных ионов уже в газовой фазе. Такие преимущества получены благодаря существенному уменьшению размеров той области, в которой происходит образование первичных заряженных частиц, по сравнению с условиями при электрораспылении или образовании ионов в ЭГД процессе.

На рисунке 2.4 видно, что в случае использования трековых мембран область локализации выхода первичных заряженных частиц из жидкости по размеру примерно в  $10^3$  раз меньше, чем при электрораспылении. Следует иметь в виду, что и в случае электрораспыления финальной стадией генерации ионов всё равно является их полевое испарение из жидкости, локализованной в наноразмерных каплях, в которые трансформируются заряженные капли, отрывающиеся от поверхности жидкости. Пространственное положение таких наноразмерных капель в момент выхода из неё иона не может быть точно определено, тогда как при испарении ионов из каналов мембраны точки старта ионов определены и лежат практически в плоскости поверхности мембраны. Размеры капель в момент выхода из них ионов тоже неопределённые, в то время как диаметр каналов может быть определен методами электронной микроскопии достаточно точно, как это видно на рисунке 1.3.

## **2.2. Формирование электрического поля у поверхности жидкости**

Другой аспект использования трековых мембран для создания условий эффективного полевого испарения ионов связан с необходимостью формирования вблизи поверхности жидкости сильного электрического поля с напряженностью порядка  $10^7$  В/см. Первоначально считалось [28, 29], что сильное электрическое

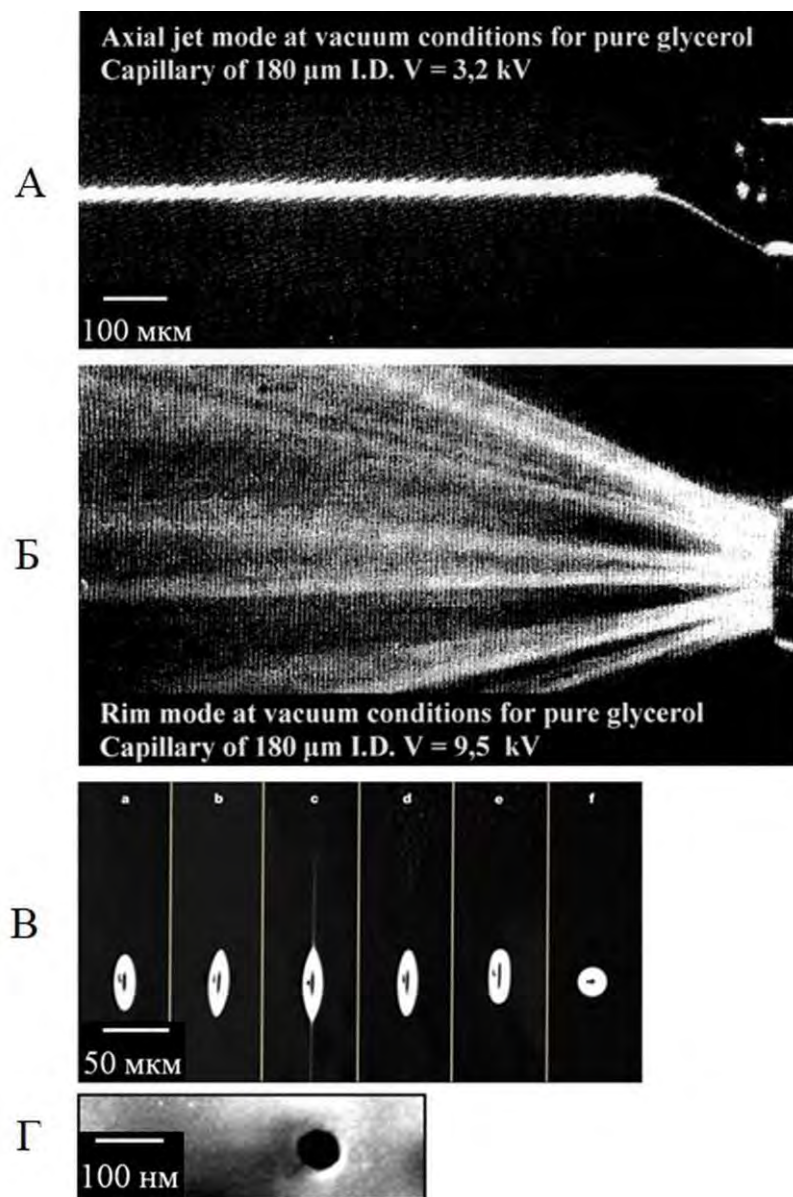


Рисунок 2.4. Сравнение размера области локализации начальных стадий электрораспыления и полевого испарения ионов из канала трековой мембраны. А – электрораспыление заряженных капель глицерина в вакуум из капилляра диаметром 180 мкм в аксиальном режиме при напряжении 3,2 кВ, [124]. Б – то же в режиме распыления с края капилляра при напряжении 9,5 кВ, [124]. В – образование заряженных микрокапель из первичной капли диаметром 24 мкм; буквы а - f на фото соответствуют времени: 140; 150; 155; 160; 180 и 210 мкс от начала съемки [15]. Г – выход канала трековой мембраны диаметром менее 100 нм

поле может быть сформировано благодаря эффекту усиления поля на конце канала, заполненного проводящей жидкостью, подобно тому, как это происходит на конце тонкой металлической иглы, когда напряженность электрического поля значительно превосходит значение напряженности поля вдали от острия иглы.

Напряженность электрического поля у поверхности проводящей жидкости в канале мембраны можно оценить по формуле для гиперболической иглы с радиусом кривизны на острие  $r_h$ , расположенной на расстоянии  $d$  от плоского электрода, к которому приложено напряжение  $U$  [187]:

$$E = (2U/r_h) / \ln(4d/r_h). \quad (2.6)$$

Оценка по формуле (2.6) для  $r_h = d_c/2$  дает  $E \approx 3 \cdot 10^7$  В/см для используемых каналов при средней напряженности поля  $U/d \approx 10^4$  В/см. Такая оценка несколько завышена, поскольку следует учитывать влияние соседних каналов, а также наличие полимерной основы мембраны с диэлектрической проницаемостью существенно больше единицы. Однако она позволяет понять, как, используя трековую мембрану с наноразмерными каналами, можно создать на поверхности жидкости электрическое поле с напряженностью порядка  $10^7$  В/см при том, что средняя напряженность вдали от мембраны на три порядка меньше.

Однако, как показали дальнейшие исследования свойств мембранного интерфейса, такой механизм формирования сильного электрического поля работает только в самые первые моменты после включения экстрагирующего напряжения. Затем включается специфический механизм, связанный с зарядкой поверхности мембраны вторичными ионами, которые образуются при бомбардировке экстрагирующего электрода первичными ионами, выходящими из жидкости [33, 188–190]. Стационарный заряд на поверхности мембраны поддерживается благодаря высокому сопротивлению полимера, из которого изготавливается мембрана (удельное сопротивление лавсана порядка  $10^{17}$  Ом/см [191]). Величина поверхностного заряда контролируется током разрядки через каналы, заполненные жидкостью, сопротивление которой намного меньше сопротивления материала мембраны. Таким образом, заряд на поверхности

мембраны становится главным фактором, определяющим напряженность электрического поля вблизи поверхности жидкости в условиях непрерывной эмиссии ионов. Такой механизм способен поддерживать на поверхности жидкости напряженность электрического поля даже большую, чем это следует из оценки по формуле (2.6). Определение электрического поля у поверхности жидкости, находящейся в каналах мембраны, в рамках этого механизма можно рассматривать как самостоятельную задачу.

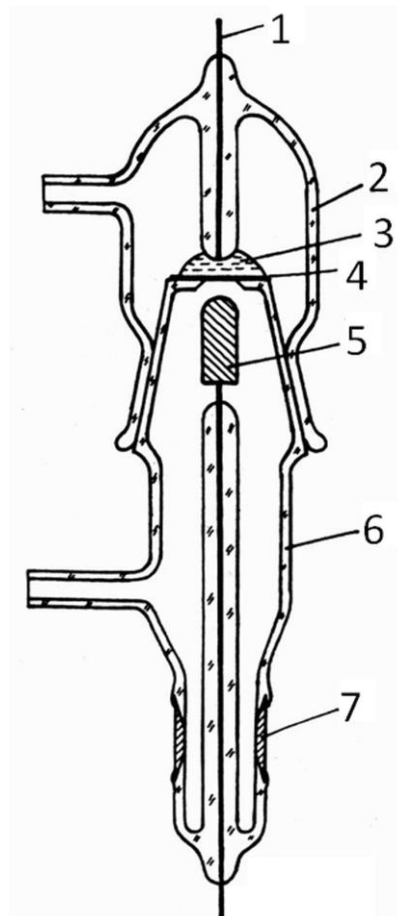
### **Глава 3. Ток экстрагированных ионов**

Измерения тока ионов, покидающих раствор в сильном электрическом поле, является важным инструментом для понимания механизма полевого испарения, а также для изучения возможностей применения мембранного интерфейса в аналитических приложениях. Такие исследования позволили выявить особую роль полимерной основы мембраны в формировании сильного электрического поля на поверхности жидкости, заполняющей каналы мембраны, создать модели процессов, определяющих работу электромембранного ионного источника.

#### **3.1. Экспериментальные методики для измерения тока ионов**

На рисунке 3.1 показана ячейка для измерения ионного тока, которая использовалась в первых экспериментах по полемому испарению ионов из растворов с применением мембранного интерфейса. Лавсановая мембрана толщиной 10 мкм разделяла две части стеклянной ячейки. Под мембраной на расстоянии нескольких миллиметров от неё находился электрод округлой формы (радиус кривизны около 3 мм), который являлся коллектором ионов. В этой части ячейки поддерживался вакуум с давлением около  $10^{-5}$  Торр. В верхней части ячейки располагался электрод, на который подавалось напряжение в несколько киловольт. Он погружался в раствор, который в виде капли наносился на





*Рисунок 3.1. Ячейка для измерения ионного тока, которая использовалась в первых экспериментах по полювому испарению ионов из полярного раствора с применением мембранного интерфейса: 1 – высоковольтный электрод; 2 – объем ячейки с регулируемым давлением; 3 – жидкий образец (раствор соли в глицерине); 4 – мембрана; 5 – коллектор ионов; 6 – вакуумная часть ячейки; 7 – охранный электрод.*

мембрану с верхней стороны. Диаметр каналов подбирался так, чтобы жидкость не вытекала на нижнюю вакуумную поверхность мембраны.

Давление в верхней части ячейки можно было изменять от давления насыщенных паров используемой жидкости до атмосферного давления. Диаметр окна, перекрываемого мембраной, составлял около 5 мм. В этих экспериментах использовались растворы йодистого калия в глицерине. Применение охранного электрода позволяло исключить токи утечки по стеклу, которые неизбежны при использовании высокого напряжения в измерениях малых токов.

Схема измерения тока, экстрагированных ионов показана на рисунке 3.2. Она включала в себя ячейку, систему откачки, источник высокого напряжения, и систему регистрации тока ( $R = 100 \text{ МОм}$ ,  $R_{\sigma} = 200 \text{ ГОм}$ ).

Основная задача первых опытов состояла в том, чтобы получить экспериментальное подтверждение возможности применения трековых мембран для полевой экстракции ионов из жидкости в вакуум, а именно, зафиксировать факт выхода ионов из жидкости, заполняющей каналы мембраны, а также подобрать размеры каналов и пористость мембраны так, чтобы жидкость не вытекала из каналов в течение длительного времени.

В дальнейшем был разработан универсальный мембранный источник ионов (ЭМИИ), схема которого приведена на рисунке 3.3 [192]. Его конструкция позволяла измерять не только ток ионов, выходящих из раствора, но также проводить анализ ионного пучка с помощью масс-спектрального прибора путем замены коллектора фокусирующим электродом. Кроме того, встраивая дополнительные электроды, можно исследовать энергетическое распределение ионов, генерируемых ЭМИИ. В этой конструкции предусмотрена возможность быстрой смены жидкого образца, а также самой мембраны.

Изображения поверхности мембраны (см. рисунок 2.3), которые получали с помощью электронного растрового микроскопа, позволяли измерять диаметр каналов и их плотность. При известной плотности каналов средний диаметр каналов также оценивали по натеканию атмосферного воздуха через сухую мембрану при разности давлений в одну атмосферу.

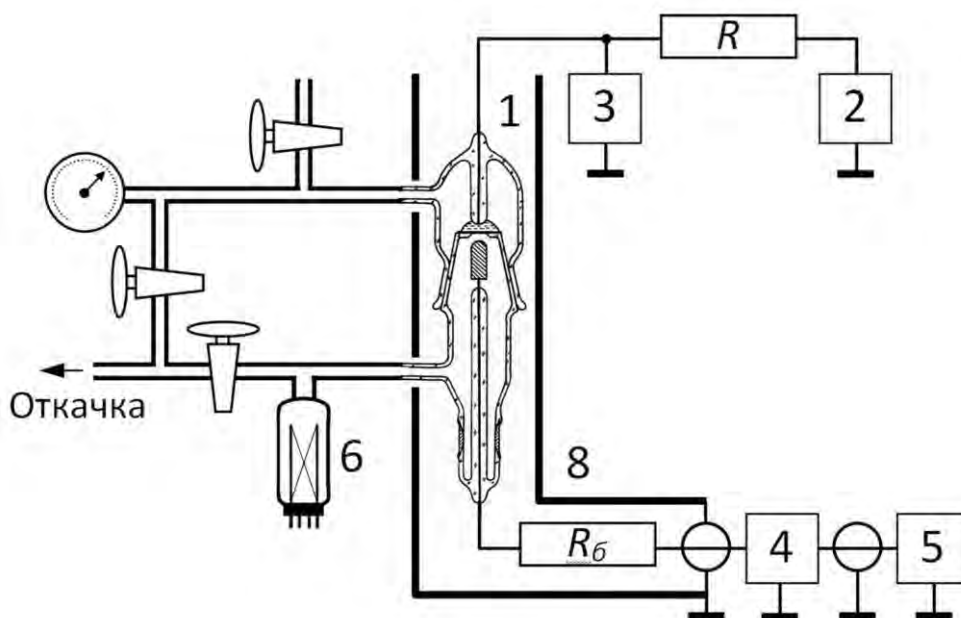


Рисунок 3.2. Общая схема измерения тока ионов, выходящих из каналов трековой мембраны, заполненных раствором соли в глицерине: 1 – ячейка с мембранным интерфейсом; 2 – источник постоянного напряжения; 3 – электростатический вольтметр; 4 – электрометрический усилитель; 5 – регистратор тока; 6 – термопарный преобразователь; 7 – вакуумметр; 8 – экран.

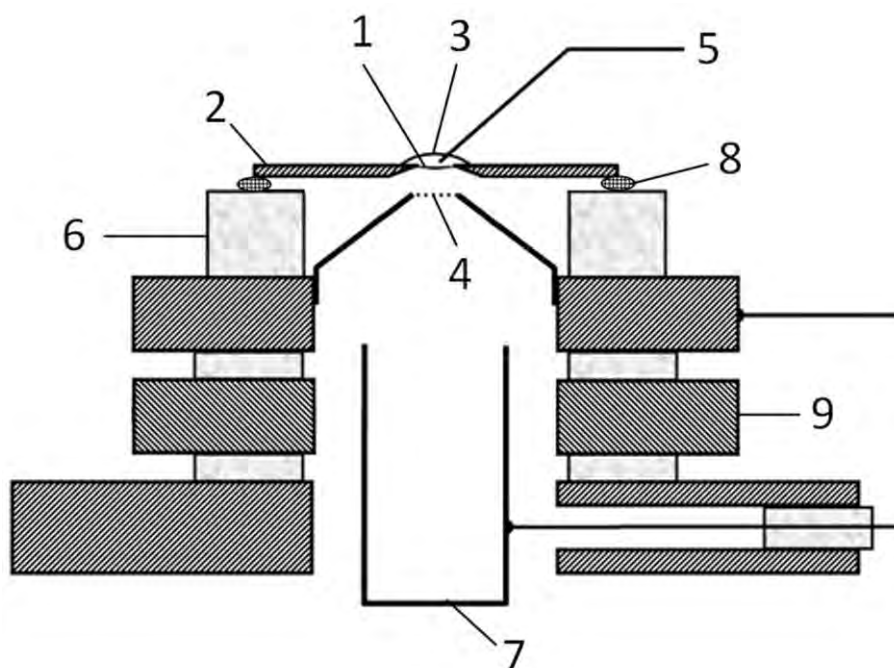


Рисунок 3.3. Схема расположения элементов универсального мембранного ионного источника. Цифрами на схеме обозначены: 1 – мембрана; 2 – съемная металлическая диафрагма; 3 – жидкий образец; 4 – сетчатый экстрагирующий электрод; 5 – высоковольтный электрод; 6 – фторопластовые изоляторы; 7 – съемный коллектор ионов; 8 – уплотнение из силиконовой резины; 9 – элемент для крепления дополнительного электрода.

Мембрана наклеивалась на металлический диск с окном диаметром 3 мм, который вставлялся в корпус источника. Герметичность соединения обеспечивалось резиновой прокладкой. Исследуемая жидкость наносилась на атмосферную сторону мембраны в виде капли, покрывающей её целиком.

Электрическое поле, стимулирующее выход ионов из жидкости, создавалось двумя электродами. Один электрод, на который подавалось напряжение, погружался в каплю. Он изготавливался из позолоченной проволоки и имел форму кольца, что позволяло следить за состоянием поверхности мембраны в ходе экспериментов с помощью оптического микроскопа.

Под мембраной с вакуумной стороны располагался другой электрод в форме пустотелого усеченного конуса, верхнее отверстие которого было затянуто тонкой плоской металлической сеткой с шагом  $0,2 \text{ мм} \times 0,2 \text{ мм}$ . Диаметр верхней сетчатой части электрода составлял около 3 мм. При прозрачности использовавшейся сетки около 70% основная часть ионов, экстрагируемых из жидкости, покидает ионный источник, не испытывая соударений с сеткой. Изменением степени сжатия уплотнения из силиконовой резины можно регулировать расстояние между мембраной и сетчатым электродом в вакууме.

Минимальное расстояние между мембраной и плоскостью сетки составляло  $0,3 \div 0,5 \text{ мм}$  (при этом прогиб мембраны из-за разности давлений внутри и снаружи источника составлял около 0,3 мм). Эта конструкция универсального ионного источника обеспечивала легкий доступ для манипуляций с образцом [193].

Схема измерения тока ионов была аналогична схеме, приведенной на рисунке 3.2.

В некоторых случаях происходило вызванное различными причинами протекание исследуемого раствора на вакуумную сторону мембраны. Протекание сопровождалось появлением на вакуумной стороне в отдельных местах капелек микронного размера, из которых при подаче на электроды достаточно высокого напряжения происходило разбрызгивание раствора. При этом ток из непрерывного становился пульсирующим. Для продолжения нормальной работы

требовалась замена мембраны. Отсутствие капелек на вакуумной стороне контролировалось с помощью микроскопа.

### **3.2. Зависимость тока от стимулирующего выход ионов напряжения**

Уже в первых опытах по экстракции ионов из жидкости с использованием в качестве интерфейса полимерной трековой мембраны был обнаружен специфический переходный процесс установления стационарного эмиссионного потока ионов. Как было установлено в [188–190], он обусловлен особым механизмом формирования электрического поля у поверхности жидкости в системе, содержащей диэлектрик. Для получения стабильного тока в течение длительного времени была разработана процедура, позволяющая управлять возрастанием тока при первом включении ионного источника.

Рассматривая особенности работы электромембранного ионного источника, можно выделить два режима: переходный режим или режим малых токов, возникающий сразу после включения напряжения, и стационарный режим, который устанавливается спустя некоторое время и в котором значительно больший ток обеспечивается при существенно меньших напряжениях [33].

При первом включении напряжения в течение некоторого времени наблюдался ионный ток, который обычно не превышал 10 пА. Зависимость тока от приложенного к электродам напряжения в таком режиме показана на рисунке 3.4 для случая полевого испарения отрицательных ионов из чистого глицерина. Напряжение прикладывалось на несколько секунд, а затем выключалось, что позволяло избежать искажения результатов из-за зарядки поверхности мембраны вторичными ионами. Интервал между отдельными измерениями составлял несколько минут.

Если напряжение не выключать, то через некоторое время (время зависит от приложенного напряжения и используемого раствора) ток резко возрастал. Когда ток достигался уровня в несколько наноампер, напряжение уменьшали так,



Рисунок 3.4. Типичные зависимости тока отрицательно заряженных ионов, экстрагируемых из каналов трековой мембраны, заполненных глицерином, от приложенного напряжения в переходном режиме малых токов и в стационарном режиме. Зазор между мембраной и плоскостью сетчатого электрода – 0,4 мм.

чтобы ток оставался в заданных пределах. При фиксированном напряжении, которое обычно было меньше 3 кВ, ток достигал своего стационарного значения.

На рисунке 3.4 показана также зависимость стационарного ионного тока от напряжения, приложенного к электродам. Важной особенностью стационарного режима работы ионного источника является то, что отклик тока на изменение напряжения не является таким же быстрым, как в переходном режиме малых токов. Время перехода к новому стационарному значению тока составляло обычно несколько минут.

Таким образом, в указанных двух режимах работы мембранного ионного источника вольтамперные характеристики сильно отличаются как по величине тока, так и по диапазону напряжений, в котором изменение тока существенно, а также по реакции тока на изменение напряжения.

В переходном режиме малых токов, в котором работает ионный источник в течение непродолжительного времени сразу после включения экстрагирующего напряжения, наблюдается быстрая реакция измеряемого тока как на первое включение, так и на изменение напряжения между электродами. Продолжительность отклика составляла нескольких секунд. Регистрируемое время отклика на изменение напряжения было связано, главным образом, со временем реакции измерительной цепи [33].

В стационарном режиме наблюдалась сильно замедленная реакция тока на изменение напряжения [188]. На рисунке 3.5 показан отклик тока ионов, экстрагируемых из глицерина, на повышение напряжения с 1 кВ до 4 кВ. В приведенном примере время выхода ионного тока на новое стационарное значение составляет около 7 минут. Следует отметить, что в этом случае есть период индукции (около 2 минут), в течение которого ток меняется слабо.

На рисунке 3.6 показана кинетика ионного тока при ступенчатом снижении напряжения для раствора KI в глицерине. В этом случае также наблюдается замедленная реакция тока на изменение напряжения, но, в отличие от предыдущего случая, медленному спаду тока предшествует довольно быстрое его уменьшение сразу после переключения напряжения.

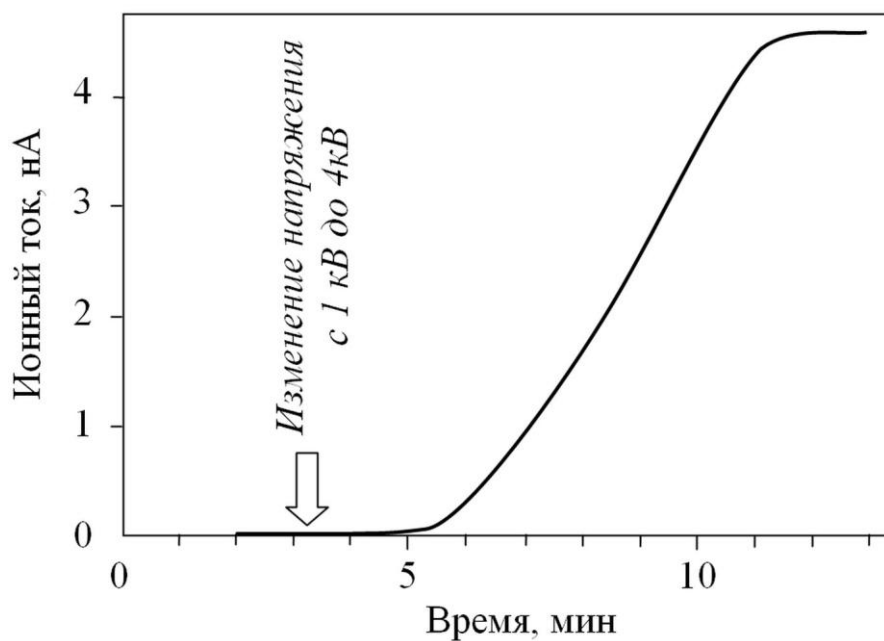


Таким образом, в использовавшихся условиях в системе жидкость-мембрана-вакуум есть влияющие на скорость полевого испарения ионов процессы, обладающие характерными временами в несколько минут. По-видимому, только релаксационные процессы на поверхности полимерной мембраны подходят на эту роль, в частности, процесс зарядки вакуумной поверхности мембраны, материал которой является хорошим изолятором.

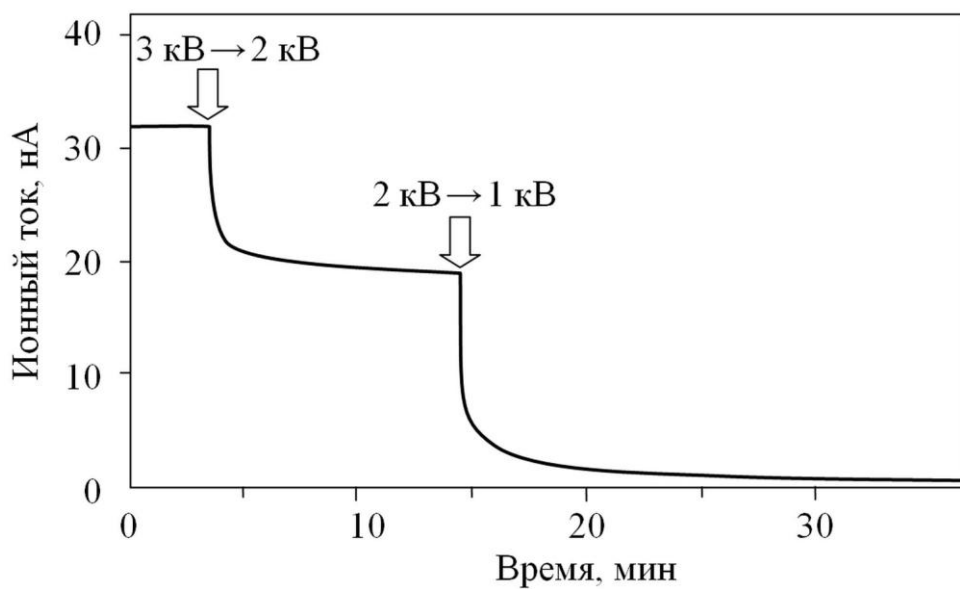
Проведенные оценки показывают, что вторичные заряженные частицы, которые образуются при бомбардировке сетчатого электрода, находящегося в вакууме, выходящими из жидкости ионами, могут существенно влиять на распределения электрического поля вблизи мембраны, заряжая её поверхность. В этом случае локальная напряженность электрического поля у поверхности жидкости в каналах мембраны будет определяться зарядом на поверхности мембраны, а кинетика её изменения будет зависеть от тока зарядки и поверхностной проводимости полимера.

Чтобы оценить время изменения заряда на поверхности мембраны в реальных условиях, была исследована кинетика восстановления тока после кратковременного выключения напряжения между электродами [33]. В режиме установившегося тока напряжение выключалось на несколько секунд, а затем наблюдалось восстановление тока до прежнего значения. На рисунке 3.7 показана кинетика восстановления тока после кратковременного выключения напряжения.

Зависимость времени, необходимого для восстановления тока эмиссии ионов (до уровня 0,9 от стационарного значения тока) от длительности кратковременного выключения стимулирующего выход ионов напряжения показана на рисунке 3.8. Как видно, время восстановления тока существенным образом зависит от времени, на которое выключалось экстрагирующее напряжение. Чем оно больше, тем существеннее уменьшение тока, и тем дольше происходит его восстановление до стационарного значения. Несмотря на то, что связь между током и напряженностью стимулирующего выход ионов электрического поля имеет непростой характер, полученные данные позволяют сделать качественный вывод о том, что релаксация напряженности



*Рисунок 3.5. Кинетика тока экстракции ионов из чистого глицерина при переключении напряжения между электродами. Момент переключения напряжения отмечен стрелкой. Расстояние между мембраной и плоскостью сетки экстрагирующего электрода – 0,4 мм.*



*Рисунок 3.6. Кинетика ионного тока при ступенчатом уменьшении напряжения между электродами для  $2 \cdot 10^{-2}$  М раствора KI в глицерине. Моменты переключения напряжения отмечены стрелками.*

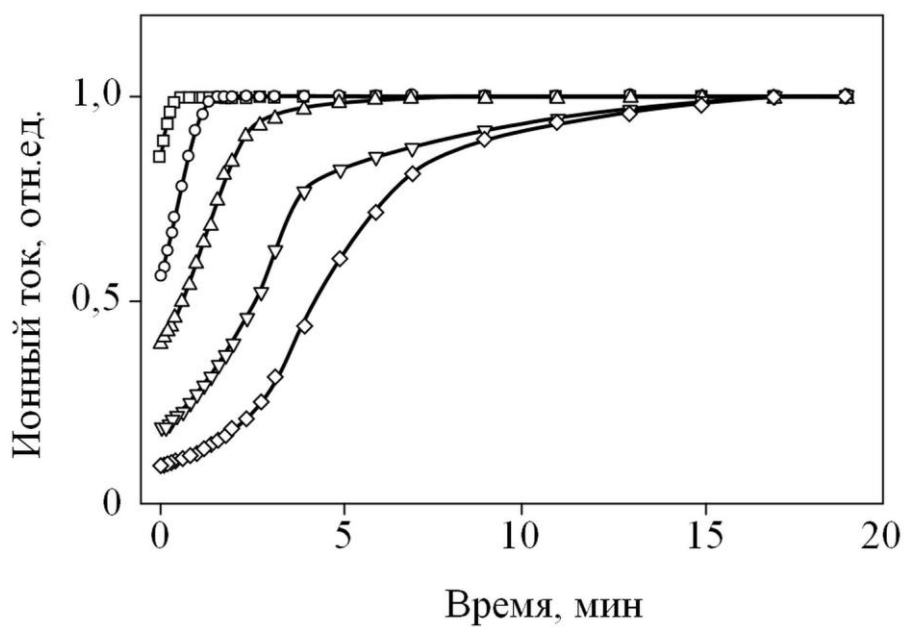


Рисунок 3.7. Кинетика восстановления ионного тока после кратковременного выключения напряжения 1 кВ. Продолжительность выключения: 1 с (□); 2 с (○); 3 с (△); 5 с (▽) и 10 с (◇). Расстояние между мембраной и электродом в вакууме – 0,4 мм.



*Рисунок 3.8. Зависимость времени восстановления тока от длительности выключения напряжения, стимулирующего выход ионов из глицерина.*

электрического поля вблизи поверхности жидкости происходит за время порядка нескольких секунд.

За это время происходит стекание заряда с той части поверхности мембраны, которая в большей мере ответственна за формирование экстрагирующего напряжения, а именно области, находящейся вблизи каналов. Стеkanie зарядов из более удаленных от каналов областей поверхности мембраны происходит медленнее, что и отражается в слабой зависимости времени восстановления от длительности выключения напряжения, когда напряжение выключается более чем на 5 секунд.

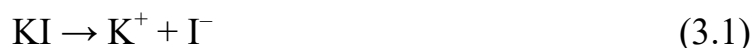
### 3.3. Зависимость тока от концентрации ионов в растворе

Естественно ожидать, что увеличение концентрации ионов в растворе будет приводить к увеличению тока ионов, экстрагируемых электрическим полем из жидкости. Это справедливо для однозарядных ионов, но не всегда выполняется, например, при добавлении в раствор двухзарядных ионов, энергия поляризации которых в жидкости, как правило, намного больше, чем для однозарядных. Для выяснения влияния заряда на скорость полевого испарения исследовалась зависимость тока выходящих из жидкости ионов от концентрации добавок различных солей в глицерине [33].

На рисунке 3.9 показано влияние добавки KI на стационарный ток отрицательно заряженных ионов, выходящих из глицерина.

Как видно на приведенном примере, присутствие такой добавки в концентрации  $2 \cdot 10^{-2}$  М увеличивает ток примерно в 15 раз.

Диссоциация добавки в полярном растворителе по схеме



увеличивает концентрацию ионов в растворе, что приводит к увеличению полного тока эмиссии ионов. Зависимость тока экстрагируемых ионов от присутствия добавок является предпосылкой для использования электромембранного

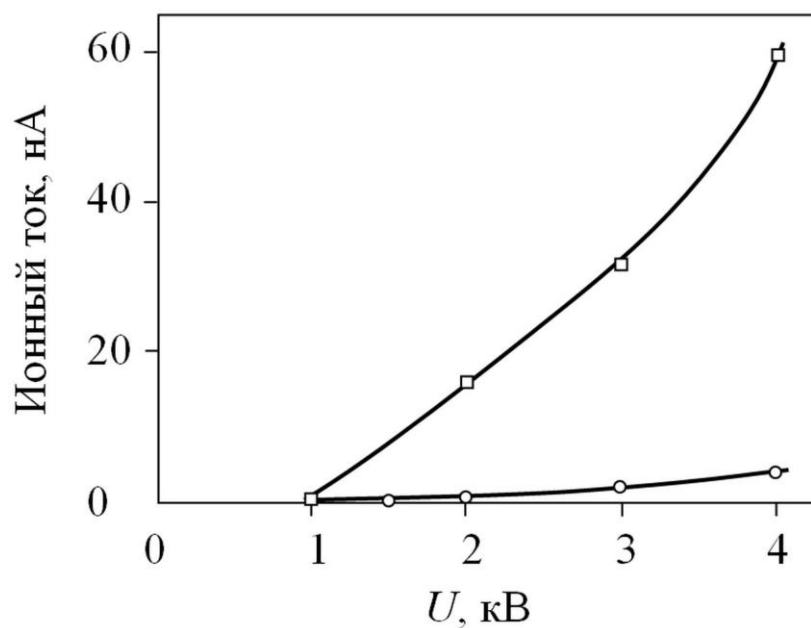


Рисунок 3.9. Зависимость стационарного тока от напряжения, стимулирующего выход отрицательно заряженных ионов из чистого глицерина (○) и  $2 \cdot 10^{-2}$  M раствора KI в глицерине (□). Расстояние между мембраной и плоскостью сетки экстрагирующего электрода – 0,4 мм.

интерфейса в аналитических приложениях. Увеличение тока наблюдалось при введении в глицерин добавок KBr, KCl, и NH<sub>4</sub>I (рисунок 3.10), а также других соединений, образующих при диссоциации однозарядные ионы [33].

Совершенно противоположный эффект обнаружен при добавлении в глицерин сульфида натрия. Увеличение концентрации этой соли приводило к уменьшению стационарного тока отрицательно заряженных ионов, экстрагируемых из раствора (рисунок 3.10) [33]. По-видимому, это связано, с образованием при диссоциации Na<sub>2</sub>S в глицерине двухзарядного иона S<sup>2-</sup>:



для которого из-за квадратичной зависимости энергии поляризационного взаимодействия со средой от заряда (см. соотношение (1.1)), скорость полевого испарения намного меньше, чем для однозарядных ионов.

Вместе с тем, многозарядность иона не всегда приводит к столь сильному уменьшению вероятности полевого испарения, поскольку для ионов больших молекул важна еще и локализация заряда. Пример, подтверждающий это положение, будет рассмотрен в главе 6, в разделе, посвященном масс-спектральному исследованию полевого испарения двухзарядного сульфат иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Этот ион хорошо виден в масс-спектрах отрицательно заряженных ионов, экстрагируемых из раствора соли серной кислоты в глицерине вместе с однозарядными ионами растворителя [193].

Также как и в случае изменения экстрагирующего напряжения, отклик тока, ионов на изменение концентрации ионов в жидкости не является быстрым, что связано с особенностями формирования локальных электрических полей при использовании в качестве интерфейса диэлектрической мембраны.

На рисунке 3.11 показана реакция тока на ступенчатое увеличение концентрации KI. Хорошо видно, что время установления стационарного тока меняется в зависимости от начальной величины тока от десятков минут до минут. Как и для отклика на изменение напряжения проявляется закономерность: чем больше ток, тем меньше время его установления.



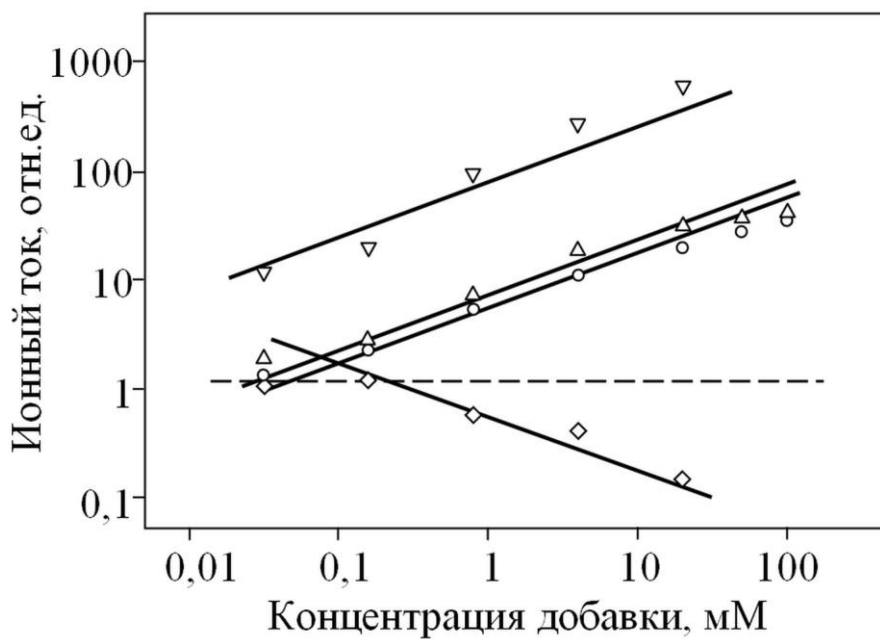


Рисунок 3.10. Зависимость стационарного тока отрицательно заряженных ионов от концентрации добавки в глицерине. В качестве добавок использованы соли:  $KBr$  (○),  $KCl$  (△),  $NH_4I$  (▽) и  $Na_2S$  (◇). Штриховой линией отмечен уровень тока для ионов, выходящих из чистого глицерина.

Замедленная реакция тока наблюдается также и при введении добавки  $\text{Na}_2\text{S}$ , которая повышает концентрацию двухзарядных отрицательных ионов  $\text{S}^{2-}$  в растворе. В этом случае происходит уменьшение тока экстрагируемых ионов. Как показано на рисунке 3.12, присутствие  $\text{S}^{2-}$  практически полностью подавляет ток ионов  $\Gamma^-$ , которые специально вводились в раствор для усиления эффекта.

### 3.4. Распределение ионов по энергии поступательного движения

Распределение выходящих из жидкости ионов по поступательной энергии является одним из источников информации о процессах, управляющих формированием ионного пучка в электромембранном ионном источнике, что важно при оценке возможностей использования мембранного интерфейса в приложениях. С точки зрения фундаментальных исследований, анализ энергетического распределения ионов позволяет выяснить, как происходит формирование сильного электрического поля на границе раздела фаз, а также установить первичные процессы, в которых участвуют ионы сразу после перехода в паровую фазу.

Как было установлено уже в первых работах по исследованию свойств мембранного интерфейса для транспорта ионов из жидкости в паровую фазу [28, 29], выходящие из каналов мембраны ионы после прохождения ускоряющего потенциала имеют широкое распределение по энергии поступательного движения, а его максимум несколько смещен в область низких энергий.

Сдвиг распределения ионов в область низких энергий объяснялся в [29] падением напряжения при протекании тока через каналы мембраны, что должно было приводить к уменьшению истинной величины экстрагирующего напряжения. Предположение о большом падении потенциала в каналах ( $\sim 100$  В) приводило, в свою очередь, к выводу о чисто дрейфовом движении ионов по каналам мембраны.

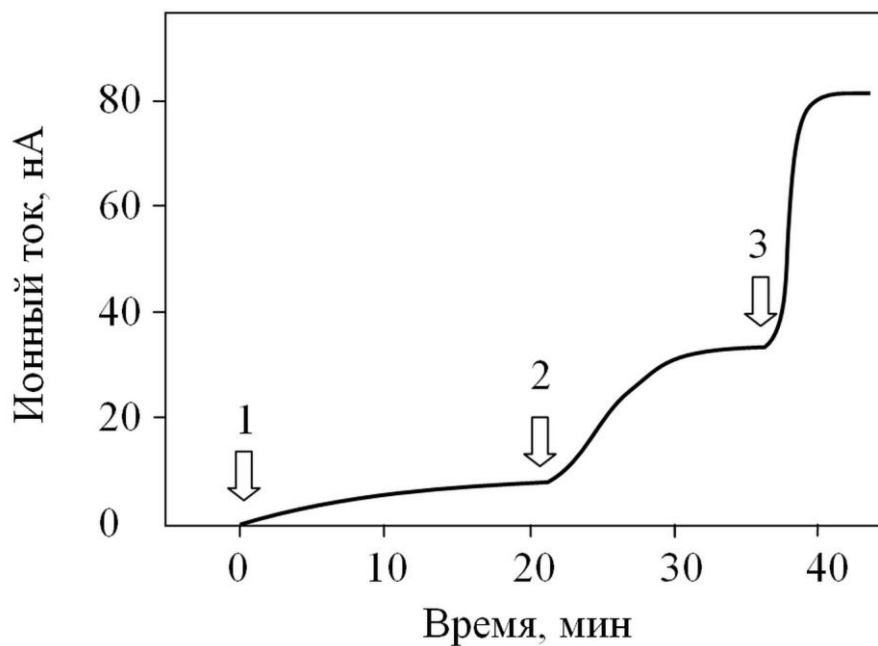


Рисунок 3.11. Отклик тока выходящих из раствора ионов на изменение содержания KI в глицерине. Стрелками отмечены моменты увеличения концентрации соли до 20 мМ (1), 50 мМ (2) и 100 мМ (3). Напряжение, стимулирующее выход ионов – 1 кВ. Расстояние между мембраной и электродом в вакууме – 0,4 мм.

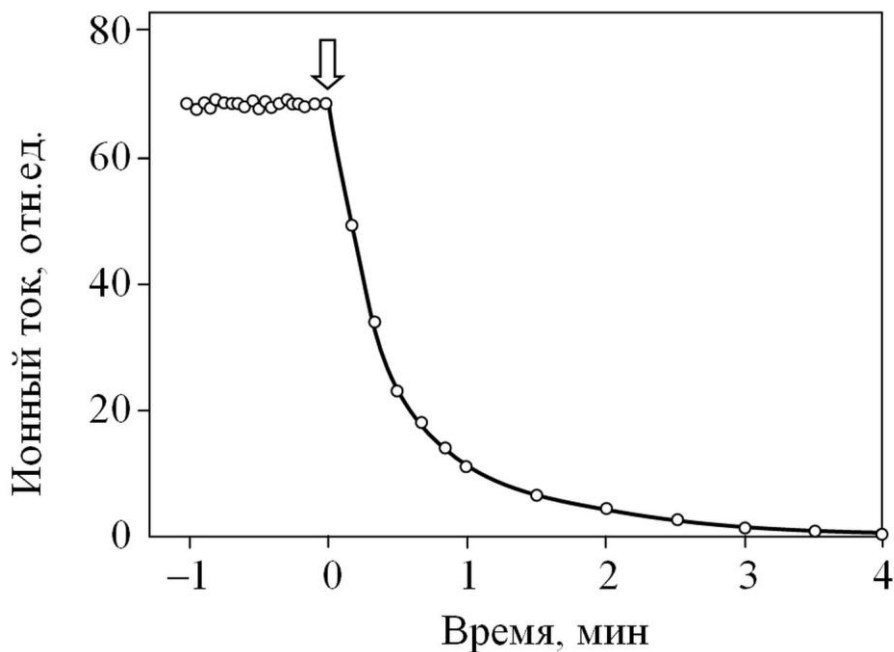


Рисунок 3.12. Кинетика тока отрицательно заряженных ионов, выходящих из раствора  $\text{NH}_4\text{I}$  в глицерине, при введении добавки  $\text{Na}_2\text{S}$ . Исходная концентрация  $\text{NH}_4\text{I}$  в растворе  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Время введения добавки  $\text{Na}_2\text{S}$  в концентрации  $8 \cdot 10^{-4}$  М обозначено стрелкой. Напряжение, стимулирующее выход ионов – 1 кВ. Зазор между мембраной и электродом в вакууме 0,4 мм.

Следует отметить, что в этих работах результаты, относящиеся к энергетическому распределению ионов, выходящих из жидкости, носили оценочный характер, поскольку ионный пучок анализировался вдали от мембраны с использованием непрямых методов определения энергии ионов. В связи с этим была поставлена задача проведения специального экспериментального исследования распределения ионов по энергии в ионном источнике в непосредственной близости от зоны экстракции. Измерения основаны на использовании метода задерживающего потенциала – наиболее прямого метода для получения энергетического распределения ионов. В конструкцию ионного источника были введены дополнительные электроды, позволяющие проводить селекцию ионов по их энергии поступательного движения вдоль нормали к поверхности мембраны [190].

Общий вид экспериментальной установки приведен на рисунке 3.13. Измерения проводились при отрицательной полярности напряжения на электроде, погруженном в жидкость,  $\varphi_L = -1,5$  кВ, при этом из жидкости экстрагировались отрицательно заряженные ионы. Минимальное расстояние между мембраной и ближайшей сеткой, находящейся при нулевом потенциале, было около 0,4 мм.

Чтобы избежать неоднородностей электрических полей в области прохождения ионного пучка, использовалась дополнительная сетка. Задерживающий ионы потенциал подавался на плоский металлический электрод в виде сетки ( $0,2 \times 0,2$  мм<sup>2</sup>), удаленный от мембраны на 10 мм.

Потенциал задерживающего электрода  $\varphi_R$  можно было изменять от 0 до потенциала электрода в растворе  $\varphi_L$ . Ионы, прошедшие через тормозящую сетку, регистрировались с помощью цилиндрического коллектора.

Установка позволяла измерять, независимо друг от друга, полный ток ионного источника, ток ближайшей к мембране сетки и ток коллектора. При этом сумма токов коллектора и экстрагирующего электрода практически равнялась полному току источника.

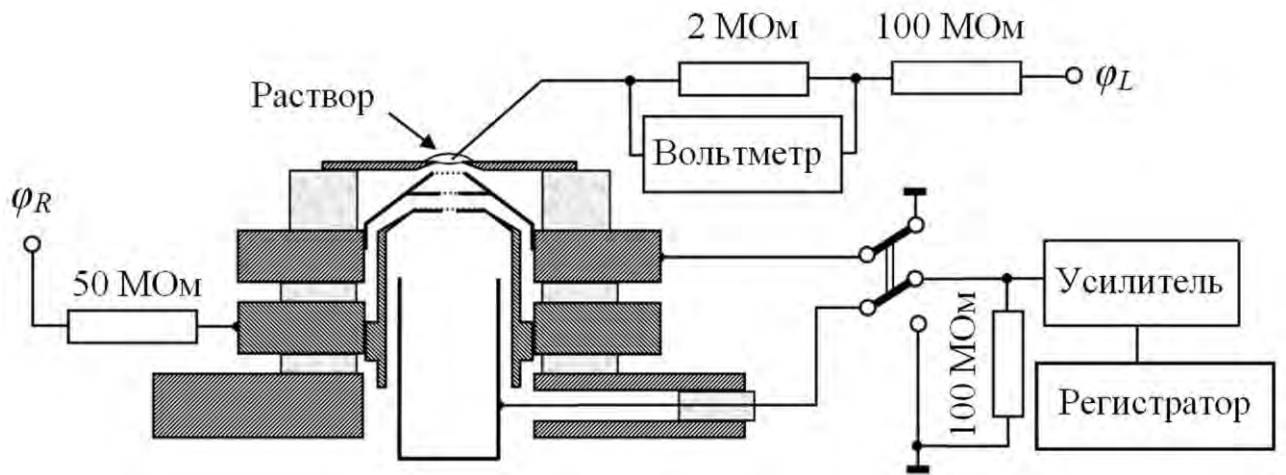


Рисунок 3.13. Схема для получения методом задерживающего потенциала энергетического распределения ионов, выходящих под действием стимулирующего электрического поля из раствора, заполняющего каналы трековой мембраны.

В этих экспериментах использовали мембраны с каналами диаметром около 70 нм, средняя поверхностная плотность каналов –  $10^7 \text{ см}^{-2}$ . Измерения проводили при комнатной температуре. Концентрации KI в водно-глицериновой смеси (соотношение объемов 50:50) были  $10^{-4} \text{ М}$  и  $10^{-3} \text{ М}$ .

На рисунке 3.14 для  $[\text{KI}] = 10^{-3} \text{ М}$  приведена кривая задержки – экспериментальная зависимость относительной величины тока коллектора  $I_C/I_C^{max}$ , где  $I_C^{max}$  – наибольшее значение  $I_C$ , от отношения задерживающего потенциала  $\varphi_R$  к потенциалу электрода в жидкости  $\varphi_L$ . Распределение по энергии ионов, выходящих из раствора, получено численным дифференцированием кривой задержки и показано на рисунке 3.15.

При уменьшении концентрации KI в растворе до  $10^{-4} \text{ М}$ , кривая задержки практически не изменилась. Это означает, что энергетическое распределение частиц, выходящих из жидкой пробы в ЭМИИ, практически не зависит от концентрации ионов в растворе. Максимум распределения сдвинут относительно максимально возможной энергии ионов  $\varepsilon_{max} = e|\varphi_L| = 1,5 \text{ кэВ}$  примерно на 150 эВ, ширина распределения на полувысоте также близка к 150 эВ.

Полученное распределение ионов по энергии поступательного движения позволяет сделать некоторые выводы о характере процессов, происходящих после выхода ионов из жидкости. Во-первых, следует отметить, что вид распределения не связан с падением потенциала в каналах мембраны, как считалось ранее [29 29]. Электрическое сопротивление заполненного раствором канала обратно пропорционально концентрации растворенных ионов. Поэтому можно было ожидать, что падение потенциала в канале при протекании через него тока тоже будет меняться с изменением концентрации KI в водно-глицериновой смеси.

Однако, как видно на рисунке 3.15, концентрация ионов в растворе практически не влияет на энергетическое распределение ионов, выходящих из жидкости. Таким образом, вид функции распределения ионов по энергии поступательного движения определяется, в основном, процессами, протекающими вне жидкости уже после выхода ионов из раствора. Этот вывод

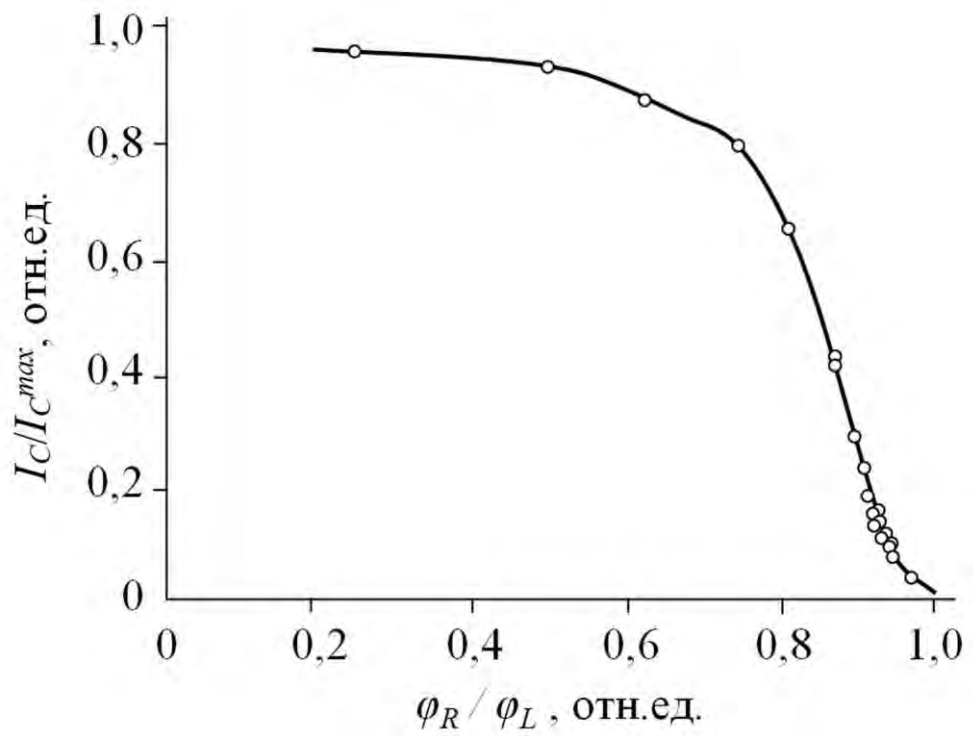


Рисунок 3.14. Зависимость тока коллектора от потенциала тормозящего электрода.



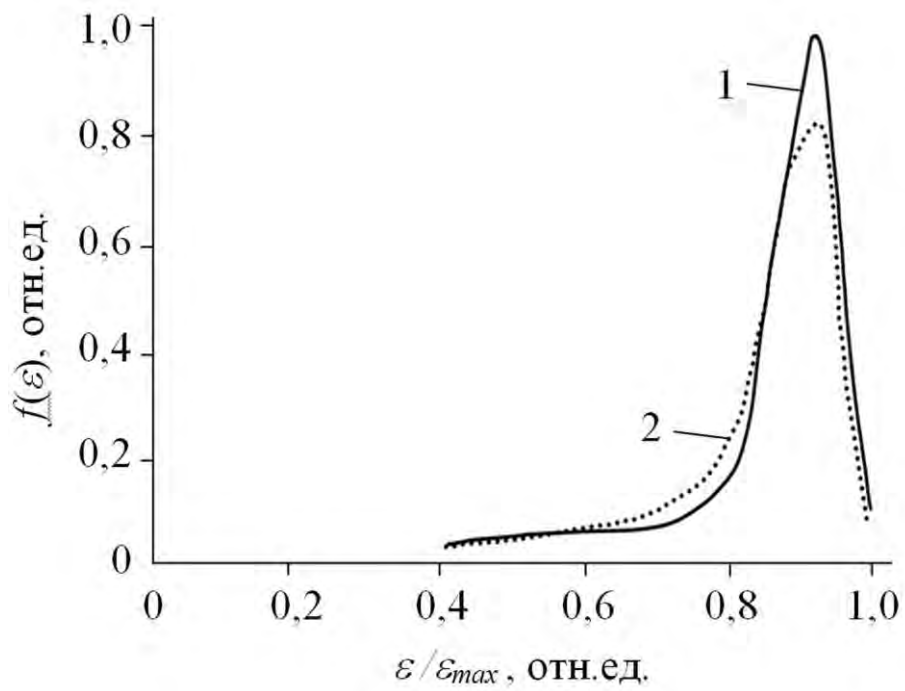


Рисунок 3.15. Распределение по энергии поступательного движения отрицательно заряженных ионов, вышедших из раствора KI в смеси воды и глицерина: 1 –  $[KI] = 10^{-3}$  М, 2 –  $[KI] = 10^{-4}$  М.

подтверждается также оценками падения потенциала в канале для чистого глицерина.

Для мембран со средним диаметром рабочей части около 3 мм, при полном токе ЭМИИ порядка  $10^{-9}$  А и электрическом сопротивлении канала около  $3 \cdot 10^{14}$  Ом, падение напряжения на канале составляет около 1 В. Для растворов, содержащих KI, эта величина будет ещё меньше. Кроме того, падением потенциала в каналах мембраны трудно объяснить и наблюдаемое довольно широкое распределение ионов по энергии, поскольку каналы мембраны имеют практически одинаковые геометрические параметры (см. рисунок 2.3).

С другой стороны, полученное энергетическое распределение нельзя объяснить рассеянием ионов на сетках экстрагирующего электрода. Анализ, проведенный с использованием программы численного моделирования движения ионов SIMION 8 [194], показал, что размытие энергетического спектра ионов из-за рассеяния на сетках не превышает 15 эВ.

Ещё одной причиной, приводящей к сдвигу энергетического спектра, мог бы быть неосевой выход ионов из каналов мембраны. При определенном поверхностном заряде на вакуумной стороне мембраны напряженность электрического поля  $E$  может достигать максимального значения на линии контакта жидкости с вакуумной поверхностью мембраны. Это значит, что, в принципе, ионы могут выходить из жидкости и не по оси канала, а из области, расположенной вблизи линии смачивания. В этом случае скорость иона после выхода из жидкости будет иметь не только составляющую вдоль оси канала, но составляющую вдоль перпендикулярного направления. Это обстоятельство также должно приводить к сдвигу функции распределения ионов по энергии, поскольку часть их поступательной энергии уйдёт в поперечное движение. Анализ движения ионов при неосевом выходе из каналов, приведенный в [190], показал, что энергия, уходящая в поперечное движение ионов в локальных электрических полях напряженностью порядка  $10^7$  В/см не превышает 20 эВ.

Поскольку ширина полученного распределения ионов по энергии поступательного движения существенно больше, чем следовало бы ожидать с

учетом всех рассмотренных выше причин, можно сделать вывод, что вид распределения ионов по поступательной энергии в основном определяют процессы, происходящие с ионами после их выхода из жидкости.

Кластерные ионы, выходящие из жидкости, не являются стабильными, и в процессе движения в электрическом поле могут терять часть своей кластерной оболочки, состоящей из молекул жидкости. Этот процесс схематически изображен на рисунке 3.16.

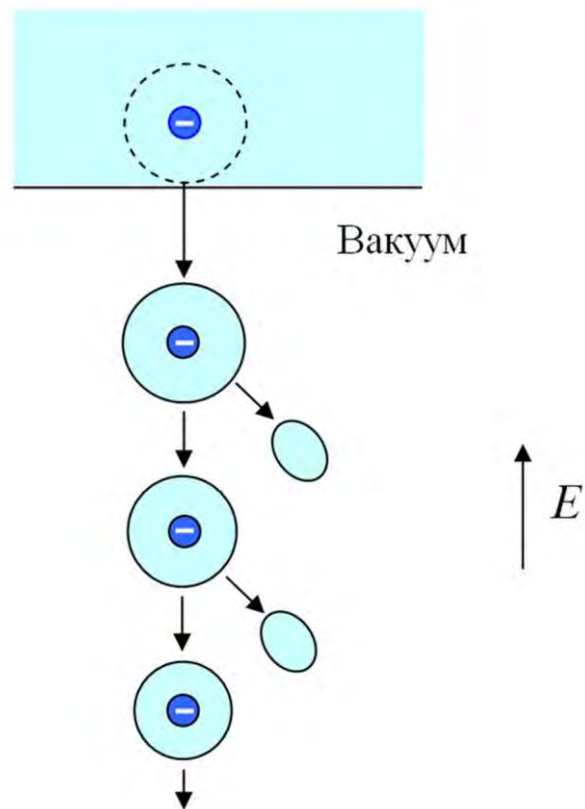
Данные масс-спектральных исследований ионных пучков, получаемых с помощью мембранного интерфейса, показывают, что после перехода в газовую фазу кластерный ион в результате мономолекулярного распада теряет, в среднем, одну молекулу растворителя (см главу 6). При экстракции отрицательно заряженных ионов из водно-глицериновых растворов КІ наиболее интенсивный пик в масс-спектре имеет ион  $\Gamma G_3$ , где буквой G обозначена молекула глицерина. Потеряв одну молекулу растворителя, кластерный ион теряет энергию  $\Delta\varepsilon$

$$\Delta\varepsilon = qU(M_G/M_C), \quad (3.3)$$

где  $U$  – разность потенциалов между жидкостью и экстрагирующим электродом,  $q$  – заряд иона,  $M_C$  – исходная масса кластерного иона,  $M_G$  – масса молекулы глицерина. Для однозарядного иона  $\Gamma G_4$  отношение  $M_G/M_C \approx 0,2$  и при  $U = 1,5$  кВ  $\Delta\varepsilon = 300$  эВ. Поскольку в нашем случае максимум энергетического распределения ионов смещен относительно  $\varepsilon_{max}$  примерно на 150 эВ, это означает, что вышедший из жидкости кластерный ион теряет в среднем молекулу растворителя примерно на середине расстояния между мембраной и экстрагирующей сеткой.

Для того чтобы детально описать наблюдаемое распределение ионов по поступательной энергии, надо учесть, что реально из жидкости выходит некий ансамбль кластерных ионов, в котором доля ионов с различным числом молекул растворителя различна. Эти ионные кластеры имеют разные распределения по временам жизни относительно распада, что дополнительно усложняет задачу. Для каждого кластерного иона средняя потеря энергии составит

$$\Delta\varepsilon_k = (M_G/M_k)(qE\tau_k)^2/(2M_k), \quad (3.4)$$



*Рисунок 3.16. Схема, поясняющая механизм формирования широкого энергетического распределения ионов при последовательном уменьшении кластерной оболочки в электрическом поле после их выхода из жидкости.*

где  $M_k$  и  $\tau_k$  – масса и время жизни иона  $\Gamma G_k$ , а  $E$  – напряженность электрического поля в зазоре между мембраной и экстрагирующей сеткой.

Отсутствие набора данных о параметрах, входящих в (3.4), не позволяет детально проанализировать вклад в энергетическое распределение всех ионов, выходящих из ЭМИИ. Однако ясно, что наблюдаемое распределение ионов по поступательной энергии вполне может быть качественно объяснено мономолекулярными распадами кластерных ионов в экстрагирующем электрическом поле. Внутренняя энергия, необходимая для отрыва молекул растворителя от кластерного иона, по-видимому, связана с деформацией ионного кластера в момент его выхода из жидкости.

Таким образом, полученное распределение ионов по поступательной энергии свидетельствует, что основным процессом, определяющим его вид, является мономолекулярный распад экстрагируемых кластерных ионов в электрическом поле в ЭМИИ в вакууме.

Широкое распределение по энергии ионов, генерируемых ЭМИИ, является особенностью метода прямого полевого испарения ионов, которую следует принимать во внимание при использовании мембранного интерфейса в масс-спектральных приборах. Для повышения чувствительности анализа необходимо предусматривать либо системы с энергонезависимыми анализаторами, либо использование дополнительных систем для преобразования ионных пучков.

Использование трековых мембран с наноразмерными каналами в качестве интерфейса между раствором и паровой фазой позволяет стабилизировать поверхность жидкости в сильном электрическом поле и создать методику для экспериментальных исследований полевого испарения ионов из полярных растворов. Использование этой методики дало возможность получить важное подтверждение тому, что эмиссия ионов из каналов мембраны является прямым полевым испарением ионов, имеющихся в растворе. В независимых исследованиях [31, 32, 195] по изучению влияния температуры на эмиссию ионов из полярного раствора из каналов трековой мембраны с использованием ионного источника из [33], было показано, что энергия активации выхода ионов

уменьшается с увеличением напряжения, стимулирующего переход ионов в паровую фазу. То есть уменьшение барьера для выхода ионов удается наблюдать экспериментально.

#### **Глава 4. Феноменологическая модель работы мембранного интерфейса**

Феноменологическая модель работы мембранного интерфейса должна объяснять следующие особенности: 1) наличие двух режимов работы: переходного с малым током и стационарного с бóльшим током при меньшем напряжении; 2) замедленную реакцию тока на изменение экстрагирующего напряжения и концентрации ионов в жидкости в стационарном режиме; 3) уменьшение времени установления тока с увеличением тока.

За формирование сильного электрического поля у поверхности жидкости, заполняющей ультратонкие каналы мембраны ответственны, по-видимому, два фактора. Первый связан с геометрией (малым диаметром) каналов и различной электропроводностью жидкости и материала мембраны [28, 29, 196]. Напряженность электрического поля в этом случае пропорциональна напряжению, приложенному к электродам, поэтому должна наблюдаться быстрая реакция тока на все изменения приложенного напряжения и концентрации ионов в жидкости. Однако эксперименты показывают, что это не так, поскольку время реакции тока на такие изменения много больше постоянной цепи его измерения.

Другой фактор – зарядка поверхности диэлектрической мембраны с вакуумной стороны, которая неизбежна в условиях протекания в ионном источнике значительных токов [189, 190].

##### **4.1. Кинетика тока при зарядке поверхности мембраны**

Если полярность заряда на поверхности мембраны совпадает с полярностью ионов, выходящих из раствора, то электрическое поле у поверхности жидкости,

заполняющей канал, ослабляется, а если противоположен, то усиливается. Таким образом, в случае растекания заряда по поверхности мембраны из жидкости, заполняющей каналы мембраны, должно происходить уменьшение напряженности экстрагирующего поля и, следовательно, тока ионов, экстрагируемых из жидкости. Однако экспериментально установлено, что снижение тока не наблюдается, и даже, наоборот – через некоторое время после включения напряжения происходит резкий рост тока.

С другой стороны, постоянную зарядку мембраны в стационарном режиме может поддерживать вторичная эмиссия зарядов с металлической сетки, которая находится в вакууме вблизи мембраны и подвергается бомбардировке ионов, выходящих из каналов мембраны. В этом случае полярность поверхностного заряда мембраны противоположена полярности ионов, экстрагируемых из жидкости, что и должно приводить к увеличению напряженности экстрагирующего поля, и возрастанию тока ионов. Поскольку заряд поверхности диэлектрика не может быть изменен быстро, реакция этой составляющей электрического поля у поверхности жидкости также будет замедленной. Таким образом, экспериментальные наблюдения указывают на то, что поверхностный заряд на вакуумной поверхности диэлектрической мембраны играет существенную роль в формировании электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости, заполняющей каналы мембраны.

Поверхностный заряд на мембране возрастает благодаря току вторичных ионов, который, в свою очередь, пропорционален току первичных ионов, выходящих из жидкости, и убывает благодаря токам утечки по поверхности из-за конечности сопротивления полимерной основы мембраны. Рисунок 4.1 иллюстрирует эту схему формирования стационарного заряда на вакуумной поверхности мембраны.

Уравнения баланса поверхностного заряда имеет вид [188]:

$$dq_s/dt = \sigma_{sec}i_i - i_s. \quad (4.1)$$

Здесь  $q_s$  – некий средний заряд поверхности мембраны,  $i_i$  – ток выходящих из

жидкости ионов,  $\sigma_{\text{sec}}$  – коэффициент вторичной эмиссии,  $i_s$  – ток разрядки по поверхности мембраны. Полный ток ионов  $i$  определяется соотношением:

$$i = q w n_s S_c n_c S, \quad (4.2)$$

где  $q$  – заряд, выходящих из жидкости ионов,  $w$  – скорость выхода ионов с поверхности жидкости, которая определяется соотношением (1.2),  $n_s$  – плотность ионов на поверхности жидкости,  $S_c$  – площадь сечения канала,  $n_c$  – поверхностная плотность каналов, а  $S$  – рабочая площадь мембраны.

Качественно поведение тока в системе жидкость-мембрана-вакуум можно описать, если считать, что: а) напряженность электрического поля, обусловленного поверхностным зарядом, пропорциональна  $q_s$ ; б) ток разрядки по поверхности также пропорционален  $q_s$ ; в) электрическое поле понижает барьер для эмиссии ионов в соответствии с соотношением (1.3). Тогда соотношение (4.1) можно привести к удобному для анализа виду:

$$dq_s/dt = -\alpha q_s + \beta n_s \exp\{\gamma(E + \chi q_s)\}^{1/2}, \quad (4.3)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma, \chi$  – константы, а  $E$  – напряженность электрического поля у поверхности жидкости. Константа  $\alpha$  характеризует поверхностную проводимость полимера,  $\beta$  зависит от скорости полевого испарения и эффективности вторичной эмиссии зарядов на сетке,  $\gamma = q^3/4\pi\epsilon_0(kT)^2$ , как следует из (1.3), а геометрический фактор  $\chi$  характеризует влияние поверхностного заряда на напряженность экстрагирующего поля.

Сразу после включения напряжения, когда поверхностный заряд на мембране ещё мал, выполняется условие  $E \gg \chi q_s$

$$q_s = i_0 \tau [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (4.4)$$

где  $i_0$  – начальный ток зарядки мембраны, который определяется начальной напряженностью экстрагирующего ионы электрического поля  $E_0$ ,  $\tau$  – постоянная времени, зависящая от электропроводности мембраны и её геометрических параметров. Режим малого тока, когда отсутствует влияние поверхностного заряда, поддерживается в течение некоторого времени.





Если напряжение мало и  $i_0 \ll E_0/\chi\tau$ , система не выходит из этого режима (нет влияния поверхностного заряда).

Если напряжение достаточно велико, так что  $i_0 > E_0/\chi\tau$ , влияние поверхностного заряда на ток становится существенным. В этом случае система находится в переходном состоянии с малым и практически постоянным током пока  $E_0 \gg \chi q_s$ . В течение времени  $t < E_0/\chi i_0$  происходит накопление поверхностного заряда на мембране и сохраняется режим малого тока. На временах  $t \approx E_0/\chi i_0$  поле поверхностного заряда начинает превалировать и происходит резкое возрастание тока эмиссии ионов.

Для возрастания тока есть ограничения. Первое из них связано с тем, что рост  $q_s$  приводит к выравниванию потенциалов поверхности мембраны и сетчатого электрода в вакууме. Это в свою очередь ведёт к прекращению зарядки мембраны вторичными заряженными частицами. Другое ограничение связано с транспортом ионов через каналы мембраны. При большом токе диффузионно-дрейфовый поток ионов в каналах мембраны не успевает восстанавливать их убыль за счет полевого испарения, поэтому происходит уменьшение концентрации ионов на поверхности жидкости. Эти ограничения на величины  $\beta$  и  $n_s$  также должны быть введены в рассмотрение.

На рисунках 4.2 и 4.3 приведены результаты моделирования ионного тока, которое основано на рассмотренной феноменологической модели работы ЭМИИ.

Представленные кинетические зависимости тока эмиссии ионов качественно согласуются с данными экспериментальных исследований. Эта модель описывает существование двух режимов ионного тока, а также подтверждает, что замедленная реакция тока на изменение напряжения и концентрации ионов в жидкости связана с медленным изменением заряда на поверхности мембраны. Кроме того, зависимость времени установления тока от величины тока также объясняется в рамках этой модели – чем больше начальный ток, тем меньше время зарядки мембраны до стационарного значения.

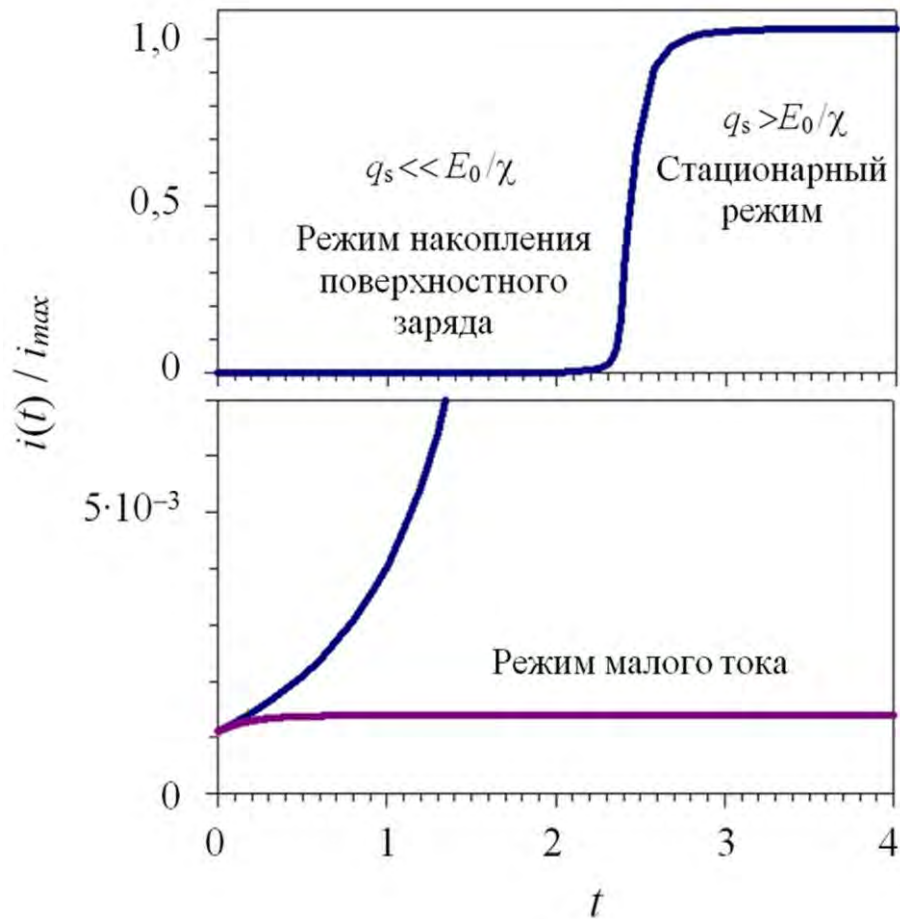


Рисунок 4.2. Кинетика ионного тока, рассчитанная на основании модели, учитывающей влияние поверхностного заряда мембраны на напряженность электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости. Время  $t$  в произвольных единицах.

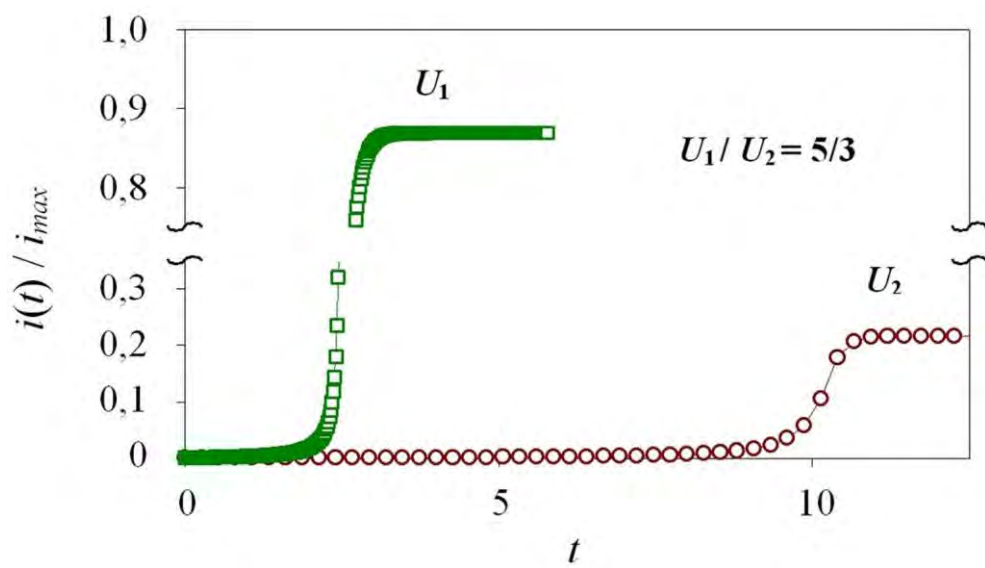


Рисунок 4.3. Влияние начального напряжения на кинетику ионного тока.  
Время  $t$  в произвольных единицах.

## 4.2. Ток полевого испарения и транспорт ионов в каналах мембраны

Несмотря на то, что использовавшиеся жидкости, благодаря малой удельной электропроводности, относятся к диэлектрикам, присутствие в них ионов различной природы оказывается достаточным, чтобы при малой интенсивности полевого испарения ионов рассматривать их как проводящие. Поэтому можно считать, что электрическое поле внутри канала мембраны, заполненного такой жидкостью, отсутствует везде за исключением тонкого слоя у границы раздела фаз. Внутри этого слоя нарушается условие квазинейтральности, то есть концентрация ионов, которые электрическое поле притягивает к поверхности, становится больше, чем концентрация ионов противоположной полярности.

Пространственное распределение ионов у поверхности жидкости определяется диффузионно-дрейфовым равновесием. Оно зависит от концентрации носителей заряда в жидкости. Если напряженность электрического поля не слишком велика, толщину слоя, в котором нарушается квазинейтральность, можно рассчитать по формуле для длины экранирования поля Дебая:

$$L_D = [\varepsilon\varepsilon_0 kT/(2n_i q^2)]^{1/2}, \quad (4.5)$$

где  $n_i$  – концентрация ионов в жидкости [197].

Для использовавшихся жидкостей, (глицерин, смесь воды и глицерина, этиленгликоль) концентрация собственных ионов близка к  $10^{-6}$  М и, в соответствие с (2.5), при  $\varepsilon \approx 40$  (как для глицерина) глубина проникновения электрического поля вглубь жидкости около 200 нм, что составляет примерно 3–4 диаметра канала. Присутствие ионогенных примесей уменьшает глубину проникновения поля, поскольку  $L_D \sim n_i^{-1/2}$ . Важно, что глубина проникновения электрического поля внутрь жидкости (порядка  $L_D$ ) намного меньше длины каналов использовавшихся мембран (около 10 мкм).

Полевое испарение ионов происходит в сильных электрических полях, поэтому надо иметь в виду, что распределение ионов у границы раздела фаз в этом случае будет несколько отличаться от известного распределения для слабых полей. Однако и в этом случае можно полагать, что электрическое поле локализовано в приповерхностном слое, ширина которого близка к  $L_D$ . Такое упрощение помогает провести качественный анализ режимов транспорта ионов по каналам мембраны без громоздких численных расчетов.

В общем случае, интенсивность полевого испарения ионов из жидкости влияет на профиль концентрации ионов вдоль каналов, что связано с малостью их размеров. В связи с этим, естественно возникает вопрос о том, в каком из возможных режимов переноса ионов от массивной капли (находящейся на мембране с атмосферной стороны) в вакуум работает мембранный интерфейс.

Пренебрегая распределением ионов в плоскости поперечного сечения канала, распределение ионов по каналу мембраны можно описывать кинетическим уравнением

$$\partial n_i(x,t)/\partial t = -D_i \partial^2 n_i(x,t)/\partial x^2 + \mu_i E(x,t) \partial n_i(x,t)/\partial x, \quad (4.6)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии ионов в жидкости,  $\mu_i = e D_i / kT$  – их подвижность, а ось  $x$  направлена вдоль оси канала. Первый член в правой части связан с диффузией ионов вдоль канала, а второй – с дрейфом в электрическом поле с напряженностью  $E(x,t)$ , зависящей, в общем случае, от распределения концентрации ионов вдоль канала  $n_i(x,t)$ .

Граничное условие для (4.6) получается из сшивания диффузионно-дрейфового потока ионов в канале с потоком ионов, испаряющихся из жидкости:

$$q [\mu_i n_i E(x,t) - D_i \partial n_i(x,t)/\partial x] \Big|_{x=0} = j(t), \quad (4.7)$$

где  $j(t)$  – плотность тока полевого испарения, а точка  $x = 0$  соответствует границе раздела фаз жидкость-пар. Кроме того, надо учесть, что на другом конце канала поддерживается постоянная концентрация ионов, что приводит к условию

$$n_i(x) \Big|_{x=l_c} = n_i, \quad (4.8)$$

где  $l_c$  – длина канала (толщина мембраны), а концентрация  $n_i$  равна концентрации ионов в капле, покрывающей мембрану.

Для системы, в состав которой входит несколько ионных компонент, уравнения типа (4.7) должны быть записаны для всех типов ионов. Анализ кинетики тока в общем виде для многокомпонентного раствора представляется достаточно громоздким, поэтому здесь будут рассмотрены лишь несколько наиболее интересных предельных случаев.

В первую очередь можно выделить режим, когда интенсивность полевого испарения настолько мала, что вдоль канала мембраны концентрация ионов практически не зависит от тока испарения в паровую фазу и совпадает с концентрацией ионов в капле. Условие реализации такого режима состоит в том, что время пребывания иона на поверхности жидкости  $\tau_s = w^{-1}$  (см. (1.2)) намного больше времени установления диффузионного равновесия вдоль канала мембраны  $\tau_{diff} = l_c^2/D_i$ , где  $D_i$  – коэффициент диффузии ионов в жидкости, а  $l_c$  – длина канала. Это условие сводится с учетом (4.2) к следующему неравенству:

$$i \ll q n_s S_c n_c S D_i / l_c^2, \quad (4.9)$$

Причем поверхностная плотность  $n_s$  относится только к части ионов, лежащих в слое вблизи поверхности, из которого непосредственно происходит полевое испарение. Полагая толщину этого слоя  $\delta_s \approx 0,5$  нм, плотность ионов на поверхности можно рассчитать по формуле

$$n_s \approx \sigma_s \delta_s / (q L_D) = \varepsilon_0 \delta_s E / (\varepsilon q L_D), \quad (4.10)$$

в которой  $\sigma_s$  – плотность поверхностного заряда на границе раздела фаз, определяемого из напряженности электрического поля над проводящей жидкостью  $E = \sigma_s / \varepsilon_0$  [177].

Проведенные по соотношениям (4.9) и (4.10) оценки показывают, что такой режим при  $E \approx 10^7$  В/см реализуется только тогда, когда полный ток из каналов мембраны  $i < 10^{-14}$  А. Поскольку в проводившихся экспериментах полный ионный ток всегда был больше  $10^{-12}$  А, полевое испарение ионов приводило к

значительному изменению концентрации ионов в канале мембраны по сравнению с концентрацией в массивной капле.

Таким образом, полевого испарения ионов уменьшает концентрацию ионов на одном конце канала до некоторого минимального уровня  $n_{i\min}$ , в то время как на другом его конце поддерживается постоянная концентрация  $n_i$ , равная концентрации ионов в капле, покрывающей мембрану. Возникающий при этом градиент концентрации вызывает диффузионный поток, который поддерживает стационарную концентрацию ионов на поверхности жидкости.

Если в канале возникает значительный градиент концентрации ионов, а их транспорт вдоль каналов определяется, главным образом, диффузией, то есть выполняется условие

$$D_i/l_c \gg \mu_i E \quad (4.11)$$

или учитывая для однозарядных ионов соотношение между подвижностью и коэффициентом диффузии ионов  $\mu_i = eD_i/(kT)$  в эквивалентном виде

$$e\varphi_c \ll kT, \quad (4.12)$$

где  $\varphi_c$  – падение напряжения в канале, а  $kT \approx 0,026$  В при комнатной температуре.

Падение напряжения на длине канала, заполненного жидкостью, можно рассчитать из величины полного тока, если известно число каналов в рабочей зоне  $N_c = n_c S$  и удельное сопротивление жидкости:

$$\varphi_c = i_c R_c = i_c \rho l_c / (\pi r_c^2) = i \rho l_c / (n_c S \pi r_c^2), \quad (4.13)$$

где  $i_c$  – ток, протекающий через один канал,  $\rho$  – удельное сопротивление жидкости,  $R_c$  – электрическое сопротивление жидкости в канале. Таким образом, рассматриваемый режим работы мембранного интерфейса реализуется для достаточно малых токов, когда выполняется условие

$$i \ll kT n_c S \pi r_c^2 / (q \rho l_c). \quad (4.14)$$

Проведенные на основании (4.14) оценки показывают, что для чистых жидкостей, использовавшихся в работе (вода, глицерин и этиленгликоль), режим



ограничения тока диффузией ионов по каналам мембраны реализуется при  $i$  меньше или порядка  $10^{-9}$  А. Введение добавок, уменьшающих удельное сопротивление жидкости, приводит к тому, что соотношение (4.14) выполняется для ещё больших токов. При относительно высоких концентрациях ионогенных добавок в растворе  $\sim 10^{-2}$  М такой режим возможен вплоть до  $i \sim 10^{-6}$  А.

Профиль концентрации отрицательно заряженных ионов при полевом испарении схематично показан на рисунке 4.4. На расстоянии  $x_{min} \sim L_D$  от границы раздела фаз в этом режиме есть минимум концентрации, в то время как у поверхности жидкости концентрация ионов максимальна. Минимальная концентрация ионов  $n_{i min}$  тем меньше, чем больше поток ионов, выходящих из жидкости в паровую фазу. От величины ионного тока зависит также и глубина проникновения электрического поля внутрь жидкости, поскольку плотность ионов на поверхности зависит от  $L_D$  (см. (4.5)). Эти качественные соображения легли в основу модели переноса ионов от капли в паровую фазу в условиях полевого испарения ионов [33].

Поскольку длина канала мембраны значительно больше, чем длина Дебая во всей области используемых концентраций ионов в жидкости, для  $x_{min}$  выполняется условие  $l_c \gg x_{min} \gg L_D$ . Вдали от поверхности ток ионов через канал определяется в основном током диффузии

$$i_c = q D_i S_c (n_i - n_{i min}) / l_c, \quad (4.15)$$

С другой стороны, учитывая, что полное число каналов в рабочей зоне  $N_c = n_c S$ , ток через канал может быть выражен из соотношения (4.2). Использование (4.5) для  $L_D$  и (4.10) для  $n_s$  позволяет из (4.2) и (4.15) получить наиболее общее уравнение для тока в канале мембраны:

$$i_c = q S_c \delta_s w E [n_i (1 - i_c / i_{c max}) / (\varepsilon \varepsilon_0 k T / 2)]^{1/2}, \quad (4.16)$$

в котором  $i_{c max} = q D_i S_c n_i / l_c$  – предельный диффузионный ток в канале. Это уравнение позволяет связать ток ионов в канале с концентрацией ионов в растворе, находящемся на атмосферной стороне мембраны.

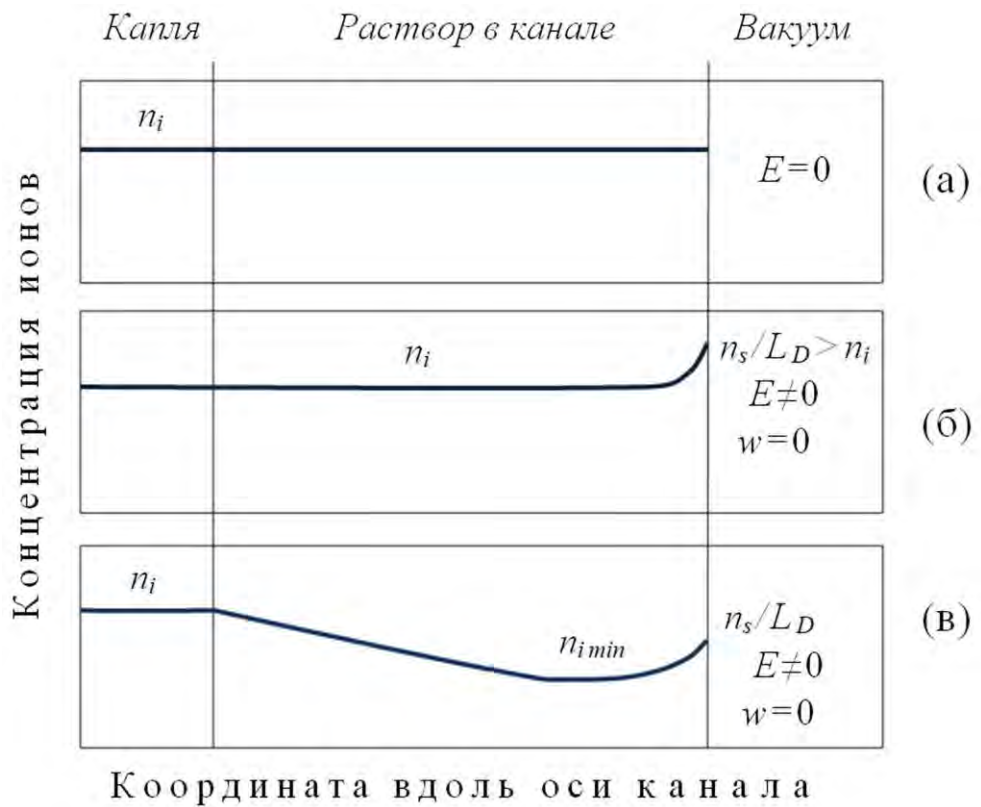


Рисунок 4.4. Схематическое изображение распределения концентрации отрицательно заряженных ионов вдоль канала мембраны. Профили концентрации ионов приведены для случаев: (а) – экстрагирующее электрическое поле отсутствует; (б) – электрическое поле включено, но ионы не выходят из жидкости; (в) – полевое испарение уменьшает концентрацию ионов в канале.

При низких концентрациях примесей, когда концентрация собственных ионов жидкости намного выше концентрации ионов добавок,  $L_D$  практически не зависит от присутствия примесей, и

$$n_s \approx \sigma_s \delta_s / q L_D = \varepsilon_0 E \delta_s / q L_D = E \delta_s (2 \varepsilon_0 n_0 / \varepsilon k T)^{1/2}, \quad (4.17)$$

где  $n_0$  – концентрация собственных ионов жидкости.

Уравнения (4.16) и (4.17) приводят к соотношению

$$i_c = i_0 + i_{c \max} / [1 + D(\varepsilon \varepsilon_0 n_0 k T / 2)^{1/2} / \delta_s w E l_c], \quad (4.18)$$

где  $i_0$  – ток полевого испарения из жидкости без добавок.

Из соотношения (4.18) следует, что при высокой скорости полевого испарения ( $w \rightarrow \infty$ ) ток линейно зависит от концентрации ионов  $n_i$  в растворе и не зависит от скорости полевого испарения  $w$ :

$$i_c = i_0 + i_{c \max} = i_0 + q D_i S_c n_i / l_c. \quad (4.19)$$

При малой скорости полевого испарения ( $w \ll D_i(\varepsilon \varepsilon_0 n_0 k T / 2)^{1/2} / \delta_s E l_c$ ), ток также линейно зависит от концентрации ионов в образце:

$$i_c = i_0 + q w E S_c \delta_s (\varepsilon \varepsilon_0 n_0 k T / 2)^{1/2} n_i. \quad (4.20)$$

В области высоких концентраций ионогенных примесей, когда концентрация ионов в образце существенно больше концентрации собственных ионов жидкости,  $L_D \sim n_i^{-1/2}$  (см. (4.5)). При высокой скорости полевого испарения ( $w \rightarrow \infty$ ) ток, также как и в области низких концентраций добавок, ограничен только диффузией ионов по каналам, он пропорционален концентрации ионов в образце и не зависит от скорости испарения ионов:

$$i_c = i_{c \max} \sim n_i \quad (4.21)$$

В случае, когда ток контролируется скоростью полевого испарения ионов ( $w \ll D_i(2 \varepsilon \varepsilon_0 n_i k T)^{1/2} / (\delta_s E l_c)$ ), он определяется соотношением:

$$i_c = q w E S_c \delta_s [2 n_i / (\varepsilon \varepsilon_0 k T)]^{1/2}. \quad (4.22)$$

Как и следовало ожидать, ток пропорционален скорости полевого

испарения, но в этом случае  $i_c \sim n_i^{1/2}$ , в отличие от области низких концентраций добавок. Соотношение (4.22) хорошо описывает экспериментальные данные по зависимости тока полевого испарения от концентрации ионных солей с высокой степенью диссоциации в глицерине [33]. Как видно на рисунке 3.10, для растворов  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  эти зависимости в логарифмических координатах имеют наклон близкий к  $1/2$ . Кроме того, регистрируемый ток полевого испарения имеет сильную зависимость от приложенного напряжения, что свидетельствует о том, что ток зависит от скорости полевого испарения.

Вместе с тем, абсолютные величины наблюдаемых токов для растворов различных солей отличаются не так сильно, как можно было бы ожидать, исходя из зависимости энергии поляризационного взаимодействия со средой соответствующих ионов галогенов, радиусы которых различны. Это кажущееся противоречие может быть объяснено, по-видимому, тем, что жидкость покидают не «голые» ионы, а ионные кластеры, в состав которых входят несколько молекул растворителя. Вопрос о строении кластерной оболочки ионов будет подробно рассмотрен в отдельном разделе главы 6.

Гипотетически, скорость полевого испарения может быть столь высокой, что в канале не будет достаточного количества ионов для того, чтобы экранировать внешнее электрическое поле. В этом случае поле начнет проникать в канал на всю его длину. Напряженность поля внутри канала будет стремиться к величине  $E/\varepsilon$ , а ток ионов контролироваться диффузионным потоком ионов из массивной капли внутрь каналов, поскольку соотношение типа (4.12) в капле при использовавшихся токах выполнялось всегда. Диффузионный поток ионов из образца, покрывающего мембрану, в канал, где практически нет ионов, равен  $2\pi D_i n_i r_c$ , а соответствующий ему ионный ток –

$$i_c \approx 2\pi q D_i n_i r_c. \quad (4.23)$$

Это предельный ток, который можно получить, используя трековую мембрану в качестве интерфейса для полевого испарения ионов из жидкости. Для глицерина ( $D_i \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ) при концентрации ионов в образце  $n_i \approx 10^{-2} \text{ М}$

максимальный ток через один канал  $i_c \approx 10^{-12}$  А. Учитывая, что при площади мембраны около  $0,1 \text{ см}^2$  число каналов  $N_c \approx 10^6$ , предельный полный ток ионов из заполненных глицерином каналов мембраны составит порядка  $10^{-6}$  А. Для менее вязких жидкостей (водно-глицериновые смеси, этиленгликоль) предельный ток должен быть больше, поскольку коэффициент диффузии ионов в таких жидкостях существенно больше, чем в глицерине. В таком предельном режиме ток пропорционален подвижности ионов (коэффициенту диффузии) в жидкости и не зависит от скорости полевого испарения (и, следовательно, от напряженности экстрагирующего ионы электрического поля). Такой режим вряд ли реализовывался в проводившихся экспериментах, поскольку полный ток ионов был значительно меньше указанных предельных значений, а также наблюдалась сильная его зависимость от экстрагирующего напряжения.

Близкая к корневой зависимость тока от концентрации ионогенных примесей, а также факта сильной зависимости тока от экстрагирующего напряжения, позволяют заключить, что в условиях проводившихся экспериментов поток ионов, проходивший через мембранный интерфейс, ограничивался скоростью полевого испарения. Этот вывод справедлив, как в области низких ( $\sim 10^{-6}$  М), так и в области больших (до  $10^{-2}$  М) концентраций ионов в жидкости.

Рассмотренные кинетические режимы позволяют объяснить и поведение тока при введении в жидкость двухзарядных ионов типа  $\text{N}_2\text{S}$ . Для таких ионов энергетический барьер для полевого испарения ионов значительно выше, чем для однозарядных (см. соотношение (1.1) в главе 1). Это связано с тем, что энергия поляризации  $U_p \sim q^2$ . Число молекул растворителя в кластерной оболочке двухзарядных ионов также больше. Поэтому естественно ожидать, что при заданной напряженности экстрагирующего поля, скорость полевого испарения двухзарядных ионов существенно меньше, чем для однозарядных. Действительно, для растворов  $\text{Na}_2\text{S}$  в глицерине ток полевого испарения ионов уменьшается с увеличением концентрации соли (а, следовательно, и концентрации  $\text{S}^{2-}$ ), что связано с увеличением доли двухзарядных ионов на границе раздела фаз (см. рисунок 3.10). Спад тока полевого испарения отрицательно заряженных ионов

при добавлении  $\text{Na}_2\text{S}$  к раствору  $\text{NH}_4\text{I}$  в глицерине (рисунок 3.12) также объясняется накоплением на поверхности жидкости двухзарядных сульфид-ионов, скорость полевого испарения которых значительно ниже, чем для однозарядных ионов йода.

Вместе с тем, надо иметь в виду, что при оценке эффективности полевого испарения, кроме кратности заряда, большое значение имеет его локализация на ионе. Это замечание особенно важно для многозарядных органических ионов, на которых места локализации зарядов могут быть разделены значительными расстояниями. Вопрос о влиянии распределения заряда на скорость полевого испарения ионов из жидкости будет также рассмотрен в главе 6.

Важно отметить, что экспериментальный факт зависимости тока эмиссии от величины заряда ионов в жидкости является подтверждением того, что в условиях проводившихся экспериментов имело место именно прямое поленое испарение ионов в паровую фазу, а не электрораспыление раствора, ток которого зависит от полного заряда микрокапель и не чувствителен к величине заряда ионов, находящихся в капле.

Независимые исследования, проведенные в [31] с применением техники многоканального полевого испарения, изложенной в [33], подтверждают справедливость такого вывода. Используя растворы органических веществ (нафтилуксусная кислота, антраценкарбоновая кислота, 1-пирен-метилпиридиний бромид), а также хлорида калия было показано, что действительно возможна реализация различных режимов протекания тока по каналам мембраны в зависимости от природы ионов.

## **Глава 5. Электрическое поле у поверхности раствора**

Определение напряженности электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости, является важной задачей при изучении полевого испарения ионов. Подходы к решению этой задачи в случае применения мембранного

интерфейса должны учитывать то обстоятельство, что диэлектрическая мембрана способна аккумулировать на своей поверхности заряд. Результаты экспериментальных исследований кинетики тока ионов, представленные в главе 3, и анализ феноменологической модели работы ЭМИИ, проведенный в главе 4, указывают на то, при использовании стационарного напряжения заряд на поверхности диэлектрической мембраны играет существенную роль в формировании электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости в паровую фазу [188–190].

В случае, когда напряжение прикладывается на короткое время, заряд на диэлектрической поверхности мембраны изменяется мало, и электрическое поле у поверхности жидкости, заполняющей каналы мембраны, определяется только геометрическими параметрами мембраны (толщина мембраны, диаметр каналов, взаимное расположение каналов) и диэлектрической проницаемостью материала, из которого она изготовлена.

Случайный характер расположения выходов каналов на поверхность мембраны вносит дополнительную сложность в решении задачи определения напряженности электрического поля у поверхности жидкости, что связано с тем, что каналы неэквивалентны, в том смысле, что расположение ближайших соседних каналов для каждого выделенного канала индивидуально. Это обстоятельство, в принципе, можно учесть, рассматривая отдельные конфигурации в случайном расположении каналов и статистически усредняя полученный результат. Однако подобные расчеты представляют самостоятельную достаточно сложную задачу. В связи с этим расчеты делались в приближениях, которые принципиально не влияют на общую картину процессов, и дают возможность проводить обоснованные оценки величины напряженности электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости.

При использовании постоянного напряжения задачу получения усредненной по всем каналам картины электрического поля вблизи поверхности заполняющей канал жидкости можно несколько упростить, если считать, что все каналы эквивалентны, то есть, что каналы распределены по поверхности

мембраны равномерно. Такой подход позволяет получить связь усредненной напряженности электрического поля у поверхности жидкости и среднего электрического потенциала поверхности мембраны.

В случае кратковременного включения напряжения (нестационарный или импульсный режим) расчеты проводились с учетом случайного расположения каналов, но без учета поляризации материала мембраны. Влияние поляризации полимера на напряженность электрического поля у поверхности проводящей жидкости, заполняющей каналы мембраны, может затем быть оценено на основании расчетов, сделанных для одиночного канала, окруженного диэлектрической средой. Поляризация диэлектрика может быть корректно учтена, например, с помощью программы расчета электрических полей, имеющих аксиальную симметрию [198].

### **5.1. Напряженность стационарного электрического поля с учетом зарядки поверхности мембраны**

В стационарном режиме эмиссии ионов заряд на поверхности диэлектрической мембраны играет существенную роль в формировании электрического поля у поверхности жидкости. Величина поверхностного заряда контролируется балансом тока зарядки поверхности мембраны вторичными ионами, которые образуются при бомбардировке сетки первичными ионами, выходящими из жидкости, и тока разрядки через каналы, заполненные жидкостью, сопротивление которой намного меньше сопротивления материала мембраны. Значительный стационарный заряд на поверхности мембраны поддерживается благодаря высокому сопротивлению полимера, из которого изготавливается мембрана [189].

Для определения напряженности поля, стимулирующего выход ионов из раствора, необходимо знать распределение электрического потенциала на поверхности мембраны вблизи канала. Его можно получить следующим образом.



На поверхности мембраны выделяется область внутри окружности с центром на оси канала, диаметр которой равен среднему расстоянию между каналами. В качестве первого приближения можно считать распределение электрического потенциала на поверхности мембраны внутри такой области симметричным относительно оси канала. Модель для расчетов потенциала на мембране в стационарных условиях показана на рисунке 5.1.

Плотность тока на поверхности мембраны  $i_s(r)$  связана в стационарных условиях с плотностью тока вторичных ионов  $j_{sec}$ , заряжающих поверхность мембраны, соотношением:

$$i_s(r) = \pi j_{sec} (R^2 - r^2), \quad (5.1)$$

где  $r$  – расстояние от оси канала, а  $R$  – половина расстояния между каналами. В силу эквивалентности каналов на границе выделенной области  $i_s(R) = 0$ .

Изменение потенциала внутри кольца шириной  $dr$  определяется из соотношения

$$d\varphi = i_s(r)d\Omega = i_s(r)\rho_s dr/2\pi r = (\rho_s j_{sec}/2r)(R^2 - r^2)dr, \quad (5.2)$$

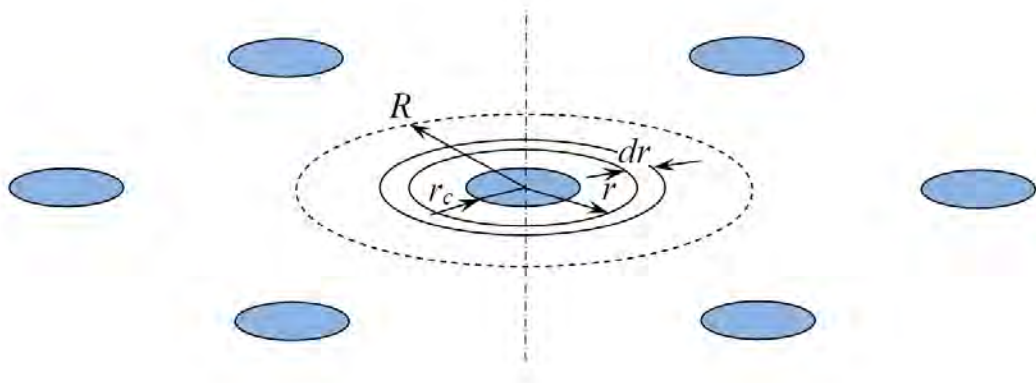
где  $d\Omega = \rho_s dr/2\pi r$  – электрическое сопротивление току  $i_s(r)$  кольца шириной  $dr$  на расстоянии  $r$  от оси канала, а  $\rho_s$  – поверхностное сопротивление материала мембраны.

Выражение для поверхностного потенциала мембраны можно получить из (5.2), принимая во внимание следующие граничные условия:  $d\varphi/dr = 0$  на границе рассматриваемой области  $r = R$  и  $\varphi(r_c) = \varphi_{liq}$ , где  $\varphi_{liq}$  – электрический потенциал жидкости,  $r_c$  – радиус канала. После интегрирования (5.2) соотношение для потенциала имеет вид

$$\varphi(r) = \varphi_{liq} + \varphi_s [\ln(r/r_c) - (r^2 - r_c^2)/(2R^2)], \quad (5.3)$$

где введено обозначение

$$\varphi_s = [\varphi(R) - \varphi_{liq}] / [\ln(R/r_c) - (R^2 - r_c^2)/(2R^2)]. \quad (5.4)$$



*Рисунок 5.1. Участок модельной поверхности мембраны вокруг выделенного канала. Ближайшие соседние каналы находятся в эквивалентных положениях.*

Соотношения (5.3) и (5.4) использовались для определения напряженности электрического поля у вакуумной поверхности раствора вблизи канала мембраны.

Для определения электрического поля вблизи каналов мембраны использовалась программа моделирования движения ионов SIMION 8 [194], которая требует задать электрический потенциал на всех границах рассматриваемой области пространства. Для того чтобы задать потенциал на вакуумной поверхности мембраны в рамках этой программы, поверхность мембраны внутри окружности с центром на оси канала разбивалась на множество колец, электрический потенциал которых задавался в соответствие с формулой (5.3). Потенциал  $\varphi(R)$  при  $r = R$  является параметром, зависящим только от произведения  $\rho_s \cdot j_{sec}$ . Он очень близок к среднему эффективному потенциалу поверхности мембраны  $\varphi_{surf}$ , который может быть определен экспериментально. В связи с этим можно считать, что  $\varphi(r) = \varphi_{surf}$  для  $r > R$ .

В расчетах использовались параметры, которые соответствовали мембранам с поверхностной плотностью каналов около  $10^7 \text{ см}^{-2}$ ,  $r_c = 30 \text{ нм}$ ,  $R = 1,8 \text{ мкм}$  (применявшихся в экспериментах мембраны имели близкие параметры). Электрическое поле определялось вблизи вакуумной поверхности мембраны внутри цилиндрической области, ось которой совпадала с осью канала. Размер области вычислений составлял около 10 мкм. Предполагалось, что электрическое поле вне области вычислений однородно. Это позволяло задать потенциал на всех границах области.

В расчетах учитывалась форма поверхности жидкости в канале. Она аппроксимировалась частью сферы фиксированного радиуса  $R_{liq}$ . Для  $R_{liq}$  были выбраны три значения: 0,3 мкм, 0,108 мкм и 0,042 мкм, которые соответствуют радиусам поверхности глицерина, определенным из (2.3) для напряженности электрического поля 3 МВ/см, 5 МВ/см и 8 МВ/см.

В качестве примера на рисунке 5.2 показан вид потенциального рельефа вблизи выхода канала на вакуумную поверхность мембраны. Для приведенного примера при разности потенциалов между поверхностью мембраны и жидкостью

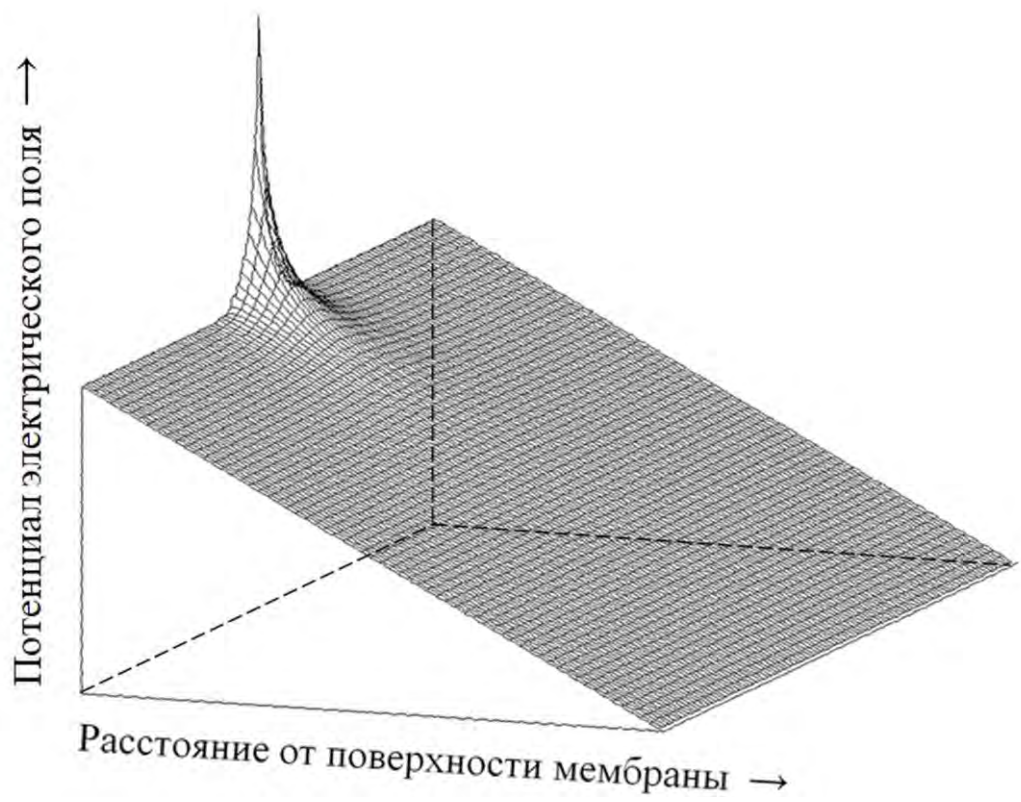
в канале 20 В напряженность электрического поля у поверхности жидкости (наивысшая точка на рисунке 5.2) составляет 3 МВ/см.

При заданном напряжении значения напряженности электрического поля определялись у поверхности жидкости на оси канала ( $E_{axis}$ ), на линии контакта жидкости с вакуумной поверхностью мембраны ( $E_{edge}$ ), а также в области однородного поля в зазоре между мембраной и экстрагирующим сетчатым электродом ( $E_0$ ) вдали от поверхности мембраны. Для напряжения 2 кВ и расстояния между мембраной и сеткой 0,5 мм результаты таких вычислений представлены в таблице 5.1.

Как видно, в рамках такой модели напряженность электрического поля у поверхности жидкости может быть на несколько порядков выше, чем напряженность поля в зазоре между сеткой и мембраной вдали от поверхности мембраны. Так при разности потенциалов между жидкостью и поверхностью мембраны всего в 20 В напряженность электрического поля вблизи канала, заполненного жидкостью, составляет более 2 МВ/см, в то время как вдали от мембраны она не превышает величины  $U/d = 40$  кВ/см. Это является фактически проявлением хорошо известного в электростатике эффекта острия. При возрастании разности  $\varphi_{liq} - \varphi_{surf}$  напряженность поля у поверхности жидкости возрастает, однако при этом напряженность электрического поля вдали от мембраны практически не меняется.

В результате моделирования электрического поля было установлено, что величины напряженностей поля на оси канала и на линии контакта жидкости с вакуумной поверхностью мембраны также зависят от формы поверхности жидкости в канале. В связи с этим радиус поверхности жидкости не может быть выбран произвольно, а должен соответствовать соотношению (2.3).

Зависимость напряженности поля на поверхности жидкости, в которой величина  $R_{liq}$  не фиксирована, а удовлетворяет уравнению полного баланса всех сил, действующих на поверхности жидкости, находящейся в канале мембраны (2.3), показана на рисунке 5.3.



*Рисунок 5.2. Участок рельефа электрического потенциала вблизи канала на вакуумной стороне мембраны. Наивысшая точка потенциального рельефа соответствует точке поверхности жидкости на оси канала.*

Таблица 3.1. Напряженность электрического поля на сферической поверхности жидкости в канале мембраны

$\varphi_{liq} - \varphi_{surf}$ В	$R_{liq}$ мкм	$E_{axis}$ МВ/см	$E_{edge}$ МВ/см	$E_0$ кВ/см
20	0,300	2,05	3,12	39,6
20	0,108	2,46	3,01	39,6
20	0,042	3,05	2,14	39,6
100	0,300	10,12	15,47	38,0
100	0,108	12,12	14,94	38,0
100	0,042	15,03	10,66	38,0
200	0,300	20,26	30,99	36,0
200	0,108	24,26	29,91	36,0
200	0,042	30,08	21,39	36,0

Полученные результаты предсказывают существование различных зон локализации эмиссии ионов из жидкости. При напряженности поля у поверхности жидкости менее  $7 \text{ МВ/см}$  наиболее сильное поле находится вблизи линии контакта жидкости и полимера. С увеличением заряда на поверхности мембраны область максимальной напряженности поля смещается к оси канала.

Учитывая модельный характер расчетов, приведенные границы напряженностей электрического поля для выделения зон локализации полевого испарения ионов являются, по-видимому, достаточно условными. В частности, в расчетах не принималось во внимание то, что в сильных электрических полях ( $\sim 10^7 \text{ В/см}$ ) даже при использовании каналов наноразмерного диаметра возможно отклонение поверхности жидкости от заданной формы, а кривизна поверхности жидкости на оси канала будет больше, чем на линии контакта с полимером.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели в пространстве вблизи поверхности мембраны на расстояниях, сравнимых со средним расстоянием между каналами, электрическое поле сильно неоднородно, причем его напряженность максимальна у поверхности жидкости. На больших расстояниях электрическое поле становится однородным, а его напряженность – на несколько порядков меньше, чем вблизи поверхности жидкости.

## 5.2. Сопоставление модельных расчетов с данными экспериментов

Рассмотренная модель формирования сильного электрического поля у поверхности раствора, заполняющего каналы трековой мембраны, может быть проверена экспериментально двумя независимыми способами. Во-первых, напряженность электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, может быть оценена на основе сравнения данных, приведенных в главе 3 по зависимости ионного тока ионов от прикладываемого к ионному источнику напряжения в режиме кратковременного включения и в стационарных условиях. Во-вторых, электрический потенциал на вакуумной поверхности мембраны

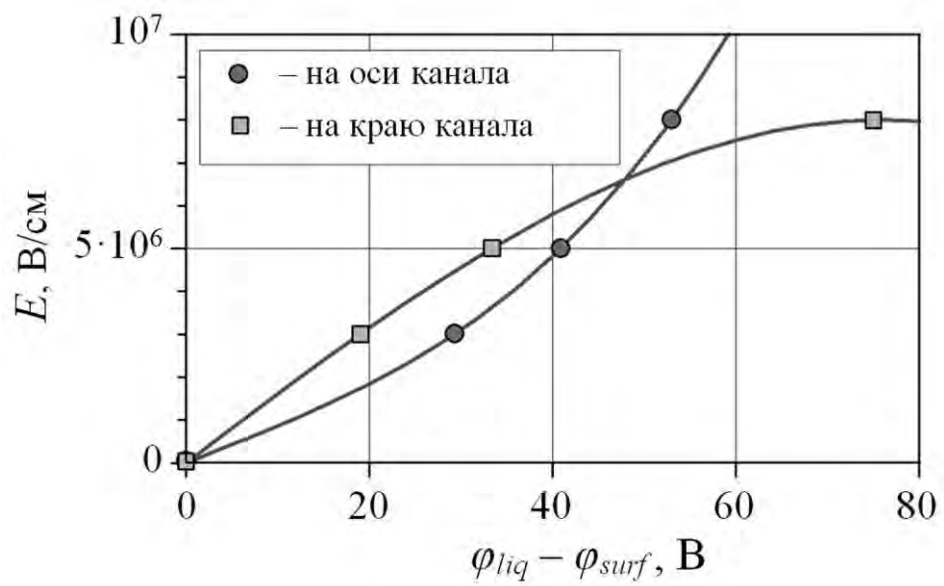


Рисунок 5.3. Напряженность электрического поля у поверхности жидкости в зависимости от разности потенциалов между жидкостью и вакуумной поверхностью мембраны.



можно измерить непосредственно, направляя на неё пучок заряженных частиц, обладающих различной кинетической энергией.

При первом включении напряжения между электродами заряд на вакуумной поверхности мембраны ЭМИИ отсутствует. Это означает, что напряженность электрического поля у поверхности раствора в каналах задается геометрическими параметрами системы и приложенным напряжением. В этом случае напряженность экстрагирующего электрического поля можно представить в виде

$$E = \xi U/d, \quad (5.5)$$

где  $U$  – приложенное напряжение,  $d$  – расстояние между мембраной и экстрагирующим сетчатым электродом, расположенным в вакууме, а  $\xi$  – геометрический фактор усиления поля. Фактор  $\xi$  зависит от геометрических параметров мембраны таких как: её толщина, диаметра каналов и их поверхностная плотность.

Полный ток ионов, выходящих из каналов мембраны, определяется соотношением (4.2), в котором от напряженности электрического поля зависят скорость полевого испарения ионов и поверхностная плотность ионов на границе жидкость–вакуум. Соотношение (4.2) удобно переписать в более краткой форме:

$$i = q w N_s, \quad (5.6)$$

где  $N_s$  – число ионов на поверхности жидкости.

Зависимость скорости полевого испарения ионов  $w$  от напряженности электрического поля определяется формулами (1.2) и (1.3).

Для отношения ионных токов, измеренных при различных напряжениях экстракции, из (5.6) с учетом (1.2) и (1.3) можно получить

$$i_1/i = (N_{s1}/N_s) \exp\{q^{3/2} (E_1^{1/2} - E^{1/2}) / [(4\pi\epsilon_0)^{1/2} kT]\}, \quad (5.7)$$

где нижним индексом отмечены напряженность экстрагирующего поля, ионный ток и число ионов на поверхности жидкости при напряжении  $U_1$ .

В рассматриваемом режиме малых токов, когда заряд на вакуумной поверхности мембраны можно не учитывать, из (5.5) и (5.7) следует

$$\lg(i_1/i) = [\xi q^3 / (4\pi\epsilon_0 d)]^{1/2} (U_1^{1/2} - U^{1/2}) (\lg e) / (kT). \quad (5.8)$$

При выводе последнего соотношения принято во внимание, что диапазон использовавшихся в экспериментах напряжений довольно узкий и зависимостью  $N_s$  от напряженности электрического поля можно пренебречь. Коэффициент усиления поля может быть получен из (5.8) на основании измерения зависимости тока ионов от напряжения в режиме малых токов, когда  $i < 10^{-11}$  А.

На рисунке 5.4. показана зависимость  $\lg(i_1/i)$  от разности  $U_1^{1/2} - U^{1/2}$  для  $U_1 = 10$  кВ [33]. Точки на графике получены на основании обработки данных для малых токов, представленных в главе 3 на рисунке 3.4. Как видно, экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью вида (5.8). Вычисления с использованием этого соотношения при известной ширине зазора между мембраной и электродом в вакууме приводят к  $\xi = 8$ . Это означает, что в режиме малых токов при напряжении 10 кВ напряженность электрического поля у поверхности жидкости составляла около 1,6 МВ/см.

Следует отметить, что полученное значение напряженности поля оказывается существенно ниже по сравнению с оценками, учитывающими только геометрические параметры системы. Вероятно, это связано с тем, что из-за конечности поверхностного сопротивления мембраны заряд, выходя из заполненных жидкостью каналов, может растекаться по её поверхности.

Такое предположение соответствует данным по релаксации поверхностного заряда мембраны, поскольку изменение поверхностного заряда мембраны существенно проявляется в величине тока уже в течение нескольких секунд после изменения напряжения даже при отсутствии зарядки вторичными ионами.

Для того чтобы оценить напряженность электрического поля, экстрагирующего ионы из жидкости в стационарном случае, можно также использовать соотношение (5.7), сравнивая ток в этом режиме с током, в режиме, когда на вакуумной поверхности мембраны нет заряда. Однако надо принять во внимание, что в этих режимах ионные токи различаются на несколько порядков и, следовательно, напряженность электрического поля у поверхности жидкости

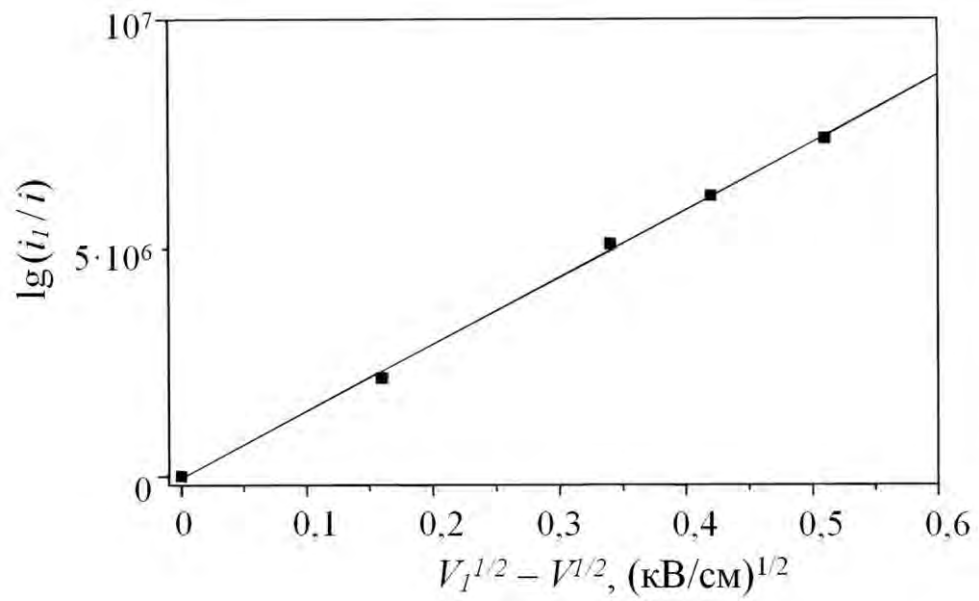


Рис. 5.4. Зависимость ионного тока от приложенного напряжения, построенная по данным рисунка 1.8 для  $U_1 = 10$  кВ в указанных на осях координатах.

также может отличаться значительно. Учитывая, что  $N_s(E) \sim E$  соотношение (5.7) примет вид

$$i/i_1 = (E/E_1) \exp\{q^{3/2} (E_1^{1/2} - E^{1/2}) / [(4\pi\epsilon_0)^{1/2} kT]\} \quad (5.9)$$

или, приводя к удобному для определения напряженности поля виду,

$$E^{1/2} = E_1^{1/2} + [(4\pi\epsilon_0)^{1/2} kT / q^{3/2}] [\ln(i/i_1) - \ln(E/E_1)]. \quad (5.10)$$

Используя экспериментальные данные для стационарного напряжения, которые также представлены на рисунке 3.4 главы 3, решение уравнения (5.10) при  $E_1 = 1,6$  МВ/см и  $i/i_1 = 10^3$  приводит для  $U = 3$  кВ к  $E = 3,6$  МВ/см, что почти на два порядка больше  $U/d = 6 \cdot 10^4$  В/см [33].

Приведенные значения напряженности электрического поля, конечно, имеют оценочный характер и относятся к некоему эффективному электрическому полю, действующему на поверхности жидкости, поскольку не учитывается распределение поля по поверхности жидкости в канале, а также размер зоны эмиссии ионов.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели напряженность электрического поля в пространстве вблизи поверхности жидкости, заполняющей каналы мембраны, может быть оценена на основании экспериментально полученных зависимостей тока ионов от напряжения для двух способов подачи напряжения на ЭМИИ. Они соответствуют двум режимам работы электромембранного ионного источника, которые отличаются существенным образом скоростью реакции тока ионов, выходящих из раствора, на изменение напряжения, а также на изменение концентрации ионов в растворе.

Для подтверждения механизма формирования экстрагирующего поля в ЭМИИ необходимо показать экспериментально, что изменение заряда на поверхности мембраны действительно приводит к изменению ионного тока. Для изменения разряда поверхности мембраны можно использовать пучки заряженных частиц, которые были бы направлены на поверхность мембраны.

В частности, для этого можно использовать ионы, экстрагированные из жидкости, отражая их с помощью специального электрода [190]. Реализация

такого подхода требует знания распределения экстрагированных ионов по энергии, поскольку поверхности мембраны могут достичь только ионы, первоначальная энергия которых достаточно велика.

Для проверки рассматриваемой модели формирования экстрагирующего ионы электрического поля использовалась та же конструкция ионного источника, что и в методике для исследования энергетического распределения ионов (рисунок 3.13 главы 3). Отличие состояло в том, что задерживающий электрод, расположенный за сеткой, на которую подавалось напряжение, стимулирующее выход ионов из жидкости, использовался как отражатель ионов, выходящих их раствора. При этом измерялся полный ток ионного источника  $I_S$  и ток ионов, попадающих на сетку  $I_G$ .

Схема измерений показана на рисунке 5.5. Отрицательно заряженные ионы экстрагировались из  $10^{-3}$  М раствора KI в водно-глицериновой смеси (соотношение по объему 50:50).

Напряжение между электродом, погруженным в раствор, и сеткой в вакууме составляло 1,5 кВ. Было обнаружено, что при постоянной разности потенциалов между жидкостью и ближайшей к мембране сеткой, полный ток экстрагируемых из жидкости отрицательных ионов  $I_S$  падает, если потенциал отражающего ионы электрода  $\varphi_R$  приближается к потенциалу электрода в жидкости  $\varphi_L$ . Такое падение наблюдалось только для  $|\varphi_L - \varphi_R| < 40$  В.

Кинетика изменения полного тока источника и тока на сетку при  $\varphi_R = \varphi_L$ , когда падение величины тока ионного источника максимально, приведена на рисунке 5.6.

После подачи на отражающий электрод потенциала жидкости  $\varphi_L$  полный ток ионного источника постепенно уменьшался, достигая нового стационарного значения, которое составляло примерно одну треть от исходного. При этом ток на первую сетку сначала резко увеличивается, а затем, как и  $I_S$ , медленно спадал до нового стационарного значения, которое также было меньше исходного. Характеристическое время установления новых значений полного тока источника

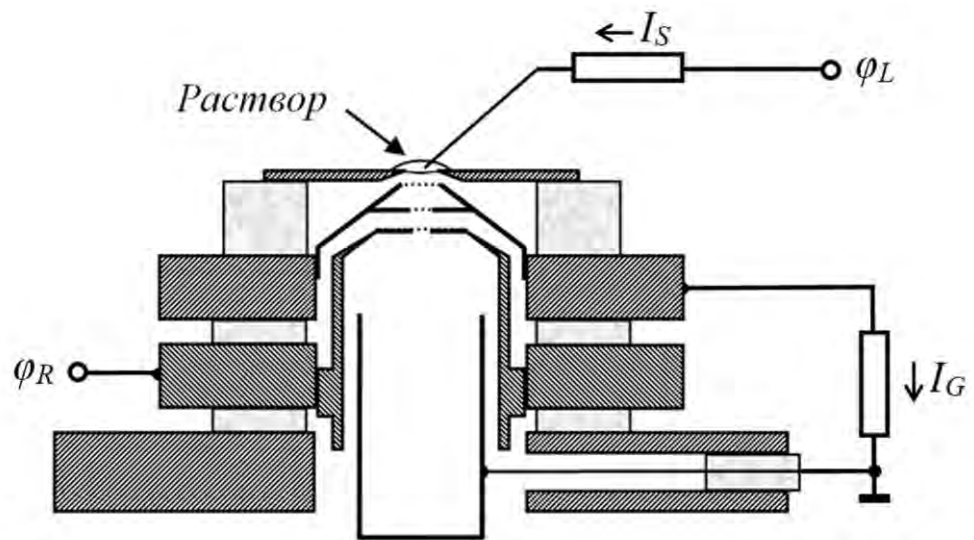


Рисунок 5.5. Схема измерения токов в ЭМИИ с отражающим электродом.

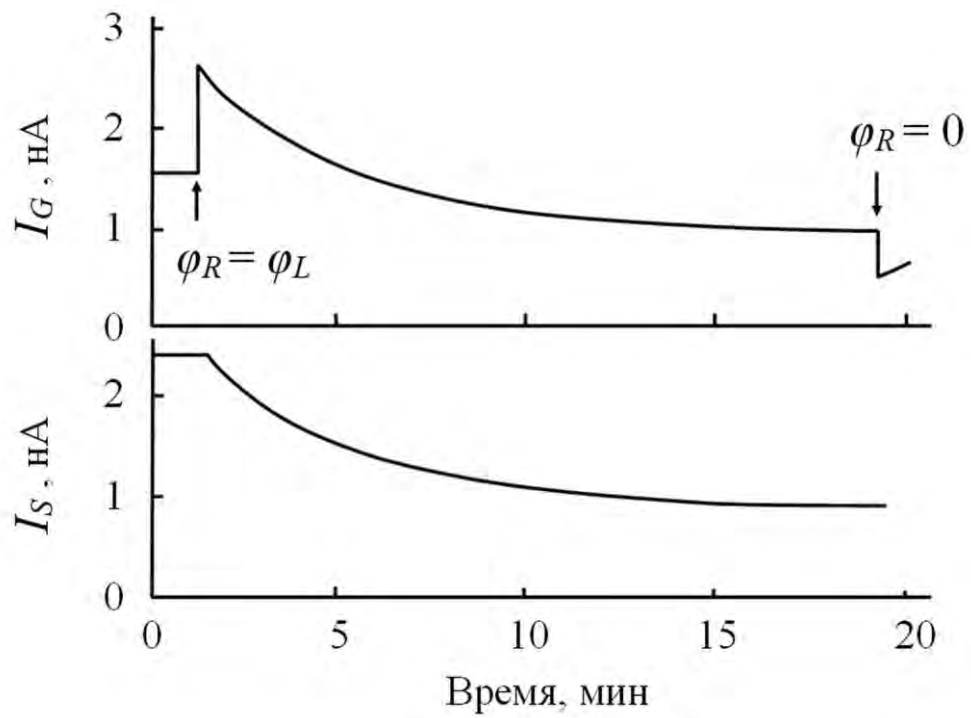


Рисунок 5.6. Кинетика полного тока источника  $I_S$  и тока первой сетки  $I_G$  при подаче на отражающий ионы электрод потенциала  $\varphi_R = \varphi_L$ . Моменты включения и выключения отражающего потенциала отмечены стрелками, направленными вверх и вниз, соответственно.

и тока экстрагирующей сетки составляло около 4-х минут. Заземление задерживающего электрода ( $\varphi_R = 0$ ) приводило к восстановлению токов  $I_G$  и  $I_S$  до первоначальных значений с тем же характеристическим временем.

Изменение потенциала отражающего ионы электрода не может влиять непосредственно на электрическое поле в пространстве между мембраной и экстрагирующим электродом, поскольку его поле экранируется двумя заземлёнными сетками. Поэтому влияние потенциала отражающего электрода на ток ЭМИИ естественно связать с изменением локальной напряженности электрического поля у поверхности жидкости за счет изменения поверхностного заряда на вакуумной стороне мембраны.

При  $\varphi_R = \varphi_L$ , все ионы, экстрагированные из жидкости, отражаются в поле и движутся обратно в сторону мембраны. Но не все ионы достигают мембраны. Достичь поверхности мембраны и повлиять на её заряд могут только те ионы, энергия которых близка к максимальной  $\varepsilon_{max} = e|\varphi_L|$ .

Из экспериментально полученного распределения ионов по энергии видно (рисунок 3.15 главы 3), что лишь очень малая часть выходящих из раствора ионов (менее 0,1%) обладает поступательной энергией в интервале от  $(\varepsilon_{max} - 40 \text{ эВ})$  до  $\varepsilon_{max}$ . Следовательно, лишь эта очень малая часть ионов может участвовать в процессе разрядки поверхности мембраны. Однако, как видно, этого достаточно, чтобы заметно изменить полный ток ЭМИИ. Большинство отраженных ионов не достигает поверхности мембраны, а совершает колебательное движение около сетки и, в конечном счете, падает на нее. С этим связано резкое возрастание тока сетки при подаче потенциала на отражающий электрод (рисунок 5.6).

Наблюдаемый спад полного тока ионного источника после подачи на задерживающий электрод отражающего потенциала  $\varphi_R = \varphi_L$  является прямым экспериментальным доказательством того, что поверхностный заряд, находящийся на вакуумной стороне мембраны, является основным фактором, определяющим напряженность электрического поля у поверхности жидкости, находящейся в каналах полимерной мембраны.



Таким образом, общая картина выглядит следующим образом. Вакуумная поверхность мембраны в стационарном состоянии имеет положительный поверхностный заряд, поддерживаемый током вторичных ионов, образующихся на первой сетке. Выходящие из жидкости отрицательно заряженные ионы, энергия которых достаточна для достижения поверхности мембраны, уменьшают положительный заряд её поверхности, уменьшая тем самым напряженность электрического поля у поверхности жидкости. Частичная разрядка вакуумной поверхности мембраны приводит к уменьшению тока эмиссии ионов из жидкости, то есть к падению полного тока источника. Через некоторое время после включения отражающего напряжения, устанавливается новое стационарное значение потенциала поверхности мембраны, которое меньше первоначального, а также, следовательно, и новое уменьшенное значение тока ионного источника.

Изменение тока источника наблюдалось только когда  $|\varphi_L - \varphi_R| < 40$  В, поэтому можно заключить, что из всех отраженных ионов поверхности мембраны достигают лишь те, которые потеряли не больше 40 эВ от максимально возможной энергии 1,5 кэВ. Это означает, что в этих экспериментах потенциал вакуумной поверхности мембраны  $\varphi_{surf}$  отличался от потенциала жидкости  $\varphi_L$  также примерно на 40 В.

Зная разность потенциалов между поверхностью мембраны и жидкостью в каналах, на основании модельных расчетов, приведенных в разделе 5.1.2, можно получить напряженность электрического поля у поверхности жидкости. Зависимость, показанная на рисунке 5.3, приводит для напряженности электрического поля вблизи поверхности жидкости значение около 5 МВ/см. Это значение, по-видимому, является оценкой снизу, поскольку она основана на факте обнаружения падения полного тока в ЭМИИ, чувствительность к измерению которого ограничивалась стабильностью тока в течение длительного времени.

Таким образом, экспериментально показано, что высокая напряженность электрического поля, необходимая для эффективного выхода ионов в газовую фазу из жидкости, находящейся в каналах мембраны ЭМИИ, поддерживается

зарядкой вакуумной поверхности мембраны. Разрядка поверхности мембраны приводит к снижению тока источника [190].

### 5.3. Электрическое поле при нестационарном напряжении

Режим постоянного напряжения в мембранном интерфейсе для транспорта ионов из полярных растворов в газовую фазу имеет ряд ограничений и неудобств при использовании ЭМИИ с аналитическими приборами и, в частности, масс-спектрометрами. Во-первых, это переходные процессы, предшествующие установлению стационарных условий (см. раздел 3.3 3.5 главы 3). Наличие переходных процессов затрудняет выведение ЭМИИ на рабочий режим. Во-вторых, это неопределенность в величине напряженности электрического поля, действующего на границе раздела фаз. Неопределенность связана с тем, что поверхностный заряд на вакуумной стороне мембраны, который и ответственен за напряженность электрического поля, стимулирующего эмиссию ионов, зависит от состояния поверхности мембраны и эффективности её зарядки вторичными ионами. Даже зная потенциал поверхности мембраны, рассчитать напряженность электрического поля можно только в рамках достаточно грубой модели. Таким образом, нет возможности надежно контролировать экстрагирующее поле на поверхности жидкости. Кроме того, при продолжительном воздействии сильного электрического поля очень трудно предотвратить растекание анализируемого раствора по вакуумной стороне мембраны в полях с напряженностью порядка или больше 10 МВ/см, что приводит к полной потере работоспособности интерфейса. Для отдельных каналов мембраны критерий стабильности (2.3) может не выполняться. Более того, этот критерий, согласно (2.5), ограничивает напряженность электрического поля в стационарных условиях. И, наконец, плохое согласование потока ионов из стационарного ЭМИИ с времяпролетными анализаторами приводит к снижению чувствительности анализа и лишнему расходу пробы при получении масс-спектров.

Принимая во внимание особенности геометрии каналов мембраны, а также электрические свойства полимера и раствора, можно предложить другой путь создания сильного электрического поля у поверхности жидкости. Он состоит в использовании «эффекта острия», который хорошо известен в электростатике как явление усиления напряженности электрического поля на острых краях проводников. Действительно, канал мембраны, заполненный проводящим раствором, подобен тонкой металлической игле, на конце которой напряженность электрического поля может быть на несколько порядков выше, чем вдали от нее. Первоначально предполагали, что это обстоятельство объясняет возможность выхода ионов из каналов трековой мембраны [29], игнорируя тот факт, что каналы мембраны окружены полимером, имеющим конечное сопротивление. Присутствие плохо проводящего диэлектрика делает такой способ формирования экстрагирующего электрического поля в стационарном режиме невозможным, поскольку распределение электрического потенциала на полимерной поверхности мембраны будет постоянно изменяться вследствие неконтролируемой поверхностной проводимости полимера и его зарядки вторичными ионами, а также ионами, которые выходят из каналов через границу жидкость–полимер, растекаясь по поверхности [33, 189, 190].

По-видимому, рассматриваемый электростатический эффект усиления напряженности электрического поля может быть реализован в мембранном ионном источнике только при использовании нестационарных электрических полей. Как было показано в разделе 3.3, время установления стационарной экстракции ионов после изменения напряжения занимает от нескольких секунд до нескольких минут [33]. Поэтому для мембранного интерфейса электрическое поле будем рассматривать как нестационарное, если характерное время его изменения меньше одной секунды.

Использование зависящих от времени электрических полей в мембранном интерфейсе позволяет решить проблему управления экстрагирующим полем, поскольку время действия поля может быть выбрано так, что электрический потенциал на поверхности жидкости в каналах будет определяться только ее

геометрическими параметрами, а не поверхностным зарядом мембраны, для накопления которого нужно некоторое время. Кроме того, в этом случае не возникает проблемы растекания раствора по вакуумной поверхности мембраны, так как жидкость, обладающая достаточно большой вязкостью, не будет успевать протекать на другую сторону за время действия электрического поля. Это открывает перспективу для создания безбарьерного интерфейса, в котором напряженность экстрагирующего ионы электрического поля должна быть около 50 МВ/см.

Переход от стационарного метода экстракции ионов к импульсному сопряжен с необходимостью выбора параметров импульсов экстрагирующего напряжения, а также оптимизацией характеристик трековых мембран, использующихся в качестве интерфейса между жидким раствором и вакуумом.

Моделирование электрических полей, стимулирующих выход ионов из жидкости, чрезвычайно важно при разработке прототипов импульсных ЭМИИ. Результаты моделирования позволяют определить связь между экстрагирующим напряжением и напряженностью электрического поля в зоне экстракции ионов с учетом таких параметров, как толщина мембраны, плотность каналов и их диаметр. Основным критерием выбора геометрических параметров мембраны является возможность создания на границе раздела фаз импульса электрического поля напряженностью 10 МВ/см и более, который способен обеспечить условия для эффективного перехода ионов из жидкости в паровую фазу.

Для расчета напряженности электрического поля в ЭМИИ использовалась модель, в рамках которой каналы мембраны, заполненные проводящим раствором, рассматривались как проводники, электрический потенциал которых задается внешним источником [196]. Форму поверхности жидкости на конце канала аппроксимировали полусферой с радиусом, равным радиусу канала. Диэлектрическая проницаемость полимера в этих расчетах принималась равной единице (случай отсутствия диэлектрика). В дальнейшем влияние диэлектрической основы мембраны на напряженность экстрагирующего поля учитывалось введением понижающего коэффициента. В рамках этой модели

заполненные раствором каналы подобны системе острий, на концах которых напряженность электрического поля существенно выше, чем средняя напряженность в зазоре между мембраной и экстрагирующим электродом.

Принимая во внимание, что электрическое поле вдали от поверхности мембраны практически однородно, в модель был введен виртуальный плоский электрод, расположенный на расстоянии 30 мкм от вакуумной поверхности мембраны. Потенциал этого электрода,  $U_{virtual}$ , задавали так, чтобы напряженность электрического поля возле его поверхности  $E_{av}$  равнялась по величине напряженности однородного электрического поля в зазоре между мембраной и экстрагирующей сеткой. Размер области вычислений составлял 30 мкм × 30 мкм × 30 мкм. Толщина мембраны принималась равной 10 мкм. Моделирование электрических полей проводилось с помощью программы SIMION 8 [194].

Сначала распределение электрического поля в пространстве рассчитывали для одного выделенного канала, расположенного в центре области вычислений. Ее размеры выбирали так, чтобы положение границ не влияло на результаты расчета напряженности электрического поля вдоль оси одиночного канала  $E_{ax}$ . Напряженность электрического поля вблизи виртуального электрода  $E_{av}$  была принята равной 50 кВ/см (что близко к использовавшимся в экспериментах [188, 190, 193, 199, 200]).

На рисунке 5.7. приведены результаты расчетов напряженности электрического поля на оси канала в виде зависимости от расстояния до поверхности мембраны. Видно, что, благодаря «эффекту острия», напряженность экстрагирующего поля на конце канала на несколько порядков выше, чем в области виртуального электрода. Напряженность у поверхности жидкости,  $E_{max}$ , может достигать значений ~10 МВ/см, когда диаметры каналов не более 40 нм.

Именно в таких полях напряженностью около 10 МВ/см происходит, как показывают оценки [1, 43], эффективное полевое испарение ионов из полярных жидкостей. Коэффициент усиления поля  $k_I$ , рассчитанный как

$$k_I = E_{max} / E_{av} \quad (5.11)$$

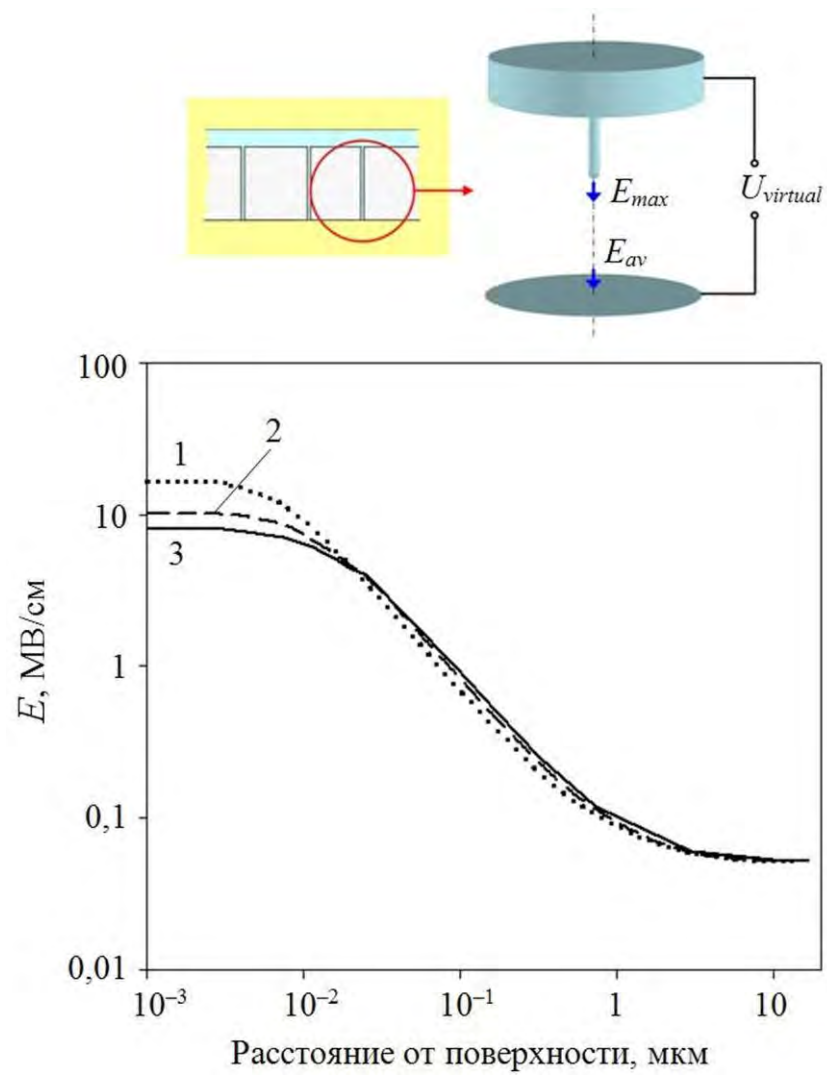


Рисунок 5.7. Зависимость напряженности электрического поля на оси канала от расстояния до поверхности мембраны для модели, показанной сверху. Диаметры каналов: 20 нм (1), 40 нм (2) и 60 нм (3)

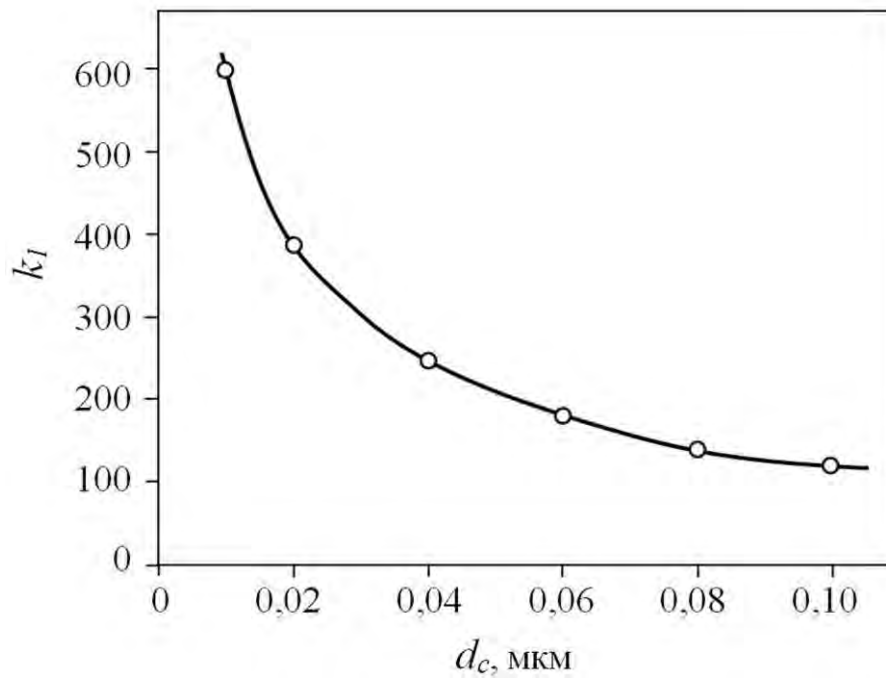
увеличивается с уменьшением диаметра канала в диапазоне от 100 для  $d_c = 100$  нм до 600 для  $d_c = 10$  нм, как показано на рисунке 5.8.

Следует отметить, что крайние точки на рисунке 5.8 являются сугубо расчетными и иллюстрируют лишь потенциальные возможности мембранного интерфейса, поскольку при  $d_c > 80$  нм жидкость в сильных полях протекает на вакуумную поверхность мембраны, а  $d_c \sim 10$  нм практически недостижимо для используемой технологии изготовления трековых мембран [174–176]. Полученная зависимость позволяет оценить диаметр каналов мембраны и напряженность экстрагирующего поля, при использовании которых можно ожидать достижения режима безбарьерного выход ионов из жидкости.

Для корректной оценки напряженности экстрагирующего электрического поля необходимо учесть также экранирующее действие других каналов мембраны. С этой целью в модель были введены соседние каналы, которые помещали в узлах регулярной квадратной сетки вокруг выделенного канала, находившегося в центре области моделирования. Расстояние между ближайшими каналами (узлами сетки)  $\delta$  определяли из поверхностной плотности каналов  $n_c$  как  $\delta = n_c^{-1/2}$ . При плотности каналов  $n_c = 1 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup> в область моделирования попадал только один выделенный канал, в то время как для  $n_c = 3 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup> – 25 каналов.

На рисунке 5.9 приведена зависимость напряженности поля на конце канала от поверхностной плотности каналов. Напряженность электрического поля вблизи виртуального электрода та же, что и на рисунке 5.7. Начиная с  $n_c \sim 10^6$  см<sup>-2</sup> соседние каналы заметно экранируют электрическое поле на конце выделенного канала. При  $n_c = 10^7$  см<sup>-2</sup> значение напряженности электрического поля в три раза ниже, чем для одиночного канала при сохранении тех же параметров модели.

Эффект экранирования экстрагирующего поля соседними каналами можно учесть, вводя понижающий коэффициент  $k_d$ , который для каналов других диаметров можно определить из зависимостей, аналогичных зависимости, приведенной на рисунке 5.9.



*Рисунок 5.8. Зависимость коэффициента усиления электрического поля на конце одиночного канала от диаметра канала.*



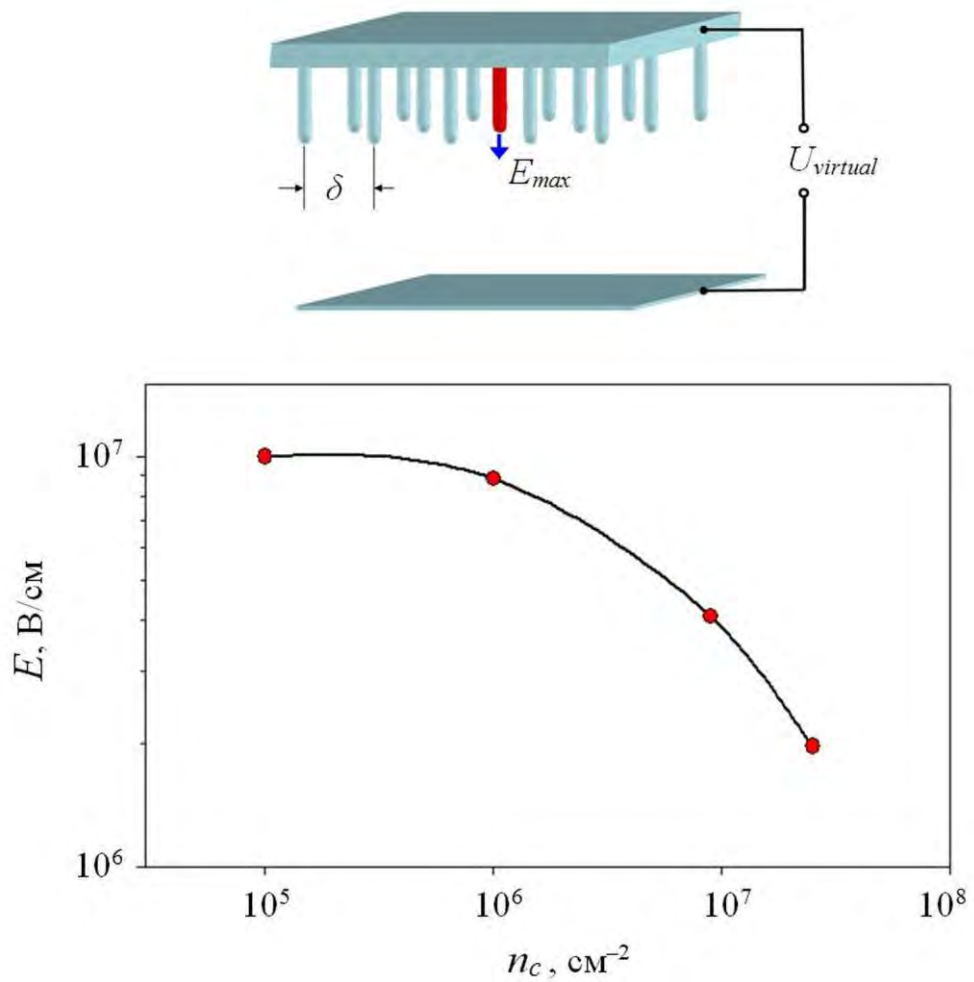


Рисунок 5.9. Зависимость напряженности электрического поля у поверхности раствора от поверхностной плотности каналов для модели, показанной сверху.

Диаметр каналов диаметром – 40 нм.

При оценке напряженности экстрагирующего электрического поля важно принять во внимание, что в реальных мембранах проводящие каналы окружены полимером. Поляризация полимерной основы мембраны, диэлектрическая проницаемость которой  $\varepsilon_l$  отлична от единицы, должна приводить к дополнительному экранированию экстрагирующего поля, также уменьшающему его напряженность на конце канала. Это обстоятельство можно учесть введением еще одного понижающего коэффициента  $k_\varepsilon$ .

Поскольку в использовавшейся для расчетов программе не предусмотрено введение в модель диэлектрика, для оценки влияния материала мембраны использовали результаты, полученные с помощью специальной программы расчета аксиально-симметричных полей [198]. Расчеты, проведенные авторами этой программы, показали, что присутствие неполярного диэлектрика уменьшает напряженность экстрагирующего поля на конце одиночного канала примерно в  $\varepsilon_l$  раз. Для оценки снизу можно принять  $k_\varepsilon \sim 1/\varepsilon_l$ , дополнительно понижающего напряженность электрического поля. В частности, для полимера с  $\varepsilon_l \sim 3$ , используемого в реальных трековых мембранах, рассчитанные величины напряженности электрического поля должны быть уменьшены примерно в 3 раза.

Таким образом, полный коэффициент усиления нестационарного поля в мембранном интерфейсе может быть представлен произведением трех переменных, учитывающих все перечисленные выше факторы:

$$k_{total} = k_l k_d k_\varepsilon, \quad (5.12)$$

где  $k_l$  – коэффициент усиления поля, рассчитанный из (5.11) в отсутствие полимера ( $\varepsilon_l = 1$ ),  $k_d$  – понижающий коэффициент, который зависит от плотности каналов,  $k_\varepsilon$  – фактор, учитывающий влияния поляризации материала мембраны.

Еще одним обстоятельством, которое необходимо принять во внимание, является нерегулярное (случайное) распределение каналов по поверхности реальных мембран, что связано с технологией их изготовления [174–176]. В рамках используемой процедуры моделирования это обстоятельство учитывали следующим образом. Из величины поверхностной плотности каналов  $n_c$

определяли общее число каналов, попадающих в область вычислений. Затем выделенный канал располагали в центре этой области, а остальные – вокруг него случайным образом. Расчеты проводились для различных вариантов расположения каналов. Для определения вероятности найти канал в заданном интервале значений напряженности экстрагирующего поля, подсчитывали число вариантов, дающих значения напряженности электрического поля на конце канала, попадающих в этот интервал.

Пример полученной таким образом функции распределения каналов по напряженности электрического поля у поверхности жидкости для каналов диаметром 40 нм и поверхностной плотности  $10^7 \text{ см}^{-2}$ , показан на рисунке 5.10. Напряженности электрического поля приведены к значению  $E_{Reg}$ , которое соответствует максимуму функции распределения, когда соседние каналы расположены регулярно по узлам прямоугольной сетки.

В верхней части рисунка 5.10 показаны возможные варианты расположения каналов для реализации различных значений напряженности электрического поля у поверхности жидкости в канале мембраны. Наименьшая величина напряженности получается, когда соседние каналы располагаются близко к выделенному каналу (сильное экранирование), и, соответственно, наибольшая величина – когда соседние каналы находятся достаточно далеко (слабое экранирование). Для указанной плотности каналов ширина функции распределения на полувысоте составляет примерно 0,2.

Важно отметить, что частота выхода ионов из раствора сильно зависит от напряженности электрического поля, поэтому области мембраны с низкой локальной плотностью каналов дают большой вклад в полный ток ионов. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание при интерпретации экспериментальных данных, полученных с использованием трековых мембран.

Нужно отметить, что при случайном распределении каналов по поверхности мембраны вероятность их слияния с образованием каналов большего поперечного сечения возрастает с увеличением поверхностной плотности (см. рисунок 2.3 б).

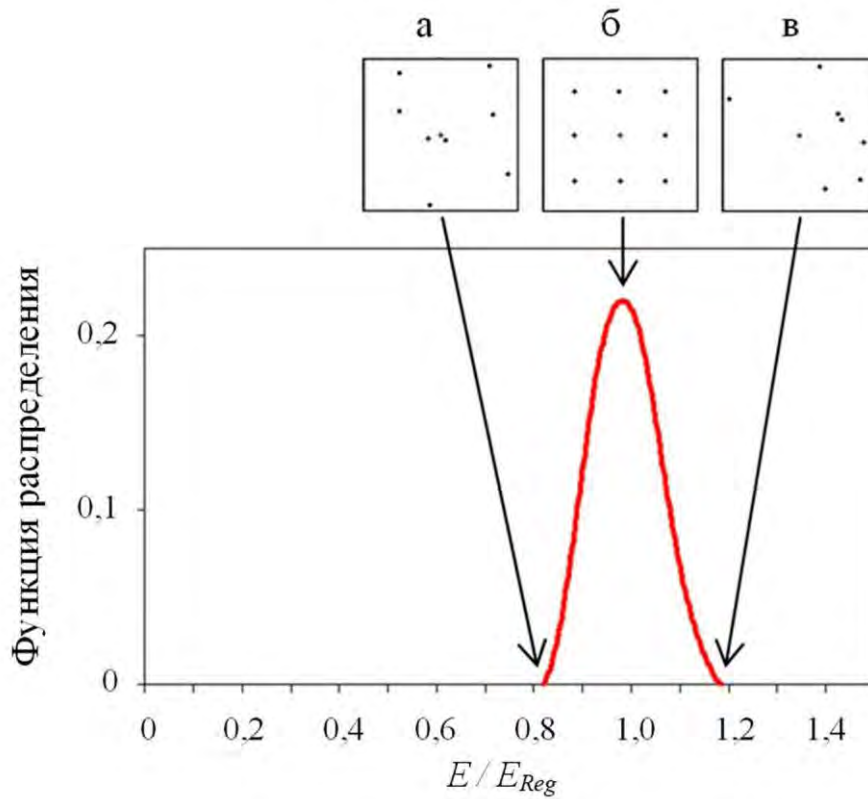


Рисунок 5.10. Функция распределения напряженности электрического поля у поверхности жидкости при случайном расположении каналов на поверхности мембраны при плотности каналов  $n_c = 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Вверху показаны примеры распределения каналов по поверхности мембраны для сильного (а), среднего (б) и слабого (в) экранирования электрического поля соседними каналами.

Для  $d_c = 40$  нм использование мембран с плотностью каналов  $n_c > 10^7$  см<sup>-2</sup> невозможно как раз из-за того, вероятность слияния каналов при рабочей площади мембраны около 0,1 см<sup>2</sup> близка к единице. Через образовавшиеся при таком слиянии каналы раствор может вытекать на вакуумную сторону мембраны, поскольку для них критерий устойчивости поверхности жидкости (2.5) может нарушаться.

Проведенные расчеты позволяют оценить условия, при которых может быть реализован безбарьерный выход ионов из полярной жидкости. Для лавсановой мембраны ( $\epsilon_l \sim 3$ ) со случайно расположенными каналами диаметром  $d_c \approx 20$  нм и плотностью  $n_c \sim 10^6$  см<sup>-2</sup> можно получить оценку полного коэффициента усиления нестационарного поля в мембранном интерфейсе  $k_{total} \approx 100$ . Для достижения необходимой напряженности электрического поля около 50 МВ/см нужно создать в зазоре между мембраной и сеточным электродом электрическое поле со средней напряженностью около 0,5 МВ/см. Эта величина должна быть даже несколько больше, принимая во внимание, что увеличение диаметра каналов или их плотности приводит к уменьшению полного коэффициента усиления.

Проведенное моделирование электрических полей в ЭМИИ для случая, когда стимулирование выхода ионов из жидкости производится короткими импульсами, позволяет установить диапазон необходимых напряжений и параметры мембраны, которые будут использоваться в реальной конструкции ионного источника. Основываясь на результатах проведенного моделирования, можно ожидать, что эффективный выход ионов из полярных растворов может быть обеспечен в импульсном ЭМИИ с зазором между экстрагирующей сеткой и мембраной около 0,5 мм при амплитуде импульсов напряжения 3÷10 кВ.

Импульсный режим работы ЭМИИ обеспечивает отсутствие переходных процессов в мембранном интерфейсе и возможность прямого управления напряженностью электрического поля, экстрагирующего ионы из раствора, что связано с тем, что в этом режиме напряженность электрического поля у поверхности жидкости в каналах пропорциональна приложенному напряжению. При использовании коротких импульсов напряжения появляется возможность

увеличения напряженности экстрагирующего поля сверх того предела, который определен критерием стабильности для стационарного поля. Это связано с тем, что для протекания жидкости на вакуумную поверхность мембраны необходимо некоторое время, связанное с перемещением вязкой жидкости в узком канале мембраны. Кроме того, импульсы ионного тока, генерируемые ЭМИИ, могут быть легко синхронизованы с времяпролетными масс-спектрометрами, что обеспечит малый расход жидкой пробы и повысит чувствительность анализа.

Таким образом, применение трековых мембран в качестве интерфейса между раствором, находящимся в атмосферных условиях, и вакуумом может обеспечить у поверхности раствора в каналах мембраны сильное электрическое поле с напряженностью  $\sim 10$  МВ/см. При этом транспорт ионов за счет их полевого испарения может осуществляться, как в стационарном электрическом поле, так и в короткодействующих (импульсных) электрических полях.

## **Глава 6. Масс-спектральные исследования полевого испарения ионов из полярных растворов с применением ЭМИИ**

В этой главе изложены результаты исследований полевого испарения ионов из полярных растворов, в основе которых лежит масс-спектральный метод определения состава ионов, выходящих из жидкости, заполняющей каналы трековой мембраны. Проведенные исследования являются прямым продолжением работы начатой в [29] по изучению транспорта ионов из жидкости в газ с использованием мембранного интерфейса. Первые эксперименты по исследованию состава ионных пучков, генерируемых ЭМИИ, проводились на времяпролётном масс-спектрометре-рефлектроне с ортогональным вводом ионов, который был сконструирован в лаборатории профессора А.Ф. Додонова и изготовлен на опытном производстве ОИХФ АН СССР [201, 202]. Прибор разрабатывался, как масс-спектрометр для анализа состава растворов, и был снабжен ионным источником, в котором для получения ионов анализируемых

веществ использовалось электрораспыление при атмосферном давлении. Для задач настоящей работы этот источник был заменен на специально адаптированный ионный источник с электромембранным интерфейсом.

### **6.1. Экспериментальная методика для изучения состава выходящих из растворов ионов**

Главной частью электромембранного ионного источника (ЭМИИ), с помощью которого изучался состав выходящих из раствора ионов, является мембранный интерфейс, в котором осуществляется транспорт ионов из раствора в паровую фазу. Основные его элементы показаны на рисунке 2.1 главы 2. Исследуемый раствор, в который погружался металлический электрод, помещался в виде капли на поверхность мембраны, предварительно наклеенную на металлический диск с отверстием посередине. Диаметр перекрываемого мембраной отверстия диска составлял около 3 мм. Диск с мембраной разделяют атмосферную и вакуумную часть интерфейса. Вблизи мембраны с вакуумной стороны размещался экстрагирующий электрод в виде тонкой металлической сетки с квадратными ячейками размером  $0,2 \times 0,2 \text{ мм}^2$ , которая была натянута на усеченный полый металлический конус.

Мембрана представляла собой тонкую плёнку из лавсана толщиной 10 мкм, пронизанную каналами, изготовленными по технологии ядерных фильтров путем травления треков, создаваемых облучением плёнки ионами тяжелых элементов [174–176]. Толщина мембраны составляла 10 мкм, плотность каналов была вблизи  $10^7 \text{ см}^{-2}$ , диаметр каналов – около  $50 \div 60 \text{ нм}$ .

Плотность и диаметр каналов измеряли путем фотографирования отдельных участков пленки с помощью электронного микроскопа (рисунок 2.3 главы 2). В дальнейшем диаметр каналов для различных образцов мембран определялся по величине потока воздуха через заданную поверхность сухой мембраны при разности давлений в одну атмосферу и известной поверхностной плотности

каналов. Провисание мембраны под действием атмосферного давления составляло около 0,3 мм.

Между электродом, погруженным в раствор, и экстрагирующим электродом в вакууме прикладывали постоянное напряжение.

Для того чтобы иметь возможность с помощью оптического микроскопа наблюдать за состоянием вакуумной поверхности мембраны, погруженный в раствор электрод был выполнен в виде сетки или в виде кольца из золоченой проволоки. В случае протекания раствора и появления микрокапелек на вакуумной стороне диск с мембраной заменялся.

На рисунке 6.1 показана конструкция и общий вид ЭМИИ, который использовался при изучении состава ионов с помощью времяпролетного масс-спектрометра [192]. Он выполнен конструктивно в виде сборки из металлических колец, расположенных на одной оси и разделенных фторопластовыми изолирующими прокладками. Кольца изготавливались из латуни или нержавеющей стали и имели внутренний диаметр 20 мм. Сборка стягивалась четырьмя болтами (на схеме не показаны), что обеспечивало с помощью специальных выступов вакуумно-плотное соединение элементов. Усеченный полый конус, на который была натянута сетка электрода, расположенного в вакууме, закреплялся на трении внутри ближайшего к мембране кольца (5). На другом кольце, таким же образом, закреплялся электрод, фокусирующий ионы на входную щель масс-спектрометра (6).

Мембранный интерфейс присоединялся к сборке сверху через тороидальное уплотнение (7) из силиконовой резины, которое обеспечивало герметичность. Такое соединение давало возможность изменять в небольших пределах расстояние между мембраной и сеткой. Толщина зазора между мембраной и сеткой могла варьироваться в пределах от 0,2 до 1 мм за счет изменения степени сжатия уплотняющей прокладки. Перемещение металлического диска с мембраной, на который через изолирующую прокладку из фторопласта давит шайба (9), обеспечивалось винтами (10). Контроль состояния мембраны и расстояния между её поверхностью и сетчатым электродом в вакууме



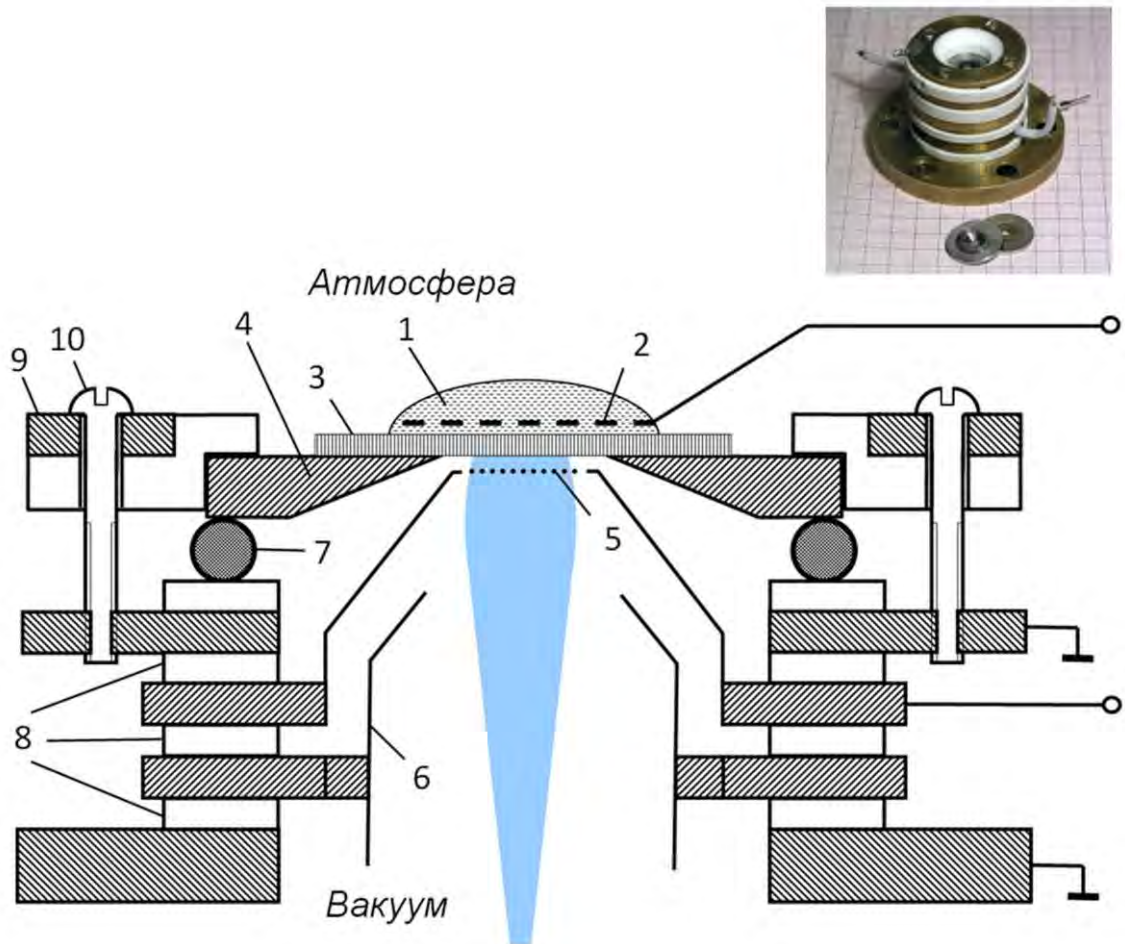


Рисунок 6.1. Схема расположения элементов ЭМИИ для изучения состава ионов, выходящих из растворов под действием электрического поля. 1 – исследуемый раствор; 2 – электрод в растворе; 3 – мембрана; 4 – диск с отверстием; 5 – сетчатый электрод в вакууме; 6 – фокусирующий электрод; 7 – уплотнение из силиконовой резины; 8 – фторопластовые изоляторы; 9 – опорное кольцо; 10 – регулировочные винты. Вверху – внешний вид источника и сменные диски с мембраной.

осуществлялся с помощью 56-кратного оптического микроскопа МБС-10.

Внизу источник оборудован фланцем для герметичного присоединения к входному фланцу масс-спектрометра.

При записи масс-спектров ток ионов, выходящих из раствора, составлял от 1 нА до 10 нА при напряжении между электродом в растворе и сеткой в вакууме порядка 1 кВ. Фокусировка ионов, выходящих из ЭМИИ, осуществлялся по току ионов, входящих в накопитель масс-спектрометра.

Конструкция позволяла производить замену жидкой пробы с атмосферной стороны мембраны, не нарушая герметичности ионного источника. Старый раствор удалялся с поверхности мембраны с помощью фильтровальной бумаги. Новая проба наносилась после промывки мембраны чистым растворителем.

Для идентификации и определения вклада отдельных ионов, выходящих из раствора под действием электрического поля, использовался времяпролётный рефлектрон с ортогональным вводом ионов, который представлял собой адаптированную к использованию ЭМИИ версию прибора, описанного в [201, 202]. Основные изменения оригинального масс-спектрометра связаны с заменой части прибора, обеспечивающей атмосферный ввод ионов, на ионный источник, использующий мембранный интерфейс. Небольшие изменения были внесены также и в некоторые другие части прибора. Система регистрации масс-спектров оригинального прибора, которая использовалась первоначально, впоследствии была заменена высокоскоростным цифровым осциллографом. Схема масс-спектрометра показана на рисунке 6.2.

Пучок ионов, генерируемый в ЭМИИ, фокусировался на входную щель накопителя ионов. При этом около 10% ионов, выходящих из каналов мембраны, попадало в накопитель масс-спектрометра.

Энергию поступательного движения ионов в накопителе можно было изменять, варьируя разность потенциалов между электродом в жидкости и накопителем масс-спектрометра (от 0 до 300 В).

С помощью двух разнополярных импульсов напряжения, одновременно прикладываемых к накопителю и входной сетке ускорителя, ионы из накопителя

перемещались в ускоритель. Амплитуды импульсов, выталкивающих ионы из накопителя в ускоритель, подбирались так, чтобы напряженность электрического поля в накопителе и ускорителе во время выталкивания была одинаковой. В ускорителе ионы разгонялись в горизонтальном направлении до энергии 1,8 кэВ.

Поступательное движение ионов в вертикальном направлении тормозилось затем дефлектором – системой отклоняющих электродов, на которую подавалось постоянное напряжение. При этом отклоняющая система, по сути, играла роль анализатора энергии вертикального движения ионов в диапазоне от 0 до 200 эВ с полосой пропускания около 2 эВ.

Ширина полосы пропускания системы по энергии ионов в вертикальном направлении определялась апертурой входного окна детектора, полной длиной пробега ионов до попадания на него (около 165 см) и кинетической энергией ионов в горизонтальном направлении. На детектор попадали ионы, энергия движения которых в вертикальном направлении (после торможения отклоняющей системой) составляла около 4 эВ.

Для ионов, регистрируемых детектором, соотношение, связывающее их кинетическую энергию в накопителе  $\varepsilon$  с напряжением, прикладываемым к отклоняющей системе,  $U_d$ , имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_y + e\chi U_d [e\zeta U_d / (4\varepsilon_x) + (\varepsilon_y / \varepsilon_x)^{1/2}], \quad (6.1)$$

где  $\varepsilon_y = 4$  эВ – энергия вертикального движения ионов, регистрируемых при  $U_d = 0$ ,  $\varepsilon_x$  – кинетическая энергия горизонтального движения ионов в области свободного движения,  $\zeta$  – параметр, характеризующий размеры и форму электродов отклоняющей системы, который был близок к 1.

Для компенсации разброса энергии, которую имеют ионы, выходя из накопителя, в приборе имеется двухступенчатый отражатель ионов (рефлектор). Подбором напряжения на отражателе осуществлялась фокусировка ионов второго порядка, обеспечивающая одновременный приход на детектор одинаковых ионов, стартующих из разных мест накопителя.

Регистрация масс-спектров осуществлялась с помощью детектора,

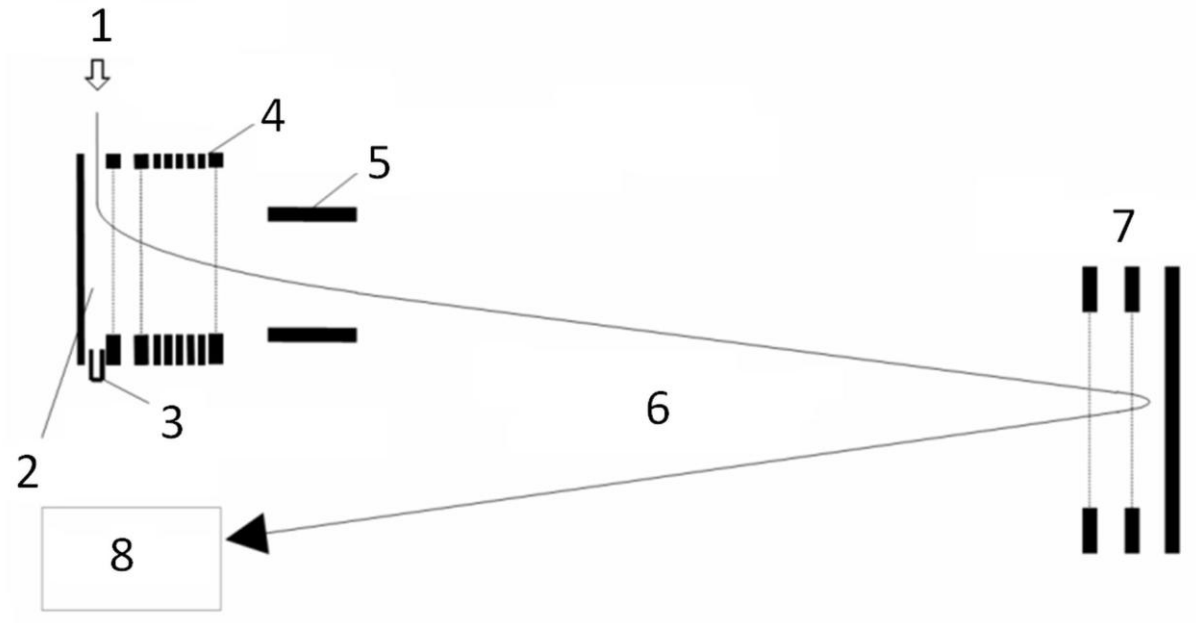


Рисунок 6.2. Схема времяпролётного масс-спектрометра для анализа ионного состава пучков, генерируемых ЭМИИ. 1 – ионный пучок; 2 – накопитель; 3 – коллектор; 4 – ускоритель; 5 – отклоняющая система; 6 – область свободного движения; 7 – рефлектор; 8 – детектор ионов.

собранный на двух микроканальных пластинах МКП 43×63-15 (Гран), с общим коэффициентом усиления порядка  $10^6 \div 10^7$ .

Запись масс-спектров проводили с помощью осциллографа LeCroy WR6051 с накоплением 500÷1000 разверток на записываемый спектр.

Установка с времяпролётным анализатором позволяла изучать пучки как положительно, так и отрицательно заряженных ионов. Основной объем исследований стимулированного электрическим полем испарения ионов из полярного раствора был выполнен для отрицательно заряженных ионов.

Из-за небольшой расходимости ионного пучка, выходящего из ЭМИИ, часть входящих в накопитель ионов испытывала соударение с его стенкой. Это позволяло регистрировать не только ионы, выходящих из растворов, но и также получать информацию об тех структурных элементах, на которые распадался ион после столкновения с металлической стенкой накопителя. Ионы, испытавшие столкновение и ионы без столкновений можно было легко разделить с помощью описанной выше системы электродов отклонения, поскольку эти группы ионов имеют достаточно сильно отличающиеся распределения по энергии поступательного движения в вертикальном направлении.

## **6.2. Результаты масс-спектральных исследований полевого испарения ионов из полярных растворов с использованием ЭМИИ**

В качестве растворителей использовали глицерин, смесь глицерина и воды в объемной пропорции 50/50, а также этиленгликоль. Чистый глицерин использовался в небольшом числе экспериментов, поскольку он обладает высокой гигроскопичностью (поглощает воду до 40% от собственной массы), что приводит к тому, что в лабораторных условиях концентрация воды в глицерине плохо контролируется, в то время как вода в виде добавки даже в небольших концентрациях довольно сильно влияет на его физические свойства. Иногда для повышения растворимости исследуемого вещества в смесь добавляли этанол. Как

показали предварительные исследования влияния добавок этанола на краевой угол смачивания, при добавлении до 30% этанола к водно-глицериновой смеси краевой угол практически не меняется, что обеспечивает для таких смесей выполнение условий устойчивости поверхности в сильных электрических полях (2.3). Для приготовления растворов использовали глицерин «чда», дистиллированную воду и этиленгликоль (Aldrich). Соли марки «хч» (Реахим) и органические кислоты (Sigma) использовали без дополнительной очистки.

В экспериментах использовались вещества, при растворении которых в полярных растворителях в результате электролитической диссоциации или присоединения протонов образуются ионы. В частности, это были простые соли, органические кислоты, более сложные органические и биоорганические соединения. Сначала приготавливались растворы с концентрацией исследуемых соединений в диапазоне  $10^{-3} \div 10^{-2}$  М. Затем исходные растворы последовательно разводились до нужных концентраций вплоть до  $10^{-5}$  М. Объем исследуемого образца, наносимого на мембрану, составлял обычно  $(2 \div 3) \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>.

В чистом полярном растворителе в результате автопротолиза также образуются ионы, которые после экстракции из раствора также могут быть зарегистрированы с помощью масс-спектрометра.

Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

### **6.2.1. Состав ионов при полевом испарении из полярного раствора**

Для изучения состава ионов, выходящих под действием электрического поля из растворов, использовались два режима их регистрации – режим регистрации ионов после их соударения со стенкой накопителя масс-спектрометра и режим регистрации ионов без соударения.

Для получения масс-спектров ионов после их соударения со стенкой накопителя электроды отклоняющей системы находились при потенциале близком к нулевому. Степень фрагментации исходных ионов после такого

соударения зависит от энергии поступательного движения ионов. При достаточно высоких энергиях движения ионов в вертикальном направлении, когда разность потенциалов между раствором и накопителем масс-спектрометра была больше 100 В, в масс-спектре доминируют пики, связанные с декластеризованными отрицательными ионами, которые образуются при диссоциации растворённых солей в полярном растворителе, а также отрицательно заряженные фрагменты молекул глицерина. На рисунке 6.3 приведен масс-спектр, полученный в таких условиях при экстракции отрицательных ионов из чистого глицерина. Разность потенциалов между электродом в растворе и накопителем анализатора составляла  $-150$  В.

Пик с отношением массы иона к кратности заряда  $M_i/z = 91$  Да ( $1$  Да =  $1$  а.е.м. =  $1,6606 \cdot 10^{-27}$  кг) принадлежит депротонированной молекуле глицерина  $(G-H)^-$ . Пики с меньшими значениями  $M_i/z$  связаны с фрагментами этого иона, а также с отрицательно заряженными фрагментами молекул глицерина, входящих в оболочку ионных кластеров, извлекаемых из раствора.

Если разность потенциалов между раствором и накопителем, а также напряжение на электродах отклоняющей системы выбирались так, чтобы регистрировались ионы, которые избежали столкновения со стенкой накопителя, в масс-спектре доминировали кластерные ионы. Полученный при таких условиях масс-спектр для ионов, экстрагированных из чистого глицерина, показан на рисунке 6.4. В этом случае масс-спектр представляет собой набор пиков, соответствующих ионным кластерам на основе депротонированной молекулы глицерина  $(G-H)^-G_n$ . В спектре хорошо видны пики кластеров начиная с  $n = 1$  до  $n = 7$ . Расстояние между ними соответствует массе молекулы глицерина  $M_G = 92$  Да.

Аналогичные спектры были получены и для растворов различных соединений в глицерине и водно-глицериновой смеси. На рисунке 6.5 показан масс-спектр ионов, испытавших соударение со стенкой накопителя для случая, когда отрицательно заряженные ионы экстрагировались из эквимольного раствора KI, KBr и KCl в водно-глицериновой смеси.

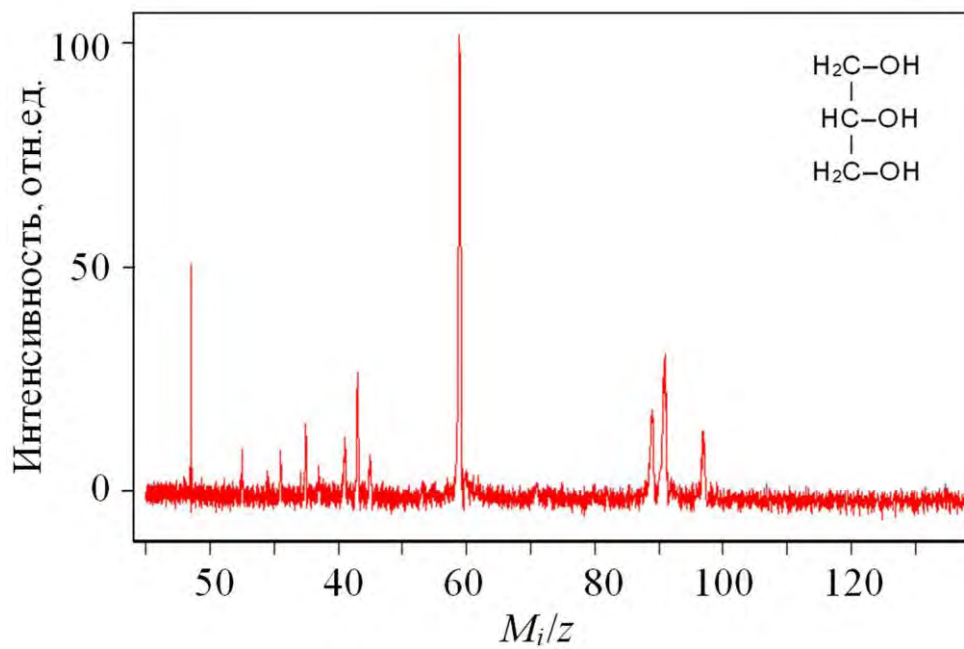


Рисунок 6.3. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, образующиеся после столкновения со стенкой накопителя ионов, выходящих ЭМИИ.



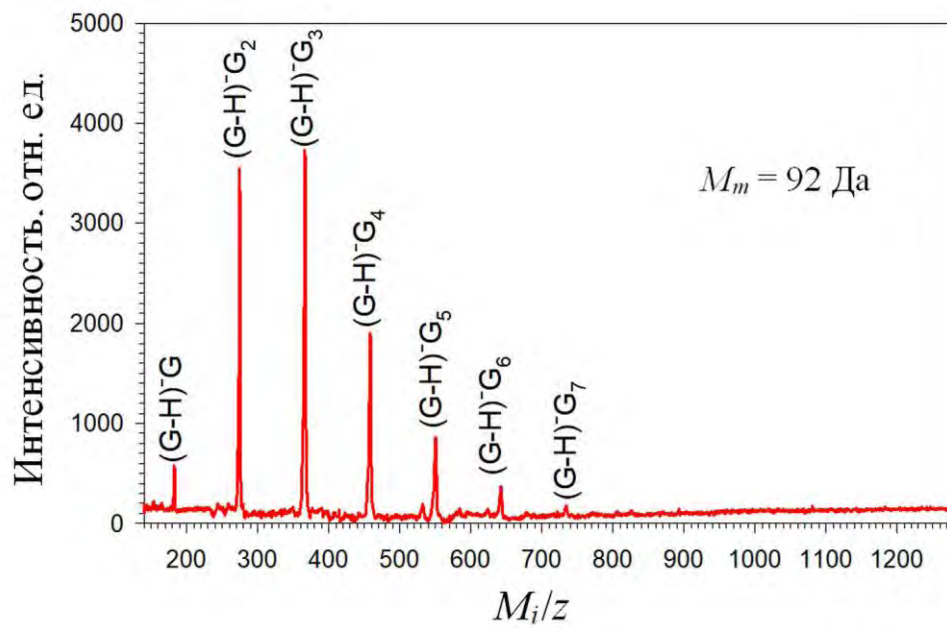


Рисунок.6.4. Масс-спектр отрицательных ионов, экстрагированных из глицерина. Напряжение на ЭМИИ – 1,3 кВ, напряжение на отклоняющих электродах 320 В.

Если разность потенциалов между раствором и накопителем, а также напряжение на электродах отклоняющей системы выбирались так, чтобы регистрировались ионы, которые избежали столкновения со стенкой накопителя, в масс-спектре, как и в случае чистого растворителя, доминировали кластерные ионы с несколькими молекулами глицерина.

Полученный при таких условиях масс-спектр для эквимольного раствора KI и KBr в водно-глицериновой смеси показан на рисунке 6.6.

Масс-спектр кластерных ионов на основе аниона йода, экстрагированных из раствора KI в водно-глицериновой смеси, представлен на рисунке 6.7.

Связь интенсивности наблюдаемых пиков и энергии ионов в накопителе проявляется в виде зависимостей от разности потенциалов между жидким образцом и накопителем масс-спектрометра, а также от напряжения на электродах отклоняющей системы, тормозящей ионы в вертикальном направлении. На рисунке 6.8 для раствора KI в водно-глицериновой смеси показана зависимость интенсивности пиков для различных кластеров на основе аниона йода от разности потенциалов между раствором и накопителем. Приведенное распределение получено при напряжении на ЭМИИ 1,8 кВ и напряжении на отклоняющих электродах 600 В. При этом напряжении, регистрируются ионы, энергия вертикального движения которых в накопителе составляет около 90 эВ.

Распределение ионов по энергии поступательного движения после соударения со стенкой демонстрирует рисунок 6.9 в виде зависимости интенсивности индивидуальных пиков галоген анионов от напряжения на отклоняющей системе. Зависимость получена для эквимольного раствора KI и KBr в водно-глицериновой смеси при напряжении на ЭМИИ 1,8 кВ и разности потенциалов между раствором и накопителем масс-спектрометра 150 В.

Как видно, отраженные от стенки ионы имеют довольно широкое распределение по энергии вертикального движения. Интенсивность наблюдаемых пиков максимальна при нулевом напряжении на электродах отклоняющей системы. Это означает, что максимум распределения ионов по углам отражения практически соответствует направлению, перпендикулярному поверхности

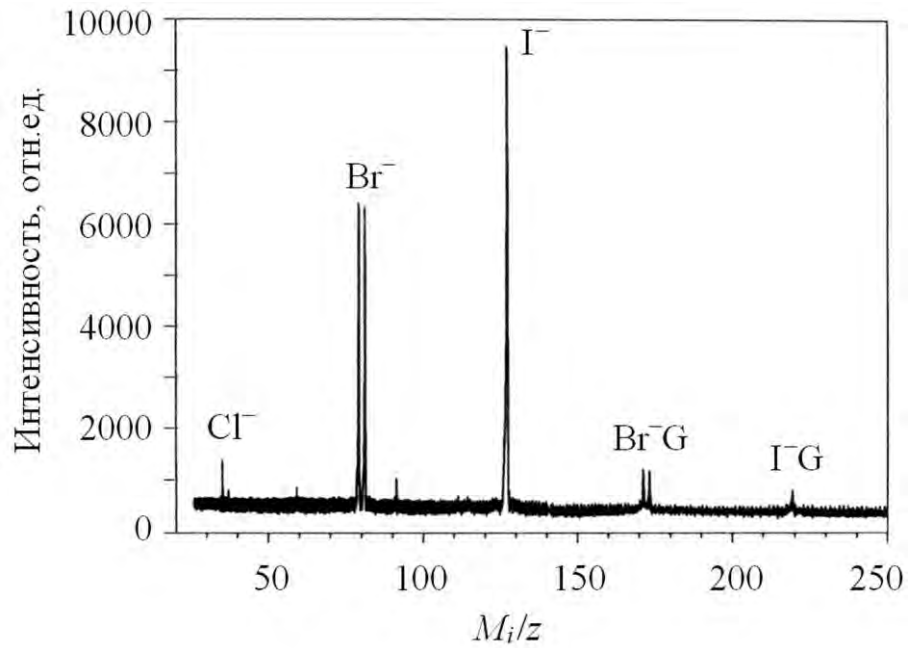


Рисунок 6.5. Масс спектр отрицательных ионов, образующихся после столкновения со стенкой накопителя ионов, выходящих из эквимольного раствора KI, KBr и KCl в водно-глицериновой смеси. Напряжение на электродах ЭМИИ 1,8 кВ при нулевом напряжении на отклоняющих электродах анализатора.

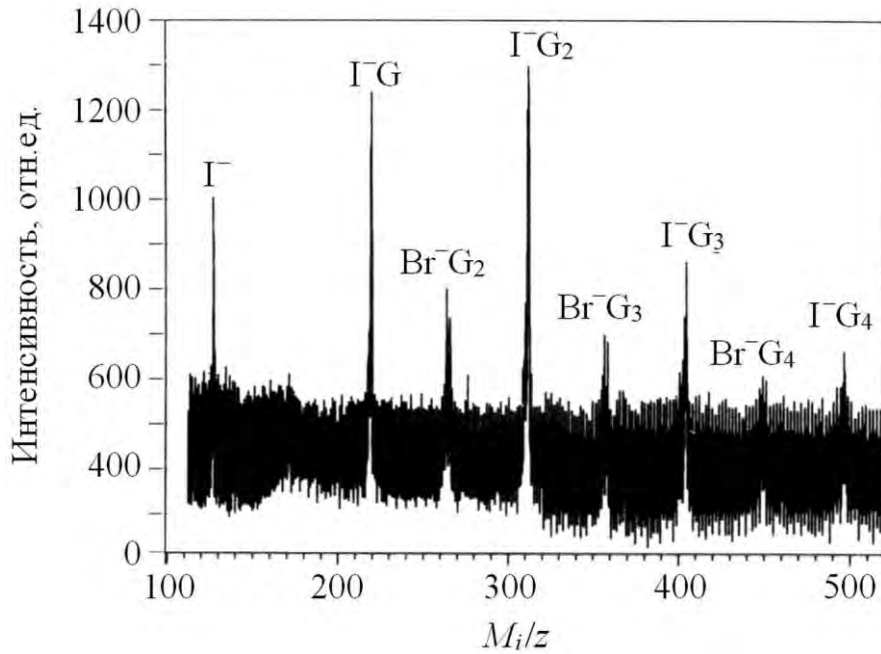


Рисунок 6.6. Масс спектр отрицательных ионов, экстрагированных из эквимольного раствора KI, KBr и KCl в водно-глицериновой смеси. Напряжение на электродах ЭМИИ 1,3 кВ, напряжении на отклоняющих электродах 320 В.

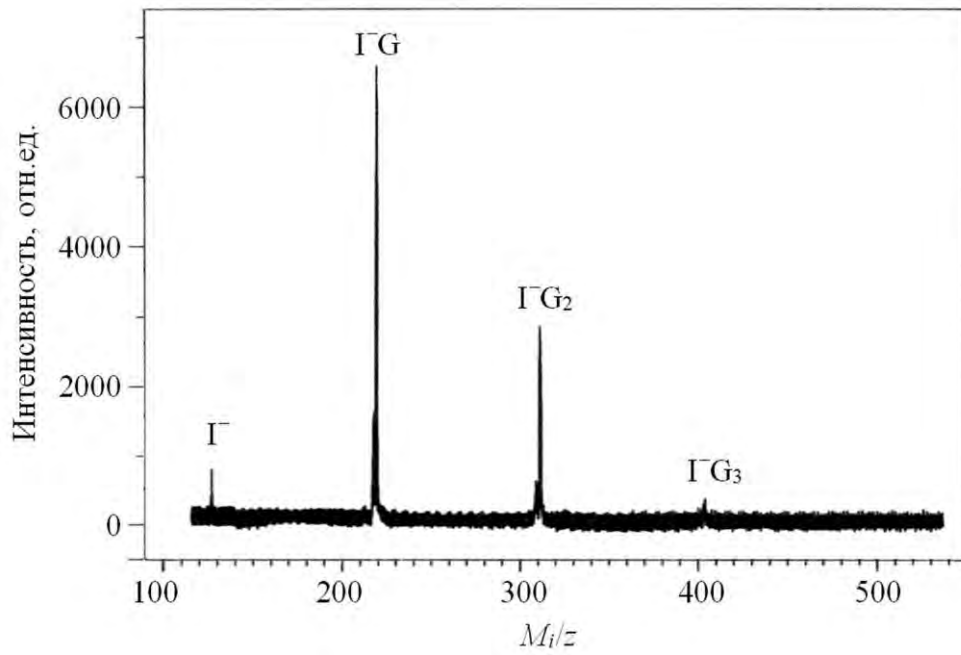


Рисунок 6.7. Масс спектр отрицательных ионов, экстрагированных из раствора KI в водно-глицериновой смеси. Напряжение на электродах ЭМИИ 1,7 кВ, на отклоняющей системе напряжение 260 В.

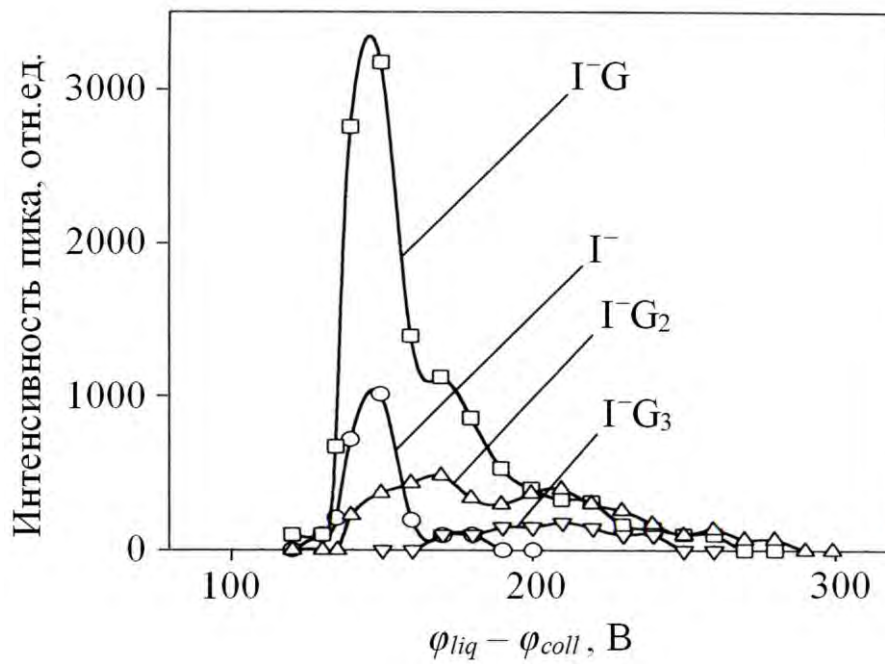


Рисунок 6.8. Зависимости интенсивностей пиков отрицательно заряженных ионов от разности потенциалов между электродом в растворе и накопителем масс-спектрометра для раствора KI в водно-глицериновой смеси.

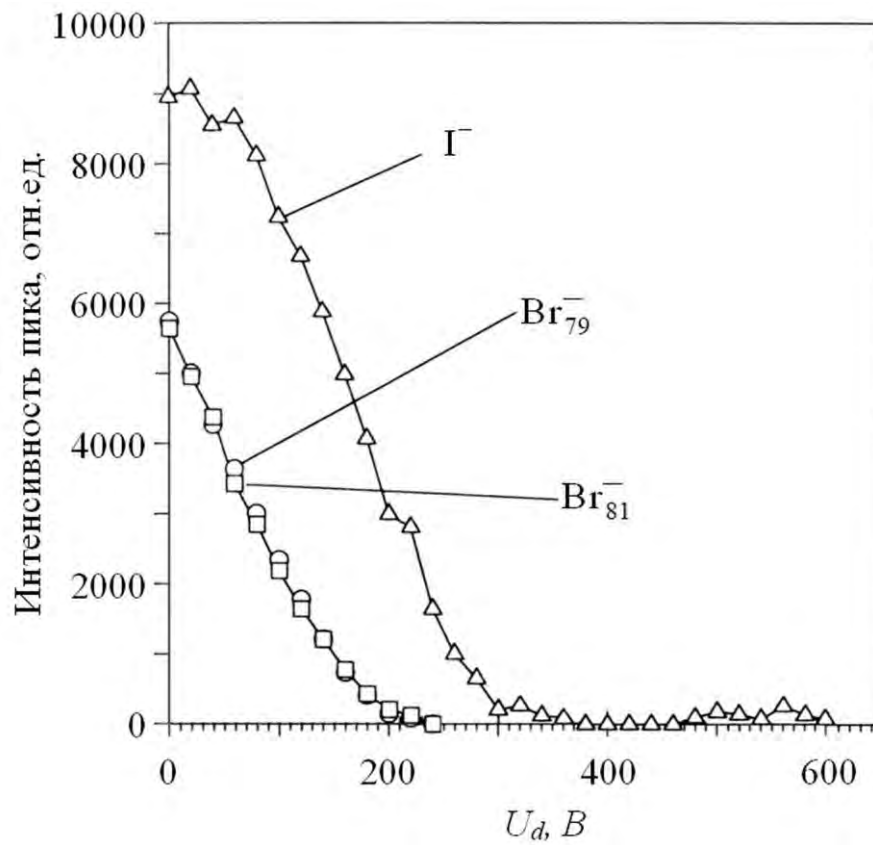


Рисунок 6.9. Зависимости интенсивности индивидуальных пиков галоген анионов, образующихся после соударения со стенкой накопителя, от напряжения на отклоняющей системе для раствора KI и KBr в водно-глицериновой смеси.

стенки накопителя. Оцененная с помощью (6.1) максимальная энергия ионов после соударения не превышает 35 эВ при ширине распределения на полувысоте около 15 эВ.

Для ионов, не испытавших соударения со стенкой накопителя, соответствующие распределения приведены на рисунке 6.10. Распределения получены при разности потенциалов между раствором и накопителем масс-спектрометра 150 В для отрицательных ионов, выходящих из раствора KI в водно-глицериновой смеси при напряжении 1,8 кВ. Шкала энергий на верхней оси получена на основании вычислений по формуле (6.1).

Как видно, максимум распределения сдвинут в сторону меньших энергий на величину около 70 эВ относительно энергии, соответствующей разности потенциалов между раствором и накопителем масс-спектрометра 150 В. При этом ионы с энергией больше 90 эВ не наблюдаются. В распределении для GG крыло вблизи нулевой энергии связано с частью ионов, испытывающих соударение со стенкой накопителя. По-видимому, это ионные кластеры с большим содержанием молекул глицерина, которые дают заметный вклад в распределение при  $U_d < 300$  В (см. рисунок 6.9).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что за время от момента выхода из раствора до попадания в накопитель ионы, двигаясь в ускоряющем поле, теряют часть своей кинетической энергии. Естественно связать эти потери с тем, что выходящие из раствора ионные кластеры могут затем терять кинетическую энергию в актах мономолекулярного распада, в которых отщепляется часть кластерной оболочки (см. соотношения (3.3) и (3.4), а также рисунок 3.16 главы 3).

В качестве примеров масс-спектров, регистрируемых при полевом испарении положительно заряженных ионов, представлены спектры, полученные для ионов различной природы при их экстракции из водно-глицериновой смеси. Для наглядности идентификации показаны спектры ионов, образующихся после соударения первичных ионов, экстрагируемых из раствора, со стенками накопителя масс-спектрометра.



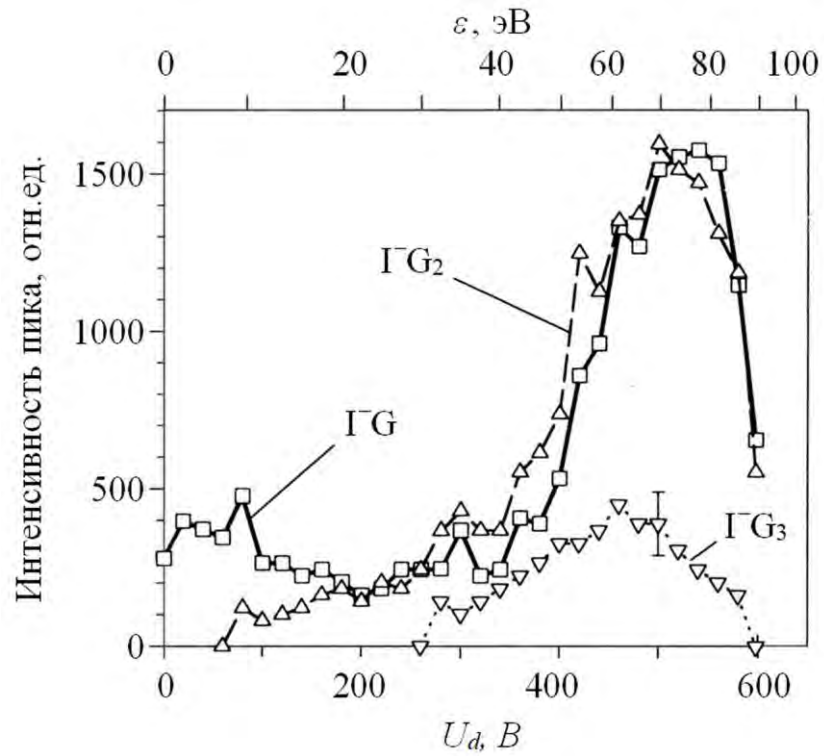


Рисунок 6.10. Зависимости интенсивности пиков кластерных ионов, выходящих из раствора KI в водно-глицериновой смеси, от напряжения на отклоняющей системе анализатора при разности потенциалов между раствором и накопителем масс-спектрометра 150 В. Энергия анализируемых ионов указана на верхней шкале.

Фрагменты масс-спектров, которые было получены для экстракции положительно заряженных ионов, образующихся в растворителе при диссоциации солей щелочных металлов  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{KI}$  и  $\text{CsI}$  показаны на рисунке 6.11. В спектрах хорошо видны пики, соответствующие массам естественных изотопов калия (39 Да и 41 Да), рубидия (85 Да и 87 Да) и цезия (133 Да).

На рисунке 6.12 показан масс-спектр, полученный при экстракции ионов из раствора грамицидина С в водно-глицериновой смеси. Этот слабый антибиотик, обладающим бактериостатическим и бактерицидным действием, который часто используется в качестве стандартного вещества, применяемого в сравнительных тестах в биологической масс-спектрометрии. Грамицидин С представляет собой декациклопептид, молекулярная масса которого 1140,7059 Да (брутто формула  $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{N}_{12}\text{O}_{10}$ , формула по трёхбуквенной нотификации пептидов IUPAC цикло (Leu-Phe-Pro-Val-Orn-Leu-Phe-Pro-Val-Orn)).

В полярном растворителе грамицидин С способен присоединять к орнитину один или два протона, образуя одно- или двухзарядные квазимолекулярные ионы с массами 1141,7 Да и 1142,7 Да соответственно [203]. Из-за малой растворимости грамицидина С в водно-глицериновой смеси соотношение сигнал/шум в масс-спектре не очень велико, однако хорошо различимы пики квазимолекулярных ионов этого вещества с  $M/z \approx 1141$  и с  $M/z \approx 571$ . Отрицательно заряженные ионы, связанные с грамицидином С, в масс-спектрах, не наблюдались.

Далее представлены масс-спектры отрицательно заряженных ионов, получаемых экстракцией из растворов различных органических кислот в полярных растворителях.

На рисунке 6.13 приведен масс-спектр отрицательно заряженных ионов, полученный при извлечении из  $5 \cdot 10^{-2}$  М раствора никотиновой кислоты (молекулярный вес  $M_m = 123$  Да) в водно-глицериновой смеси (2/1 по объему). В спектре наряду с пиками кластерных ионов на основе депротенированных молекул глицерина хорошо видны пики кластерных ионов на основе отрицательно заряженных остатков никотиновой кислоты.

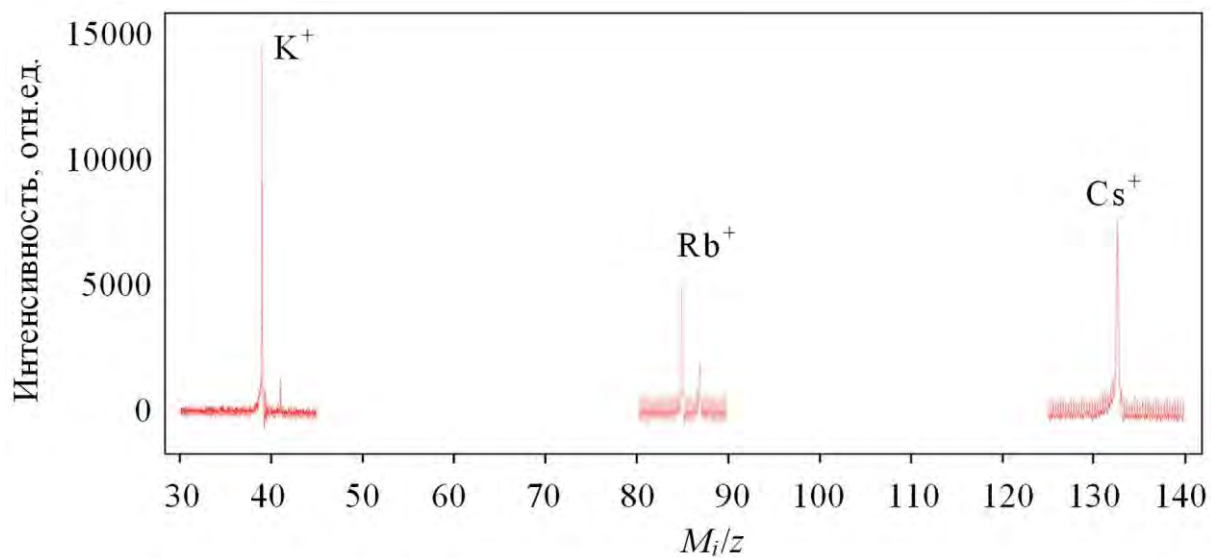


Рисунок 6.11. Масс спектры положительно заряженных ионов, образующихся после столкновения со стенкой накопителя ионов, извлеченных из растворов KI, RbNO<sub>3</sub> и CsI в водно-глицериновой смеси.

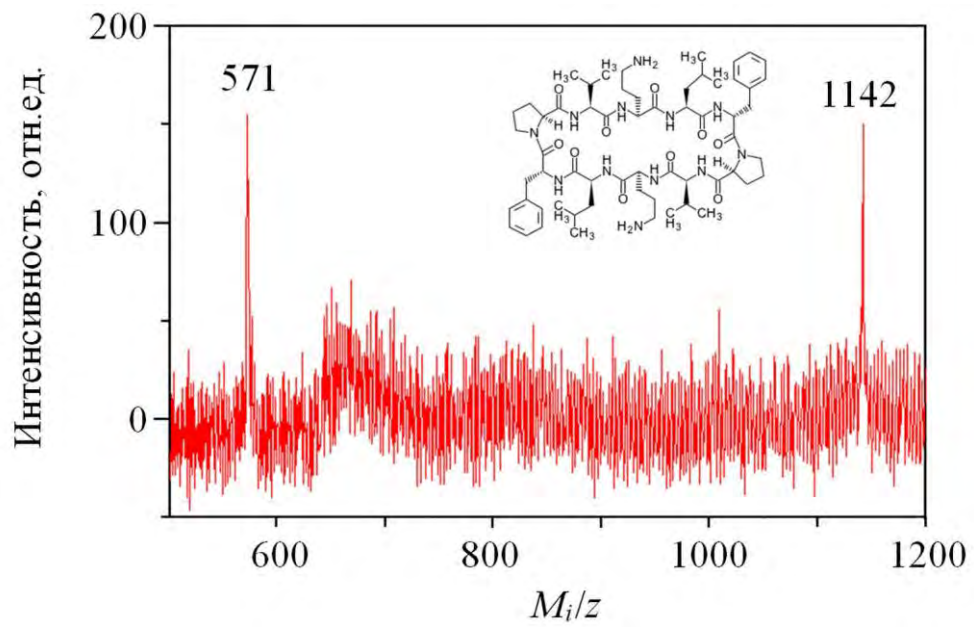


Рисунок 6.12. Масс спектр положительно заряженных ионов, образующихся после столкновения со стенкой накопителя, при экстракции ионов из раствора грамицидина С в водно-глицериновой смеси.

Аналогичный спектр был получен для  $2 \cdot 10^{-2}$  М раствора салициловой кислоты (молекулярный вес  $M_m = 128$  Да) в смеси вода/глицерин/этанол в объемном соотношении 1/4/1 (рисунок 6.14). Наблюдается серия кластерных ионов на основе отрицательно заряженного остатка салициловой кислоты с наиболее интенсивным пиком для  $(M-H)^-G_2$ , где М – молекула кислоты.

На рисунке 6.15 показан масс-спектр, который получен при экстракции отрицательных ионов из раствора  $2 \cdot 10^{-2}$  М глютаминовой кислоты ( $M_m = 147$  Да) в водно-глицериновой смеси (объемная доля 3/1). В этом спектре также наряду с пиками кластерных ионов глицерина наблюдаются кластерные ионы на основе отрицательно заряженных остатков глютаминовой кислоты, однако в отличие от предыдущих двух примеров, наиболее интенсивные пики  $(M-H)^-G_n$  соответствуют  $n$  от 7 до 9.

Важно отметить, несмотря на то что соотношение воды и глицерина в растворителе менялось в широких пределах, кластерных ионов с молекулами воды в полученных масс-спектрах не наблюдается.

### 6.2.2. Кластерная оболочка ионов

Используемый метод мягкой ионизации обеспечивает создание газофазных ионов без фрагментации даже для сложных органических молекул. С другой стороны, это метод настолько мягкий, что не разрушает сольватную оболочку из полярных молекул растворителя, которая частично остается с ионом после перехода в газовую фазу. Уже в первых экспериментах с использованием масс-спектральной техники идентификации ионов [28, 29] было установлено, что газофазные ионы, получаемые полевым испарением из раствора, представляют собой кластер, состоящий из центрального иона и нескольких молекул растворителя. Полярные молекулы растворителя являются частью сольватной оболочки, существующей в жидкости вокруг ионов, которая частично

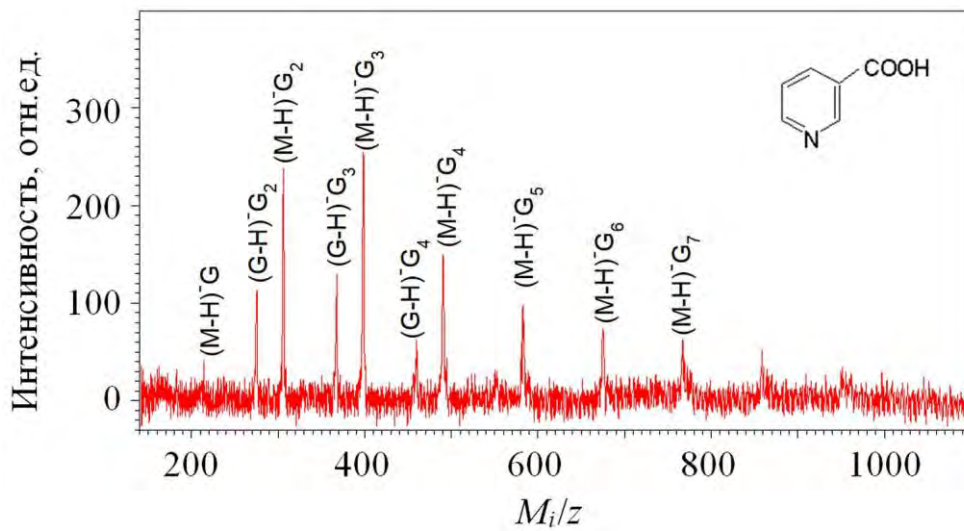


Рисунок 6.13. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, экстрагированных из раствора  $5 \cdot 10^{-2}$  М никотиновой кислоты в водно-глицериновой смеси (соотношение объемов 2/3).

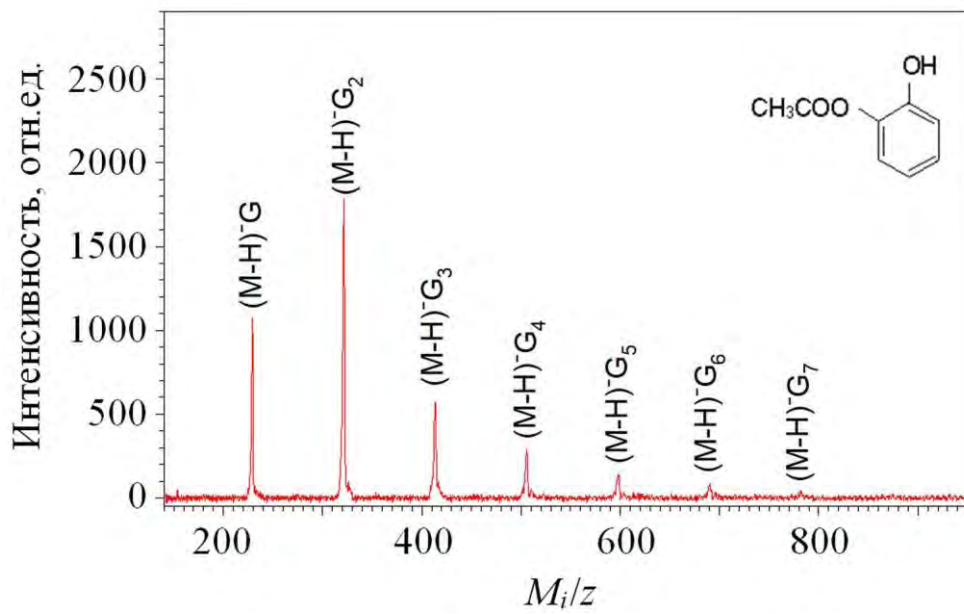


Рисунок 6.14. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, экстрагированных из раствора  $2 \cdot 10^{-2}$  М салициловой кислоты в смеси воды, глицерина и этанола (отношение объемов 4/1/1).

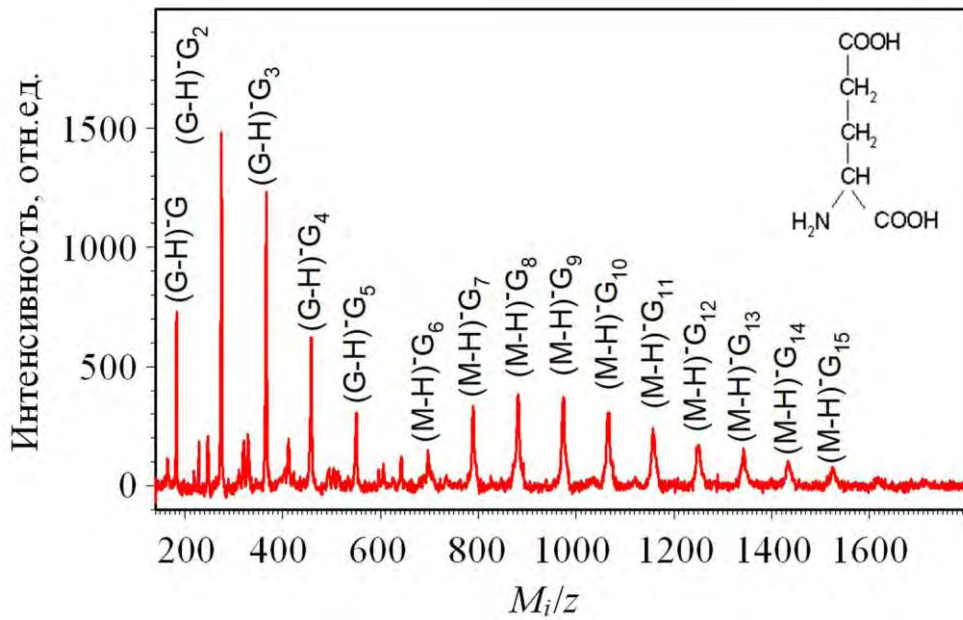


Рисунок 6.15. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, экстрагированных из раствора  $4 \cdot 10^{-2}$  М глутаминовой кислоты в водно-глицериновой смеси отношение (объемов 3/1).



переносится в газовую фазу. Этот вывод подтверждают и масс-спектры, полученные в настоящей работе [200].

Предметом этой части исследований является экспериментальное определение состава кластерной оболочки ионов, покидающих в сильном электрическом поле растворы различных соединений в водно-глицериновых смесях, заполняющих каналы полимерной трековой мембраны, а также выяснение влияния свойств и строения растворяемых веществ на строение и состав кластерных ионов, которые отображаются в масс-спектрах, получаемых рассматриваемым методом. Кроме того, результаты исследований дают возможность проверить механизм полевой экстракции ионов в условиях стабильности границы раздела фаз жидкость-пар.

Естественно ожидать, что структура кластерных ионов зависит как от взаимодействия между несущим заряд центральным ионом и полярными молекулами растворителя, так и от межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя. Размер кластерного иона может быть определен путем минимизации энергии, необходимой для переноса такой сложной частицы из жидкости в газовую фазу.

Требуемая для выхода из раствора энергия связана с поляризацией жидкости ионом и с разрывом связей между молекулами растворителя. Можно ожидать, что оптимальный для выхода размер кластерного иона не зависит от напряженности экстрагирующего электрического поля, а также слабо чувствует природу центрального иона, по крайней мере, для простых однозарядных ионов.

Действительно, число межмолекулярных связей, которые необходимо разрушить для переноса кластерного иона из жидкости в газовую фазу возрастает с увеличением числа молекул растворителя в ионном кластере или с увеличением размера кластерного иона. С другой стороны, при увеличении размера кластера уменьшается энергия поляризации иона в жидкости (см. соотношение (1.1)). Вместе с тем, для ионов несимметричных молекул большого размера, в которых есть несколько заряженных функциональных групп, расположенных на достаточно большом расстоянии друг от друга, должна проявляться и более

сложная структура кластерной оболочки.

С помощью времяпролетной методики были проведены сравнительные исследования отрицательно заряженных ионов галогенов, остатков органических кислот, включая аминокислоты, полученные при полевом испарении из полярных растворов. В этих экспериментах напряжение между электродом, погруженным в исследуемый раствор, и сетчатым электродом в вакууме составляло 1960 В при минимальном расстоянии между мембраной и сетчатым электродом в вакууме около 0,4 мм. Полное ускоряющее напряжение между электродом, погруженным в раствор, и накопителем масс-спектрометра составляло 300 В.

Для того чтобы избежать любых эффектов, связанных с различием мембран, а также с неточностью воспроизведения установки электрода с сеткой в вакууме по отношению к поверхности мембраны, в этих экспериментах использовалась одна и та же мембрана при однократной установке. Замене подвергался только раствор, наносимый на мембрану.

Все изученные ионы имеют ряд особенностей, характерных для используемого метода их генерации. В частности, все наблюдаемые в масс-спектрах пики, соответствуют кластерным ионам вида  $A^-G_n$ , где  $A^-$  – отрицательный ион, образуемый в растворе в результате электролитической диссоциации, а  $n$  – число молекул глицерина в кластерной оболочке иона. Кроме того, как правило, в масс-спектрах остаются серии пиков депротонированного глицерина  $(G-H)^-G_n$ , которые наблюдаются при экстракции из чистого растворителя.

Распределение пиков в кластерных сериях не зависит от напряжения, которое прикладывается между электродом в растворе и сетчатым электродом, расположенным вблизи поверхности мембраны в вакууме. Кроме того, нет никаких различий, в распределении пиков, соответствующих ионов, при изменении соотношения воды и глицерина в смесях, использовавшихся в качестве растворителей. Этот вывод специально проверялся для чистой водно-глицериновой смеси и растворов солей, растворимость которых в области исследуемых концентраций не зависела от соотношения воды и глицерина в

растворе. Возможность изменения соотношения воды и глицерина для растворов органических кислот ограничивалась растворимостью исследуемого вещества и чувствительностью используемого прибора. Если даже растворимость ограничивала концентрацию соответствующих ионов в растворе, изменение соотношения воды и глицерина в растворе приводило лишь к изменению интенсивности всех пиков кластерной серии при таком же распределении пиков по числу молекул растворителя в ионном кластере. При этом, как уже отмечалось, ионные кластеры с молекулами воды не наблюдались.

В дополнение к уже приведенным масс-спектрам на рисунках 6.16–6.20 показаны масс-спектры, которые были получены при экстракции отрицательно заряженных ионов из растворов некоторых других соединений в водно-глицериновых смесях.

По составу кластерной оболочки экстрагированных ионов все исследуемые вещества можно разделить на две группы. Растворы первой группы веществ давали масс-спектры, которые были похожи на спектры, ранее наблюдавшиеся для чистого глицерина [29, 204], растворов солей галогенов [204] и никотиновой кислоты [29]. Из растворов этой группы веществ экстрагируются кластерные ионы на основе депротонированного глицерина (рисунок 4.5), анионов галогенов (рисунок 6.16), аниона  $\text{NO}_3^-$  (рисунок 6.17) и однократно заряженные остатки некоторых органических кислот (рисунки 6.13 и 6.14). Среднее число молекул глицерина в их кластерных оболочках составляет около 3.

Особое внимание уделялось биологически важным веществам, таким как аминокислоты, которые являются строительными блоками протеинов. Масс-спектры ионов, экстрагированных из растворов двух аминокислот в водно-глицериновой смеси, показаны на рисунках 6.15 и 6.20. Они представляют вторую группу веществ. Для этих веществ наиболее интенсивные пики экстрагированных из раствора кластерных ионов наблюдаются вблизи  $M_i/z \approx 1000$  Да. Это значение больше молекулярной массы соответствующих веществ в 8–10 раз. Ширина распределения ионов по числу молекул глицерина в оболочке также значительно больше по сравнению с распределением для простых ионов первой группы.

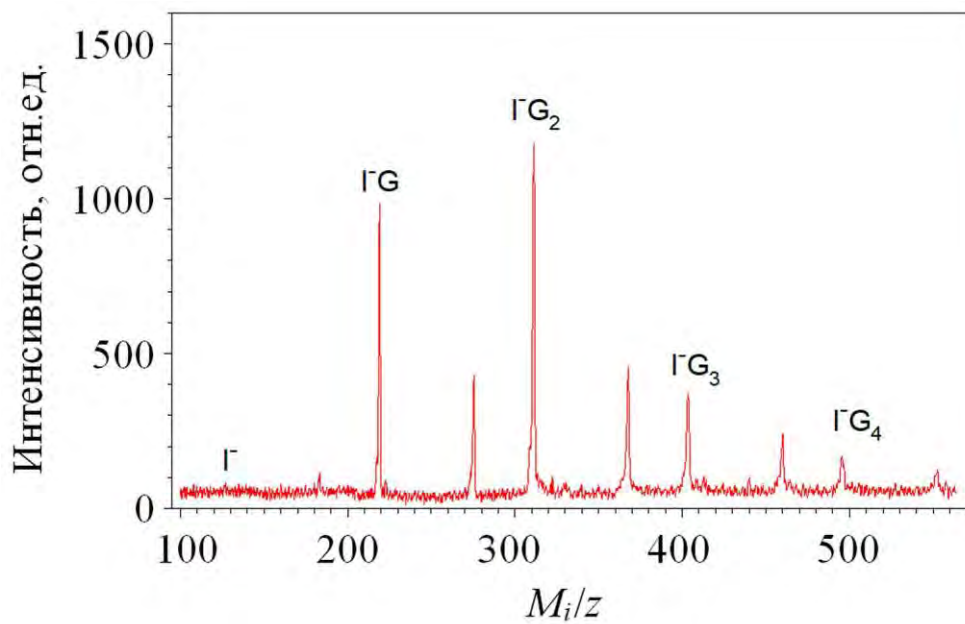


Рисунок 6.16. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, экстрагированных из раствора  $1 \cdot 10^{-2}$  М KI в водно-глицериновой смеси.

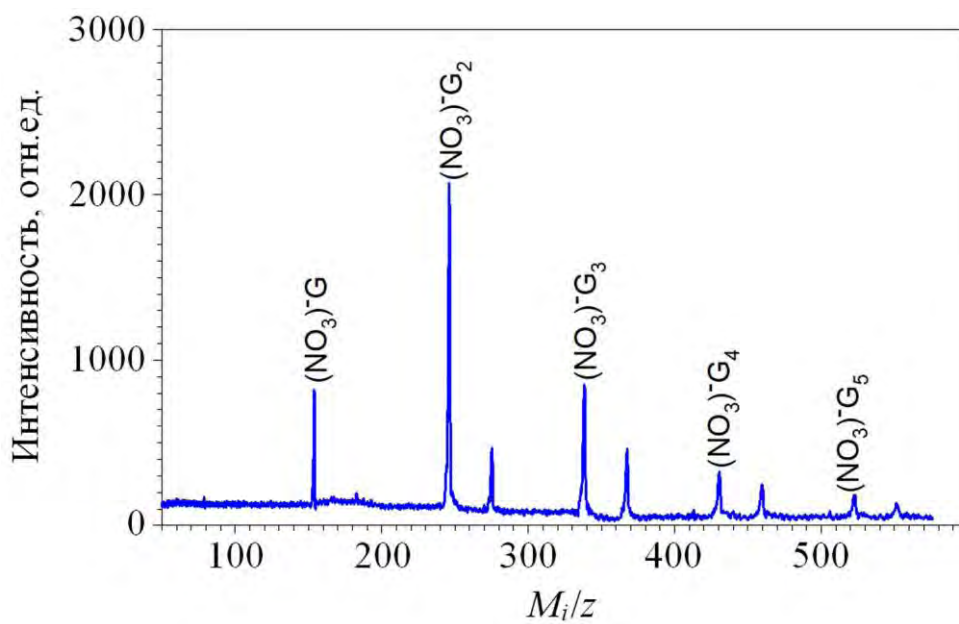


Рисунок 6.17. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, полученных экстракцией из раствора  $2 \cdot 10^{-2}$  M  $RbNO_3$  в глицерине.

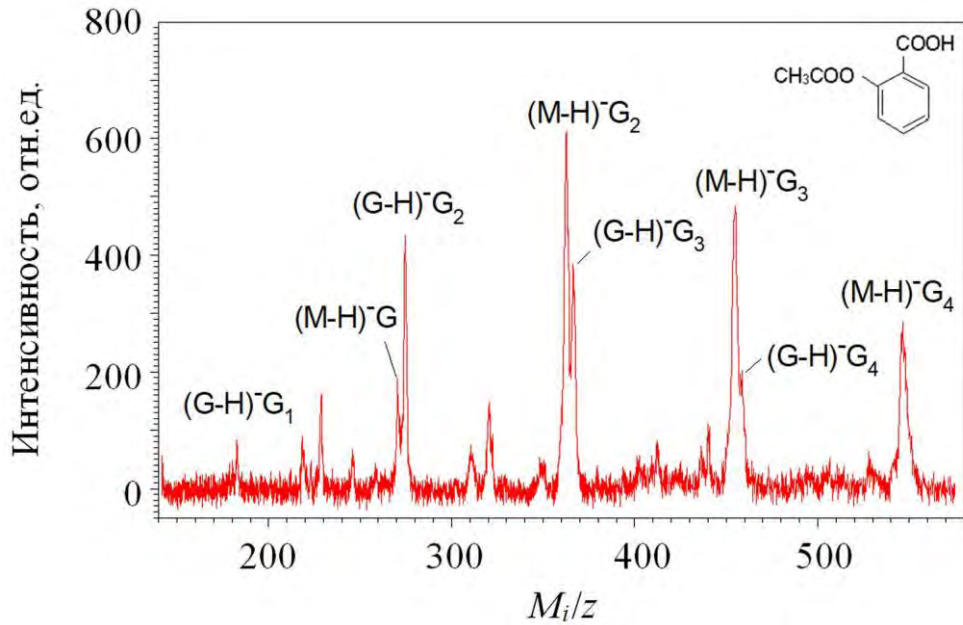


Рисунок 6.18. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, экстрагированных из раствора  $6 \cdot 10^{-2}$  М ацетилсалициловой кислоты в смеси воды и глицерина (отношение объемов 1/1).

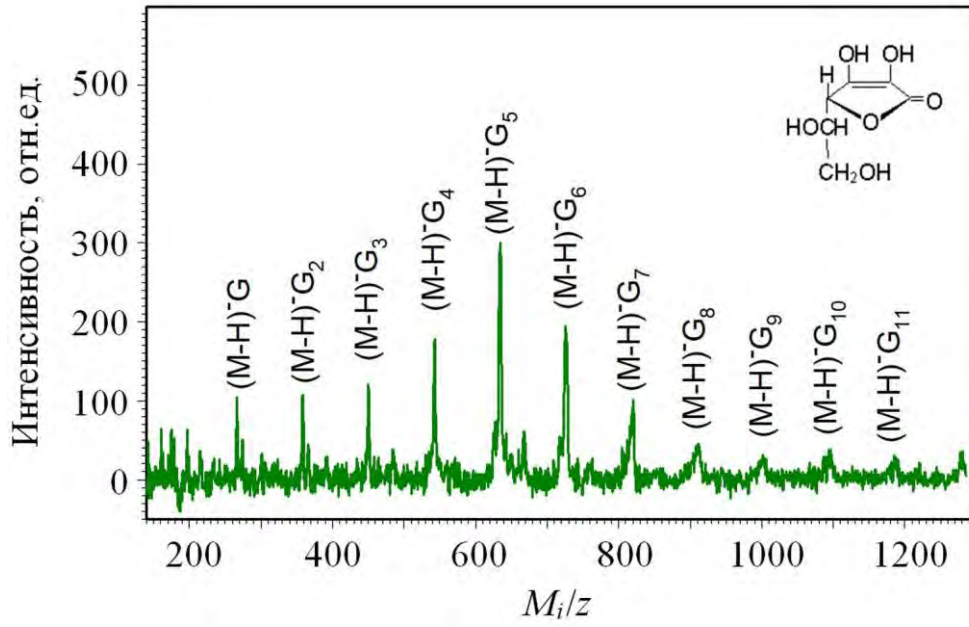


Рисунок 6.19. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, экстрагированных из раствора  $1,1 \cdot 10^{-1}$  М аскорбиновой кислоты в воде со следами глицерина (отношение объемов больше 1/10).

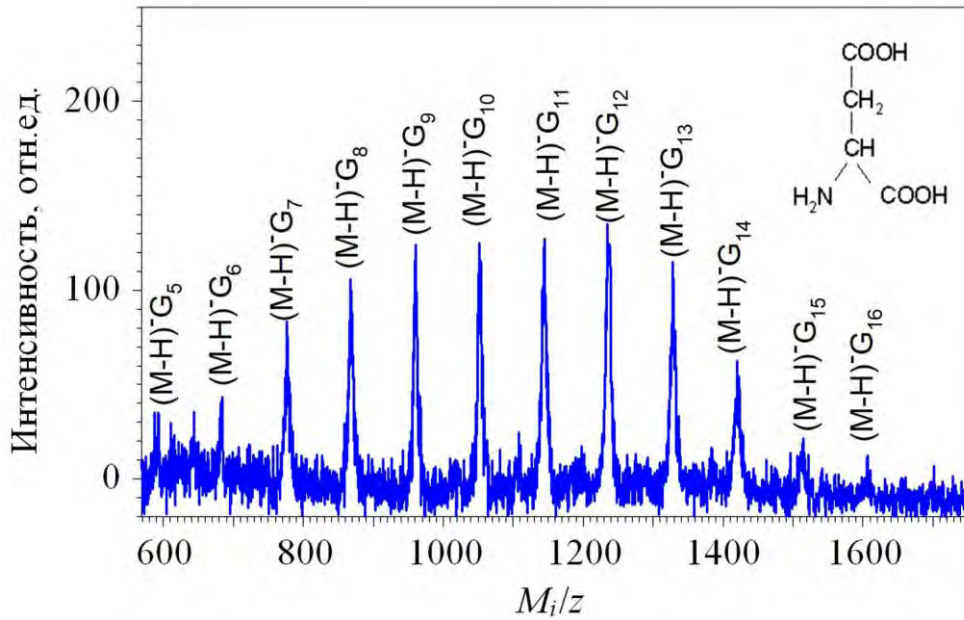


Рисунок 6.20. Масс спектр отрицательно заряженных ионов, экстрагированных из раствора  $6 \cdot 10^{-2}$  М аспарагиновой кислоты в водно-глицериновой смеси (отношение объемов больше 7/3).



Эффективность выхода таких ионов из полярного раствора значительно ниже. Кластерная оболочка ионов аскорбиновой кислоты в среднем имеет, 5–6 молекул глицерина, что больше, чем для простых ионов, но меньше, чем для ионов аминокислот (см. рисунок 6.19).

Как было установлено, при экстракции ионов из водно-глицериновых смесей в газовую фазу переходят только ионы вида  $A^-G_n$ , хотя можно было ожидать, что пики кластерных ионов вида  $A^-(H_2O)_n$  с полярными молекулами воды тоже будут присутствовать в масс-спектрах. Отсутствие таких пиков даже в смесях, когда в жидком образце воды существенно больше глицерина, по-видимому, указывает на то, что в условиях непрерывной откачки паровой фазы из-за большей летучести воды её концентрация на вакуумной границе раствора существенно ниже, чем в объеме. Таким образом, в условиях проводившихся экспериментов каналы мембраны заполнены смесью воды и глицерина переменного состава: от практически чистого глицерина у вакуумной поверхности раствора до смеси заданного соотношения на другом конце канала.

### 6.2.3. Кластерная оболочка в модели непрерывной среды

Как зафиксировано в масс-спектрах, количество молекул растворителя в кластерных ионах, не очень велико. Это означает, что, вообще говоря, теория процесса выхода ионов из жидкости должна использовать детальное описание всех взаимодействий между различными частями кластерного иона на микроскопическом уровне. С этой точки зрения выявление определенной связи между экспериментальными распределениями, наблюдаемыми в масс-спектрах, и составом первичных ионов выглядит сейчас чрезвычайно трудной задачей.

Для понимания механизма формирования ионного пучка в электромембранном источнике ионов очень важны два аспекта. Первый связан с механизмом генерации первичных кластерных ионов. Когда граница раздела жидкость–пар стабильна, полевое испарение является наиболее вероятным

механизмом выхода ионов из раствора в сильном электрическом поле. Вторым аспектом относятся к последующим изменениям первичных ионов, покидающих жидкости. Вопрос кратко можно сформулировать следующим образом: в какой степени масс-спектры отражают начальные распределения кластерных ионов по количеству молекул растворителя?

Можно ожидать, что деформация ионного кластера при пересечении поверхности жидкости приводят к увеличению внутренней энергии кластерного иона после перехода в паровую фазу. Этой энергии может оказаться достаточно, чтобы разорвать одну или несколько связей молекулы растворителя с центральным ионом и другими молекулами, образующими кластерный ион. Итак, мономолекулярный распад кластерных ионов по схеме:



кажется вполне подходящим в качестве механизма формирования ионного пучка, если принять во внимание распределение кинетической энергии ионов в пучках, создаваемых ЭМИИ, которое обсуждалось в главе 3. Наблюдаемый сдвиг в распределении кинетической энергии можно объяснить потерей нескольких молекул растворителя в сильном электрическом поле сразу после извлечения кластерного иона (см. рисунок 3.16). Аналогичное объяснение распределения ионов по энергии привлекалось и при исследовании ЭГД ионизации [43, 81].

Принимая во внимание все вышеупомянутые обстоятельства, выход кластерных ионов из жидкости, находящейся в каналах мембраны, можно рассмотреть с точки зрения модели полевого испарения из непрерывной жидкости [1]. Такой подход кажется безусловно правильным для заряженных капель, когда число молекул растворителя достаточно велико. Использование же этой модели для наблюдаемых ионных кластеров оправдано лишь отчасти, если рассматривать коэффициент поверхностного натяжения как меру взаимодействия молекул растворителя между собой. В качестве первого приближения будем рассматривать кластерные ионы как сферически симметричные частицы, что, по-видимому, вполне оправдано, по крайней мере, для простых ионов галогенов.

В рамках этой модели энергия активации испарения ионов из жидкости представляет собой сумму энергии испарения соответствующей нейтральной частицы и энергии поляризации иона в жидкости. В этом приближении энергия активации для выхода в электрическом поле может быть представлена в виде

$$Q = Q_s - U_p - \delta Q(E) \quad (6.3)$$

где  $Q_s$  – поверхностная энергия кластерного иона после перехода в паровую фазу,  $U_p$  – энергия поляризационного взаимодействия между кластерным ионом и жидкостью,  $\delta Q(E)$  – уменьшение потенциального барьера в электрическом поле с напряженностью  $E$  у границы жидкость-вакуум. В простейшем случае зависящее от напряженности электрического поля уменьшение энергетического барьера может быть описано хорошо известной формой Шоттки (1.3). Этот член в соотношении (6.3) не зависит от размера иона, выходящего из жидкости, и влияет только на эффективность выхода.

Наиболее вероятный радиус кластерного иона, покидающего жидкость, может быть получен из условия минимума для него энергии активации

$$\partial Q / \partial r = 0. \quad (6.4)$$

В контексте рассматриваемой модели для энергии поляризации можно использовать формулу Борна (1.1), а для поверхностной энергии кластерного иона взять соотношение для энергии поверхностного натяжения сферы

$$Q_s = 4\pi\sigma r^2, \quad (6.5)$$

в котором  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости,  $r$  – радиус кластерного иона. С учетом (1.1) и (6.5) условие оптимального размера кластерного иона можно записать в виде:

$$\partial[4\pi\sigma r^2 + q^2(1-1/\varepsilon)/(8\pi\varepsilon_0 r)]/\partial r = 0. \quad (6.6)$$

Наиболее вероятный радиус кластерного иона может быть определен из (6.6) независимо от размера центрального иона. Используя для глицерина известные значения  $\varepsilon = 42$  [178, 179] и  $\sigma = 0,063$  Н/м [183] получим оптимальный

радиус кластерного иона  $r_{opt} = 0,42$  нм для температуры вблизи 300 К. Для такого иона  $U_p(r_{opt}) = -1,7$  эВ, а  $Q_s(r_{opt}) = 0,85$  эВ. Таким образом, энергетический барьер без электрического поля для оптимального кластерного иона составляет 2,55 эВ. Аналогичные расчеты предпринимались ранее в [1] для кластерных ионов, испаряющихся из водяных капель.

Связь между количеством молекул растворителя в кластерном ионе и размером составляющих кластерного иона может быть получена следующим образом. Общий объем кластерного иона  $v$  примерно равен сумме объемов его компонентов:

$$v = v_i + nv_s, \quad (6.7)$$

где  $v_i$  – объем, занимаемый центральным ионом, а  $v_s$  – объем, относящийся к одной молекуле растворителя. Принимая соотношение между объемами и соответствующими радиусами в виде  $v = 4\pi r^3/3$ , число молекул растворителя в кластерном ионе можно рассчитать по соотношению:

$$n = (r/r_s)^3 - (r_i/r_s)^3, \quad (6.8)$$

где  $r_i$  и  $r_s$  – радиусы центрального иона и молекулы растворителя соответственно.

Учитывая соотношение (1.2) для скорости полевого испарения ионов, распределение первичных ионов по числу молекул растворителя  $n$  может быть получено в следующей форме

$$I(n) = I_0 \exp\{-[4\pi\sigma r_n^2 + q^2(1-1/\epsilon)/(8\pi\epsilon_0 r_n)]/kT\}, \quad (6.9)$$

где  $I_0$  – коэффициент, независимый от  $n$ , а  $r_n$  – радиус кластерного иона, содержащего  $n$  молекул растворителя, причем  $n$  связано с размерами компонент ионного кластера соотношением (6.8).

Отсутствие в рамках рассматриваемой модели зависимости распределения выходящих из жидкости ионов по числу молекул растворителя от напряженности электрического поля соответствует экспериментально наблюдаемым в этой работе масс-спектрам, полученным с помощью ЭМИИ.

Данные обработки экспериментально полученных масс-спектров можно

сравнить с результатами расчетов по соотношению (6.9). Такое сравнение было проведено для кластерных ионов серии  $[G-H]^- G_n$  [200]. Для упрощения расчетов можно предположить, что размеры иона и молекулы глицерина близки  $r_i \approx r_s$ . Первоначально сравнение проводилось без учета возможного распада кластерных ионов до их регистрации масс-спектрометром. В этом случае рассчитанное распределение можно сравнить непосредственно с наблюдаемыми масс-спектрами, используя радиус растворителя  $r_s$  в качестве подгоночного параметра. Оказалось, что при всех значениях этого параметра модель не может обеспечить согласие между рассчитанным распределением и полученными данными в пределах ошибки эксперимента, как видно на рисунке 6.21).

Очевидно, что более корректный подход должен включать учет возможного распада кластерного иона спустя некоторое время после его испарения из жидкости. В этом случае из-за последовательности мономолекулярных распадов (6.2) выходящий из жидкости кластерный ион (с заданным начальным числом молекул глицерина) генерирует новое распределение  $f_n(n_{new})$  по числу молекул растворителя  $n_{new}$  в кластерном ионе. Чтобы получить распределения, наблюдаемые в масс-спектрах, для каждого  $n_{new}$  нужно суммировать по всем  $n$  распределения  $f_n(n_{new})$  с весом, полученным из модели полевого испарения.

Поскольку такой подход реализовать чрезвычайно трудно, задачу можно упростить и использовать предположение, что каждый выходящий из жидкости ион потеряет в газовой фазе одинаковое количество молекул растворителя  $\Delta n$ . Это предположение позволяет использовать число молекул растворителя, потерянных после испарения, в качестве подгоночного параметра вместе с радиусом глицерина. При таком упрощении рассчитанное распределение можно сравнить с масс-спектрами после замены  $n$  на  $n - \Delta n$  в распределении (6.9). Наилучшее соответствие между экспериментально наблюдаемыми масс-спектрами и результатами расчетов по формуле (6.9) было получено, как показано на рисунке 6.21, при радиусе молекулы глицерина  $r_s = 0,25$  нм и  $\Delta n = 1$ .

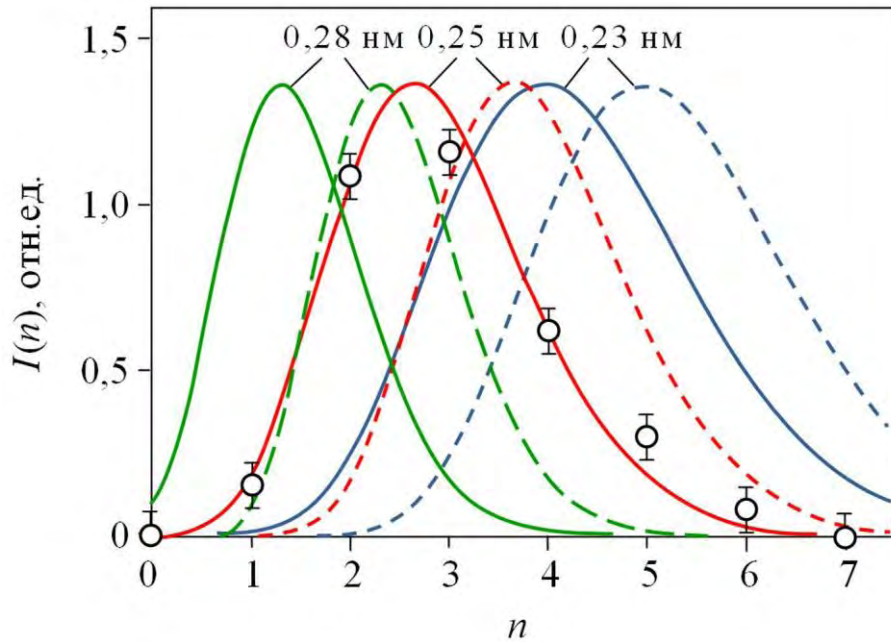


Рисунок 6.21. Сравнение данных, полученных из масс-спектров для кластерных ионов  $[G-H]G_n$  с распределениями, рассчитанными по формуле (4.9) без учета распада кластерных ионов (штриховая линия) и с учетом потери одной молекулы растворителя после испарения (сплошная линия), для трех значений радиуса молекулы глицерина, указанных сверху

Ширина на полувысоте распределения, полученного при этих параметрах, составляет около 2.

Полученное значение радиуса молекулы глицерина близко к 0,278 нм – величине, рассчитанной по плотности жидкого глицерина, с учетом молекулярной упаковки:

$$r_s = [(3/4\pi)(M_m/\rho_s N_A)\gamma]^{1/3}, \quad (6.10)$$

где  $M_m$  – молекулярная масса,  $\rho_s = 1,26 \text{ г/см}^3$  – плотность жидкого глицерина [183],  $N_A$  – число Авогадро, а  $\gamma$  – коэффициент упаковки, предполагаемый равным максимальному значению 0,74, как для плотной упаковки твердых сфер [205]. Кроме того, полученное значение  $r_s$  хорошо согласуется со значением диаметра молекулы глицерина 0,547 нм, приведенным в [206].

Используя соотношение (6.8), можно рассчитать, каким образом высота энергетического барьера для выхода иона из жидкости связана с числом молекул растворителя в кластерной оболочке. На рисунке 6.22 показана рассчитанная в рамках используемой модели зависимость высоты энергетического барьера для выхода иона  $(\text{G-H})^- \text{G}_n$  из глицерина от числа молекул глицерина в ионном кластере в нулевом электрическом поле. Как и ожидалось, эта зависимость имеет минимум  $Q_{min}$ , который достигается при  $n$  чуть меньше 4. Это значит, что наиболее вероятным является испарение кластерного иона, содержащего 4 молекулы глицерина. Однако наиболее интенсивный пик в наблюдаемом масс-спектре, как видно на рисунке 6.4, соответствует  $n$  на единицу меньше. Такое различие можно связать с потерей части кластерной оболочки уже после выхода иона из жидкости.

Основная часть экспериментально наблюдаемых ионов преодолевает энергетический барьер, высота которого лежит в интервале от  $Q_{min}$  до  $Q_{min} + kT$ . Как видно, в этот интервал попадают кластерные ионы с  $n$  от 2 до 6 или с учетом потери одной молекулы глицерина  $1 < n < 5$ , что достаточно хорошо согласуется с масс-спектром на рисунке 6.4.

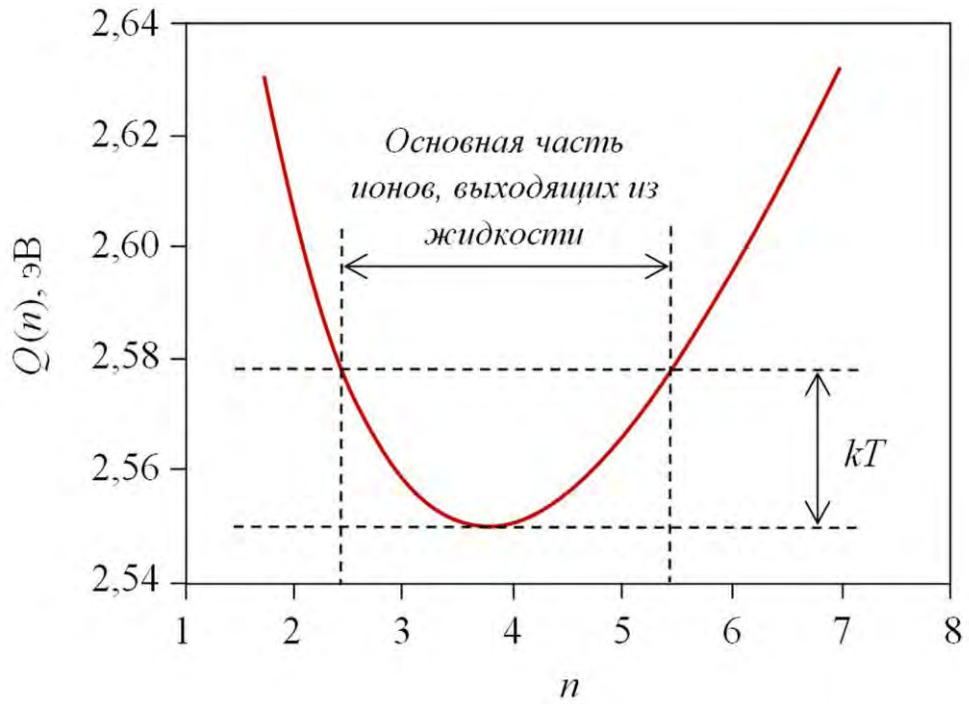


Рисунок 6.22. Энергетический барьер для выхода кластерного иона  $(G-H)^-G_n$  из глицерина в нулевом электрическом поле в зависимости от числа молекул глицерина в кластерной оболочке.



Используя полученное значение радиуса глицерина, среднее число молекул растворителя в испарившемся кластерном ионе  $\langle n \rangle$  было рассчитано для ионов галогенов с помощью распределения (6.9). Результат представлен на рисунке 6.23 вместе с экспериментальными данными, полученными в результате обработки масс-спектров.

Как видно, исследуемая модель правильно отражает качественную зависимость среднего числа молекул растворителя в кластерном ионе от радиуса центрального иона, но дает больший диапазон значений  $\langle n \rangle$ , чем получен из экспериментальных данных. Это расхождение может быть связано, как и в случае кластерных ионов  $[G-H]^-G_n$ , с потерей одной или двух молекул глицерина в течение некоторого времени, предшествующего регистрации ионов.

Удивительно, что использование достаточно грубой макроскопической модели для кластерных ионов с небольшим количеством молекул растворителя дает результат, очень близкий к результату, полученному экспериментально. По-видимому, это связано, со слабой зависимостью  $r_{opt}$  от  $\sigma$ . Таким образом, проведенное рассмотрение закономерностей формирования кластерной оболочки простых ионов, даже с учетом принятых модельных приближений, полезно для оценки  $\langle n \rangle$ . Более точное описание состава кластерной оболочки ионов, выходящих из жидкости, требует более детального рассмотрения взаимодействий для всех частиц, участвующих в формировании кластерных ионов.

В случае отрицательно заряженных кластерных ионов на основе остатков органических кислот, у которых заряд локализован в одном месте (см. рисунки 6.13, 6.14 и 6.18), среднее число молекул растворителя близко к наблюдаемому для глицериновой серии  $[G-H]^-G_n$  (рисунок 6.4). После выхода из жидкости оболочка из полярных молекул таких ионов сохраняется со средним числом молекул растворителя около 3–4.

Резкое отклонение от этой простой модели обнаруживается для растворов аминокислот, что видно в масс-спектрах, представленных на рисунках 6.15 и 6.20. В этом случае наиболее интенсивные пики наблюдаются для  $n$  в области  $9 \div 12$ .

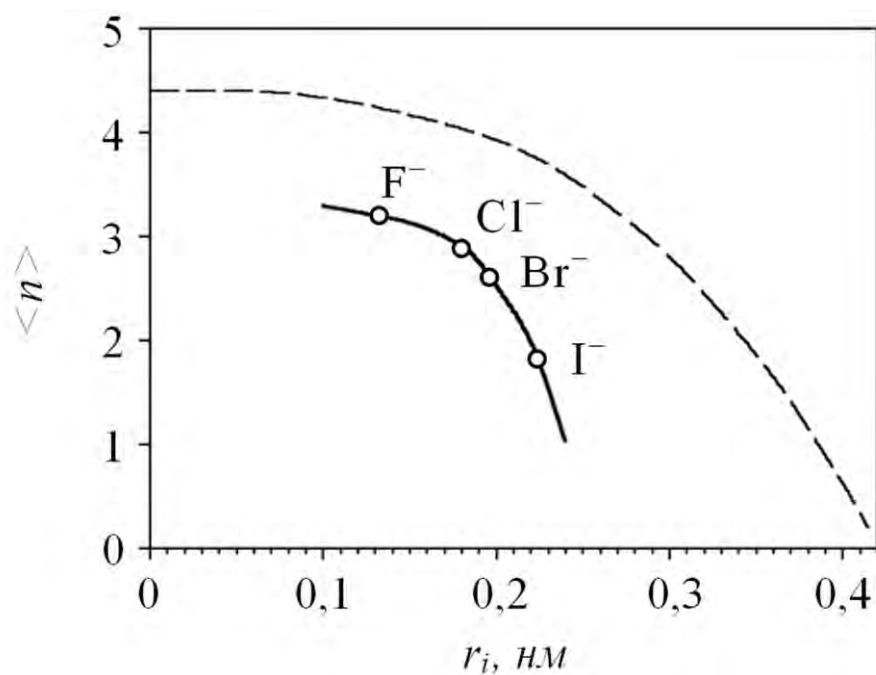
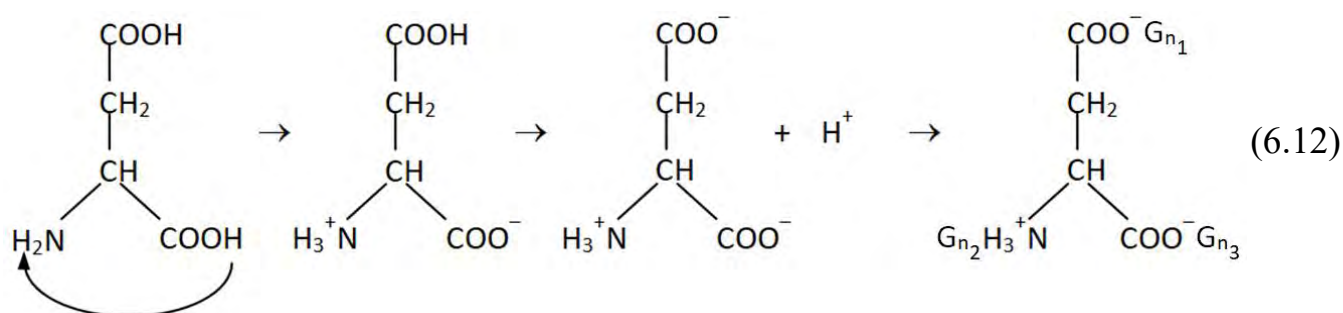


Рисунок 6.23. Зависимость среднего числа молекул глицерина в кластерных ионах от радиуса центрального иона, полученная из обработки масс-спектров (сплошная линия) и рассчитанная по соотношениям (4.8) и (4.9) (штриховая линия).

Эта особенность отрицательно заряженных остатков аминокислот может быть объяснена, если принять во внимание, каким образом локализованы на них заряды. По-видимому, в случае крупных органических ионов кластерная оболочка образуется только вблизи заряженных центров. Каждый несущий заряд фрагмент иона может иметь свою собственную оболочку, в состав которой входит примерно 3–4 молекулы растворителя, как для простых ионов. Перенос протона от группы COOH на группу NH<sub>2</sub> дает два достаточно далеко расположенных друг от друга заряженных фрагмента: NH<sub>3</sub><sup>+</sup> и COO<sup>-</sup>. Ионизация молекулы аминокислоты при диссоциации в полярном растворителе, таком как глицерин, приводит к образованию трёх отдельных мест локализации заряда [207]. Например, образование оболочек из полярных молекул на ионе аспарагиновой кислоты может быть схематически представлено следующим образом:



Для ионов таких веществ оболочка кластера будет иметь среднее число молекул растворителя около 9–12. Эта оценка очень близка к числу молекул растворителя, наблюдаемых в масс-спектрах. Естественно ожидать, что из-за большой кластерной оболочки полевого испарение таких ионов будет затруднено по сравнению с ионами, имеющими простую структуру заряда, такими как ионы галогенидов или анионы простых неорганических кислот.

Аскорбиновая кислота является промежуточной между веществами с простой структурой ионного заряда и веществами с достаточно сильно локализованным зарядом на разных функциональных группах. По-видимому, полярные группы этого иона также дают вклад в формирование оболочки экстрагируемого из полярного раствора иона.

Таким образом, прямое испарение ионов из полярных жидкостей, таких как глицерин и водно-глицериновые смеси, включает перенос ионов из жидкости в вакуум вместе с частью их сольватных оболочек. Для достаточно небольших ионов в состав кластерной оболочки входит в среднем около 3–4 молекул растворителя. Если центральный ион имеет более сложное распределение заряда, в состав оболочки может входить значительно больше число молекул растворителя, например, около 10 для остатков аминокислот. На состав кластерной оболочки ионов, получаемых прямым испарением из раствора, может влиять как заряд иона, так и структура растворителя вокруг иона в жидкости. Увеличение числа молекул растворителя в кластерной оболочке снижает эффективность экстракции ионов.

#### **6.2.4. Ионизация молекул растворителя при полевым испарении ионов**

При полевым испарении ионов из чистого растворителя в масс-спектрах доминируют пики ионных кластеров на основе депротонированных молекул глицерина (см. рисунок 6.4). Однако и при растворении добавок в полученных масс-спектрах наряду с пиками ионов, образующихся при диссоциации исследуемых веществ, остаются и пики ионов  $(G-H)^-G_n$ , образующихся в результате ионизации молекул самого глицерина. Обращает на себя внимание то, что интенсивность этих пиков часто соизмерима с интенсивностью пиков ионов растворимых веществ даже при достаточно высокой концентрации последних в растворе. Наблюдаемое присутствие практически во всех масс-спектрах, получаемых с помощью ЭМИИ, серии пиков, связанных с кластерными ионами растворителя, можно объяснить либо аномально высокой скоростью полевого испарения ионов растворителя, либо аномально высокой концентрацией ионов растворителя у поверхности раствора, эмитирующей ионы.

По-видимому, предположение о том, что скорость полевого испарения ионов растворителя существенно отличается от скорости полевого испарения

близких по размеру простых ионов вряд ли можно обосновать. Предположение о том, что на границе раздела жидкость-пар концентрация ионов растворителя может превышать концентрацию ионов в объеме раствора на несколько порядков, кажется оправданным, поскольку для экспериментального наблюдения полевого испарения ионов требуется использовать электрические поля очень высокой напряженности. Известно, что в электрическом поле степень диссоциации слабых электролитов в полярных растворах возрастает (эффект Вина) [208].

Таким образом, наблюдение аномально большого вклада ионов растворителя в наблюдаемые масс-спектры свидетельствуют о том, что на эмитирующей ионы поверхности раствора концентрация ионов растворителя на несколько порядков отличается от равновесной концентрации в объеме жидкости. С другой стороны, степень диссоциации молекул слабого электролита в полярном растворителе может быть мерой напряженности электрического поля вблизи эмитирующей ионы поверхности жидкости. Сравнивая концентрации ионов слабого электролита в нулевом и в сильном электрическом поле, а также, зная зависимость степени диссоциации слабого электролита от напряженности электрического поля, можно определить и саму величину напряженности поля вблизи поверхности, эмитирующей ионы. В частности, в качестве слабого электролита можно использовать растворитель, степень диссоциации которого в нулевом поле известна и может быть определена независимым образом. Мерой концентрации ионов на поверхности жидкости в сильном электрическом поле может служить ток ионов, выходящих из жидкости.

Экспериментальное определение концентрации ионов растворителя у поверхности эмитирующего ионы полярного раствора с использованием ЭМИИ основано на том, что концентрация ионов может быть получена из сравнения интенсивности эмиссии ионов растворителя и ионов сильного электролита, вводимого в исследуемую жидкость в заданных концентрациях. В качестве последнего могут быть использованы растворы ионных солей, степень диссоциации которых в полярных растворителях близка к единице. Сопоставляя эти экспериментальные данные с результатами теории влияния электрического

поля на степень диссоциации слабых электролитов, можно определить значение напряженности поля в зоне выхода ионов.

В качестве объектов исследования использовались растворы KI в водно-глицериновой смеси (объемное соотношение 1:1) и этиленгликоль. Растворы приготавливали путем последовательного разведения исходного раствора с концентрацией соли  $10^{-3}$  М.

Эксперимент построен на сопоставлении интенсивностей пиков различных масс-спектров, поэтому для их получения использовалась одна и та же мембрана, что позволяло избежать ошибок, связанных со свойствами мембраны. Ток ЭМИИ находился в диапазоне от 1 нА до 10 нА. При максимальной энергии поступательного движения ионов разность потенциалов между электродом в жидкости и накопителем масс-спектрометра составляла 300 В.

На рисунке 6.24 показан масс-спектр, который получен при полевом испарении ионов из смеси глицерина и воды без добавок. Напряжение на ЭМИИ 800 В. В этом случае в масс-спектре доминирует серия пиков, для которых значения отношения массы иона к кратности заряда  $M_i/z$  соответствуют массам квазимолекулярных кластерных ионов глицерина вида  $(G-H)^-G_n$ , в состав которых входит отрицательно заряженная депротонированная молекула глицерина  $(G-H)^-$  и несколько молекул глицерина G. Расстояние между пиками  $\Delta M_i/z = 92$  соответствует молекулярной массе глицерина. Как и раньше пики ионов, связанных с водой, в масс-спектрах не наблюдались.

Введение в раствор KI приводило к увеличению полного тока ионов, экстрагированных из каналов трековой мембраны, а также к появлению в масс-спектре серии пиков, которые связаны с отрицательно заряженными ионами йода. Это кластерные ионы вида  $I^-G_k$ , в состав которых входит  $k$  молекул глицерина. Интенсивность этих пиков увеличивалась с увеличением концентрации KI.

На рисунке 6.25 приведен масс-спектр для концентрации раствора  $[KI] = 1 \cdot 10^{-3}$  М, при которой кластерные ионы на основе ионов йода доминируют в масс-спектре.

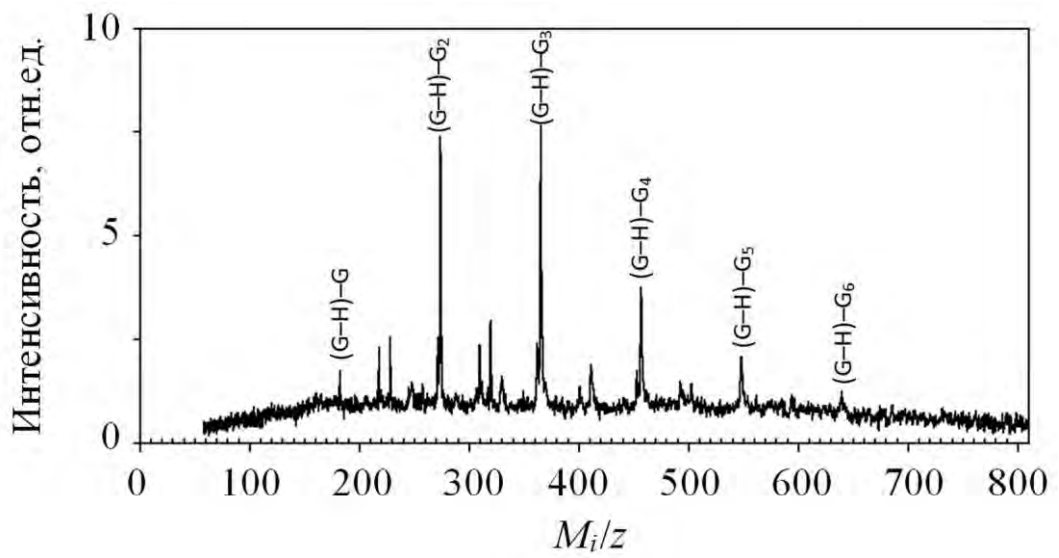


Рисунок 6.24. Масс-спектр ионов, полученных при полевой экстракции ионов из смеси воды и глицерина.

Аналогичные масс-спектры были получены и для растворов KI в этиленгликоле с тем отличием, что расстояние между пиками кластерных ионов  $\Delta M_i/z = 62$  соответствовало молекулярной массе этиленгликоля.

На рисунке 6.26 представлены зависимости отношения суммы интенсивностей всех пиков, связанных с ионами йода, к сумме интенсивностей всех пиков, связанных с ионами растворителя, от концентрации KI для водно-глицериновой смеси и этиленгликоля в широком диапазоне исследовавшихся концентраций соли.

Для водно-глицериновых смесей суммарная интенсивность пиков, связанных с ионами йода, становилась практически равной суммарной интенсивности пиков, связанных с квазимолекулярными ионами глицерина, при концентрации KI около  $3 \cdot 10^{-4}$  М. Для растворов в этиленгликоле это соотношение достигается при несколько меньшей концентрации – около  $9 \cdot 10^{-5}$  М. Равенство парциальных токов эмиссии ионов йода и ионов растворителя положено в основу определения концентрации ионов на поверхности раствора в зоне эмиссии ионов.

Максимальную вероятность выхода имеют те ионы, у которых сумма энергии поляризации и энергии межмолекулярного взаимодействия молекул кластерной оболочки с молекулами среды будет минимальной.

Естественно считать, что вероятности выхода близких по размеру кластерных ионов будут практически одинаковыми, если в их составе содержится одинаковое количество молекул растворителя, поскольку зависимость энергии активации полевого испарения от числа молекул растворителя вблизи минимума достаточно слабая. Это кажется справедливыми, по крайней мере, для простых ионов независимо от их природы. Основным фактором, который определяет для таких ионов число молекул растворителя в ионном кластере, является размер самого иона. Действительно, в масс-спектрах хорошо видны пики, соответствующие кластерным ионам с числом молекул растворителя от 1 до 5. Как для ионов йода, так и для депротонированных молекул растворителя число молекул растворителя в кластере, соответствующее максимальной вероятности полевого испарения близко к 3.



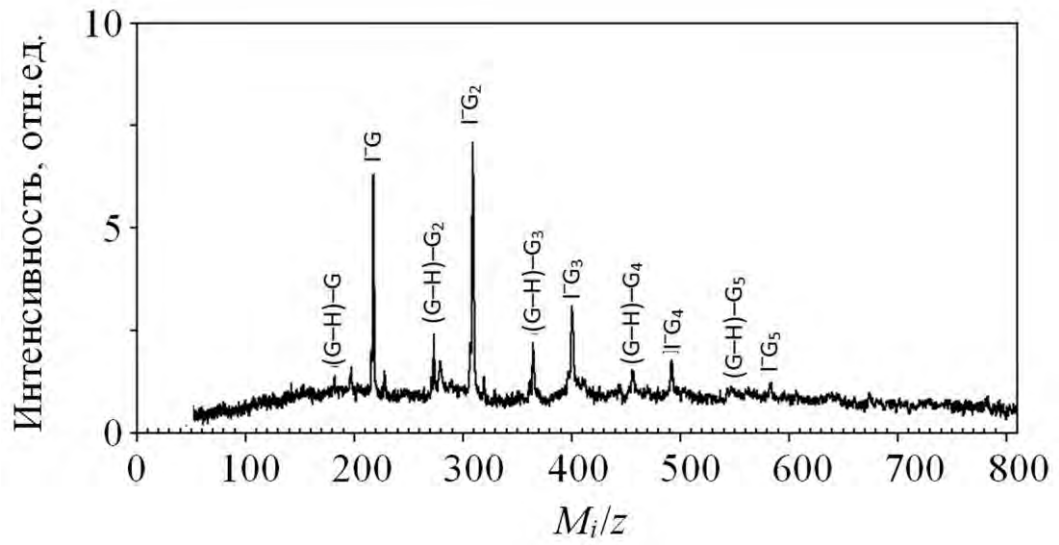


Рисунок 6.25. Масс-спектр ионов для смеси воды и глицерина при добавлении KI в концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  M.

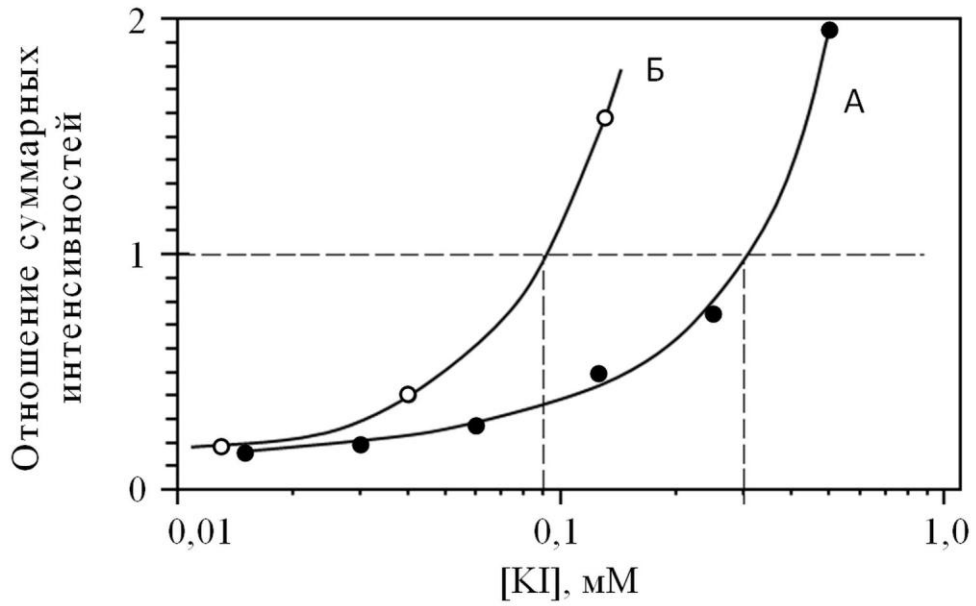


Рисунок 6.26. Зависимость отношения суммы интенсивностей пиков ионов йода в масс-спектре к суммарной интенсивности пиков ионов растворителя от концентрации KI в смеси глицерина с водой (А) и этиленгликоля (Б).

Электрическое поле одинаковым образом влияет на скорость полевого испарения кластерных ионов растворителя и растворяемой соли, но не влияет на распределение по числу молекул растворителя, входящих в их состав.

За время между выходом ионов из жидкости и регистрацией масс-спектра, ион теряет часть кластерной оболочки в процессе мономолекулярного распада. Поэтому наблюдаемые масс-спектры, хотя в целом и отображают распределение ионов по числу молекул растворителя в кластерной оболочке, не являются точным отображением этого распределения для ионов, покидающих поверхность. Однако для целей определения концентрации ионов растворителя это не играет существенной роли.

Таким образом, приведенные рассуждения позволяют считать, что концентрации ионов растворителя у поверхности жидкости в использовавшихся условиях полевого испарения составляют около  $3 \cdot 10^{-4}$  М и около  $9 \cdot 10^{-5}$  М для глицерина и этиленгликоля соответственно.

В отсутствие электрического поля концентрация ионов используемых растворителей чрезвычайно низка. Она определяется процессом автоионизации, который идет, как и в воде, за счет автопротолиза молекул растворителя [209]



В этой схеме М – молекулы растворителя, а  $MH^+$  и  $(M-H)^-$  – их протонированная и депротонированная формы, соответственно. Концентрация отрицательно заряженных депротонированных молекул растворителя может быть вычислена из константы равновесия

$$K = [MH^+] \cdot [(M-H)^-] / [M]^2 \quad (6.14)$$

следующим образом:

$$[(M-H)^-] = [MH^+] = K^{1/2} \cdot [M]. \quad (6.15)$$

Здесь учтено, что концентрации положительно и отрицательно заряженных ионов одинаковы  $[MH^+] = [(M-H)^-]$ . Обычно в литературе приводятся значения не константы равновесия, а значение константы автопротолиза (или так называемого ионного произведения)  $K_{ap} = K \cdot [M]^2$  или  $pK_{ap} = -\lg K_{ap}$ .

Для этиленгликоля  $pK_{ap} = 15,7 \pm 0,1$  [209–212], что приводит на основании соотношения (6.15) к  $[(M-H)^-] \approx 0,2 \cdot 10^{-7}$  М, что примерно в 5 раз меньше, чем концентрация собственных ионов в чистой воде. К сожалению, данные о константе автопротолиза глицерина не удалось найти, поэтому все дальнейшие рассуждения будут относиться к растворам в этиленгликоле.

Степень диссоциации KI в полярном растворе близка к единице. Принимая во внимание, что скорость полевого испарения кластеров на основе ионов йода и ионов растворителя не должны сильно отличаться, можно было бы ожидать, что при  $[KI] > 10^{-7}$  М суммарная интенсивность пиков, связанных с ионами йода, будет превалировать над суммарной интенсивностью пиков депротонированных молекул этиленгликоля. Однако это не так.

На рисунке 6.26, суммарные интенсивности пиков отрицательных ионов йода и депротонированных молекул этиленгликоля становятся близкими только при концентрации KI, а, следовательно, и ионов  $I^-$ , около  $10^{-4}$  М, что почти на три порядка выше концентрации ионов растворителя в объеме. Для водно-глицериновой смеси эта концентрация ещё выше и составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  М. Это означает, что в условиях проводившихся экспериментов реальная концентрация этих ионов на поверхности жидкости существенно выше равновесной. Естественно связать аномально высокую концентрацию ионов растворителя с наличием сильного электрического поля на границе раздела фаз.

Известно, что электрическое поле увеличивает степень диссоциации слабых электролитов [208]. Теория этого эффекта, основанная на решении уравнения Смолуховского, была разработана Онзагером [213]. В рамках этой теории зависимость константы диссоциации слабых электролитов от напряженности электрического поля  $K(E)$  можно представить в виде

$$K(E)/K(0) = F(E), \quad (6.16)$$

где  $K(0)$  – константа в нулевом поле, а  $F(E)$  определяется из соотношения

$$F(E) = F(b) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2b)^n}{n!(n+1)!}, \quad (6.17)$$

в котором параметр  $b$  связан с напряженностью электрического поля  $E$ , измеряемой в В/см, и диэлектрической постоянной среды  $\varepsilon$  соотношением

$$b = 9,636 E/\varepsilon T^2, \quad (6.18)$$

Если считать, что эта теория применима и к автоионизации самого растворителя вблизи поверхности, то используя соотношения (6.17) и (6.18) можно определить, при какой напряженности электрического поля концентрация ионов этиленгликоля будет близка к величине  $\sim 10^{-4}$  М, которая была определена экспериментально на основании равенства в масс-спектрах суммарной интенсивности пиков кластерных ионов на основе депротонированных молекул этиленгликоля и ионов йода.

Поскольку  $[(G-H)^-] \sim K^{1/2}$ , для определения искомой напряженности электрического поля удобно использовать зависимость от  $b$  функции  $F(b)^{1/2}$ . Отношение концентраций депротонированных молекул этиленгликоля на поверхности и в объеме, где напряженность электрического поля мала, составляет около  $4 \cdot 10^3$ , что дает при использовании (6.16) и (6.17)  $b \sim 10^2$ . Оценки, выполненные в [199] по соотношению (6.18), приводят для этиленгликоля при  $T \approx 300$  К и  $\varepsilon = 37$  к  $E > 10^7$  В/см.

Следует отметить, что полученное таким образом значение для нижней границы напряженности электрического поля оказывается существенно выше, чем значение  $3,6 \cdot 10^6$  В/см, которое было получено на основании измерения тока в ЭМИИ (см. раздел 5.2.1.). Такое различие, может быть связано с приближениями, сделанными при оценке напряженности электрического поля в зоне эмиссии ионов из раствора, а также и с тем, что теория Онзагера, вероятно, нуждается в некой адаптации к рассматриваемой задаче. С другой стороны, полученное значение для нижней границы напряженности электрического поля соответствует оценке, приведенной в разделе 5.2.2, основанной на сопоставлении экспериментальных данных с моделью формирования электрического поля у поверхности раствора в каналах мембраны. Таким образом, полученные высокие значения концентрации ионов растворителя у поверхности жидкости

подтверждают, что для эффективной эмиссии кластерных ионов из полярных растворов необходимо сильное электрическое поле с напряженностью  $\sim 10^7$  В/см.

Важным следствием полученных результатов является то, что аномально высокая концентрация ионов растворителя у поверхности жидкости может сильно менять состав ионов, экстрагируемых из полярных растворов полевыми методами. Особенно это относится к экстракции больших органических молекул, в составе которых есть группы, способные присоединять к себе протон. Можно ожидать, что зарядовое состояние ионов таких молекул из-за того, что они покидают жидкость, проходя приповерхностную зону с повышенной концентрации протонированных форм растворителя, может сильно отличаться от их зарядового состояния в объеме. На эту проблему соответствия зарядовых состояний биоорганических ионов, наблюдаемых при использовании методики электрораспыления, и их состояния в объеме раствора обращали внимание и раньше [214].

### **6.2.5. Полевое испарение двухзарядных ионов из полярного раствора**

Несмотря на то, что само полевое испарение ионов исследуется давно [1, 4, 45, 215, 215], особенности перехода ионов из жидкой фазы в паровую остаются до сих пор недостаточно изученными. В частности, это относится к вопросу о влиянии зарядового состояния на эффективность выхода ионов из жидкости в электрических полях. Основная масса работ по полемому испарению ионов из жидкости связана с изучением механизма образования ионов при электрораспылении полярных растворов [1, 68]. Как уже отмечалось, экспериментальные методы, основанные на электрораспылении растворов, не являются прямыми и не позволяют получать информацию о первичных ионах, покидающих заряженные микрокапли. Считается, что полевое испарение является одним из главных механизмов, ответственных за генерацию простых ионов при электрораспылении. В то же время механизм выхода из жидкости больших

многозарядных ионов до сих пор остается предметом обсуждения [12, 19, 148, 217].

Увеличение заряда повышает энергетический барьера для выхода ионов за счет роста энергии поляризации в жидкости среде, но, вместе с тем, несколько понижает его в газовой фазе за счет эффекта Шоттки. В целом высота барьера увеличивается, поскольку  $U_p \sim q^2$ , а  $\delta Q(E) \sim q^{3/2}$  (см. соотношения (1.1) и (1.3)). В связи с этим возникает вопрос о принципиальной возможности реализации условий полевого испарения многозарядных (в частности, двухзарядных) ионов из полярных растворителей.

Вместе с тем можно ожидать, что для многозарядных ионов, имеющих сложное строение, вопрос об эффективности полевого испарения из растворов не будет иметь столь однозначного ответа. Во-первых, потому, что соотношение (1.1) не применимо в случае, когда центры локализации отдельных зарядов пространственно разделены. В этом случае энергия поляризационного взаимодействия иона со средой должна, по-видимому, выражаться некой суммой энергий поляризации отдельных зарядов, входящих в состав многозарядного иона. Во-вторых, для протяженных многозарядных ионов, например, для протонированных биомолекул, размер которых может существенно превышать область барьера на границе раздела фаз, соотношения типа (1.1) и (1.3) тоже перестают работать, поскольку отдельные части такого иона могут оказаться по разную сторону барьера, что облегчает выход оставшейся в жидкости части иона.

В приведенных рассуждениях не учитывается ещё одна очень важная особенность полевого испарения ионов из жидкостей, а именно то, что границу раздела фаз преодолевает не изолированный ион, а ионный кластер, в состав которого входит несколько полярных молекул жидкости [1, 200]. Поэтому в соотношении для энергии поляризации (1.1) должен входить радиус всего ионного кластера, выходящего из жидкости. Размер кластерной оболочки зависит от величины заряда иона, поэтому более корректное рассмотрение этого вопроса должно учитывать и это обстоятельство.

Использование ЭМИИ является принципиальным для доказательства

возможности прямого полевого испарения двухзарядных ионов из полярной жидкости, поскольку методика позволяет определить именно те ионы, которые непосредственно выходят из раствора, существенно упрощая интерпретацию результатов.

В качестве объекта исследования был выбран сульфат-ион. Для получения двукратно заряженных сульфат-ионов сернокислый натрий растворяли в водно-глицериновой смеси (50:50 по объему). Концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в растворе составляла около  $10^{-3}$  М. В этих экспериментах использовались мембраны толщиной 10 мкм, плотность каналов составлял  $\sim 10^7$  см $^{-2}$ , диаметр каналов около 60 нм. Между электродами ЭМИИ прикладывалось постоянное напряжение 1 кВ.

На рисунке 6.27 приведен масс-спектр ионов, полученных путем прямого полевого испарения ионов из раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В масс-спектре хорошо определяется серия пиков, соответствующих однозарядным кластерным ионам на основе депротонированных молекул глицерина вида  $(\text{G-H})^-G_k$ .

Также в масс-спектре также хорошо выделяется и серия пиков, соответствующих двухзарядным кластерным ионам  $\text{SO}_4^{2-}G_n$ . Для иона  $\text{SO}_4^{2-}$   $M_i = 96$  Да, поэтому при  $z = 2$  для него  $M_i/z = 48$ . Заряд иона легко определяется по расстоянию между пиками кластерной серии, которое при  $z = 2$  равно половине молекулярной массы глицерина.

Важным отличием этих двух основных серий ионов в масс-спектре является то, что в случае двухзарядных сульфат-ионов число молекул глицерина в ионном кластере оказывается существенно больше, чем для однозарядных ионов глицерина. Наиболее интенсивный пик для сульфат-ионов соответствует кластеру, содержащему 6 молекул глицерина, в то время как для наиболее интенсивного пика серии на основе ионов глицерина их число равно 2.

Кроме этих двух серий, в масс-спектре можно выделить серию менее интенсивных пиков, которые могут быть отнесены к однозарядным кластерным ионам вида  $\text{HSO}_4^-G_l$ . Относительная масса однозарядного иона  $\text{HSO}_4^-$  отличается от массы двухзарядного иона  $(\text{SO}_4)^{2-}$  на массу атома водорода. Пики этих ионов



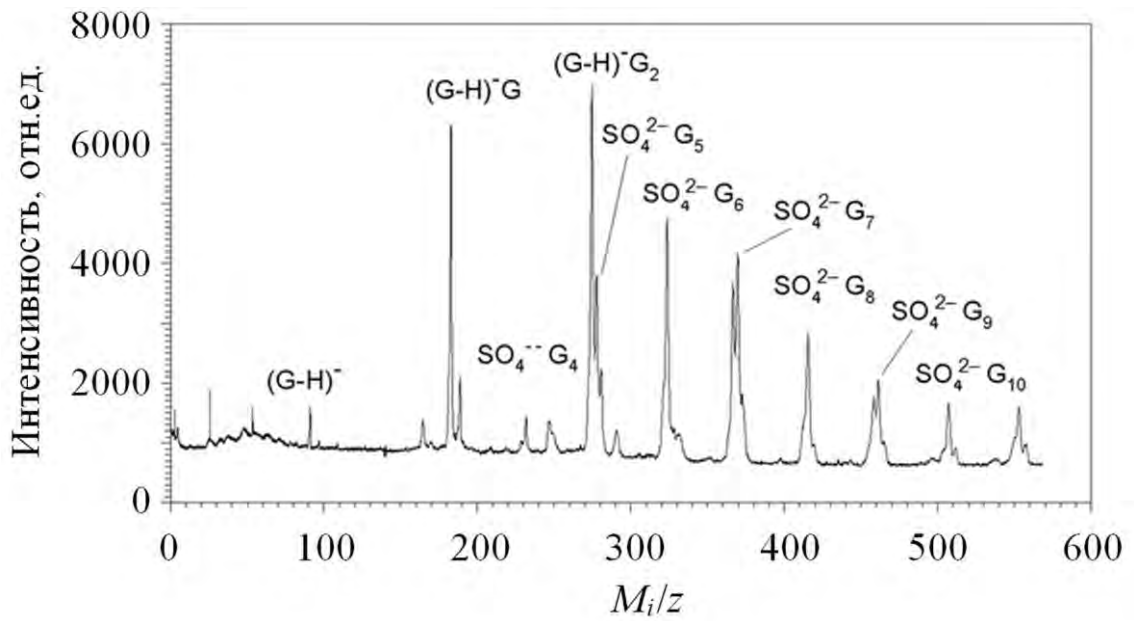


Рисунок 6.27. Масс-спектр отрицательных ионов, экстрагированных из раствора  $Na_2SO_4$  в водно-глицериновой смеси.

хорошо разделяются в масс-спектре не только по значению  $M_i/z$ , но и по расстоянию между пиками в кластерной серии, поскольку расстояние между пиками для однозарядных ионов в два раза больше, чем для двухзарядных.

Таким образом, основная часть ионов, выходящих из жидкости, представляют собой кластеры, в состав которых входят несколько молекул глицерина. В представленном на рисунке 6.27 масс-спектре, как и в ранее приведенных спектрах, полученных при экстракции ионов из водно-глицериновых смесей, отсутствуют ионные кластеры с молекулами воды.

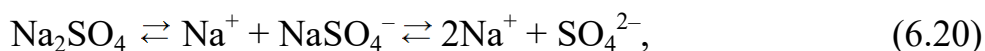
Наблюдаемые в масс-спектре пики связаны с полевым испарением ионов, которые уже имеются в растворе. В полярных растворах это ионы, образованные за счет автодиссоциации самого растворителя, а также ионы, которые получаются при диссоциации растворяемых соединений и в последующих ионно-молекулярных реакциях.

В отсутствие электрического поля концентрация ионов глицерина, образующихся в результате автопротолиза



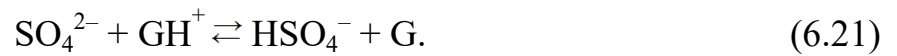
чрезвычайно мала, однако в сильных электрических полях концентрация квазимолекулярных ионов глицерина у поверхности раствора возрастает и в условиях полевого испарения ионов достигает  $\sim 10^{-4}$  М. Именно автопротолиз растворителя в сильном электрическом поле является ответственным за появление в масс-спектре серии интенсивных пиков, соответствующих кластерным ионам на основе депротонированных молекул глицерина  $(G-H)^-G_k$  с отношением  $M_i/z = 91 + 92k$ , которые хорошо видны для  $k$  от 0 до 5.

Двукратно заряженные сульфат-ионы образуются при растворении соли серной кислоты в полярной жидкости в результате диссоциации, причем равновесие в таком процессе сдвинуто в сторону образования двухзарядного сульфат-иона:



Эти двухзарядные ионы проявляются в виде серии пиков с  $M_i/z = 48 + 46n$ , начиная с  $n = 4$ , и хорошо идентифицируются в спектре, как пики кластерных ионов  $\text{SO}_4^{2-}\text{G}_n$ .

Наблюдаемые в масс-спектре пики серии с  $M_i/z = 97 + 92l$  ( $l = 0, 1, 2, 3$  и  $4$ ), по-видимому, принадлежат ионным кластерам  $\text{HSO}_4^-\text{G}_l$ . Вероятнее всего, эти ионы образуются в результате переноса протонов от положительно заряженных квазимолекулярных ионов глицерина, концентрация которых аномально высока вблизи границы раздела фаз [199], на двухзарядный сульфат-ион:



Низкая интенсивность пиков этой серии свидетельствует о том, что равновесие в таком процессе сдвинуто в сторону исходных ионов, так что концентрация однозарядных ионов  $\text{HSO}_4^-$  в растворе намного ниже, чем концентрация двухзарядных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 6.2.6. Особенности испарения двухзарядных ионов

Энергетический барьер на границе жидкость-газ в наиболее общем виде описывается соотношением (6.3). При оценке эффективности полевого испарения ионов из жидкости следует учитывать, как уже было отмечено, размер всего ионного кластера, преодолевающего границу раздела фаз. Экспериментально установлено, что распределение ионов по числу молекул растворителя в кластере, а, следовательно, и по их размеру, достаточно широкое и зависит от природы иона [129, 200]. В рамках теории полевого испарения ионов, развитой первоначально для водных растворов, оптимальный радиус кластерного иона, при котором обеспечивается максимальная скорость выхода из жидкости, определяется из условия минимума величины энергии активации, определяемой соотношением (6.3):

$$r_{opt} = [q^2(1-1/\varepsilon)/(64\pi^2\sigma\varepsilon_0)]^{1/3}. \quad (6.22)$$

В рамках такого подхода высота энергетического барьера минимальна для кластерного иона оптимального размера и составляет величину

$$Q_{min} = (3/4)[\sigma q^4(1-1/\varepsilon)^2 / (\pi\varepsilon_0^2)]^{1/3}. \quad (6.23)$$

Использование этих представлений для описания распределения ионов, выходящих из глицерина, по числу молекул растворителя в кластерной оболочке позволяет, как показано в разделе 6.2.2.1, получить хорошее согласие с экспериментальными данными для однозарядных ионов [200].

В таблице 2 приведены значения  $r_{opt}$  и  $Q_{min}$ , которые вычислены из (6.22) и (6.23) для испарения из глицерина одно ( $z = q/e = 1$ ) и двухзарядных ( $z = q/e = 2$ ) ионов. В вычислениях использованы значения  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл, а  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м,  $\sigma = 63,4 \cdot 10^{-3}$  Н/м при  $20^\circ\text{C}$  [218]. Проведенные расчеты показывают, что энергетический барьер при испарении из глицерина двухзарядных кластерных ионов примерно в 2,5 раза выше, чем для однозарядных ионов.

Связь между числом молекул растворителя в кластерной оболочке иона  $n$  и радиусом ионного кластера может быть получена из соотношения (6.8):

$$n_{opt} = (r_{opt}/r_s)^3 - (r_i/r_s)^3, \quad (6.24)$$

где  $r_s$  и  $r_i$  – радиусы молекулы растворителя и иона без кластерной оболочки, соответственно. Число молекул растворителя в ионном кластере оптимального размера, вычисленное из (6.23) при  $r_s = 0,278$  нм, полученного из (6.10), и  $r_i = 0,258$  нм из [219], также приведено в таблице 2.

Из приведенных данных следует, что скорость испарения многозарядных ионов намного ниже, чем однозарядных. Однако для полевого испарения ионов соотношение между скоростями выхода ионов зависит существенным образом и от напряженности электрического поля, поскольку и понижение энергетического барьера в электрическом поле, согласно (1.3), тоже зависит от величины заряда.

На рисунке 6.28 показана зависимость от напряженности электрического поля разности  $Q_{min} - \delta Q(E)$  для испарения однозарядных и двухзарядных ионов из глицерина. (Практический интерес представляет область, где  $Q_{min} - \delta Q(E) < 1$  эВ).

Таблица 2. Оптимальные параметры кластерных ионов для выхода из глицерина

$z$	$r_{opt}$ , нм	$Q_{min}$ , эВ	$n_{opt}$
1	0,415	2,60	3
2	0,656	6,55	13

Точки пересечения кривых с осью абсцисс соответствуют напряженности поля, когда барьер полностью исчезает. При напряженности электрического поля около  $3 \cdot 10^7$  В/см высота энергетического барьера для одно- и двухзарядных ионов сравнивается и составляет менее 1 эВ, в то время как в более слабых полях отличие может быть значительным. Так, например, для одно- и двухзарядных ионов даже при  $E = 1 \cdot 10^7$  В/см высота барьера для выхода из жидкости отличается достаточно сильно и составляет 1,38 эВ и 3,10 эВ соответственно.

Таким образом, относительная эффективность полевого испарения ионов с различным зарядом напрямую связана с напряженностью электрического поля на границе раздела фаз. В электромембранном ионном источнике, используемом в настоящей работе, напряженность экстрагирующего ионы электрического поля составляет около  $1 \cdot 10^7$  В/см, что говорит о том, что многозарядные ионы должны в этих условиях иметь значительно меньшую скорость полевого испарения по сравнению с однозарядными ионами.

Приведенный анализ на основе теории полевого испарения ионов [1, 68] можно попытаться использовать для интерпретации полученных экспериментальных данных.

Во-первых, следует ожидать, что в использованных условиях вероятность полевого испарения двухзарядных кластерных ионов должна быть существенно ниже, чем однозарядных. Результаты сравнения интенсивности полевого испарения двухзарядных сульфид-ионов и однозарядных ионов йода, приведенные на рисунках 3.10 и 3.12 [33], которые были получены на основании измерения полного тока эмиссии ионов из глицерина, подтверждают этот вывод. Скорость полевого испарения двухзарядных ионов серы настолько мала по сравнению со скоростью испарения однозарядных ионов йода, что, накапливаясь на границе раздела фаз, они способны блокировать эмиссию всех остальных ионов, включая ионы растворителя.

Однако, достаточно интенсивные пики двухзарядных сульфат-ионов в масс-спектре на рисунке 6.27, свидетельствуют о том, что развитая ранее теория имеет ограниченное применение.

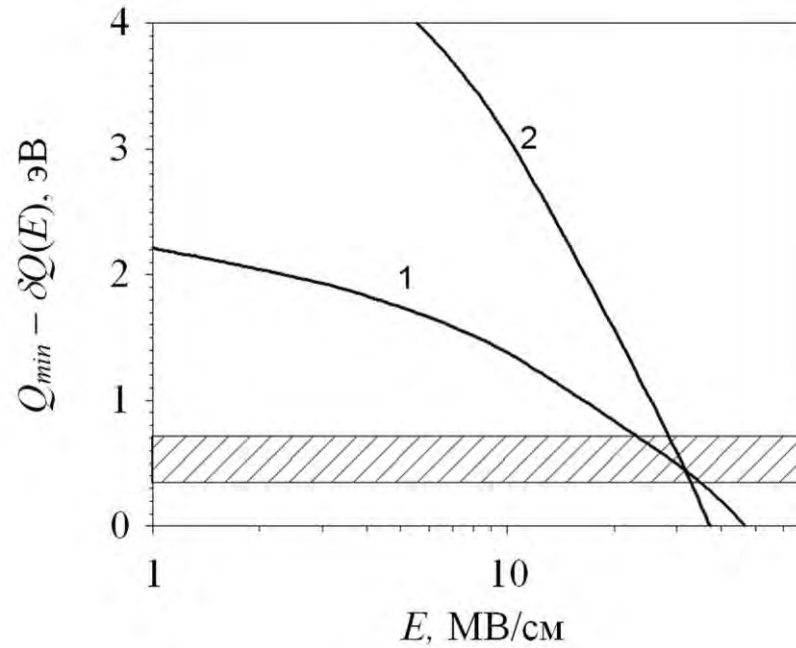


Рисунок 6.28. Зависимости высоты энергетического барьера для выхода ионов из глицерина в паровую фазу от напряженности электрического поля для однократно (1) и двукратно (2) заряженных ионов. Отмечена область значений доступных для экспериментального наблюдения.

Действительно, относительную скорость полевого испарения ионов можно оценить на основании сравнения интенсивности пиков двухзарядных и однозарядных ионов в масс-спектре. Однозарядные ионы представлены в масс-спектре кластеризованными депротонированными молекулами глицерина  $(G-H)^-$   $G_k$  и ионами  $(HSO_4)^-G_l$ . К сожалению, концентрацию однозарядных ионов  $HSO_4^-$  образующихся в глицерине при растворении  $Na_2SO_4$  оценить трудно, поскольку нет данных о константах реакций, приводящих к их появлению. По оценкам, проведенным в разделе 6.2.3.1 настоящей главы, концентрация ионов  $(G-H)^-$  на поверхности глицерина в полях с напряженностью около  $1 \cdot 10^7$  В/см составляет порядка  $10^{-4}$  М. Учитывая соотношение интенсивностей пиков в масс-спектре для кластерных сульфат-ионов и ионов глицерина, можно сделать вывод, что скорость полевого испарения двухзарядных сульфат-ионов примерно в 15 раз ниже, чем характерная скорость полевого испарения для однозарядных ионов. Этот результат качественно согласуется с выводами теории, однако количественные оценки показывают, что скорость испарения двухзарядных ионов в используемых полях должна быть существенно меньше, а существующая теория нуждается в значительной модификации.

В первую очередь это относится к сравнению скоростей полевого испарения ионов различной зарядности. Поскольку скорость выхода ионов в газовую фазу зависит от высоты барьера по закону Аррениуса, отношение скоростей испарения однозарядных и двухзарядных ионов можно представить в виде

$$v_1/v_2 = \exp[\Delta Q_{21}(E)/kT], \quad (6.24)$$

где:  $v_1$  и  $v_2$  – скорости испарения ионов с  $z = 1$  и  $z = 2$ , соответственно;  $\Delta Q_{21}(E)$  – разница высот энергетического барьера для выхода из жидкости двухзарядных и однозарядных ионов в электрическом поле напряженностью  $E$ . Согласно приведенной теории разность  $Q_{min} - \delta Q(E)$  для  $z = 1$  и  $z = 2$  при  $E = 1 \cdot 10^7$  В/см составляет  $\Delta Q_{21} \approx 1,7$  эВ. По соотношению (6.24) отношение  $v_1/v_2$  оказывается на много порядков больше, чем оценка  $v_1/v_2 \approx 15$ , полученная из сравнения интенсивностей пиков в масс-спектре. Кажется, что положение можно исправить,



если предположить, что реальная напряженность электрического поля примерно в три раза выше, чем полученная в главе 5. В этом случае можно уменьшить величину  $\Delta Q_{21}$  до приемлемого значения (см. рисунок 6.30), поскольку при  $E = 3 \cdot 10^7$  В/см величина  $Q_{min} - \delta Q(E)$  практически одинакова для одно- и двухзарядных ионов. Однако в этом случае возникает противоречие с экспериментальными данными по скорости полевого испарения ионов  $S^{2-}$ , которая, по крайней мере, более чем на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов Г [33]).

Не согласуется с экспериментальными данными и теоретические расчеты абсолютной величины  $Q_{opt} - \delta Q$ . Для того чтобы объяснить наблюдаемые токи ионной эмиссии в ЭМИИ порядка 1 нА, высота барьера должна быть существенно меньше, чем предсказывает приведенная теория. По оценкам ток ионного источника в диапазоне  $10^{-12} \div 10^{-6}$  А, в котором обычно проводятся экспериментальные исследования, соответствует высоте барьера в диапазоне 0,3 ÷ 0,7 эВ (заштрихованная область на рисунке 6.28). Снижение барьера за счет ещё большего увеличения напряженности поля ( $E > 3 \cdot 10^7$  В/см) не улучшает ситуацию, поскольку в этом случае скорость полевого испарения двухзарядных ионов становится больше, чем однозарядных, что явно противоречит всем экспериментальным данным (см. рисунок 6.27). Некоторые корректирующие изменения в теории, учитывающие, например, кривизну поверхности жидкости [68] также не снимают указанной проблемы.

Не согласуется с теорией и число молекул растворителя в многозарядных кластерных ионах. Для однозарядных ионов оптимального размера, выходящих из глицерина, оно должно быть около 3 (см. таблицу 2), что хорошо согласуется с наблюдаемым в масс-спектрах числом молекул растворителя для наиболее интенсивных пиков в кластерной серии [200]. В случае двухзарядных ионов число молекул растворителя должно возрасти до 13. Это явно не соответствует приведенному масс-спектру, где наиболее интенсивным пиком является пик иона  $SO_4^{2-}G_6$ , который содержит в два раза меньше молекул глицерина. Это

несоответствие трудно преодолеть, даже если предположить, что часть кластерной оболочки теряется уже в газовой фазе, как это предполагалось в [200].

По-видимому, указанные противоречия свидетельствуют о том, что применение простой теории полевого испарения ионов из глицерина с использованием представлений о жидкости как о непрерывной среде [1, 68] вряд ли оправдано. Действительно, первоначально эта теория была разработана для полевого испарения ионов из воды. Объем, занимаемый молекулой воды существенно меньше, чем объем, занимаемый молекулой глицерина, поэтому число молекул растворителя при испарении из глицерина меньше, а значит, приближение непрерывной среды должно работать хуже, чем для водных растворов, когда представление о кластерном ионе, как о наноразмерной заряженной капле более оправдано. Таким образом, энергия поверхностного натяжения плохо отображает истинное взаимодействие кластерного иона с растворителем, особенно для больших ионов с небольшим числом молекул растворителя в кластерной оболочке.

Возможно, некоторое уменьшение высоты барьера для испарения иона можно получить, если включить в рассмотрение возможность изменения формы поверхности жидкости в непосредственной близости от места выхода иона. Действительно, такая деформация в момент выхода иона приводит к увеличению кривизны поверхности жидкости, вблизи места выхода кластерного иона, что эквивалентно уменьшению радиуса эмитирующей капли в теории полевого испарения, развитой для электрораспыления [68].

Есть и другой путь в объяснении указанных противоречий. Энергия поляризации в жидкости существенным образом зависят от распределения заряда на ионе. Атомы кислорода, на которых локализован отрицательный заряд, занимают в  $\text{SO}_4^{2-}$  эквивалентное положение, находясь на вершинах тетраэдра, в центре которого расположен атом серы. Локализация зарядов в таком ионе исследуется уже давно, но до настоящего времени остается предметом обсуждения (см., например, [220]). Условно можно считать, что в среднем на каждом атоме кислорода находится отрицательный заряд, равный половине

заряда электрона. В соответствие с соотношением (1.1) четыре атома кислорода с зарядом  $e/2$  дают вклад в суммарную энергию поляризации такого иона близкую к энергии поляризации однозарядного иона. Видимо поэтому эти ионы сравнительно легко могут быть экстрагированы из полярной жидкости. Однако общее число молекул растворителя, экстрагируемое вместе с таким ионом все же больше, чем для однозарядных ионов, поэтому и скорость их полевого испарения все-таки существенно меньше.

Следует заметить, что корреляция величины заряда иона, покидающего жидкость, с числом молекул растворителя в кластерной оболочке тоже не является строгой. Как было показано [200], некоторые однозарядные органические ионы, в которых возможен внутренний перенос протона или есть полярные группы, выходят из глицерина, имея кластерную оболочку с большим количеством молекул растворителя, чем предписывает простая теория.

Таким образом, с помощью прямого экспериментального метода на примере сульфат-иона продемонстрирована принципиальная возможность полевого испарения двухзарядных ионов из полярной жидкости. Показано, что величина заряда иона, являясь одной из важных характеристик полевого испарения ионов из полярной жидкости, не может рассматриваться в качестве определяющего параметра при определении скорости выхода ионов из жидкости в паровую фазу. Большое влияние на скорость полевого испарения имеет то, каким образом заряд распределен на ионе – при различной локализации заряда скорости выхода ионов из жидкости могут отличаться на несколько порядков.

Проведенный анализ состава ионов, экстрагируемых из глицерина, показывает, что существующие теории полевого испарения, в которых жидкость рассматривается как непрерывная среда и используется модель жестких сфер для описания взаимодействия кластерного иона и жидкости, нуждаются в значительном улучшении. В частности, необходимо детально учитывать характер взаимодействия молекул растворителя с ионом, а также изменение поверхности жидкости при выходе иона.

Таким образом, проведенные масс-спектральные исследования дают многостороннюю информацию о строении ионов, непосредственно выходящих из полярной жидкости, включая особенности строения кластерной оболочки, а также влиянии зарядности ионов на скорость их полевого испарения. Кроме того, такие исследования открывают возможность выявления особенностей поверхностной ионизации жидкости в сильных электрических полях.

## **Глава 7. Импульсное полевое испарение ионов из полярных растворов**

Эта часть исследований посвящена результатам экспериментов, проводившихся с целью демонстрации возможности прямой экстракции ионов из полярных растворов импульсами электрического поля высокой напряженности при использовании в качестве интерфейса между жидким раствором и вакуумом трековой мембраны с каналами наноразмерного диаметра.

В стационарных условиях сильное электрическое поле, способное стимулировать эффективный выход ионов из полярной жидкости, создается благодаря зарядке вакуумной поверхности диэлектрической мембраны вторичными ионами, которые образуются при бомбардировке сетчатого электрода, расположенного вблизи мембраны в вакууме, первичными кластерными ионами, выходящими из раствора [188–190, 200].

Однако методика непрерывного извлечения ионов из растворов имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих её использование, в частности, в аналитических приложениях. Во-первых, в стационарном режиме особенности формирования электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, затрудняют управление током ионов [188]. Кроме того, существует проблема удержания жидкости в каналах мембраны. В ходе проведения экспериментов с ЭМИИ выяснилось, что отсутствие возможности прямого управления электрическим полем иногда может приводить к ситуации, когда напряженность поля на конце канала превышает критическое значение, определяемое

соотношением (2.5), и раствор вытекает на вакуумную поверхность мембраны, что приведет к полной потере работоспособности мембранного интерфейса.

Избежать накопления зарядов на вакуумной стороне мембраны можно, если использовать кратковременно действующее электрическое поле. В таком режиме из-за большой разницы в электропроводности раствора и полимерной основы мембраны сильное электрическое поле у поверхности раствора, заполняющего каналы мембраны, обеспечивается за счет эффекта острия [196]. При этом напряженность электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости, будет пропорциональна напряжению между раствором и экстрагирующим электродом, что делает управление током ионов, выходящих из раствора, достаточно простым.

Для аналитических приложений важной является связь потока ионов из жидкости с концентрацией анализируемых ионов в растворе. Поток ионов из жидкости может сильно зависеть от условий на поверхности раздела фаз и от природы самих ионов [193]. Это делает анализ растворов с использованием полевого испарения ионов скорее качественным, поскольку зависимость парциальных потоков выходящих из раствора ионов от их концентраций в растворе сложна и не может быть определена *a priori*. Поэтому важно найти такие условия, при которых поток ионов из жидкости в газовую фазу не будет зависеть от свойств анализируемых ионов, а именно: от заряда, геометрических параметров, структуры и состава. Эта задача может быть в значительной степени решена, если поток ионов, экстрагируемых из жидкости, будет контролироваться их транспортом из объема раствора к поверхности, а не скоростью полевого испарения. Такой режим может быть реализован при использовании сверхсильных электрических полей с напряженностью порядка 50 МВ/см или выше, когда энергетический барьер для выхода ионов полностью подавляется электрическим полем.

Реализация такого безбарьерного полевого испарения ионов тоже, по-видимому, возможна только при использовании импульсных электрических полей. Это связано с тем, что в импульсном режиме напряженность

электрического поля может существенно превосходить критические значения для стационарных полей благодаря тому, что средняя по времени напряженность электрического поля, которая ответственна за вытекание раствора на вакуумную поверхность мембраны, при использовании подходящей длительности и скважности импульсов может оставаться ниже критического.

Кроме того, импульсный режим извлечения ионов из растворов хорошо сочетается с времяпролетными анализаторами масс и может найти применение в аналитических приборах этого типа.

Таким образом, основным преимуществом короткодействующих импульсов является возможность расширения диапазона напряженностей поля, стимулирующего выход ионов из раствора, без риска протекания раствора на вакуумную сторону мембраны. При этом обеспечивается высокая стабильность работы ЭМИИ и увеличивается время его непрерывной работы без замены мембраны. Формирование экстрагирующего поля на конце канала за счет эффекта острия обеспечивает после включения импульсов напряжения практически мгновенное начало выхода ионов из раствора, что также облегчает работу с мембранным интерфейсом.

### **7.1. Экспериментальные исследования импульсного полевого испарения ионов из полярных растворов**

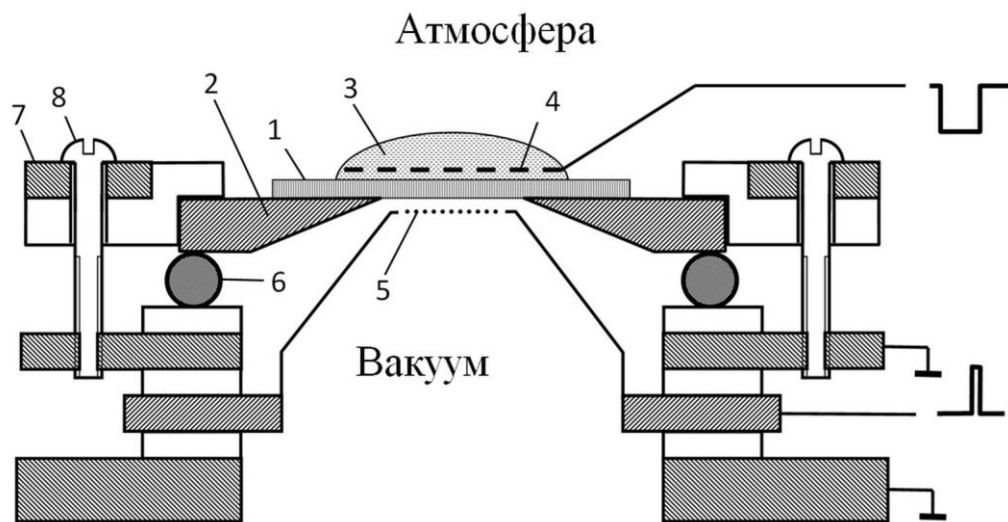
Расположение элементов мембранного интерфейса для экстракции ионов из полярных растворов импульсами электрического поля такое же, как и в ЭМИИ с постоянным напряжением. Отличие состоит в том, что для создания электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, между электродом, погруженным в раствор, и электродом, расположенным в вакууме, подается импульсное напряжение.

На рисунке 7.1 приведена детальная схема ионного источника, который использовался в экспериментальных исследованиях импульсного полевого

испарения ионов из полярных растворов [221]. В отличие от ЭМИИ с непрерывной экстракцией ионов в нем не было фокусирующего электрода. Электродом, погруженным в раствор, являлась тонкая металлическая сетка с ячейками  $0,35 \times 0,35$  мм<sup>2</sup>. Электрод в вакууме представлял собой полый металлический конус высотой около 10 мм, на усеченной вершине которого была натянута плоская металлическая сетка толщиной 0,05 мм. Шаг сетки – 0,125 мм, размер квадратного окна сетки –  $0,1 \times 0,1$  мм<sup>2</sup>. Толщина зазора между мембраной и электродом в вакууме выбиралась путем изменения степени сжатия уплотняющей прокладки из силиконовой резины. Эксперименты проводились при зазоре около 0,2 мм. Диаметр каналов мембраны составлял около 50 нм при их поверхностной плотности  $10^7$  см<sup>-2</sup>.

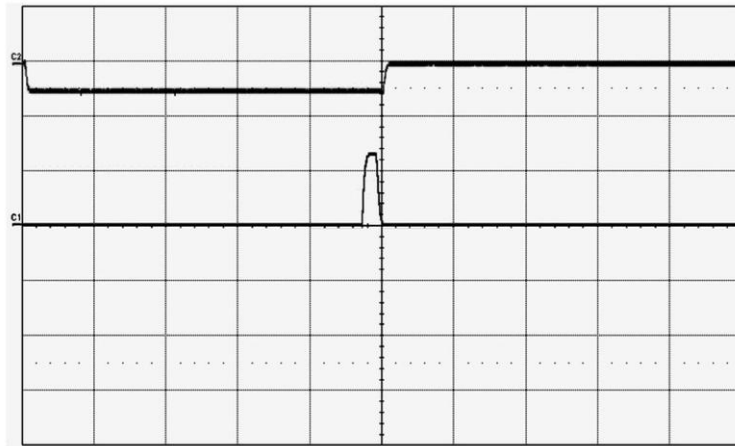
Для создания электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, на электроды подавались импульсы высокого напряжения противоположной полярности. На рисунке 7.2 представлены осциллограммы этих импульсов в случае эмиссии отрицательных ионов. Начало импульса напряжения на электроде в растворе опережало начало импульса напряжения на электроде в вакууме, в то время как их окончание происходило практически одновременно. Опережающее включение напряжения на электроде в растворе обеспечивает накопление ионов соответствующего знака у вакуумной поверхности раствора на выходе канала. Импульс напряжения на электроде в вакууме увеличивает напряженность электрического поля у поверхности раствора, что приводит к эффективному выходу ионов из него. Время задержки импульса напряжения на электроде в вакууме относительно начала импульса напряжения на электроде в растворе могло меняться от нескольких секунд до практически полного совпадения импульсов с точностью до 10 нс.

В качестве растворителей использовали смесь глицерина и воды в объемной пропорции 50/50, а также этиленгликоль. Для получения ионов первоначально приготавливались растворы различных солей с последующим их разведением используемым растворителем до концентраций в диапазоне от  $10^{-5}$  М до  $10^{-2}$  М.



*Рисунок 7.1. Мембранный источник с импульсной экстракцией ионов из раствора. 1 – мембрана; 2 – металлический диск; 3 – раствор; 4 – электрод в растворе; 5 – электрод в вакууме; 6 – уплотняющая прокладка; 7 – шайба; 8 – прижимающие винты.*





*Рисунок 7.2. Осциллограммы импульсов напряжения, подаваемых на электрод в растворе (верхний луч) и в вакууме (нижний луч). Развертка по горизонтали – 1 мкс/деление.*

### 7.1.1. Методика для изучения работы ЭМИИ в импульсном режиме

Общая схема установки для регистрации ионов, выходящих из ионного источника, показана на рисунке 7.3. [221] Ионный источник с мембранным интерфейсом (1) расположен в верхней части цилиндрической вакуумной камеры (2), поддерживаемой при нулевом потенциале. Ионы, выходящие из источника, попадают на детектор (3), расположенный в нижней части камеры. Расстояние между мембраной ионного источника и входной плоскостью детектора – 24,5 см. Детектор собран на двух микроканальных пластинах МКП 43×63-15 (Гран), дающих при регистрации одиночных ионов общий коэффициент усиления до  $10^6 \div 10^7$ . Входная поверхность микроканального детектора поддерживалась при нулевом потенциале. Постоянное напряжение на микроканальные пластины подается от источника (4). Сигнал с детектора ионов регистрируется цифровым осциллографом WR 6051 (LeCroy) (5), синхронизованным с импульсами, поступающими на ионный источник. Поскольку число ионов, регистрируемых при однократном включении импульсов невелико (как правило, не более 20), использовалось усреднение сигнала в серии из  $10^3$  циклов.

Для генерации высоковольтных импульсов, подаваемых на электрод в растворе, использовался переключатель DEI PVM 4140 (Directed Energy Inc.) (6) с источником постоянного напряжения HCN 7E-3500 (FUG) (7). Высоковольтные импульсы, которые подавались на электрод в вакууме, формировались переключателем PHVSW-005V (Willamate High Voltage) (8), постоянное напряжение на который поступало от источника LCU5 6000 – 2pos (Heinzinger) (9). Длительность фронтов импульсов, генерируемых высоковольтными переключателями, не превышала 20 нс. Максимальное суммарное напряжение экстракции составляло 8 кВ.

Система управления высоковольтными импульсами (10) позволяла производить регулировку длительности импульсов в широком диапазоне, регулировать время задержки между ними, а также обеспечивала их синхронизацию с

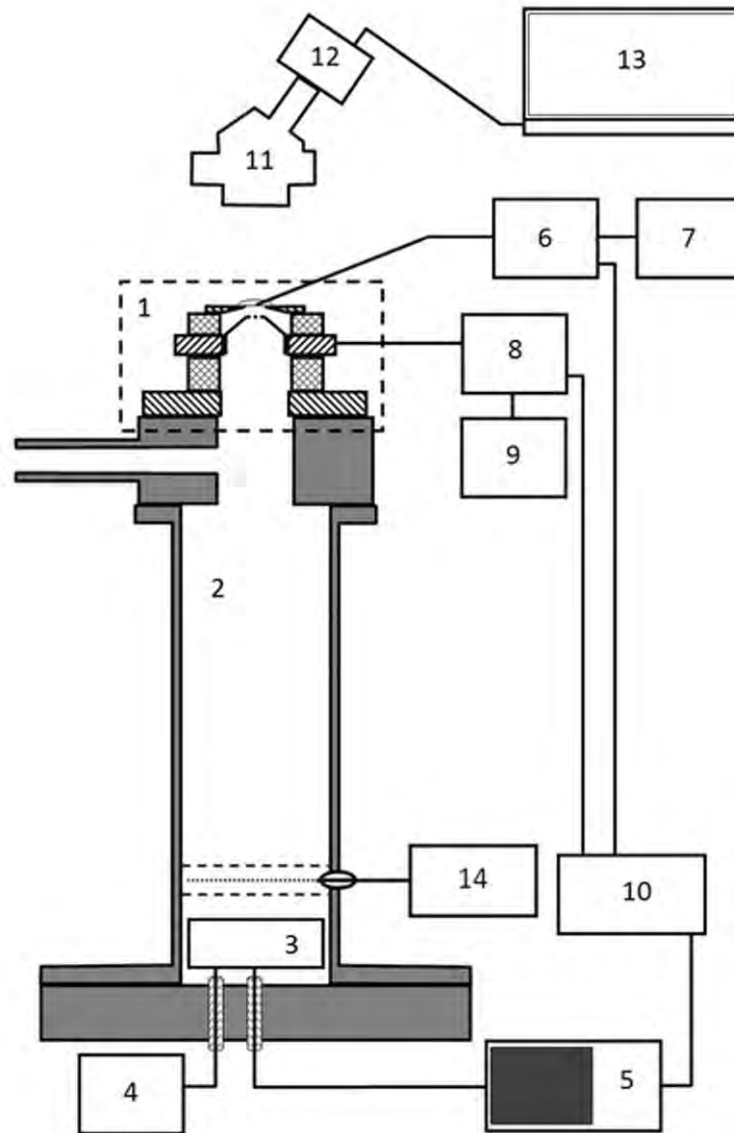


Рисунок 7.3. Общая схема экспериментальной установки. 1 – ионный источник; 2 – вакуумная камера; 3 – МКП детектор ионов; 4 – источник постоянного напряжения детектора; 5 – цифровой осциллограф; 6 – переключатель напряжения на электроде в растворе; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – переключатель напряжения на электроде в вакууме; 9 – источник постоянного напряжения; 10 – система синхронизации и управления высоковольтными импульсами; 11 – микроскоп; 12 – видеокамера; 13 – компьютер. 14 – анализатор энергии ионов.

осциллографической системой регистрации. Частота повторения импульсов варьировалась от 10 до  $10^3$  Гц.

Визуальный контроль состояния мембранного интерфейса, в частности, с целью своевременного предотвращения отдельных нежелательных случаев протекания раствора на вакуумную сторону мембраны, осуществлялся с помощью микроскопа МБС-10 (11) с видеокамерой MYscope 300M (Webber) (12), изображение с которой выводилось на экран компьютера (13). Микроскоп оборудовался микрометрическим винтом, что позволяло использовать его также для измерения зазора между мембраной и сетчатым электродом в вакууме (точность определения не хуже 0,05 мм).

Анализатор энергии регистрируемых ионов (14), в котором селекция ионов осуществлялась за счет подачи тормозящего потенциала, состоял из трёх сетчатых электродов. Верхний и нижний электроды находились под потенциалом камеры дрейфа ионов и были заземлены. Они представляли собой плоские сетки из металлических проволочек диаметром 0,16 мм с шагом 2 мм, расстояние между плоскостями сеток составляло 12 мм. Между ними располагалась тонкая плоская металлическая сетка с квадратными ячейками  $1 \times 1$  мм<sup>2</sup>, на которую подавался тормозящий потенциал. Пропускание анализатора рассчитывалось с помощью программы моделирования движения ионов SIMION 8 [132].

Пример кривой пропускания анализатора для пучка ионов с энергией 4 кВ, падающих перпендикулярно плоскости сеток, приведен на рисунке 7.4. Максимальное пропускание анализатора составляло около 70% [222].

Импульсы тока от ионов, попадающих на детектор, наблюдались при подаче на электроды ионного источника импульсного напряжения с суммарной амплитудой свыше 5 кВ. Максимальное число ионов, регистрируемых детектором за время действия одного импульса напряжения, обычно не превышало 20. Сигнал отсутствовал при более низком суммарном напряжении или в случае, когда подаваемые импульсы не перекрывались во времени. Сигнал ионов не наблюдался также, если каналы мембраны закупоривались с атмосферной стороны тонким слоем полимерного клея (при этом все остальные элементы



*Рисунок 7.4. Пропускание анализатора в зависимости от потенциала тормозящего электрода.*

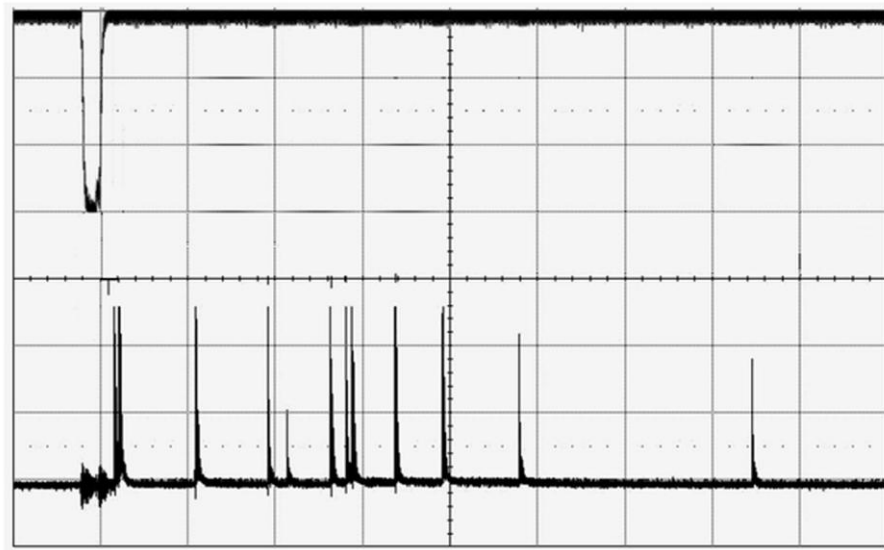
интерфейса оставались неизменными).

На рисунке 7.5 представлен пример осциллограммы сигнала, регистрируемого детектором ионов, при однократной подаче импульсов высокого напряжения на мембранный ионный источник в случае экстракции отрицательно заряженных ионов из  $10^{-3}$  М раствора соли KI в водно-глицериновой смеси [223]. Максимальное напряжение между раствором и электродом в вакууме составляло 6,4 кВ. Регистрируемый сигнал представляет собой последовательность узких пиков, появляющихся в момент прихода ионов на детектор. Время появления отдельного пика  $\tau_i$  определяется временем пролета иона в вакуумной камере от момента выхода из раствора до момента попадания на детектор. При одинаковой поступательной энергии различие во времени появления пиков указывает на различие масс ионов.

Важно отметить, что в используемой методике возможности идентификации ионов по их массе весьма ограничены. Во-первых, время выхода ионов из раствора может быть определено с точностью до ширины импульса высокого напряжения на электроде в вакууме (около 200 нс), поскольку ион покидает раствор с одинаковой вероятностью в любой момент в течение действия импульса экстрагирующего напряжения.

Кроме того, энергия поступательного движения ионов, выходящих из ионного источника, может отличаться от энергии, которая задается максимальной разностью потенциалов между раствором и экстрагирующим электродом в вакууме. Это связано с тем, что из раствора выходят, в основном, ионные кластеры, которые содержат в своем составе несколько молекул растворителя. Во время движения иона в ускоряющем электрическом поле такой кластерный ион может терять часть молекул из своей сольватной оболочки, что приводит к уменьшению его поступательной энергии. В связи с этим, надежно можно указать лишь области времен и соответствующие им интервалы масс ионов, предполагая, что энергия поступательного движения ионов близка к максимальной.

При указанных условиях область времен появления пиков  $\tau_i < 2$  мкс соответствует массам ионов  $M_i < 100$  Да. В частности, пики в интервале времен



*Рисунок 7.5. Пример осциллограммы регистрируемого ионного сигнала при однократном включении импульсов высокого напряжения на электродах ионного источника. В верхней части показан инвертированный импульс напряжения на электроде в вакууме. Развертка по горизонтали – 1 мкс/деление. Параметры импульсов: на электроде в растворе амплитуда составляла  $-2,8$  кВ, длительность – 10 мкс; на электроде в вакууме амплитуда составляла 3,6 кВ, длительность – 200 нс.*

выхода после окончания импульса напряжения на электроде в вакууме  $0,2 \div 0,4$  мкс принадлежат ионам с минимально возможной массой ионов.

При фиксированном зазоре между мембраной и электродом в вакууме количество регистрируемых ионов зависит от максимального напряжения между электродами, от длительности импульсов напряжения на электродах, а также от концентрации ионов в растворе. При заданных параметрах импульсов, стимулирующих выход ионов из раствора, количество регистрируемых ионов возрастает также при уменьшении расстояния между мембраной и сетчатым электродом в вакууме.

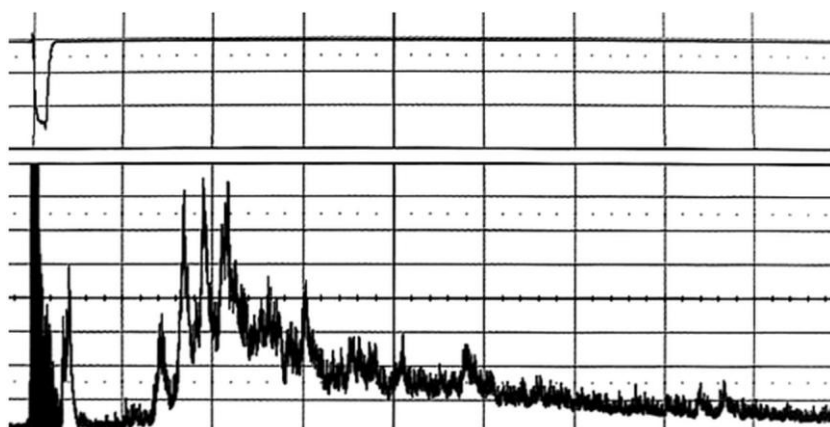
На рисунке 7.6 приведена осциллограмма сигнала, усредненного в цикле из  $10^3$  импульсов напряжения, при экстракции положительных ионов из  $10^{-3}$  М раствора KI в водно-глицериновой смеси [223]. По сути, наблюдаемый сигнал есть спектр ионов, отличающихся временем пролета от ионного источника до детектора. Он состоит из последовательности хорошо различающихся пиков, ширина которых близка к длительности импульса напряжения, который подается на электрод в вакууме.

При изменении полярности импульсов на противоположные из раствора экстрагировались отрицательно заряженные ионы и наблюдались аналогичные спектры, но уже с другими интенсивностями и временами выхода пиков.

Времяпролетные спектры наблюдались и при использовании в качестве растворителя этиленгликоля. Однако детальные исследования основных закономерностей импульсной полевой экстракции ионов проводились при использовании в качестве растворителя водно-глицериновой смеси.

Для растворов CsCl, RbNO<sub>3</sub> и KI в водно-глицериновой смеси были получены времяпролетные спектры ионов, генерируемых ионным источником в случае, когда на электрод в жидкости подавалось постоянное напряжение. Наряду с тем, что в спектрах наблюдается часть пиков с близким временем выхода, есть пики, характерные для каждого раствора. Соотношение интенсивностей пиков также зависит от состава раствора. В качестве примера на рисунке 7.7 показан спектр положительных ионов, экстрагированных из  $10^{-3}$  М раствора CsCl [223].





*Рисунок 7.6. Осциллограмма сигнала ионного тока, усредненного в серии из  $10^3$  циклов импульсов высокого напряжения на электродах. Развертка по горизонтали – 1 мкс/деление. Амплитуда импульса длительностью 200 нс на электроде в вакууме –2.6 кВ. Амплитуда импульса длительностью 5 мкс на электроде в жидкости 3 кВ. Время между началами импульсов – 2 мкс.*

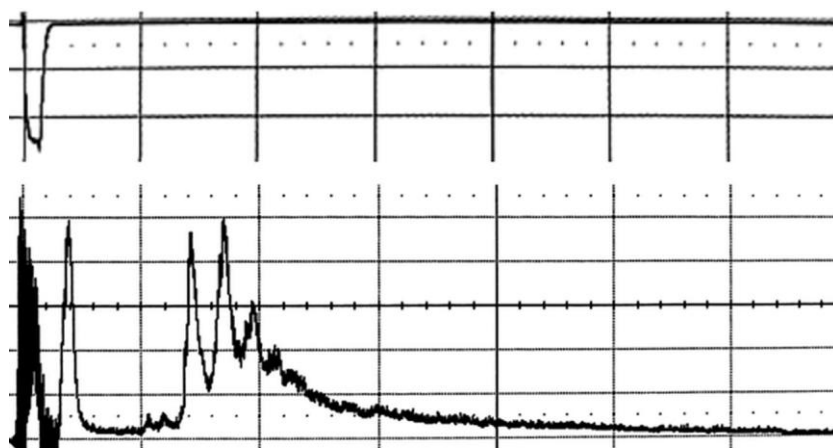
Аналогичные спектры были получены и для отрицательно заряженных ионов. Особенностью экстракции отрицательно заряженных ионов является то, что во времяпролетном спектре появляется значительная электронная компонента, повторяющая по форме импульс напряжения на электроде в вакууме. При наложении в области дрейфа вакуумной камеры слабого внешнего магнитного поля ( $\sim 10^{-2}$  Тл) электронная компонента во времяпролетном спектре практически полностью пропадала, в то время как все остальные ионные пики сохраняли свою интенсивность и время выхода.

На рисунке 7.8. приведен времяпролетный спектр, регистрируемый в случае экстракции отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси при наложении внешнего магнитного поля.

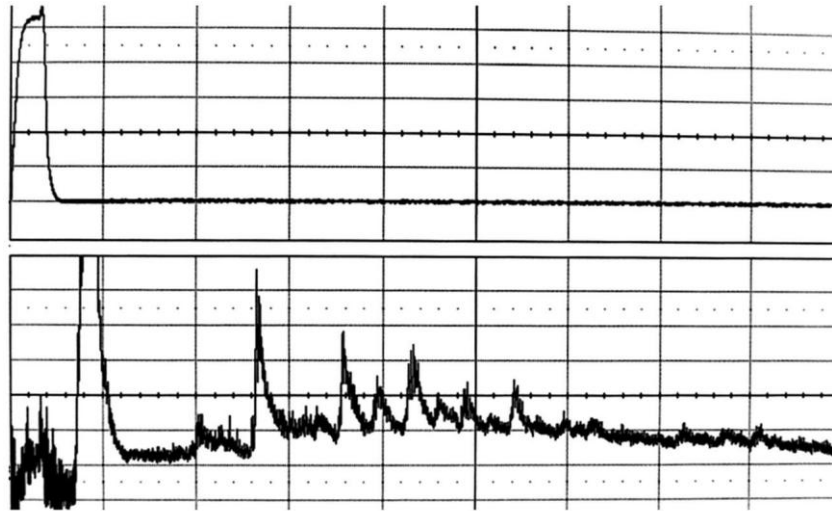
### 7.1.2. Влияние параметров стимулирующих импульсов

Зависимости интенсивностей отдельных пиков времяпролетного спектра от длительности импульса напряжения на электроде в вакууме показаны на рисунке 7.9 [223]. Как видно, интенсивности ионных пиков в спектре увеличиваются при увеличении длительности импульса на электроде в вакууме и достигают максимального значения при полуширине импульса около 0,2 мкс. Дальнейшее увеличение длительности экстракции не приводит к существенному изменению интенсивностей пиков, но проявляется в их уширении и, как следствие, наложении близкорасположенных пиков.

Характерной чертой полевого испарения ионов из растворов является сильная зависимость выходящих из жидкости ионов от напряженности поля. На рисунке 7.10 представлены зависимости интенсивностей наиболее характерных пиков времяпролетного спектра от максимального напряжения между электродами ионного источника для положительных и отрицательных ионов [223]. Амплитуда импульса на электроде в вакууме составляла 2,6 кВ, длительность импульса – 200 нс, частота повторения 10 Гц.



*Рисунок 7.7. Времяпролетный спектр ионов, генерируемый при экстракции положительных ионов из раствора CsCl в водно-глицериновой смеси. Сверху показан импульс напряжения на электроде в вакууме. Развертка по горизонтали 1 мкс/деление, по вертикали – 5 мВ/деление.*



*Рисунок 7.8. Времяпролетный спектр ионов, генерируемый при экстракции отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси. Вверху показан импульс стимулирующего напряжения на электроде в вакууме. Развертка по горизонтали 0,5 мкс/деление, по вертикали – 2 мВ/деление.*

*Напряжение на электроде в жидкости –3 кВ, амплитуда импульса напряжения длительностью 200 нс на электроде в вакууме – 2,6 кВ.*

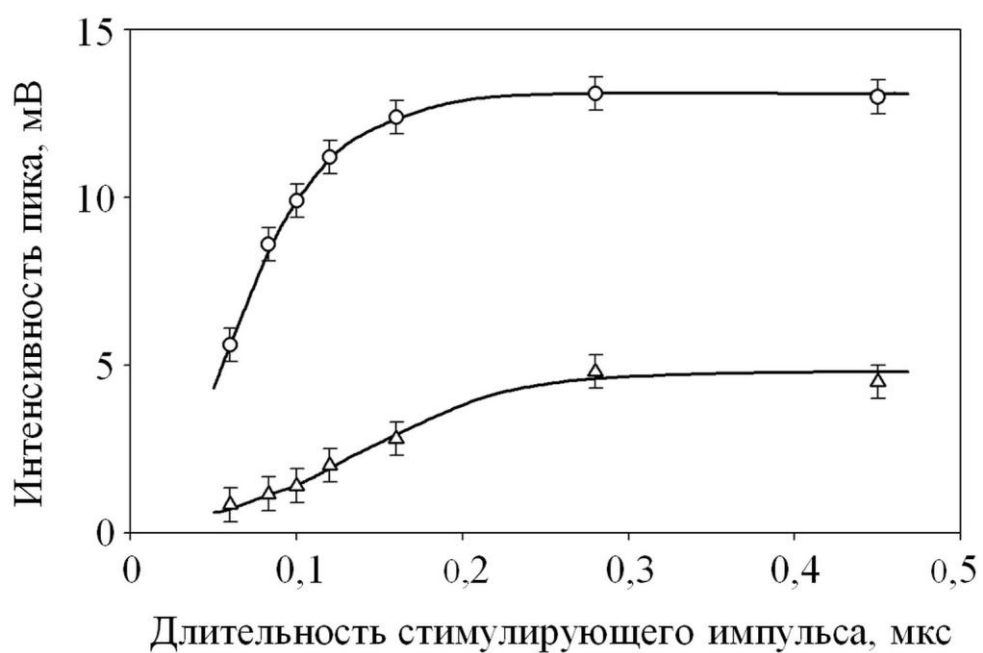


Рисунок 7.9. Зависимость амплитуды наиболее интенсивных пиков спектра от длительности стимулирующего импульса на электроде в вакууме при экстракции отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси.

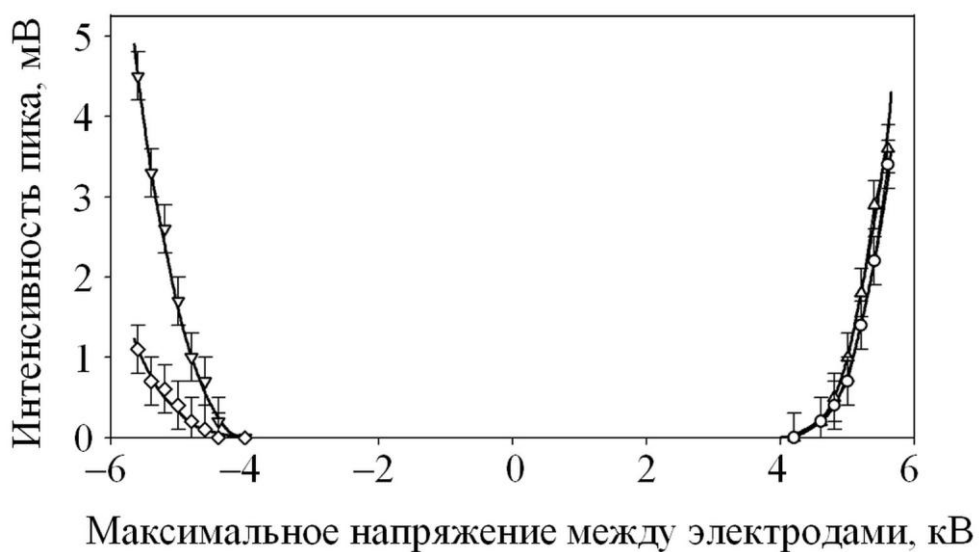


Рисунок 7.10. Зависимости интенсивностей характерных пиков времяпролетного спектра от максимального напряжения между электродами ионного источника при экстракции положительных и отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси.

Как видно, эффективный выход ионов из раствора происходит при разности потенциалов между электродами более 4 кВ. Следует отметить, что вид этих зависимостей практически одинаков для ионов обоих знаков.

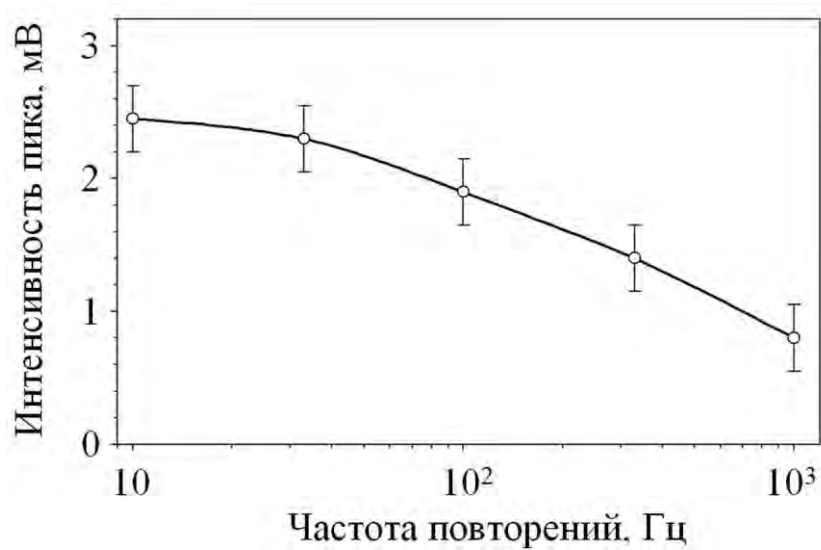
Интенсивность пиков времяпролетного спектра зависит от частоты повторения импульсов, стимулирующих выход ионов. На рисунке 7.11 приведена зависимость интенсивности пика с временем выхода 3 мкс, характерного для раствора KI в водно-глицериновой смеси, от частоты повторения импульсов напряжения на электроде в вакууме [223]. Видно, что с увеличением частоты следования стимулирующих выход ионов импульсов от 10 Гц до 1 кГц интенсивность пиков в спектре падает примерно в 3 раза.

Учитывая это обстоятельство, приведенные спектры и зависимости, получены при частоте повторения стимулирующих выход ионов из раствора импульсов 10 Гц.

## 7.2. Генерация ионов в ЭМИИ в импульсном режиме

Полученные времяпролетные спектры ионов, генерируемых импульсным ЭМИИ, существенным образом отличаются от спектров, которые наблюдались ранее при экстракции ионов из таких же растворов с использованием стационарных электрических полей. Так для раствора KI полученные в стационарных условиях времяпролетные спектры представляли собой серию пиков кластерных ионов, которые имеются в растворе. В спектрах, которые были получены с помощью импульсного ЭМИИ, большое число пиков заведомо не связано с ионами в растворе, в то время как их присутствие в спектре в значительной степени затрудняет выделение пиков ионов, которые есть в растворе.

Главной причиной появления большого количества пиков посторонних ионов является значительное отличие напряжения, прикладываемого между раствором и экстрагирующим сетчатым электродом в вакууме. При использовании стационарной методики это напряжение находится вблизи 1 кВ.



*Рисунок 7.11. Зависимость интенсивности пика времяпролетного спектра от частоты импульсов напряжения, стимулирующих выход положительно заряженных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси.*



Вторичные ионы, образующиеся в этом случае, попадая на поверхность мембраны, заряжают её, создавая сильное экстрагирующее поле у поверхности раствора, заполняющего каналы мембраны. Однако они не способны выбить из полимера заметное количество посторонних ионов.

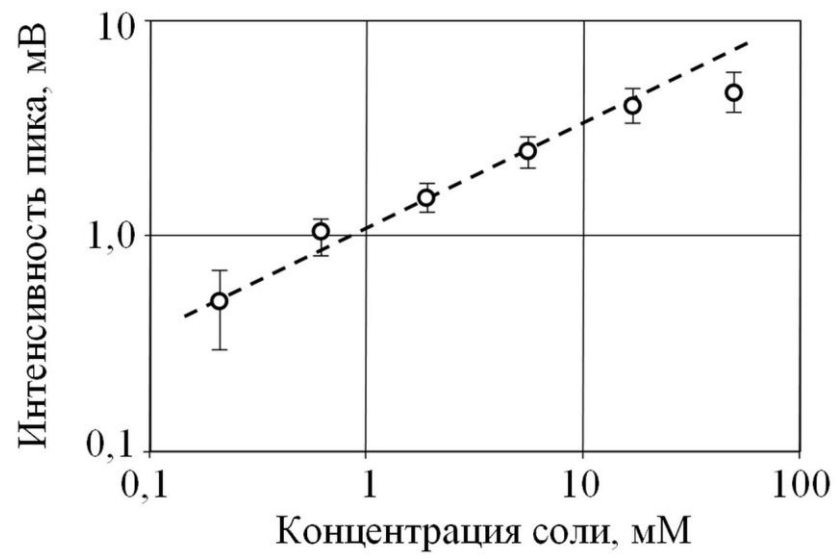
Суммарное напряжение стимулирующих импульсов, которое необходимо для эффективного выхода ионов из растворов, существенно выше и составляет не менее 5 кВ. В этом случае энергии, которую приобретают ионы, образующиеся при бомбардировке сетки, уже вполне достаточно для эффективной вторичной эмиссии различных ионов с поверхности мембраны. Появление во времяпролетных спектрах большого количества пиков ионов, которых нет в исследуемом растворе связано с генерацией вторичных ионов на поверхности мембраны. Это же относится и к появлению в спектре электронной компоненты.

Вместе с тем, естественно считать, что наблюдаемые времяпролетные спектры обусловлены выходом ионов из раствора, находящегося в каналах мембраны. Как уже отмечалось, об этом свидетельствует тот факт, что, если каналы мембраны заполнить твердым полимерным композитом, то никаких ионов, выходящих из ионного источника, вообще обнаружить не удастся.

На рисунок 7.12 показана зависимость интенсивности сигнала, от концентрации KI в водно-глицериновой смеси [221]. Зависимость построена с учетом сигнала, регистрируемого при выходе ионов из чистого растворителя.

Как видно, в логарифмических координатах эта зависимость близка к линейной с наклоном  $1/2$  при изменении концентрации соли более чем на два порядка. Такая зависимость скорости эмиссии ионов от концентрации ионов в растворе характерна для полевого испарения ионов в режиме, когда выход ионов лимитируется скоростью самого процесса испарения на границе раздела фаз [33]. Увеличение сигнала с увеличением концентрации соли также показывает, что регистрируемый сигнал обусловлен ионами, выходящими из раствора.

Однако это не означает, что все регистрируемые ионы являются первичными ионами, покидающими раствор. Выходящие из жидкости кластерные ионы могут терять часть полярных молекул растворителя из своей кластерной



*Рисунок 7.12. Зависимость интенсивности пика во времяпролетном спектре от концентрации соли в растворе.*

оболочки уже после перехода в вакуум. Такой распад кластерного иона в области действия электрического поля должен приводить к изменению времени пролета, регистрируемого детектором, и некоторому размытию спектра. Если частичная декластеризация происходит в области свободного движения иона, то при сохранении скорости поступательного движения фрагментов время пролета не изменяется, хотя на детектор попадает ион существенно меньшей массы.

Кроме того, как уже отмечалось, часть первичных кластерных ионов, выходящих из раствора, сталкивается с сетчатым электродом в вакууме. Можно ожидать, что бомбардировка сетки ионами с энергией более 5 кэВ приводит к их распаду на фрагменты, включая заряженные фрагменты обоих знаков, как это происходит в стационарном электрическом поле [189, 190]. Заряженные фрагменты, имеющие знак первичных ионов, возвращаются на сетку, тогда как ионы противоположного знака, ускоренные электрическим полем до энергий свыше 5 кэВ, бомбардируют поверхность мембраны, выбивая из неё, в частности, заряженные частицы того же знака, что и первичные ионы, выходящие из раствора. Эти ионы также дают свой вклад в регистрируемый детектором времяпролетный спектр.

Несмотря на то, что из-за недостаточной разрешающей способности экспериментальной установки задача определения точной массы ионов не ставилась, идентификация хорошо разрешенных пиков в наблюдаемых дрейф-спектрах может быть проведена достаточно надежно. Если пренебречь потерями энергии в пространстве между мембраной и сетчатым электродом в вакууме, а также рассеянием ионов при прохождении сквозь сетку, энергия ионов на выходе ионного источника будет соответствовать максимальной разности потенциалов между электродами, поскольку время прохождения ионами вакуумного зазора между мембраной и электродом намного меньше длительности импульса экстрагирующего напряжения.

Конструкция электрода, расположенного в вакууме такова, что после прохождения сетки ионы, все время движутся в нулевом электрическом поле. Это обеспечивается тем, что внутри конуса, на который натянута сетка электрическое

поле отсутствует. Оценки показывают, что за время действия экстрагирующего импульса ионы внутри конуса успевают пройти расстояние в несколько миллиметров, не выходя в область тормозящего поля (исключение составляют лишь электроны и очень легкие ионы). После окончания импульса напряжения тормозящее поле исчезает, а ионы до попадания на детектор продолжают двигаться в нулевом поле. Пренебрегая временем движения иона в зазоре между мембраной и электродом, которое составляло несколько наносекунд, время выхода ионного пика  $\tau_i$  можно связать с массой иона  $M_i$  соотношением

$$M_i = 2 q \varphi_{max} (\tau_i / L)^2, \quad (7.1)$$

где  $q$  – заряд иона,  $\varphi_{max}$  – максимальная разность потенциалов между поверхностью жидкости в каналах мембраны и электродом в вакууме,  $L$  – длина пролета от сетки электрода до входной поверхности детектора. Поскольку ток ионов, покидающих раствор мал,  $\varphi_{max}$  совпадает с максимальным напряжением между электродами.

Так для максимальной энергии ионов 5,6 кэВ область времен пролета менее 2 мкс соответствует массам ионов меньше 100 Да. В этой области можно выделить ионы, образующиеся в результате диссоциации растворенных солей, а также ионы – продукты автопротолиза растворителя.

В области  $\tau_i > 2$  мкс находятся пики более тяжелых ионов, в частности, кластерных ионов, в состав оболочки которых входят молекулы глицерина. Например, в спектре положительно заряженных ионов, выходящих из раствора KI в водно-глицериновой смеси, достаточно хорошо выделяемый пик с максимумом, отстоящим на 2,8 мкс от конца импульса экстракции, может быть отнесен к кластерному иону  $K^+G_2$  массой 223 Да. В спектре отрицательно заряженных ионов это кластерные ионы йода серии  $I^-G_n$ .

Отдельно следует рассмотреть пики со временем выхода около 400 нс в связи с тем, что их интенсивность в некоторых экспериментах оказывалась максимальной в спектре, а формально вычисленная масса иона для них близка к 1 Да. В приведенных дрейф-спектрах присутствуют и пики значительно более

тяжелых ионов. Так пикам со временами выхода около 7,5 мкс соответствуют ионы массой более  $10^3$  Да. Детальная идентификация времяпролетных спектров ионов, генерируемых мембранным источником с импульсной экстракцией ионов, требует существенного повышения разрешающей способности методики и может быть предметом будущих исследований.

При увеличении в анализаторе энергии потенциала тормозящего электрода наблюдается интегральное снижение интенсивности спектра, а также меняется соотношение пиков в спектре. Следует отметить, что ионный спектр не пропадает даже тогда, когда абсолютная величина потенциала торможения превышает максимальное суммарное напряжение между раствором и экстрагирующим электродом в вакууме. Это обстоятельство также является важным аргументом в пользу рассматриваемого механизма генерации побочных ионов, которые не являются ионами, непосредственно выходящими из раствора. Выбиваемые из полимера вторичные ионы обладают некоторой начальной кинетической энергией, получаемой от ионов, бомбардирующих поверхность мембраны, поэтому их суммарная энергия после прохождения ускоряющего потенциала оказывается больше максимальной энергии для ионов, выходящих из раствора.

Определить максимальную энергию регистрируемых ионов в использовавшейся экспериментальной методике не удалось. Это связано с тем, что при абсолютном значении тормозящего потенциал более 7 кВ в спектре из-за эмиссии электронов с сеток анализатора возникал шум, затрудняющий выделение на его фоне сигнала от ионов, выходящих из ЭМИИ.

С точки зрения использования мембранного интерфейса с полевой импульсной экстракцией ионов для масс-спектрального анализа растворов, генерация большого количества ионов, не имеющих прямого отношения к ионам в растворе, является нежелательной. Для того чтобы в последующих конструкциях ионного источника для прямого ввода ионов из раствора в вакуум, по возможности, уменьшить долю побочных ионов, необходимо установить причины их появления.

В связи с сильной зависимостью выхода ионов от напряженности

электрического поля, присутствие большого числа вторичных ионов в наблюдаемом спектре могло бы быть связано с некоторой неоднородностью поля у поверхности мембраны, обусловленной сетчатой структурой экстрагирующего электрода, расположенного вблизи мембраны с вакуумной стороны. Действительно, можно ожидать, что напряженность поля над металлическими прутиками сетки немного выше, чем в областях, расположенных над окнами сетки. В этом случае ионы, экстрагируемые из областей мембраны, расположенных над прутиками сетки, с большой вероятностью испытают соударения с сеткой и дадут наибольший вклад в регистрируемый спектр, в то время как существенно меньшая часть ионов, экстрагируемых из областей над окнами сетки, пройдут сетку, не испытав столкновений.

Для выяснения влияния неоднородности экстрагирующего ионы поля на генерацию вторичных ионов, не связанных с прямой экстракцией из раствора, были проведены модельные расчеты напряженности электрического поля вблизи поверхности мембраны с использованием программы SIMION 8 [194]. На рисунке 7.13 показано, как меняется приведенная к среднему значению напряженность электрического поля у поверхности мембраны в зависимости от положения относительно середины окна сетки [222].

Как и следовало ожидать, максимумы напряженности находятся в областях, расположенных над перемычками сетки, в то время как минимумы соответствуют середине окна. Действительно, при зазорах между экстрагирующей сеткой и мембраной 50 мкм относительные вариации поля у поверхности мембраны могут составлять около 20%. Однако с увеличением зазора до 200 мкм, используемого в настоящей работе, отклонение напряженности поля вблизи поверхности мембраны от среднего значения оказывается менее 1%. Это означает, что в условиях проводившихся экспериментов неоднородность электрического поля у поверхности мембраны, связанная с использованием сетки, мала и не играет определяющей роли, а появление большого количества вторичных ионов обусловлено высоким значением коэффициента вторичной эмиссии с поверхности мембраны для ионов с энергией  $5 \div 6$  кэВ.

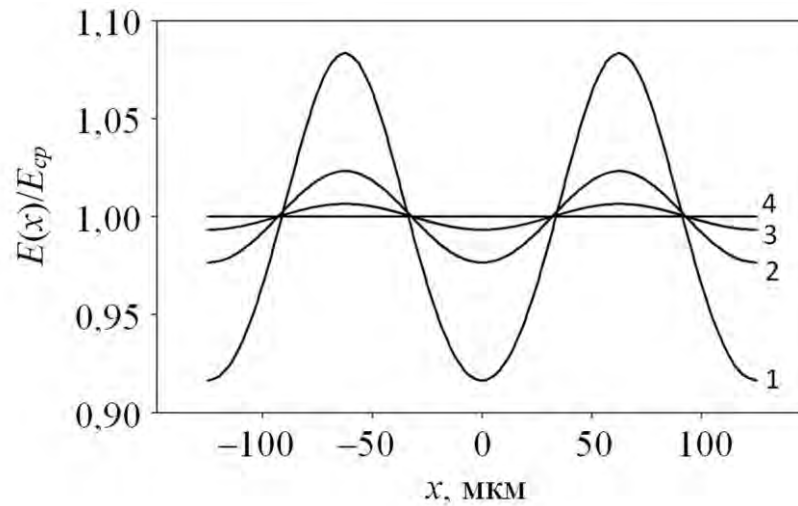


Рисунок 7.13. Распределение напряженности электрического поля у поверхности мембраны при ширине зазора между мембраной и сетчатым электродом в вакууме 50 мкм (1), 75 мкм (2), 100 мкм (3) и 200 мкм (4).

Показано сечение, проходящее через середину окна сетки. Шаг сетки 125 мкм, ширина окна сетки 100 мкм. Координата  $x$  отсчитывается от середины окна сетки.

Таким образом, появление во времяпролетных спектрах, генерируемых импульсным ЭМИИ, пиков посторонних ионов связано с использованием высокого импульсного напряжения, которое наряду с эффективным выходом ионов из раствора, заполняющего каналы мембраны, приводит также к генерации вторичных ионов, дающих значительный вклад в наблюдаемый сигнал.

### 7.2.1. Образование легких ионов

В спектрах, генерируемых импульсным ЭМИИ, наиболее интенсивным является пик наиболее легких ионов, который находится в области  $0,1 \div 0,4$  мкс после окончания импульса напряжения, стимулирующего выход ионов из раствора. Форма пика этих ионов заметно отличается от формы пиков более тяжелых ионов. Этот пик является суперпозицией двух составляющих: более широкой с временем появления около  $0,1$  мкс и более узкой с временем появления около  $0,2$  мкс. Вклад этих составляющих зависит от потенциала тормозящего электрода анализатора энергии ионов. При суммарном экстрагирующем напряжении  $6,2$  кВ изменение формы пика происходит при потенциале тормозящего электрода около  $3$  кВ [222].

Влияние тормозящего потенциала электрода на форму пика показано на рисунке 7.14. На рисунке 7.15 приведены зависимости максимальной интенсивности составляющих этого пика от потенциала торможения. Резкий спад широкой составляющей наблюдается в области  $2,5 \div 3,0$  кВ, в то время как узкая составляющая сохраняется вплоть до потенциалов в  $6$  кВ.

Сложная форма пика легких ионов связана с тем, что значительная их часть, в отличие от тяжелых ионов, успевает во время действия импульса, стимулирующего переход ионов из раствора в паровую фазу, выйти из полого металлического электрода и попасть в область действия тормозящего электрического поля.

Таким образом, испытавшие торможение ионы имеют к моменту окончания



стимулирующего импульса минимальную кинетическую энергию

$$\varepsilon_{min} = q \varphi_L, \quad (7.2)$$

где  $q$  – заряд иона,  $\varphi_L$  – потенциал электрода в растворе. Ионы, не успевшие к моменту окончания импульса выйти из зоны нулевого поля внутри полого электрода, имеют максимальную энергию поступательного движения

$$\varepsilon_{max} = q \varphi_{max}, \quad (7.3)$$

где  $\varphi_{max}$  – максимальная разность потенциалов между поверхностью жидкости в каналах мембраны и электродом в вакууме. Различные зависимости узкой и широкой компонент пика от величины тормозящего потенциала объясняется тем, что энергии поступательного движения ионов, обладающих одной массой, к окончанию стимулирующего импульса оказываются различными.

Для отрицательно заряженных ионов, как видно на рисунке 7.15, широкая компонента, связанная с ионами, имеющими минимальную энергию, перестает наблюдаться при потенциалах тормозящего электрода ниже  $-3$  кВ, который близок к  $\varphi_L$ , в то время как узкая наблюдается вплоть до потенциала  $-6$  кВ, что близко к величине  $\varphi_{max}$ .

Для наиболее интенсивных легких ионов с энергией  $\varphi_{max} = 6,2$  кВ время выхода после окончания импульса экстрагирующего напряжения, определенное из положения максимума узкой компоненты пика, составляет  $\tau_i \approx 220$  нс, что приводит, согласно (7.1), к  $M_i \approx 1$  Да при использовании для  $q$  значения элементарного электрического заряда. Такой же результат можно получить и из обработки кинетики «медленной» компоненты пика. Таким образом, было установлено, что за наиболее интенсивный пик в наблюдаемых времяпролетных спектрах ответственны отрицательно заряженные ионы водорода.

В использовавшихся растворах ионов с массой около 1 Да нет. Положительно заряженный ион водорода существует в водных растворах в устойчивой форме  $\text{H}_3\text{O}^+$  [224, 225]. О существовании отрицательно заряженного иона водорода в обычных условиях, а тем более в полярных растворах, вообще

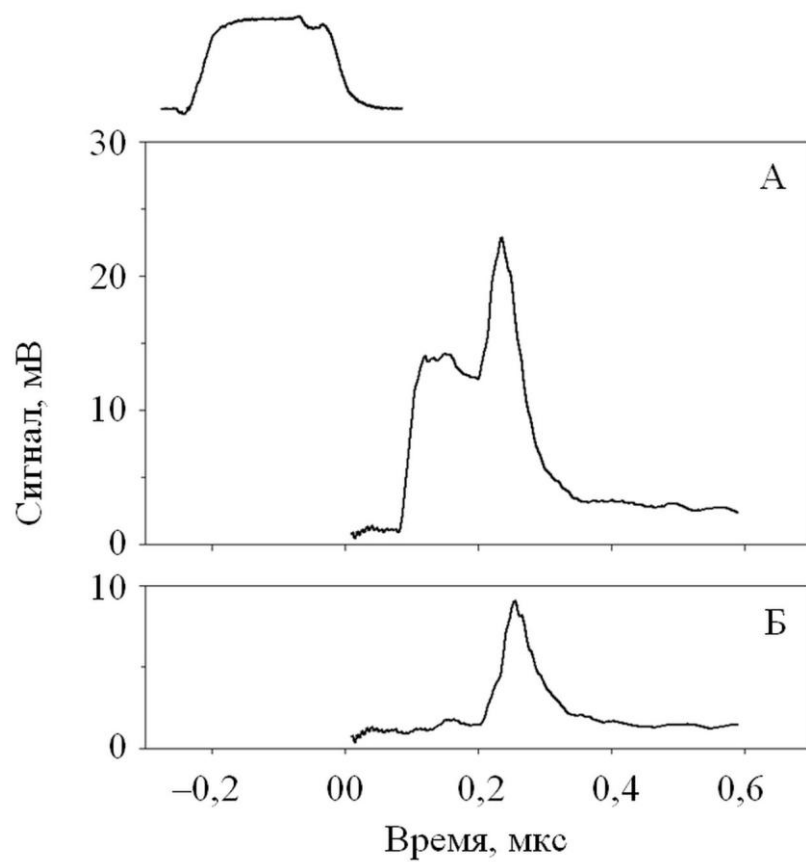


Рисунок 7.14. Форма пика наиболее легких отрицательных ионов для суммарного напряжения стимулирующих импульсов 6,2 кВ без торможения ионов (А) и при потенциале тормозящего электрода 3,0 кВ (Б). Импульс стимулирующего напряжения показан сверху.

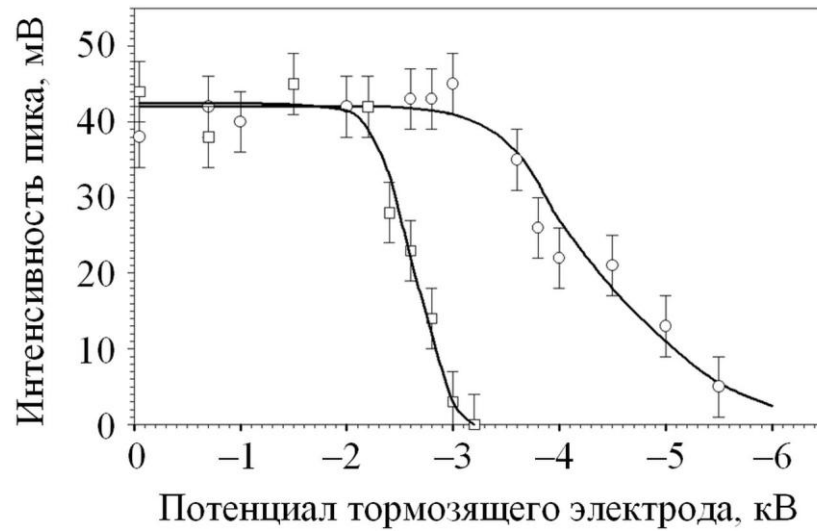


Рисунок 7.15. Зависимость амплитуды широкой ( $\square$ ) и узкой ( $\circ$ ) составляющих пика наиболее легких ионов от потенциала тормозящего электрода при максимальном суммарном напряжении между электродами источника 6,2 кВ.

ничего не известно.

Появление этих ионов можно объяснить только вторичными процессами, происходящими в мембранном ионном источнике. Ионы водорода могут создаваться при бомбардировке поверхности мембраны вторичными ионами, образующимися при распаде на сетке первичных ионов, выходящих из раствора, если принять во внимание их большую энергию (свыше 5 кэВ). Этой энергии вполне достаточно, чтобы выбить ион водорода из вторичного молекулярного иона (если они есть в его составе) или из самой мембраны, поскольку в её химический состав  $(-C_{10}H_8O_4^-)_n$  входят атомы водорода.

Детальный механизм генерации ионов водорода в таком процессе пока не ясен. Неизвестно даже, какие положительно заряженные вторичные ионы образуются на сетке. При ударе о сетку выходящих из раствора первичных кластерных ионов, по-видимому, наиболее вероятно образование ионов  $H^+$ , которые затем бомбардируют поверхность мембраны. Возможно также образование других положительно заряженных фрагментов первичных ионов. Важным является и то обстоятельство, что для генерации ионов  $H^-$  достаточно взаимодействия с поверхностью полимера только одного вторичного иона, поскольку общее число ионов, регистрируемых в одном цикле, невелико.

Хорошо известно, что ионы  $H^-$  могут образовываться в водородной плазме в результате диссоциативного захвата электрона колебательно-возбужденными молекулами водорода [226, 227]. Другой способ генерации ионов  $H^-$  состоит в бомбардировке поверхности проводящих материалов ионами  $H^+$ , которые получают при ионизации атомарного водорода электронным ударом [228, 229]. Интерес к разработке эффективных способов генерации отрицательных ионов водорода связан с задачами развития ускорительной техники, а также с исследованиями в области управляемого термоядерного синтеза [230]. Высокий выход ионов  $H^-$  при обработке поверхности лавсана положительно заряженными ионами в импульсном ЭМИИ может оказаться интересным также и в связи с этими задачами.

Продукты вторичной ионной эмиссии из полимеров изучались ранее с использованием методов вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) [231–234]. В [232] было показано, что при обработке лавсана (PET) ионами аргона с энергией около 2 кэВ в области малых масс доминируют отрицательно ионы  $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ ,  $C_2^-$ ,  $C_2H^-$ . Наблюдались также и ионы  $H^-$ , хотя они не были доминирующими. Таким образом, наблюдение большого количества ионов  $H^-$  в экспериментах с мембранным интерфейсом кажется достаточно неожиданным.

### 7.3. О возможности безбарьерного полевого испарения ионов

Как уже отмечалось, для аналитических приложений важной является связь потока ионов из жидкости с концентрацией анализируемых ионов в растворе. Поскольку поток ионов из жидкости может сильно зависеть от условий на поверхности раздела фаз и от природы самих ионов, анализ растворов с использованием техники полевого испарения ионов становится скорее качественным. Для количественного анализа необходимо найти и создать такие условия, при которых поток ионов из жидкости в газовую фазу не будет зависеть от свойств анализируемых ионов, а именно: от заряда, геометрических параметров, структуры и состава. Или, другими словами, необходимо найти условия, в которых поток выходящих из жидкости ионов будет контролироваться не скоростью полевого испарения, а их транспортом из объема раствора к поверхности.

В общем случае, скорость выхода ионов из жидкости зависит от высоты энергетического барьер, который существует на границе «жидкость-пар». В рамках теории полевого испарения ионов, развитой в [1, 193], высота барьера для выхода иона из жидкости описывается соотношением

$$Q = 4\pi\sigma r_c^2 + q^2(1 - 1/\epsilon)/(8\pi\epsilon_0 r_c) - q[qE/(4\pi\epsilon_0)]^{1/2} \quad (7.4)$$

где, как и раньше,  $r_c$  – радиус кластерного иона, выходящего из жидкости;  $q$  – его

заряд;  $E$  – напряженность электрического поля у поверхности жидкости;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость жидкости;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная. Электрическое поле уменьшает высоту барьера и можно ожидать, что при определенной напряженности поля часть барьера для испарения ионов, которая связана с наличием заряда, исчезнет. В условиях отсутствия энергетического барьера поток ионов из жидкости в газовую фазу будет ограничиваться только дрейфом и диффузией ионов из объема к поверхности жидкости.

Рассчитанная по соотношению (7.4) зависимость высоты энергетического барьера от напряженности электрического поля для одно-, двух- и трехзарядных ионных кластеров оптимального размера, экстрагированных из глицерина, показана на рисунке 7.16.

Видно, что условия для безбарьерного выхода однозарядных ионов возникают при напряженности экстрагирующего поля около 50 МВ/см. Для многозарядных ионов это значение даже несколько меньше [196].

Парциальные потоки ионов в таком безбарьерном режиме пропорциональны концентрациям ионов в объеме раствора, а также коэффициентам диффузии и подвижностям. Поскольку подвижность и коэффициент диффузии связаны пропорциональной зависимостью, учет влияния свойств ионов на соотношение между их парциальными потоками сводится к учету различий в коэффициентах диффузии. Известно, что при вязкостном движении коэффициент диффузии иона обратно пропорционален его радиусу и может быть оценен, исходя из строения иона, с достаточно высокой точностью.

Стабилизировать поверхность жидкости в стационарных электрических полях такой большой напряженности не представляется возможным даже при использовании такой структуры, как трековая мембрана. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, в стационарном режиме работы мембранного интерфейса из-за зарядки вакуумной поверхности мембраны вторичными ионами нет возможности прямого контроля напряженности электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости. Во-вторых, возникает трудность

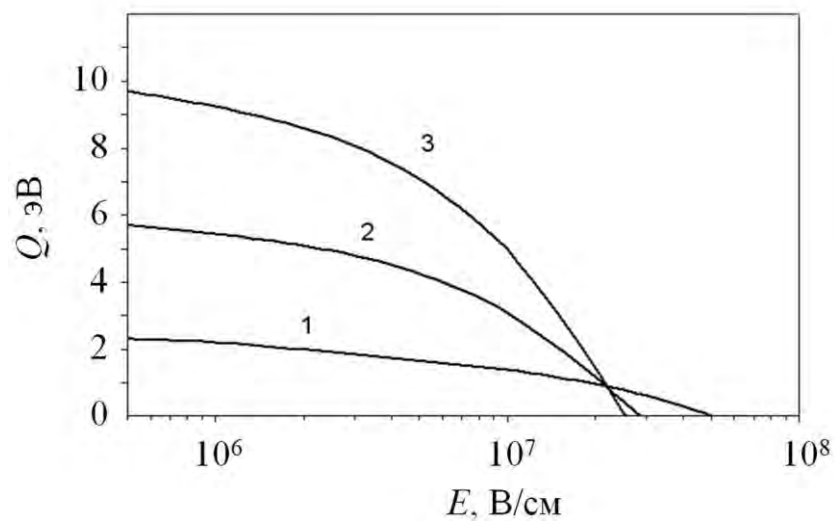


Рисунок 7.16. Зависимость высоты энергетического барьера для испарения из глицерина одно-, двух- и трехзарядных ионных кластеров от напряженности электрического поля. Кратности заряда ионов совпадают с цифрами над кривыми.

удержания жидкости в каналах мембраны. Согласно соотношению (2.5), критическое значение напряженности электрического поля, при достижении которого происходит протекание жидкости на вакуумную сторону мембраны, напрямую связано с размером канала.

Таким образом, для выполнения условия стабильности поверхности жидкости на вакуумной стороне мембраны при увеличении напряженности электрического поля необходимо уменьшать диаметр канала. Однако существуют ограничения, связанные с технологией изготовления трековых мембран, которые не позволяют сделать диаметр канал меньше 10 нм. Растекание жидкости по поверхности мембраны приводит к потере работоспособности интерфейса.

Эти трудности можно преодолеть, если выход ионов из раствора стимулировать короткими импульсами электрического поля. В этом случае «эффект острия», ответственный за формирование сильного электрического поля у вакуумной поверхности жидкости, заполняющей каналы мембраны, позволяет просто управлять электрическим полем у поверхности раствора – напряженность электрического поля будет пропорциональна приложенному напряжению между раствором и экстрагирующим электродом.

Важно, что в импульсном режиме напряженность электрического поля может существенно превосходить критические для стационарных полей значения. Это связано с тем, что за вытекание раствора на вакуумную поверхность мембраны ответственно среднее по времени значение напряженности электрического поля, которое может быть ниже критического при использовании подходящей длительности и скважности импульсов.

Возможность осуществления режима безбарьерного выхода ионов в ионном источнике, в котором используется трековая мембрана, фактически определяется возможностью реализации стимулирующих выход ионов из жидкости импульсных электрических полей с напряженностью около 50 МВ/см.

Определению напряженности нестационарного электрического поля, действующего у поверхности раствора, заполняющего каналы трековой мембраны, посвящен раздел 5.3. Моделирование электрических полей в



мембранном ионном источнике для случая экстракции ионов короткими импульсами электрического поля позволяет установить диапазон необходимых напряжений и параметры мембраны, которые необходимо использовать в реальной конструкции ионного источника.

Напряженность электрического поля у поверхности раствора в импульсном режиме можно оценить, используя соотношение (5.11), по формуле

$$E = k_{total} U/d, \quad (7.5)$$

где коэффициент усиления поля  $k_{total}$  определяется соотношением (5.12).

Используя результаты расчетов, приведенные в главе 5, можно оценить предельные условия, при которых может быть реализован безбарьерный выход ионов из полярной жидкости. Для лавсановой мембраны ( $\epsilon_1 \approx 3$ ) со случайно расположенными каналами диаметром  $d_c \approx 20$  нм и плотностью  $n_c \sim 10^6$  см<sup>-2</sup> можно получить оценку полного коэффициента усиления поля в мембранном интерфейсе  $k_{total} \approx 100$ . Для достижения напряженности поля около 50 МВ/см нужно создать в зазоре между мембраной и сеточным электродом поле со средней напряженностью около 0,5 МВ/см, то есть прикладывать импульсы напряжением в 10 кВ при зазоре между мембраной и электродом в вакууме 0,2 мм.

Для мембран, использовавшихся в экспериментах, представленных в настоящей работе,  $d_c \approx 50$  нм,  $n_c \sim 10^7$  см<sup>-2</sup>, что с учетом поляризации лавсана приводит к импульсному напряжению амплитудой немного более 50 кВ. По-видимому, в использовавшейся конструкции мембранного интерфейса реализация условий безбарьерного выхода иона из полярных растворов для таких мембран вряд ли возможна. Уменьшение расстояния между мембраной и сетчатым электродом в вакууме также вряд ли возможно, особенно, если учесть прогиб мембраны под действием атмосферного давления примерно на 0,3 мм.

На основании проведенных исследований могут быть сделаны некоторые выводы, относящиеся к применению импульсного ЭМИИ. В частности, подавление вторичной ионной эмиссии в используемой методике, может быть достигнуто за счет понижения экстрагирующего напряжения при сохранении

необходимой для эффективной экстракции ионов напряженности поля у поверхности раствора в каналах мембраны. Однако, принимая во внимание то, что в используемой методике зазор между мембраной и электродом в вакууме уже составляет несколько десятых долей миллиметра, такой подход вряд ли возможно реализовать, не меняя принципиально конструкции интерфейса.

Другой вариант подавления вторичной эмиссии ионов связан с использованием очень коротких импульсов экстрагирующего поля. Если импульс экстрагирующего напряжения сделать короче времени пролета ионов между мембраной и сетчатым электродом в вакууме, то можно обеспечить режим, когда первичные ионы будут выходить из источника, в то время как вторичные ионы не будут успевать достичь поверхности мембраны к моменту окончания импульса экстракции. Этот вариант тоже кажется трудно реализуемым, поскольку время пролета ионов между электродом в вакууме и мембраной составляет несколько наносекунд даже для не самых легких ионов. По крайней мере, возможность реализации этого варианта нуждается в экспериментальной проверке.

Более перспективным кажется переход к использованию бессеточного интерфейса. Как отмечалось в [192, 222], одним из подходов, обеспечивающих сохранение высокой напряженности экстрагирующего электрического поля при использовании импульсов напряжения порядка сотен вольт, является нанесение экстрагирующего электрода непосредственно на диэлектрическую мембрану. Этот подход позволяет существенно продвинуться по пути снижения напряжения стимулирующих импульсов и одновременно приблизиться к решению задачи о создании безбарьерного транспорта ионов из полярного раствора в вакуум.

#### **7.4. Низковольтный мембранный интерфейс для экстракции ионов из полярных растворов**

Несмотря на важные преимущества импульсного режима экстракции ионов, его прямое использование с интерфейсом, в котором сетчатый электрод находится

вблизи мембраны, наталкивается на серьезные трудности. Как было показано в предыдущих разделах этой главы, главная проблема состоит в том, что бомбардировка металлической сетки первичными ионами из раствора, приводит к генерации большого количества вторичных ионов, появление которых очень осложняет выделение и идентификацию ионов, выходящих непосредственно из раствора, заполняющего каналы мембраны.

Преодолеть эту проблему можно, если принять во внимание то, что количество вторичных ионов, образующихся при бомбардировке поверхности металлической сетки и полимерной основы мембраны, зависит от энергии падающих ионов. При уменьшении энергии ниже 1 кэВ количество вторичных ионов резко уменьшается и уже при энергиях бомбардирующих ионов ниже 100 эВ эмиссия вторичных ионов практически отсутствует [235, 236]. Можно ожидать, что вклад вторичных процессов в генерацию ионов станет значительно меньше, если напряжение экстракции, а, следовательно, и энергия бомбардирующих поверхность мембраны ионов, будет существенно меньше. При этом необходимо, чтобы напряженность электрического поля у поверхности раствора, заполняющего каналы мембраны, оставалась порядка 10 МВ/см. Это требует уменьшения зазора между мембраной и электродом в вакууме, что практически невозможно в использовавшейся сеточной конструкции.

В качестве альтернативы конструкции с сеточным электродом в [192, 237, 238] предложено радикальное изменение интерфейса, связанное с тем, что экстрагирующий электрод переносится на вакуумную поверхность мембраны. Такая конструкция позволит существенно снизить напряжение, способное обеспечить эффективную эмиссию ионов из раствора, заполняющего канал мембраны, что дает возможность улучшить характеристики мембранного ионного источника.

Конфигурация интерфейса с поверхностно модифицированной мембраной схематически показана на рисунке 7.17. Раствор находится на внешней стороне мембраны, которая разделяет атмосферную и вакуумную части интерфейса. Для создания электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора,

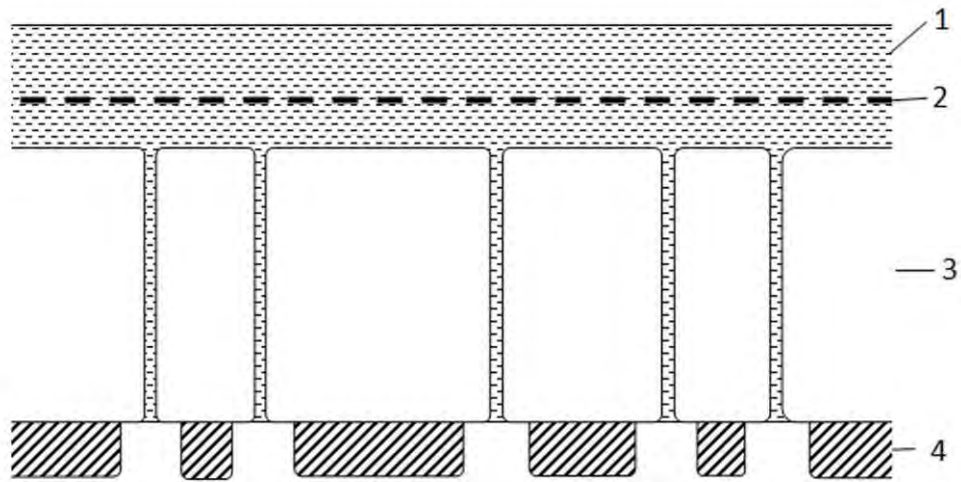


Рисунок 7.17. Схема расположения элементов модифицированного мембранного интерфейса. 1 – раствор; 2 – электрод в растворе; 3 – полимерная мембрана с каналами; 4 – электрод на вакуумной стороне мембраны.

между электродом, погруженным в раствор, и электродом на вакуумной стороне мембраны подается напряжение. Между электродом на вакуумной стороне мембраны и каналом, заполненным раствором, есть диэлектрический зазор.

Основным преимуществом рассматриваемого модифицированного интерфейса по сравнению с конструкцией, использующей металлическую сетку вблизи вакуумной поверхности мембраны, является то, что благодаря низкой энергии экстрагированных ионов не существенны вторичные процессы, приводящие к образованию посторонних ионов. Важно и то, что эффекты, связанные с зарядкой вакуумной поверхности диэлектрической мембраны, тоже не играют существенной роли, так как большая её часть покрыта проводящим электродом. Кроме того, в модифицированном интерфейсе все каналы находятся в практически эквивалентных условиях, тогда как в конструкции с сеткой каналы, расположенные над центром и по периметру окна сетки оказываются в электрических полях разной напряженности из-за прогиба мембраны под действием атмосферного давления. В модифицированном интерфейсе происходит также и нивелирование разброса напряженности экстрагирующего ионы электрического поля, связанного с флуктуациями плотности каналов на поверхности мембраны при их случайном расположении.

Естественно, возникает задача определения геометрических параметров электрода на вакуумной поверхности мембраны для интерфейса, который будет способен обеспечить эффективное полевое испарение ионов из полярных растворов при использовании напряжения порядка 100 В. Эта задача решалась путем проведения модельных расчетов напряженности электрического поля, стимулирующего выход ионов из заполняющего каналы мембраны раствора, при различных геометрических параметрах системы.

Для реализации такого способа создания экстрагирующего ионы электрического поля были изготовлены мембраны, вакуумная сторона которых по специальной технологии покрывалась проводящим слоем золота. Проведенные эксперименты по полемому испарению ионов из полярных растворов с использованием модифицированного интерфейса показали, что эффективная

эмиссия ионов из растворов наблюдается при экстрагирующих напряжениях на порядок меньших, чем при использовании сеточного интерфейса, а вторичные ионные процессы существенно подавляются.

#### 7.4.1. Электрическое поле в интерфейсе с поверхностно модифицированной мембраной

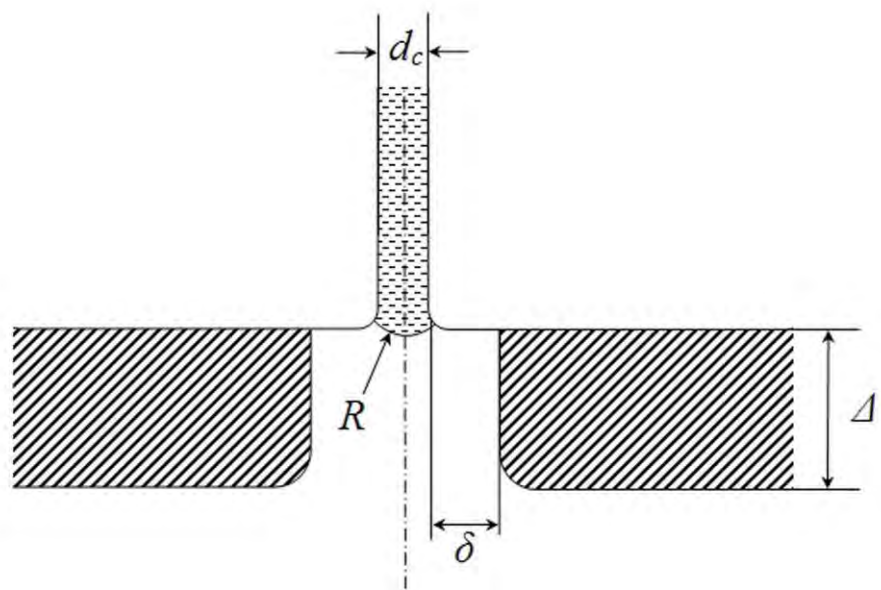
Для оценки напряженности электрического поля на оси канала вблизи поверхности раствора в различных конфигурациях электрода на вакуумной стороне мембраны использовали программу SIMION 8 [194]. В расчетах напряженности электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, заполняющего каналы трековой мембраны, была принята показанная на рисунке 7.18 аксиально-симметричная модель, ось которой совпадает с осью канала в мембране [237]. Для упрощения принималось, что раствор, заполняющий канал мембраны, является проводником, а диэлектрическая постоянная материала мембраны равна единице.

В качестве варьируемых параметров были (см. рисунок 7.18): толщина электрода на вакуумной поверхности мембраны ( $\Delta$ ), ширина диэлектрического кольца вокруг канала, разделяющего раствор и электрод ( $\delta$ ), а также радиус кривизны поверхности раствора на вакуумной стороне ( $R_L$ ). Во всех расчетах диаметр канала  $d_c$  принимался равным 60 нм.

Область расчетов по радиусу ограничивалась 1,5 мкм, что составляет половину среднего расстояния между каналами при плотности каналов на поверхности мембраны  $10^7 \text{ см}^{-2}$ .

Плотность каналов на поверхности мембраны и диаметр каналов близки к значениям для мембран, которые использовались в реальных экспериментах. Напряжение между раствором и электродом на вакуумной поверхности мембраны принималось равным 50 В.

На рисунке 7.19 показаны зависимости напряженности электрического поля



*Рисунок 7.18. Модель и параметры для расчетов напряженности электрического поля на оси канала вблизи поверхности раствора.*

от расстояния до поверхности раствора при толщине электрода  $\Delta = 0,5$  мкм и ширине диэлектрического зазора  $\delta = 0,22$  мкм для двух случаев: когда поверхность раствора в канале плоская и когда радиус кривизны поверхности совпадает с радиусом канала. Как видно, электрическое поле вблизи поверхности раствора неоднородно. Непосредственно у поверхности раствора значения напряженности для приведенных случаев отличаются, хотя и не очень сильно.

Напряженность электрического поля увеличивается с увеличением толщины электрода в области до  $0,2$  мкм, тогда как при больших толщинах, зависимость практически отсутствует (рисунок 7.20). Несмотря на то, что напряженность экстрагирующего ионы поля слабо зависит от толщины электрода, следует принять во внимание, что часть выходящих из раствора ионов может испытывать столкновение с внутренними стенками электрода. Естественно ожидать, что доля ионов, которые избежали столкновений, падает при увеличении его толщины.

Анализ результатов моделирования движения ионов после их выхода из раствора позволяет сделать вывод, что при ширине диэлектрического зазора  $\delta = 0,22$  мкм в области значений  $\Delta > 1,5$  мкм менее половины выходящих из раствора ионов покидают границы интерфейса, не испытав соударений с внутренними стенками электрода. Зависимость доли ионов, выходящих из интерфейса, от толщины электрода приведена на рисунке 7.21.

Как показано на рисунке 7.22, в области  $\delta < 0,5$  мкм напряженность электрического поля у поверхности раствора резко увеличивается при уменьшении ширины диэлектрического зазора вокруг канала.

Эффективный выход ионов из раствора, заполняющего каналы, происходит при напряженности электрического поля вблизи поверхности жидкости около  $10$  МВ/см. Использование этого значения в качестве критерия позволяет, в рамках модели, выбрать геометрические параметры интерфейса, которые должны обеспечить его эффективную работу.

Напряженность экстрагирующего ионы электрического поля, зависит от кривизны поверхности жидкости. Радиус кривизны поверхности жидкости в канале мембраны определяется из условия баланса давления, связанного с



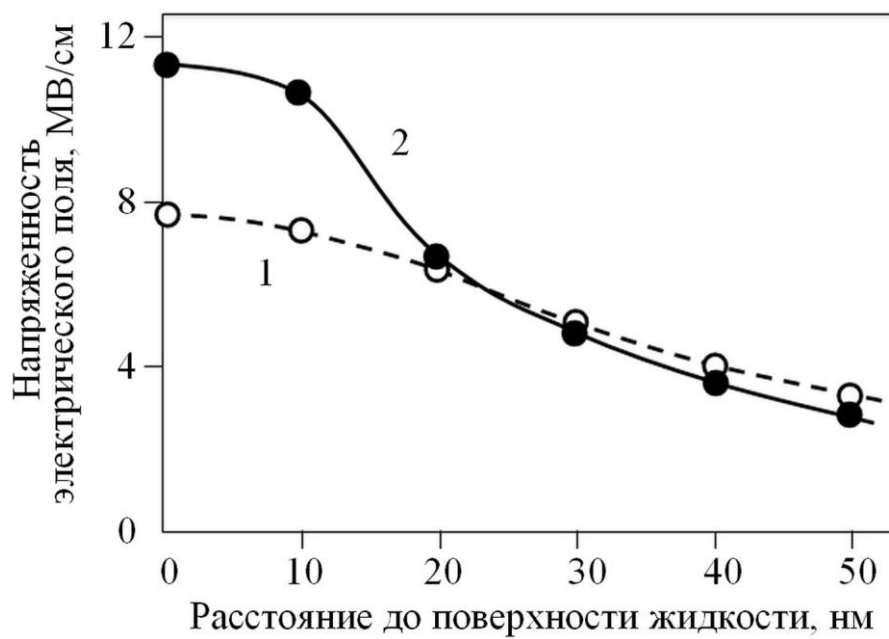


Рисунок 7 19. Напряженность электрического поля в зависимости от расстояния от поверхности раствора в канале мембраны для плоской (1) и сферической поверхности раствора (2).

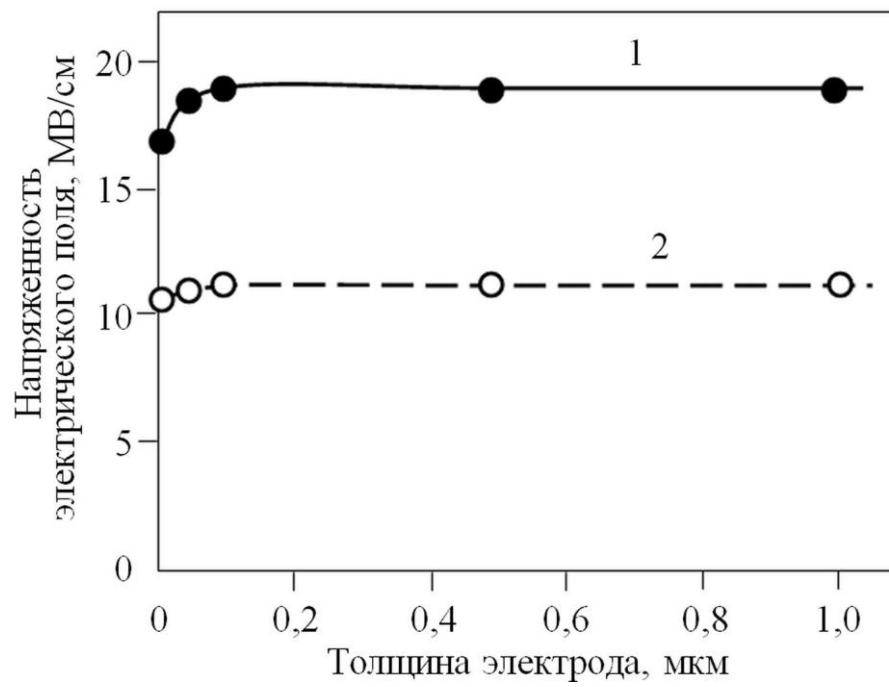
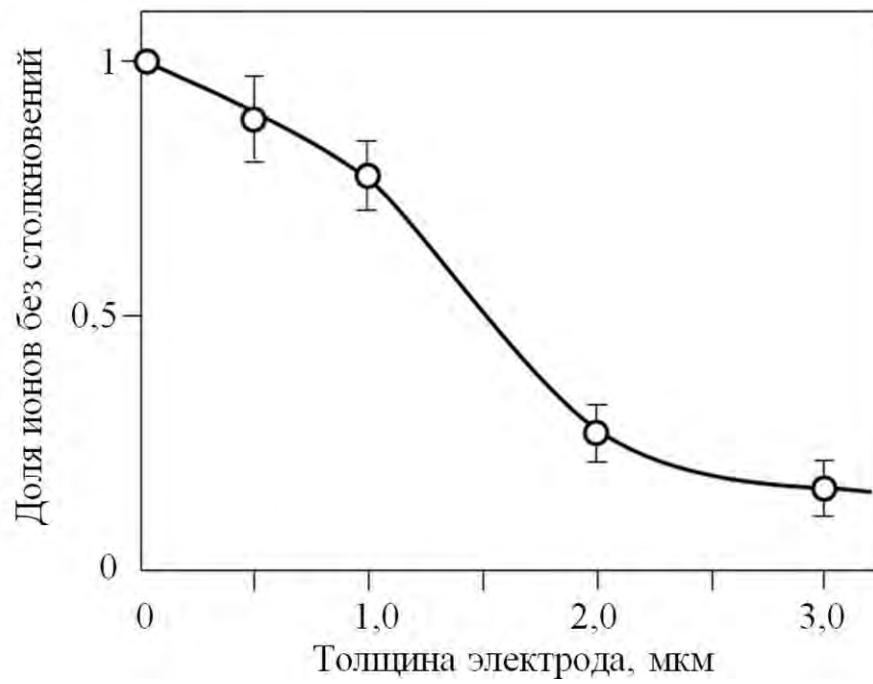


Рисунок 7.20. Зависимость напряженности электрического поля у поверхности раствора от толщины электрода на поверхности мембраны при  $\delta = 0,02$  мкм (1) и  $\delta = 0,22$  мкм (2).



*Рисунок 7.21. Зависимость доли ионов, избежавших соударений с электродом на вакуумной стороне мембраны, от его толщины.*

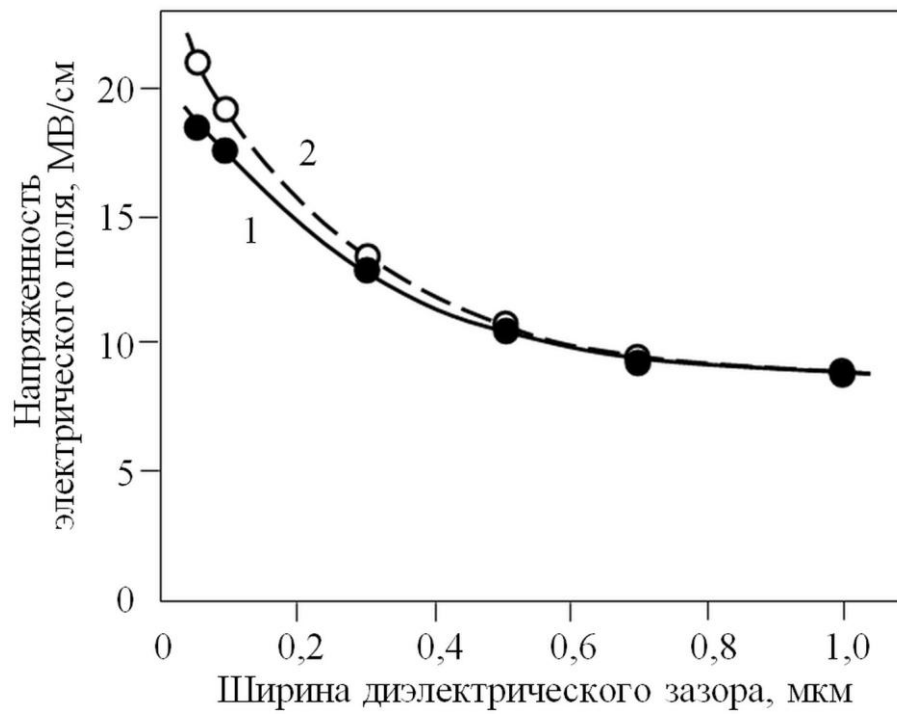


Рисунок 7.22. Зависимость напряженности электрического поля у поверхности раствора от ширины диэлектрического зазора вокруг канала для  $\Delta = 0,02$  мкм (1) и  $\Delta = 0,1$  мкм (2).

действием электрического поля, внешнего атмосферного давления и давления, обусловленного поверхностным натяжением жидкости в канале (см. главу 2). Оценки показывают, что для лавсановой мембраны с каналами диаметром около 60 нм, заполненными водно-глицериновой смесью, радиус кривизны поверхности жидкости в полях порядка 10 МВ/см будет существенно больше, чем радиус канала. Поэтому полученные значения напряженности электрического поля у поверхности раствора для плоской и сферической поверхности можно рассматривать как граничные, между которыми находится значение, соответствующее реальному случаю.

Таким образом, при ширине диэлектрического зазора менее 0,5 мкм и напряжении между электродами 50 В, напряженность электрического поля находится в интервале  $8 \div 11$  МВ/см (см. рисунок 7.19), то есть независимо от толщины электрода на вакуумной поверхности мембраны практически совпадает с требуемой для эффективной эмиссии ионов значением.

Вместе с тем, высокую эффективность работы интерфейса можно обеспечить, если доля ионов, выходящих из раствора и испытывающих соударения с внутренними стенками электрода на вакуумной стороне мембраны, не будет слишком большой. Для выполнения этого условия достаточно, чтобы толщина электрода не превышала 2 мкм (см. рисунок 7.21).

В используемой модели не учитывается влияние поляризации материала мембраны на напряженность поля вблизи поверхности раствора, заполняющего канал мембраны. Поляризация диэлектрика приводит к некоторому уменьшению напряженности поля у поверхности раствора. Однако, это уменьшение не будет слишком большим, принимая во внимание, что для лавсана диэлектрическая постоянная невелика ( $\epsilon \approx 3$ ). Как отмечалось, учет поляризации диэлектрика в зазоре между каналом и электродом на вакуумной поверхности мембраны, дает уменьшение напряженности экстрагирующего ионы поля не более чем в  $1/\epsilon$  раз, то есть не больше чем в 3 раза для используемых мембран [196].

Эффект поляризации материала мембраны можно скомпенсировать за счет простого увеличения напряжения экстракции по сравнению с напряжением,

использовавшимся в приведенных выше расчетах. При этом оно увеличится максимум до 150 В, оставаясь значительно меньше напряжений, приводящих к генерации нежелательных вторичных ионов в существенном количестве. Предельные значения напряжений должны быть определены экспериментально с учетом электрической прочности зазора между электродом на вакуумной стороне мембраны и каналом с раствором.

Напряженность электрического поля вблизи поверхности жидкости может быть существенно увеличена также за счет уменьшения ширины диэлектрического зазора между каналом и электродом на вакуумной стороне мембраны – практически в два раза при уменьшении ширины зазора до 20 нм. Однако создание наноразмерных зазоров контролируемой ширины вокруг каналов, распределенных по поверхности мембраны случайным образом, пока кажется достаточно сложной технологической задачей.

Таким образом, вполне реально создать интерфейс с поверхностно модифицированной мембраной, в котором ионы из полярного раствора будут эффективно переводиться в газовую фазу при напряжении экстракции около 100 В [237]. Для того чтобы экспериментально продемонстрировать возможность экстракции ионов из полярного раствора низковольтными импульсами при использовании модифицированного мембранного интерфейса была разработана специальная методика нанесения проводящего покрытия на вакуумную сторону мембраны, а также разработана методика регистрации ионов после их эмиссии под действием напряжения, прикладываемого к электродам интерфейса.

#### **7.4.2. Методика импульсной экстракция ионов с использованием поверхностно модифицированной мембраны**

Для проведения исследований полевого испарения ионов с использованием интерфейса на основе поверхностно модифицированной трековой мембраны был разработан ионный источник, в котором обеспечивалась возможность подачи

напряжения на электрод, нанесенный на вакуумную сторону мембраны. Кроме того, в систему разделения ионов также были внесены изменения. В частности, был введен ускоряющий электрод, обеспечивающий регистрацию ионов в импульсном режиме.

Конструкция использовавшегося интерфейса схематично показана на рисунке 7.23. На металлический диск с отверстием диаметром 3 мм (1) наклеена лавсановая трековая мембрана (2). На атмосферной стороне расположен полый цилиндрический электрод (3) из нержавеющей стали диаметром 4 мм, с нижней стороны затянутый плоской сеткой с ячейками  $0,35 \times 0,35 \text{ мм}^2$ , прилегающей к мембране. С помощью кольцевой резиновой прокладки (4), уплотняемой фторопластовой шайбой (5), электрод изолировался от металлического диска с мембраной. С вакуумной стороны на мембрану наносилось проводящее покрытие (6). Исследуемый раствор (7) помещался с атмосферной стороны внутри цилиндрического электрода.

Проводящее покрытие лавсановой трековой мембраны, предварительно наклеенной на металлический диск с отверстием, создавалось путем нанесения методом вакуумного испарения слоя золота толщиной несколько десятых долей микрона. Как и в предыдущих экспериментах, использовались лавсановые мембраны толщиной 10 мкм с поверхностной плотностью каналов около  $10^7 \text{ см}^{-2}$ . Диаметр каналов, определённый из измерений воздушного потока через сухую мембрану составлял около 50 нм.

На рисунке 7.24 схематично показана методика поверхностной модификации мембраны. В верхней части, изготовленной из стекла вакуумной камеры, имелось отверстие, которое перекрывалось металлическим диском с предварительно наклеенной мембраной. Герметичность присоединения диска с мембраной к вакуумной камере обеспечивалась прокладкой из силиконовой резины. В нижней части камеры располагался съемный испаритель, на накаливаемую вольфрамовую проволочку которого помещалась капля золота.

Такая схема позволяла проводить напыление проводящего покрытия в противотоке воздуха, проходящего через сухие каналы полимерной мембраны.

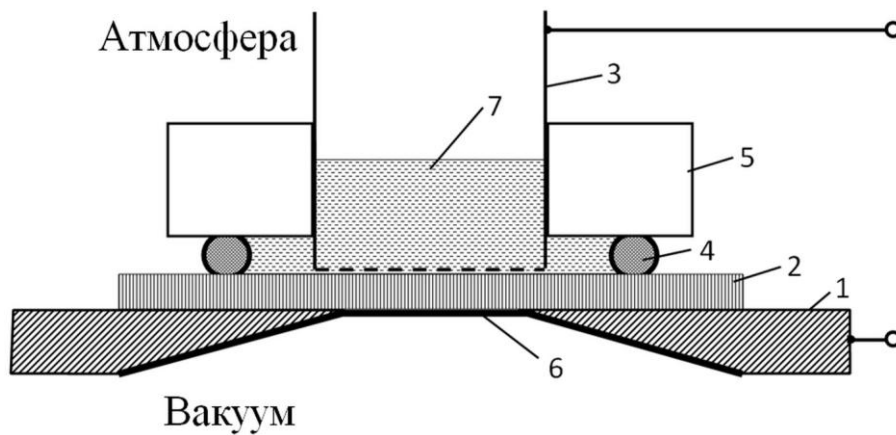


Рисунок 7.23. Поверхностно модифицированная мембрана в интерфейсе для транспорта ионов из раствора в вакуум. 1 – металлический диск с отверстием; 2 – мембрана; 3 – цилиндрический электрод с сеткой; 4 – изолирующая прокладка; 5 – уплотняющая шайба; 6 – проводящее покрытие; 7 – исследуемый раствор.



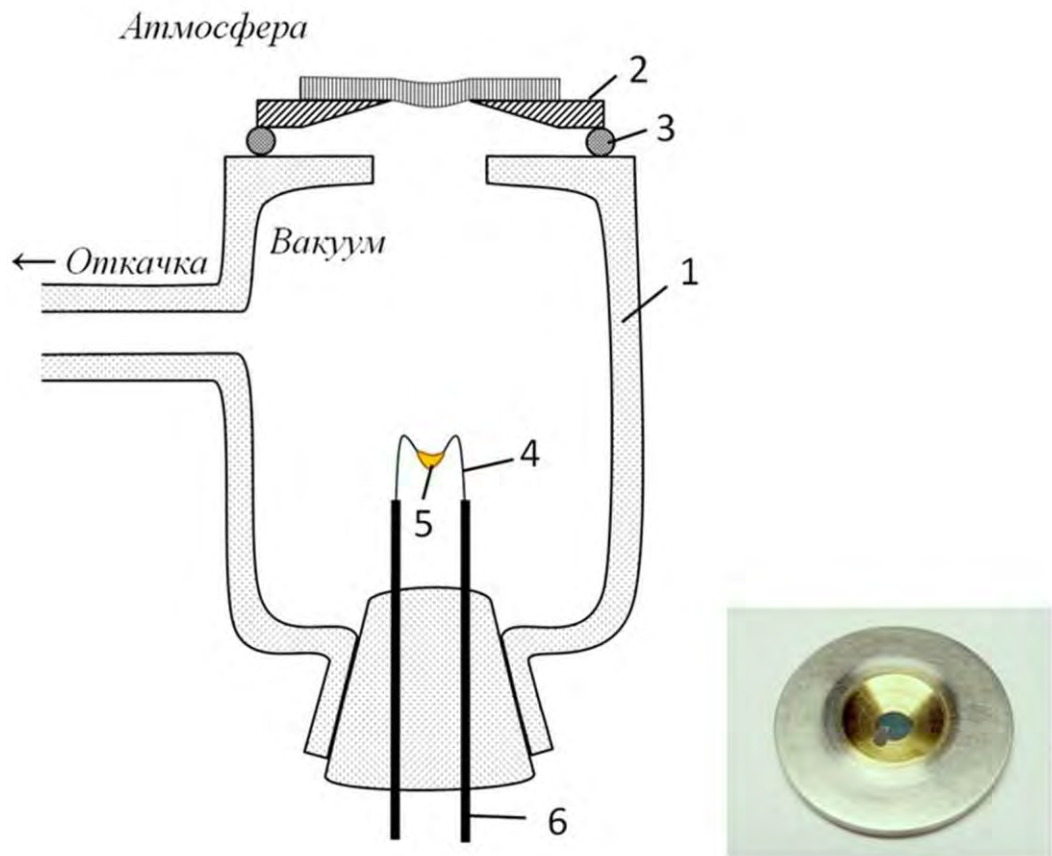


Рисунок 7.24. Нанесение проводящего покрытия на вакуумную сторону мембраны. 1 – стеклянная вакуумная камера; 2 – металлический диск с мембраной; 3 – вакуумное уплотнение; 4 – испаритель; 5 – золото; 6 – подводящие электроды. На фотографии справа показана вакуумная сторона диска с мембраной после нанесения золотого покрытия.

Это обеспечивало, с одной стороны, наличие диэлектрического зазора между проводящим покрытием и каналами мембраны, а с другой – сплошность покрытия, поскольку прогиб мембраны из-за внешнего давления атмосферного воздуха во время напыления был такой же, как в последующих экспериментах по экстракции ионов. Заметного изменения диаметра каналов после напыления слоя золота обнаружено не было, поскольку воздушный поток через сухую мембрану оставался практически таким же, как и до напыления. Между проводящим покрытием на вакуумной стороне мембраны и металлическим диском, на который она наклеена, обеспечивался электрический контакт.

Разделение извлекаемых ионов по массе осуществлялась в вакуумной дрейфовой камере, описанной в предыдущей главе. Схема регистрации ионов, выходящих из раствора, приведена на рисунке 7.25 [238]. В верхней части камеры располагался ионный источник с модифицированным мембранным интерфейсом (1). В нижней части находился детектор ионов (2), собранный на двух МКП. Полное расстояние между мембраной и входной поверхностью детектора, находящейся при нулевом потенциале – 24,5 см.

Для ускорения вышедших из раствора ионов до энергии, необходимой для работы детектора, использовался цилиндрический полый электрод (3) диаметром 16 мм и длиной 12 см, затянутый в верхней части металлической плоской сеткой ( $1 \times 1 \text{ мм}^2$ ). Расстояние между сеткой и мембраной составляло 2 см. Длительность импульса на ускоряющем электроде выбиралась таким образом, чтобы после ускорения обеспечить свободное движение ионов до попадания на детектор. Экстрагированные из раствора ионы после прохождения сетки оставались внутри электрода в нулевом электрическом поле до окончания импульса ускорения.

Подаваемое на ускоряющий электрод импульсное напряжение амплитудой 3,5 кВ генерировалось переключателем PHVSW-005V (Willamate High Voltage). Сигнал с детектора ионов записывался цифровым осциллографом (4).

Для увеличения концентрации ионов у поверхности раствора, находящегося в канале мембраны, на погруженный в раствор электрод подавалось постоянное напряжение, знак которого совпадает со знаком экстрагируемых ионов.

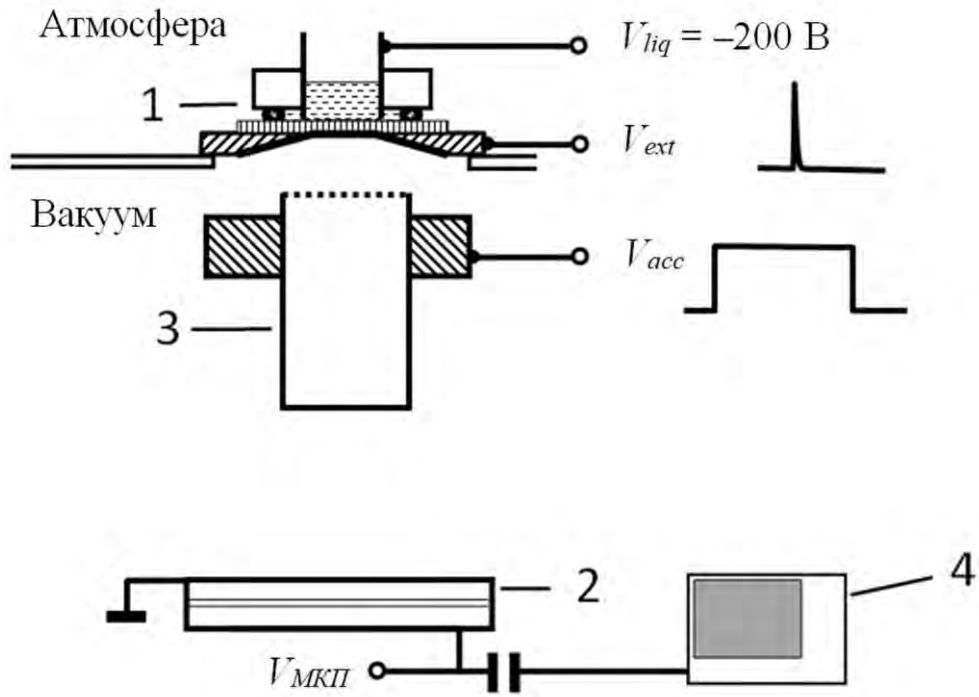


Рисунок 7.25. Схема регистрации отрицательно заряженных ионов, выходящих из полярного раствора под действием стимулирующих импульсов электрического поля при использовании модифицированного мембранного интерфейса. 1 – ионный источник; 2 – МКП детектор; 3 – ускоряющий электрод; 4 – осциллограф.

Экстракцию ионов стимулировали наносекундными импульсами напряжения противоположного знака. Импульсы подавали на металлический диск, имеющий электрический контакт с покрытием на вакуумной стороне мембраны. Источником импульсов служил генератор, собранный по релаксационной схеме, в котором заряжаемый постоянным напряжением конденсатор ёмкостью 180 пФ разряжался через нагрузочный резистор 200 Ом. Ключом служил симистор ВТА12-800. Длительность импульсов на полувывоте составляла около 20 нс.

Система синхронизации и задержки позволяла выбирать относительное положение во времени импульсов экстракции и ускорения. Частота повторения импульсов экстракции составляла 100 Гц. На рисунке 7.26 показаны осциллограммы и взаимное положение этих импульсов, использовавшиеся для экстракции отрицательно заряженных ионов. В связи с тем, что число ионов, приходящих на детектор при действии одного экстрагирующего импульса, было мало, сигналы от отдельных ионов накапливались и усреднялись в осциллографе в цикле из  $10^3$  импульсов запуска системы.

#### **7.4.3. Спектр ионов при использовании импульсного модифицированного интерфейса**

Времяпролетный спектр отрицательных ионов, выход которых из раствора KI в смеси глицерина и воды (соотношение объемов 50/50) зарегистрирован при комнатной температуре при стимулирующем действии импульса 500 В, показан на рисунке 7.27 [238]. В сигнале хорошо различима система пиков, положение которых соответствует времени пролета ионов от мембраны до детектора, что позволяет идентифицировать ионы, выходящие из раствора. Небольшое уширение пиков по сравнению с импульсами экстракции связано, по-видимому, с тем, что ионы имеют некоторое распределение по энергии поступательного движения из-за влияния стимулирующего импульсного электрического поля, а также из-за



Рисунок 7.26. Осциллограммы напряжения экстрагирующего (внизу) и ускоряющего (вверху) импульсов. Развертка по горизонтали – 1 мкс в делении сетки.

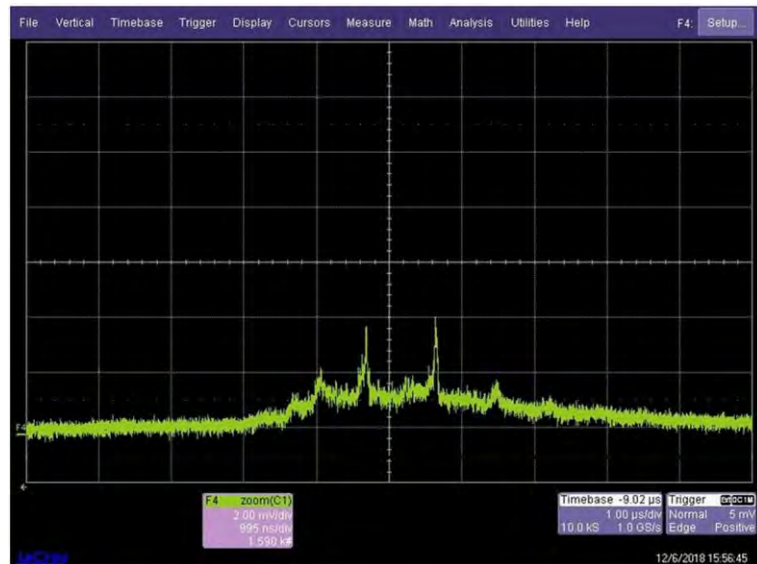


Рисунок 7.27. Осциллограмма сигнала при экстракции отрицательно заряженных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси. Развертка по времени – 1 мкс в делении сетки. Начало развертки соответствует началу импульса стимулирующего напряжения. Концентрация соли в растворе  $5,9 \cdot 10^{-3}$  М. Напряжение на электроде в растворе –200 В. Импульс стимулирующего напряжения 500 В длительностью 20 нс.

частичной декластеризации ионов в электрическом поле после их выхода из раствора.

Время пролета ионов  $\tau_i$  от мембраны до детектора складывается из времени ускоренного движения до сетки ускоряющего электрода,  $\tau_{acc}$ , и времени свободного движения от сетки до детектора,  $\tau_{ff}$ :

$$\tau_i = \tau_{acc} + \tau_{ff}, \quad (7.6)$$

где  $\tau_{acc}$  и  $\tau_{ff}$ , определяются соотношениями:

$$\tau_{acc} = d(2M_i/qV)^{1/2}, \quad (7.7)$$

$$\tau_{ff} = (L_{tot} - d)(M_i/2qV)^{1/2}, \quad (7.8)$$

в которых:  $M_i$  – масса иона,  $q$  – его заряд,  $V$  – ускоряющее напряжение,  $d$  – расстояние между мембраной и сеткой ускоряющего электрода,  $L_{tot}$  – полное расстояние от мембраны до детектора.

В соотношении (7.7) не учтено действие экстрагирующего импульсного поля, поскольку, как показывают оценки, оно слабо влияет на энергию поступательного движения ионов.

При растворении KI в полярном растворителе за счет электролитической диссоциации образуются отрицательные ионы I. Естественно ожидать, что именно эти ионы должны превалировать среди заряженных частиц, выходящих из раствора. Однако, следует учесть, что при полевом испарении в паровую фазу в основном переходят не сами ионы, а ионные кластеры вида  $I G_n$ , в состав которых входит несколько молекул глицерина.

Масса таких ионных кластеров

$$M_C = M_I + n M_G, \quad (7.9)$$

где  $M_I$  – масса отрицательного иона йода,  $M_G$  – масса молекулы глицерина,  $n$  – число молекул глицерина в кластере. Для  $n$  от 0 до 4 массы кластерных ионов составляют: 127, 219, 311, 403 и 495 Да. Расчет с помощью (7.6)–(7.8) для  $M_i = M_C$  с учетом того, что суммарное напряжение, ускоряющее ионы, составляло 3,7 кВ, приводит к временам выхода ионов: 3,59 мкс, 4,73 мкс, 5,63 мкс, 6,41 мкс и 7,10

мкс для  $n$  соответственно 0, 1, 2, 3 и 4 [238].

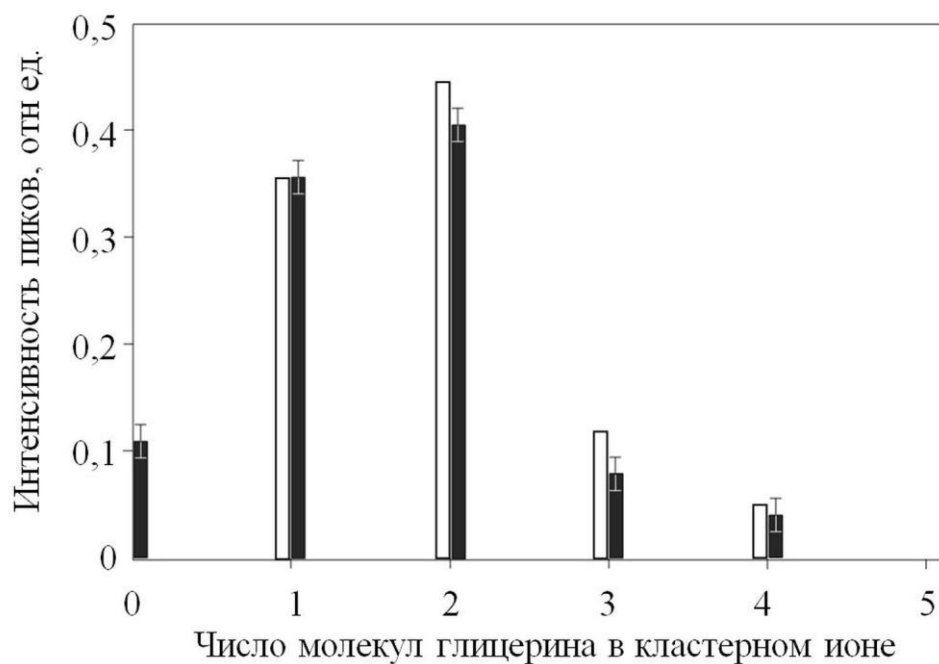
Рассчитанные значения времен пролета кластеров на основе отрицательных ионов йода находятся в хорошем согласии с временами выхода пиков, показанных на рисунке 7.27. Пик с временем выхода около 4 мкс (рассчитанная масса иона около 148 Да) выпадает из этой серии и связан возможно с присутствием примеси или с образованием вторичных ионов при ударе первичных кластерных ионов, экстрагированных из раствора, о сетку ускоряющего электрода.

Важно, что в приведенном спектре превалируют ионные кластеры на основе иона  $\Gamma$  и практически нет пиков посторонних ионов, которые наблюдались при использовании сетчатого электрода в вакууме для создания стимулирующего выход ионов электрического поля.

На рисунке 7.28 для сравнения показано распределение интенсивностей ионных кластеров, зарегистрированных этим способом, и распределение, полученное ранее при использовании для экстракции ионов стационарного электрического поля. Как видно, в обоих случаях наблюдается довольно широкое распределение ионов по числу молекул растворителя с максимумом для  $n = 2$ . Однако, если при экстракции в стационарном поле ион  $\Gamma$  без кластерной оболочки не наблюдался, в импульсной методике его вклад заметен [238].

Таким образом, на основании проведенных расчетов определен диапазон геометрических характеристик модифицированного мембранного интерфейса, которые могут обеспечить эффективное полевое испарение ионов из полярных растворов при достаточно низких напряжениях. Была разработана технология нанесения проводящего покрытия на поверхность мембраны, позволившая создать импульсный электромембранный ионный источник с пониженным напряжением экстракции ионов из раствора. В результате возможность использования полимерной трековой мембраны с проводящим покрытием в качестве интерфейса для импульсного полевого испарения ионов из полярного раствора продемонстрирована экспериментально. За счет понижения напряжения экстрагирующего импульса (почти в 10 раз) существенно уменьшен вклад





*Рисунок 7.28. Диаграмма распределения интенсивностей пиков кластерных ионов йода, выходящих из водно-глицериновой смеси под действием наносекундных импульсов электрического поля (черный цвет) и в стационарном электрическом поле (белый цвет).*

вторичных процессов в общее количество ионов, генерируемых в импульсном ЭМИИ. Тем самым подтверждено предположение о роли вторичных процессов в образовании фоновых ионов в ионном источнике с сеточным электродом.

По-видимому, для импульсной полевой экстракции ионов из полярных растворов использование именно интерфейса с поверхностно модифицированной трековой мембраной является наиболее перспективным. Применение бессеточного интерфейса позволило получить времяпролетные спектры, в которых преобладают пики ионов, полученные прямым полевым испарением из раствора.

## **Глава 8. Экстракция ионов из жидкости при атмосферном давлении**

В этой главе будет изложен метод полевой экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении, в котором в качестве структуры, обеспечивающей формирование сильного экстрагирующего электрического поля, а также для стабилизации поверхности жидкости в электрическом поле высокой напряженности используются полимерные трековые мембраны с наноразмерными каналами. Этот метод позволяет получать ионы сложных молекул, включая ионы биоорганических молекул, без разрушения их структуры непосредственно в лабораторных условиях. Его возможности демонстрируются на примере масс-спектральных приложений, в которых использовались различные анализаторы ионных масс. Применение многоканальных интерфейсов типа трековых мембран может привести и к созданию нового направления в генерации газофазных ионов нелетучих веществ, в частности, биоорганические соединения.

Ионы, как и в случае прямого полевого испарения в вакуум, создаются за счет электролитической диссоциации молекул в полярном растворителе, а также за счет ионно-молекулярных реакций в растворе, который заполняет каналы мембраны. Однако, в отличие от экстракции ионов непосредственно в вакуум, выход ионов из раствора стимулируется импульсами электрического пробоя в

газовом промежутке между мембраной и экстрагирующим электродом, находящимся вблизи поверхности мембраны. Экстрагированные из раствора в газовую фазу ионы выводятся из зоны экстракции воздушным потоком, который для анализа содержащихся в нем ионов направляется в масс-спектральный прибор. Возможности метода демонстрируются на примере масс-спектров ионов таких веществ как ангиотензин II, грамицидин С, цитохром С, инсулин, убиквитин, а также фрагментов брадикинина и других пептидов, важных для биологии и биохимии.

Механизм выхода ионов из каналов трековой мембраны может существенно отличаться от механизма формирования ионов при электрораспылении растворов. Это связано, как со спецификой формирования экстрагирующего электрического поля, так и с возможностью стабилизации границы раздела фаз для раствора, помещенного в каналы трековой мембраны наноразмерного диаметра [34]. На основании исследования кинетики тока стимулирующих импульсов проведен анализ возможных механизмов перехода ионов из раствора в газовую фазу.

На основе полученных данных обсуждаются также перспективы использования интерфейса на основе трековых мембран для аналитических систем тандемного типа с масс-спектральной идентификацией индивидуальных веществ. Мембранный интерфейс может стать альтернативой широко используемому методу электрораспыления в биологических приложениях с использованием аналитических приборов на основе сочетания жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии. Однако для этих применений необходимо понять некоторые свойства мембранного интерфейса, относящиеся к способности работать в различных условиях. В частности, необходимо, чтобы состав экстрагируемых из многокомпонентного раствора ионов правильно отражал ионный состав образца. Для идентификации различных компонент раствора необходимо обеспечить устойчивую работу мембранного интерфейса в течение времени хроматографического разделения компонент раствора. Важно, чтобы интерфейс имел способность работать с различными растворителями, обычно применяемыми в хроматографии высокого разрешения [239, 240].

Применение трековых мембран может оказаться интересным и для решения задач имеджинговой масс-спектрометрии. Сейчас проблема создания масс-спектральных образов биологических объектов на клеточном уровне очень актуальна [241]. Существующая техника, включая методы лазерной поверхностной ионизации, ориентирована на использование образцов, находящихся в твёрдом состоянии, в то время как большинство биологических объектов – это растворы, заключённые в клетки. В настоящее время методы лазерной ионизации способны обеспечить пространственное разрешение в масс-спектральных образах на уровне близком к 10 мкм [241, 242], хотя развивается техника и с субмикронным разрешением [243]. Трековую мембрану можно рассматривать как некую структурную матрицу, содержащую множество каналов, расстояние между которыми составляет 1–3 мкм. Если реализовать возможность селективной экстракции ионов из каналов такой матрицы, то появится перспектива использования таких мембран для создания масс-спектральных образов с более высоким пространственным разрешением. Оценки пространственного разрешения, полученные на основании экспериментов с трековыми мембранами с плотностью около  $10^7$  каналов на квадратный сантиметр, показывают, что оно может быть выше, чем при использовании лазерных методов [244].

### **8.1. Особенности использования мембранного интерфейса при атмосферном давлении**

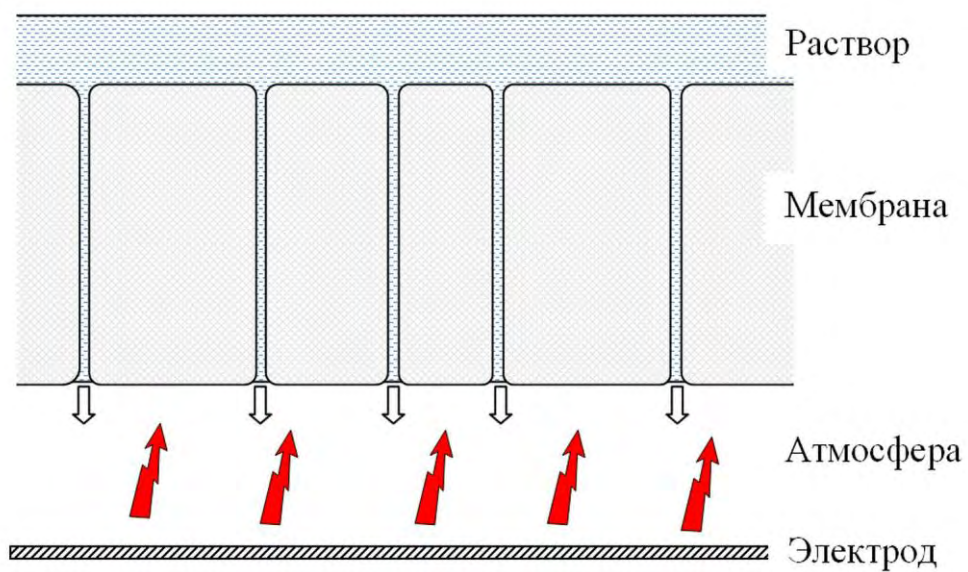
Основное различие между экстракцией ионов в условиях атмосферного давления и прямой экстракцией ионов из каналов трековой мембраны в вакуум состоит, по-видимому, в ограничении средней напряженности электрического поля, которое может быть в зазоре между мембраной и электродом, находящимся в воздухе. В случае экстракции ионов в газ при атмосферном давлении средняя напряженность электрического поля ограничена электрической прочностью газового промежутка.

Вместе с тем у поверхности жидкости, находящейся в каналах мембраны, локальная напряженность электрического поля и в этом случае может существенно превышать предел, связанный с газовым пробоем, если характерный размер области локализации электрического поля близок к длине свободного пробега ионов в газе. Поэтому, заряжая поверхность диэлектрической мембраны и в случае экстракции ионов при атмосферном давлении можно создать напряженность электрического поля у поверхности жидкости в несколько мегавольт на сантиметр при диаметре каналов мембраны меньше 100 нм.

В отличие от вакуумных условий, когда диэлектрическая поверхность мембраны заряжается вторичными ионами, образующимися в соударениях с сетчатым электродом, при атмосферном давлении зарядку диэлектрической поверхности мембраны можно осуществлять, создавая кратковременный разряд. На рисунке 8.1 показан принцип организации такой схемы экстракции ионов. В этой схеме мембрана играет роль интерфейса между жидкостью и атмосферным воздухом.

Варианты реализации для конкретных масс-спектральных приборов показаны на рисунке 8.2 [34]. Капля раствора объемом около 1 мкл помещалась в углубление в электроде из нержавеющей стали и покрывалась полимерной трековой мембраной так, чтобы раствор заполнял весь объем под мембраной. Диаметры каналов мембраны варьировались от 35 до 92 нм при поверхностной плотности около  $10^7 \text{ см}^{-2}$ .

В первых экспериментах, в которых для идентификации ионов использовали времяпролетный масс-спектрометр, описанный в [203], в качестве электрода, находящегося в воздухе применяли металлическую сетку с размерами окна  $0,1 \times 0,1 \text{ мм}^2$ . Эта сетка помещалась на расстоянии примерно 0,2 мм от мембраны (см. рисунок 8.2 а). Расстояние между входным отверстием масс-спектрометра и сеткой составляло 2 мм. Между сеткой и металлическим электродом с раствором через резистор сопротивлением 10 ГОм прикладывалось напряжение до 3 кВ. Разность потенциалов между сеткой и металлической диафрагмой масс-спектрометра с напускным отверстием составляла 910 В.



*Рисунок 8.1. Принцип использования полимерной трековой мембраны для экстракции ионов из раствора при атмосферном давлении.*

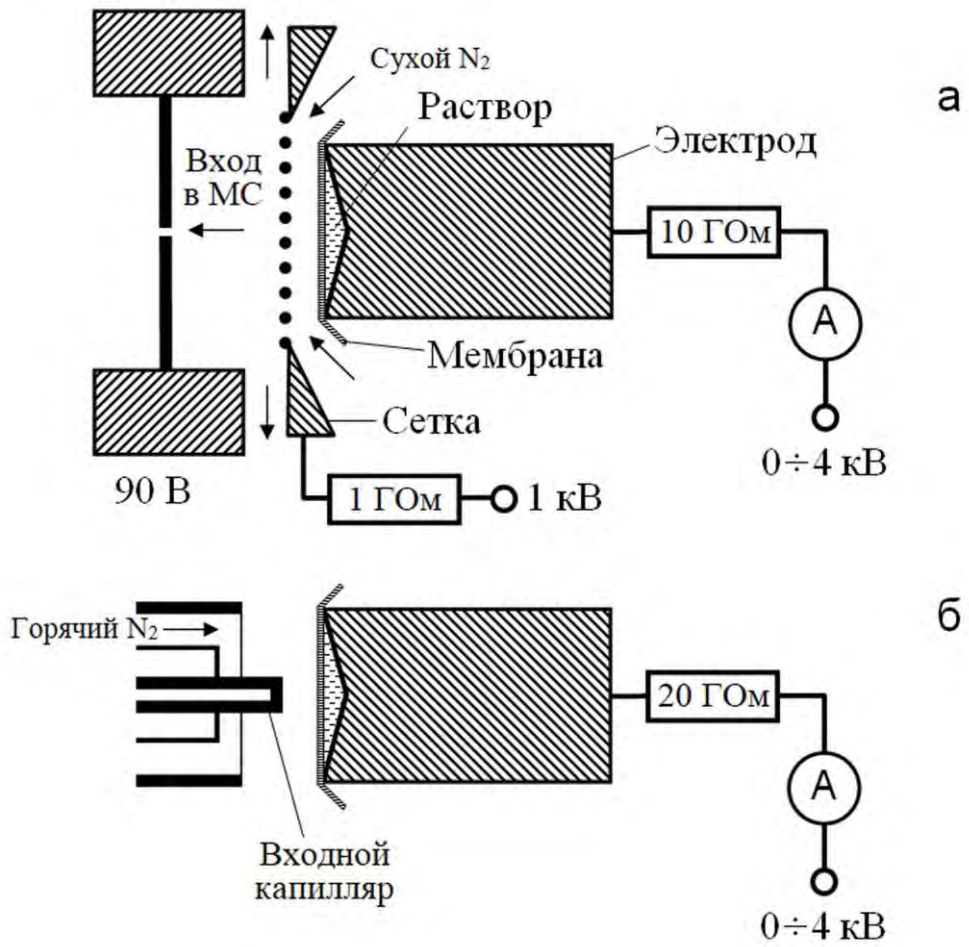


Рисунок 8.2. Варианты атмосферного мембранного интерфейса при использовании с времяпролетным масс-спектрометром (а) и масс-спектрометром ионного циклотронного резонанса (б).

В этом случае пульсирующий электрический разряд между мембраной и экстрагирующей сеткой приводил к соответствующим импульсам тока ионов, экстрагируемых из каналов мембраны, заполненных исследуемым раствором.

Для уменьшения потерь ионов создавался поток сухого азота, который, проходя между мембраной и сеткой, направлялся, в область вблизи входного отверстия масс-спектрометра увлекая экстрагированные из раствора ионы.

В последующих экспериментах с масс-спектральными приборами, у которых ввод ионов осуществлялся через металлический капилляр, можно было вообще отказаться от сетки [34, 35]. В этом случае металлический электрод с образцом, покрытым мембраной, располагался на расстоянии  $0,3 \div 0,5$  мм непосредственно перед входным капилляром диаметром  $\sim 0,3$  мм. Во всех случаях измерялся средний ток в цепи ионного источника. Для конструкции, показанной на рисунке 8.2 б, поперечное сечение входного капилляра масс-спектрометра было существенно меньше площади доступной для экстракции ионов поверхности мембраны, поэтому перемещением мембраны вдоль торца капилляра можно было обновлять рабочую поверхность мембраны, поддерживая непрерывную экстракцию ионов из каналов мембраны в течение более длительного времени.

Мембранный интерфейс может быть использован в тандемных аналитических системах «жидкостный хроматограф – масс-спектрометр». Такие тандемные приборы применяются для определения состав многокомпонентных растворов. Индивидуальные вещества, разделяемые по времени выхода из хроматографической колонки, идентифицируются затем методами масс-спектрометрии [239, 240]. В целом такой интерфейс практически повторяет предыдущую конструкцию с тем лишь отличием, что в этом случае для сопряжения мембранного интерфейса с хроматографом у поверхности мембраны необходимо было организовать проток раствора, поступающего из хроматографической колонки. Вариант мембранного ионного источника, модифицированного для этих целей, показан на рисунке 8.3. В проводившихся экспериментах поток раствора через систему составлял около 200 мкл/час и



задавался потоком через хроматографическую колонку.

Так же, как и в предыдущем случае, периодические импульсы разряда между входным капилляром и мембраной стимулировали выход ионов из каналов мембраны, заполненных раствором. Эти ионы увлекались во входной капилляр масс-спектрометра потоком воздуха.

Во всех конструкциях источников частота повторения стимулирующих выход ионов импульсов разряда задавалась сопротивлением резистора, через который подавалось экстрагирующее напряжение, а также толщиной газового промежутка между мембраной и экстрагирующим электродом. Напряжение в газовом зазоре до момента начала пробоя возрастает по закону

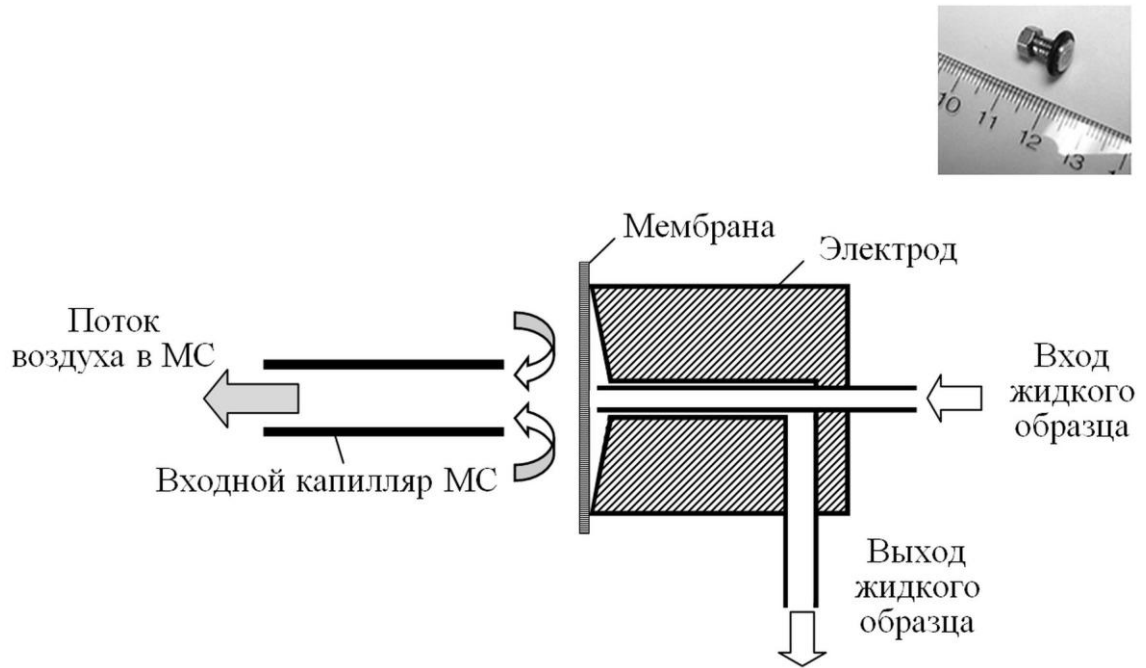
$$U(t) = U_0(1 - \exp(-t/RC_g)), \quad (8.1)$$

где  $U_0$  – приложенное постоянное напряжение,  $R$  – сопротивление зарядного резистора,  $C_g$  – электрическая емкость газового зазора между мембраной и экстрагирующим электродом.

В момент, когда напряжённость электрического поля в зазоре достигает предела электрической прочности воздуха, происходит пробой газового промежутка, емкость  $C_g$  разряжается, а напряжение в зазоре падает практически до нуля, после чего цикл зарядки межэлектродной емкости повторяется. Таким образом, в зазоре между мембраной и экстрагирующим электродом возникают периодические импульсы электрического разряда, которые стимулируют выход ионов из жидкости, заполняющей каналы. Частота повторения импульсов увеличивается с уменьшением  $R$  и увеличением  $U_0$ .

## **8.2. Исследование экстракции ионов в атмосферном ЭМИИ масс-спектральными методами**

Приведенная техника атмосферной мембранной экстракции ионов из растворов тестировалась с помощью масс-спектральных приборов двух типов,



*Рисунок 8.3. Вариант применения мембранного ионного источника в качестве интерфейса между жидкостным хроматографом и масс-спектрометром с атмосферным вводом ионов. Внешний вид показан на фотографии сверху.*

которые первоначально предназначались для работы с атмосферным ионным источником, использующим электрораспыление растворов: времяпролётные масс-спектрометры с ортогональным вводом ионов и масс-спектрометр ионного циклотронного резонанса.

Первые масс-спектры ионов, экстрагированных из раствора с применением трековых мембран, были получены на времяпролетном масс-рефлектроне высокого разрешения с ортогональным ускорением ионов [203]. Ввод ионов в вакуумную камеру прибора осуществлялся через входное отверстие диаметром 0,1 мм в тонкой фольге (см. рисунок 8.2 а). Между входным отверстием и времяпролетным анализатором в приборе имеются две ступени, в которых проводилась декластеризация ионов и их фокусировка. Прибор обеспечивал разрешение по массам ионов более  $10^4$ .

Для идентификации ионов, использовался также коммерческий масс-спектрометр Маринер-2 (Mariner, Applied Biosystems) с времяпролётным анализатором. Для обеспечения лучшего согласования этого прибора с атмосферным мембранным ионным источником к входной части масс-спектрометра добавлялся короткий капилляр длиной 5 мм (внутренний диаметр капилляра 0,29 мм, внешний – 0,72 мм). Капилляр также служил электродом. В этом случае стимулирующие выход ионов разряды происходили между мембраной и торцевой поверхностью капилляра [35].

Другим масс-спектрометром, использовавшимся для идентификации экстрагированных ионов, был коммерческий прибор ионного циклотронного резонанса с магнитным полем 4,7 Тл (Ultima, IonSpec), в котором для получения масс-спектров используется преобразование Фурье. В этом приборе для ввода ионов из атмосферы имеется капилляр длиной 20 см. Внутренний диаметр капилляра 0,5 мм, наружный около 1,4 мм. Прибор обеспечивал разрешение по

массе выше  $10^5$  для  $M_i/z = 1000$  при условии, что число ионов в ячейке циклотронного резонанса достаточно мало.

Большая часть веществ, использовавшихся для приготовления тестовых растворов, включая грамицидин С, фрагменты брадикинина, человеческий инсулин и бычий убиквитин (Sigma) использовались без дополнительной очистки. Амид пептида PHDTHESES синтезировали в масс-спектральной лаборатории химического факультета университета Южной Дании, используя стандартную технику синтеза пептидов (Fmoc) [34].

Вещества растворялись в дистиллированной воде, а также в смесях воды и этилового спирта в объемном отношении 70:30.

При расстоянии между мембраной и экстрагирующим электродом около 0,3 мм и напряжении до 1,2 кВ тока в цепи ионного источника не наблюдалось. При напряжении 1,2÷1,4 кВ появлялся нестабильный ток со средним значением менее 10 нА, который стабилизировался при более высоких значениях напряжения между раствором и входным капилляром или сеткой. Для записи масс-спектров использовали режим с достаточно стабильным током в цепи разряда, который был обычно больше 10 нА.

Средний ток в цепи ионного источника не зависел от концентрации растворенных веществ в области концентраций от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  М.

На рисунке 8.4 приведен один из первых масс-спектров, полученных с помощью атмосферного мембранного ионного источника. В этих экспериментах были использованы водно-спиртовые растворы циклопептида грамицидин С (молекулярная масса 1140,7059 Да), который применяется в сравнительных тестах в биологической масс-спектрометрии.

Наиболее интенсивный пик в масс-спектре при  $M_i/z = 571$  соответствует двухзарядному иону протонированного грамицидина С. Это заключение основано на том, что показанные на вставке к рисунку 8.4 (а) изотопные пики такого иона,

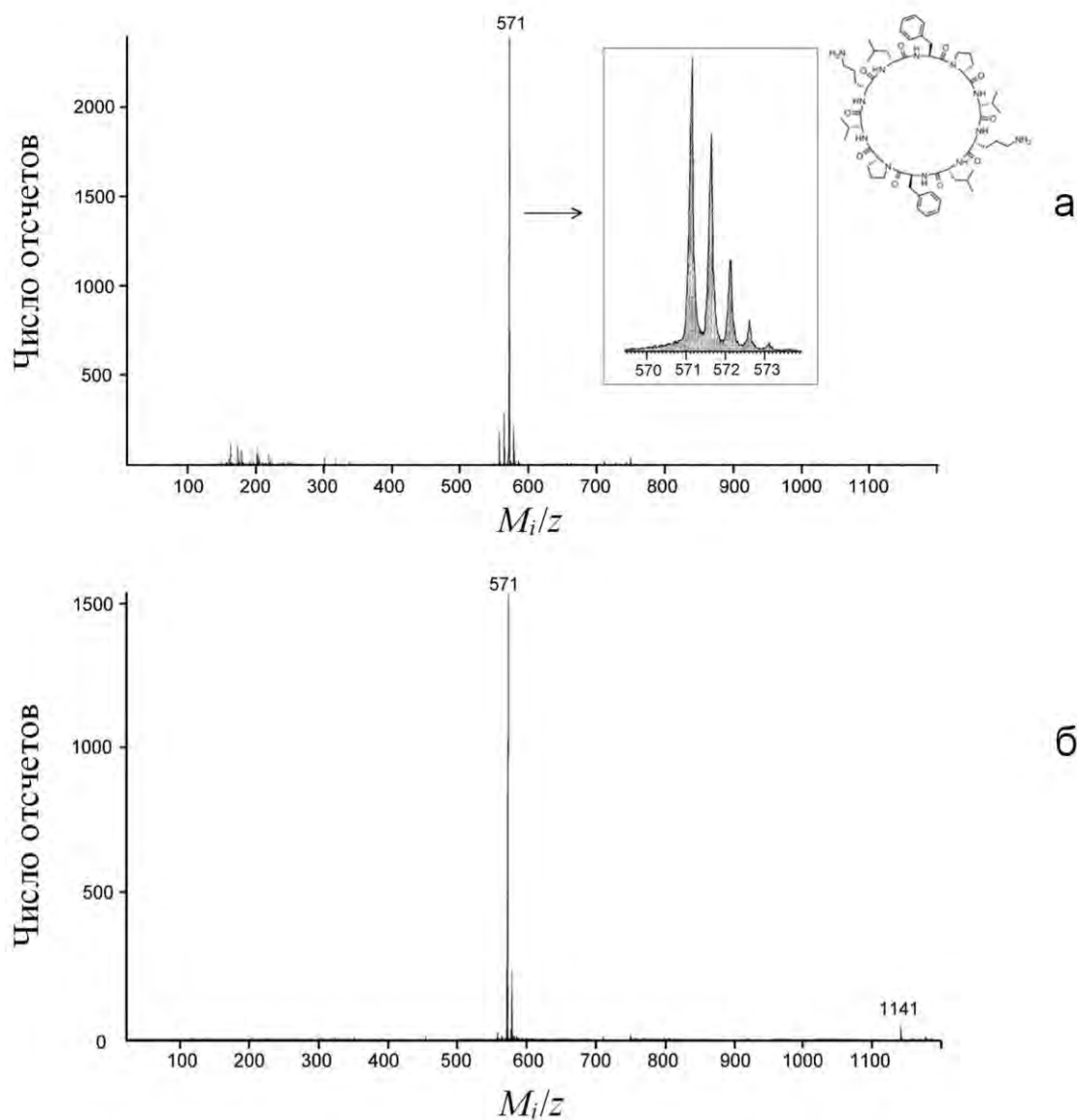


Рисунок 8.4. Масс-спектры положительных ионов грамицидина С, полученные с помощью времяпролетного масс-спектрометра с ортогональным ускорением ионов при использовании атмосферного мембранного ионного источника (а) и ионного источника с электрораспылением (б). Концентрации грамицидина в водно-спиртовом растворе  $10^{-4}$  М. Масс-спектр (а) получен при токе источника 35 нА. Диаметр каналов мембраны около 75 нм.

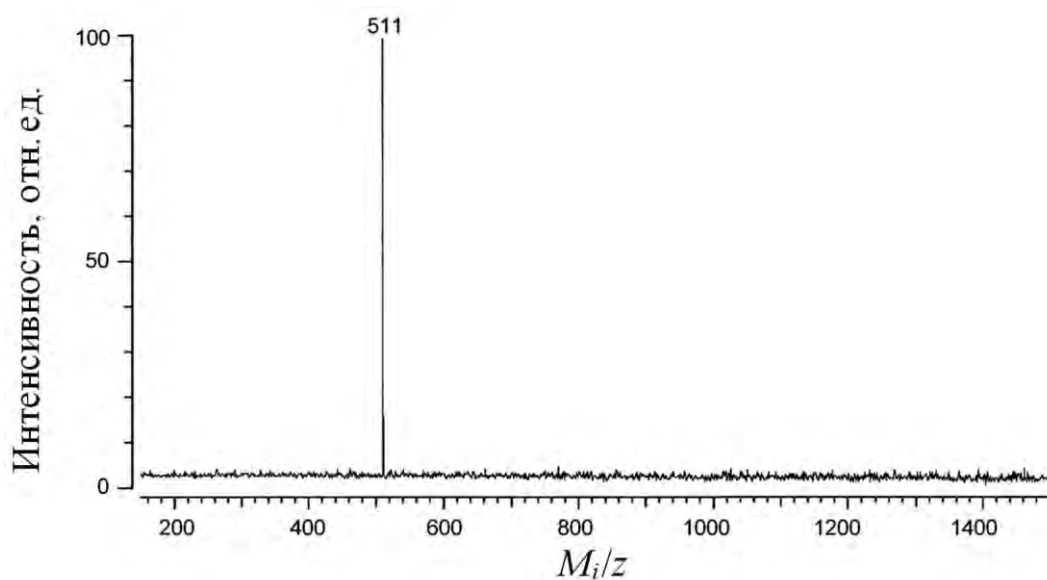
возникающие из-за присутствия в составе молекулы естественного изотопа углерода с массой 13 Да, расположены на расстоянии  $\Delta M_i/z = 0,5$ , а не на расстоянии 1, как для однозарядных ионов. Пики в области  $150 < M_i/z < 250$  не связаны с грамицидином, поскольку они присутствуют и в масс-спектре растворителя, не содержащего его.

На том же приборе для сравнения был записан масс-спектр ионов, полученных с атмосферным ионным источником, в котором используется электрораспыление. В этом случае в качестве растворителя использовался ацетонитрил с небольшой добавкой муравьиной кислоты. Этот растворитель является стандартным для получения ионов с помощью электрораспыления.

Масс-спектр, показанный на рисунке 8.4 (б), записан для концентрации грамицидина  $7 \cdot 10^{-5}$  М и потока раствора около 0,5 мкл/ч, ток распыления составлял около 10 нА. Как видно, интенсивности пиков двухзарядных квазимолекулярных ионов грамицидина в обоих случаях близки и составляет около  $2 \cdot 10^3$  отсчетов на  $10^5$  сканирований спектра. Время одного сканирования спектра составляло в этих экспериментах около 300 мкс.

Следующим шагом был переход от регистрации масс-спектров ионов тестового вещества к исследованию ионов, экстрагированных из растворов более сложных органических и биоорганических веществ. На рисунке 8.5 приведен масс-спектр ионов, экстрагированных в атмосферных условиях из раствора синтетического модельного пептида PHDTHESIS-NH<sub>2</sub>. Приведенный спектр получен для  $10^{-4}$  М раствора в водно-спиртовой смеси при полном токе через мембрану 70 нА. Основной пик в масс-спектре с  $M_i/z = 511$  соответствует дважды протонированной молекуле этого пептида.

На рисунке 8.6 приведены масс-спектры для растворов двух веществ PPGFSPFR и RPPGFSPF, молекулы которых являются фрагментами молекул брадикинина – естественно образующегося физиологически активного полипептида RPPGFSPFR, состоящего из девяти аминокислот (Н-Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg-OH в трёхбуквенной нотификации соединений), из которого удален аргинин, находящийся в различных положениях.



*Рисунок 8.5. Масс-спектр положительных ионов модельного пептида PHDTHESIS-NH<sub>2</sub>, полученных с помощью атмосферного мембранного ионного источника при использовании масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса.*

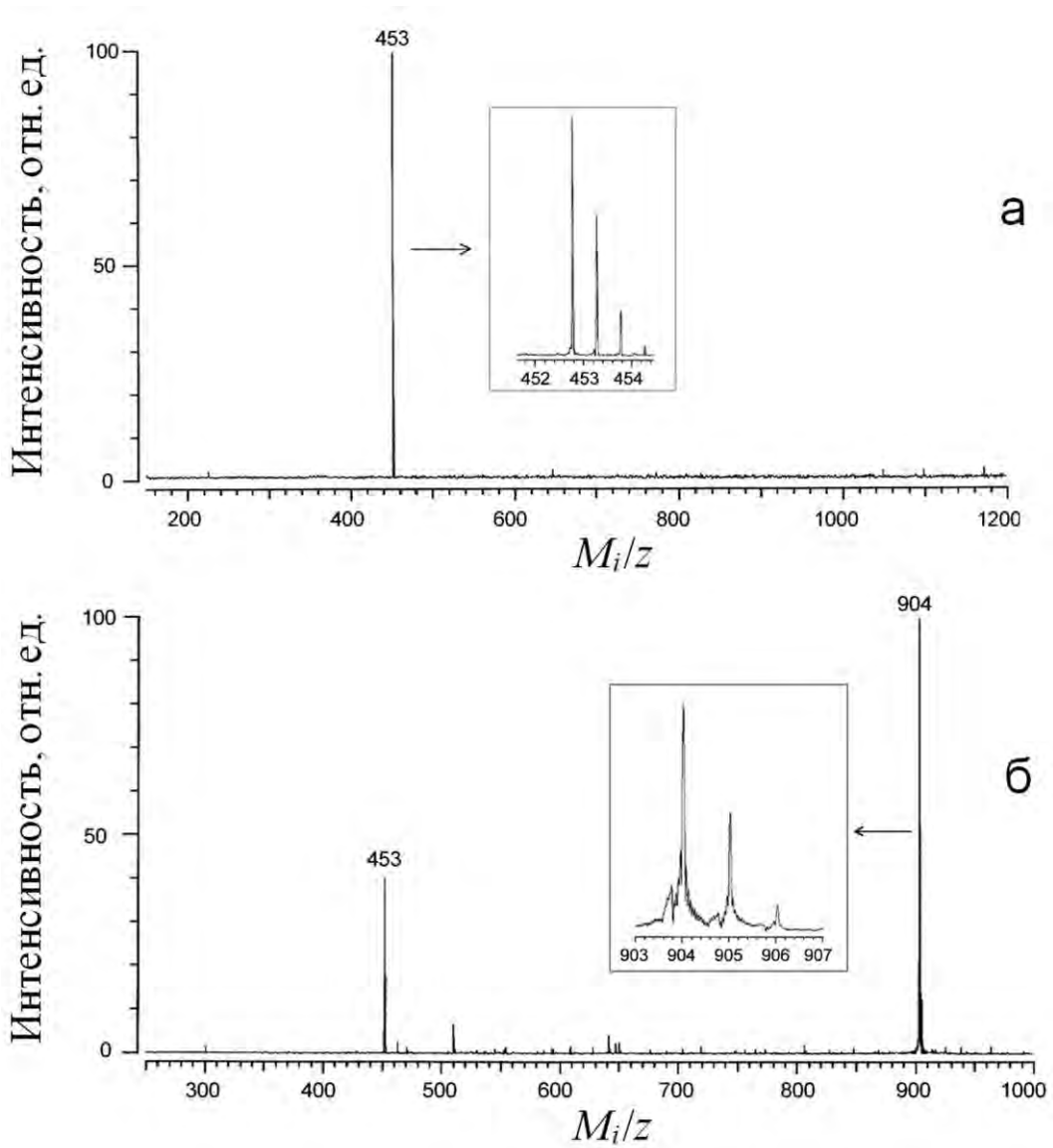


Рисунок 8.6. Масс-спектры положительных ионов фрагментов брадикинина, полученные с помощью атмосферного мембранного ионного источника при использовании масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса: а) – брадикинин без аргинина в положении 1 (PPGFSPFR) и б) – брадикинин без аргинина в положении 9 (RPPGFSPF).



Концентрация пептидов в растворе составляла  $10^{-4}$  М.

В обоих случаях хорошо видны двухзарядные ионы протонированных молекул пептида с  $M_i/z = 453$ . (В этих опытах диаметр каналов мембраны составлял около 60 нм, полный ток ионного источника около 30 нА). Если в одном случае наблюдается только двухзарядные ионы, то в другом основным пиком в масс-спектре является пик однозарядных ионов протонированного пептида с  $M_i/z = 904$ , что подтверждается анализом изотопной структуры пиков (см. вставки на рисунке 8.6).

Дальнейшее продвижение в изучении возможности использования атмосферного мембранного интерфейса для анализа биосоединений было связано с получением масс-спектров ещё более тяжёлых молекул – белков.

На рисунках 8.7 и 8.8 приведены масс-спектры, полученные с помощью атмосферного мембранного ионного источника при экстракции ионов из водных растворов двух биоорганических соединений, играющих важнейшую роль в регуляции жизнедеятельности – инсулина и убиквитина, молекулярная масса которых составляет около 5,8 кДа и 8,6 кДа, соответственно.

Инсулин является гормоном пептидной природы, вырабатываемым поджелудочной железой, основное действие которого заключается в снижении концентрации глюкозы в крови. Молекула человеческого инсулина состоит из двух аминокислотных цепей: А-цепь содержит 21 аминокислоту, В-цепь – 30. Эти цепи соединены друг с другом двумя дисульфидными мостиками, а третий дисульфидный мостик связывает отдаленные друг от друга аминокислоты А-цепи. Сложная глобулярная конфигурация молекулы инсулина важна для проявления его биологической активности [245]. Убиквитин – белок, состоящий из 76 аминокислотных остатков, присутствует в клетках живого организма, участвуя в различных биохимических процессах. Убиквитин влияет на внутриклеточную локализацию и функцию белков [246].

Концентрация белка в растворах составляла  $10^{-3}$  М. На рисунках 8.7 и 8.8 видно, что в масс-спектрах присутствуют пики многозарядных ионов этих белков. Так для раствора инсулина превалируют пики четырёх- и пятизарядных ионов с

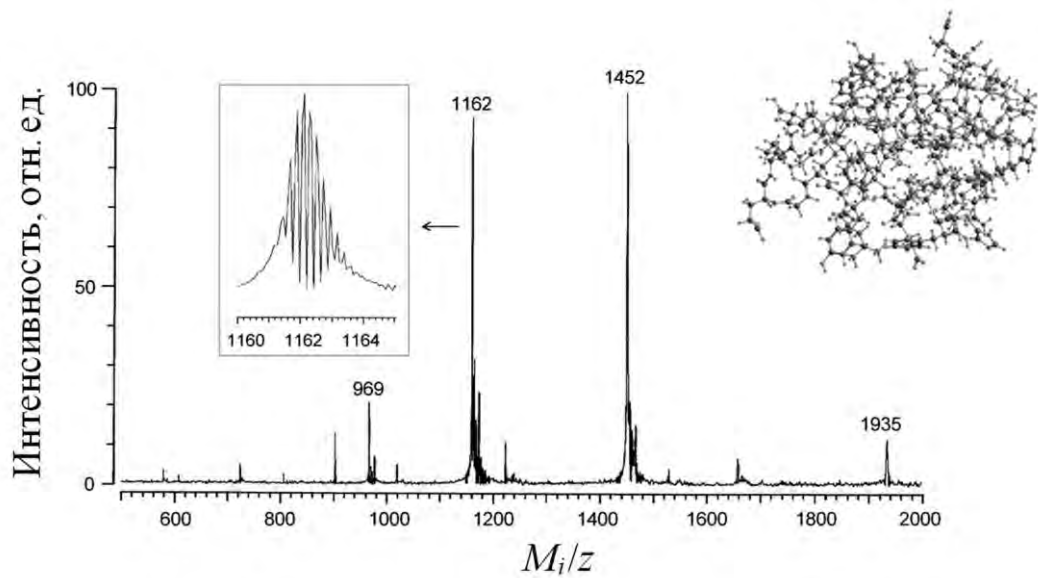
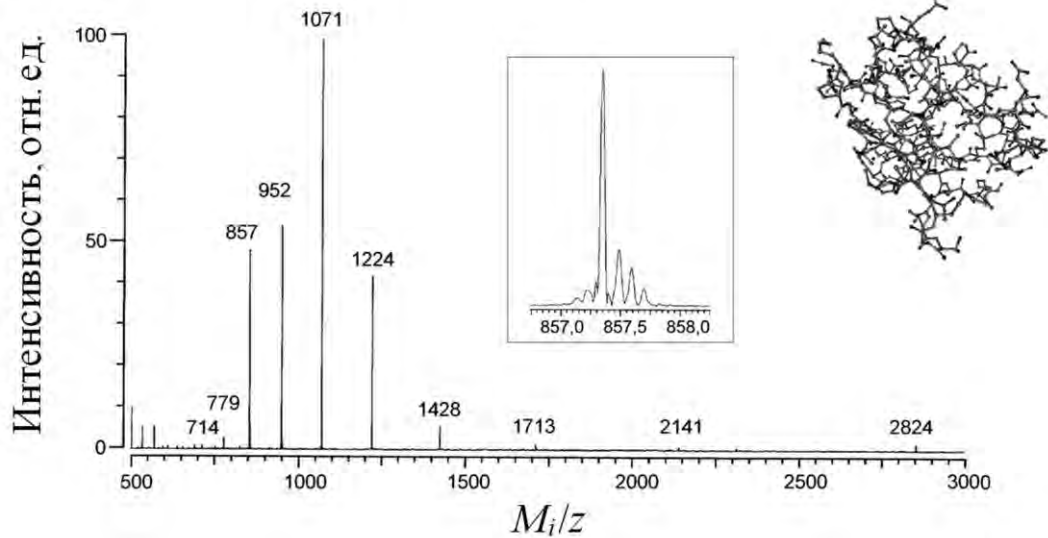


Рисунок 8.7. Масс-спектр положительных ионов человеческого инсулина, полученный с помощью атмосферного мембранного ионного источника при использовании масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса. Спектр записан при токе в цепи источника 10 нА. Диаметр каналов мембраны около 92 нм. Справа вверху – модель молекулы инсулина.



*Рисунок 8.8. Масс-спектр положительных ионов убиквитина бычьего, полученный с помощью атмосферного мембранного ионного источника при использовании масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса. Спектр записан при токе ионного источника 30 нА. Диаметр каналов мембраны около 72нм. Справа вверху показана модель молекулы убиквитина.*

$M_i/z$  1453 и 1162 соответственно. Для раствора бычьего убиквитина спектр зарядовых состояний более широк – от 4+ до 11+. Заметно, что объемный заряд в измерительной ячейке ионного циклотронного резонанса, обусловленный большим током ионов на входе масс-спектрометра, заметно уменьшал разрешение по массе в обоих случаях.

Особенности масс-спектральных приборов с атмосферной генерацией ионов не позволяют непосредственно регистрировать ионы, экстрагируемые из жидкости. Это связано с тем, что в этих приборах на входе в вакуумную камеру идёт процесс декластеризации ионов, а также происходит обрезание части масс-спектра в области малых масс ( $M_i/z < 100$ ) при использовании квадрупольных ступеней, как в случае применения времяпролётного анализатора.

Однако, как и для ионизации электрораспылением, важен тот факт, что в масс-спектрах наблюдаются пики, соответствующие нефрагментированным молекулярным ионам тяжёлых органических молекул. Таким образом, применение трековых мембран обеспечивает генерацию ионов в атмосфере без разрушения структуры анализируемых биомолекул.

Следует отметить, что, несмотря на достаточно стабильный ток в цепи источника, наблюдалась нестабильность в интенсивности регистрируемого масс-спектра при действии импульсного разряда в течение продолжительного времени. Стабильный масс-спектр с максимальной интенсивностью пиков наблюдался в течение нескольких минут после включения напряжения при типичном значении среднего тока ионного источника. Специфическое действие атмосферного импульсного разряда приводит со временем к засорению каналов мембраны в «рабочей зоне» продуктами разряда и, как следствие, к уменьшению тока экстрагированных из раствора ионов при неизменном токе источника.

Заметные необратимые изменения поверхности мембраны после её использования в течение длительного времени появляются уже при среднем токе источника в несколько наноампер. По-видимому, именно эти изменения являются основным фактором, определяющим стабильность работы атмосферного мембранного ионного источника.

### 8.3. Локальное электрическое поле у границы раздела фаз и механизм выхода ионов из жидкости

Для предотвращения необратимых разрушений мембраны и улучшения свойств мембранного интерфейса представляется важным оптимизировать режим работы устройства и, в частности, параметры стимулирующих импульсов. С другой стороны, такую оптимизацию трудно проводить без понимания механизма действия импульсов разрядов в атмосфере, которые стимулируют выход ионов из раствора, заполняющего каналы мембраны, в газовую фазу. Поэтому в качестве первого шага были рассмотрены возможные модели работы атмосферного мембранного ионного источника на качественном уровне, проводя лишь некоторые оценки.

Естественно считать, что лишь малая часть тока, проходящего через атмосферный мембранный источник, связана с ионами, экстрагируемыми из жидкости. Это предположение хорошо согласуется с тем, что при сохранении напряжения и толщины газового зазора замена мембраны плоским металлическим электродом без каналов слабо влияет на величину среднего тока, измеряемого в цепи источника. Таким образом, основная часть тока атмосферного ионного источника связана не с ионами, экстрагируемыми из каналов мембраны, а с зарядами, образовавшимися при электрическом пробое газового промежутка, то есть с ионами атмосферного разряда.

Вместе с тем, ионы, экстрагируемые из раствора хорошо видны при анализе газового потока, попадающего из воздушного зазора на вход масс-спектрометра. Каковы основные процессы, приводящие к выходу ионов из жидкости, заполняющей каналы мембраны, в атмосферных условиях? В ионных источниках, использующих электрораспыление, напряженность электрического поля у поверхности раствора обычно превышает  $10^5$  В/см. Усиление электрического поля вблизи поверхности жидкости обусловлено геометрией используемого капилляра, задающего начальную кривизну поверхности жидкости при разбрызгивании. В мембранном источнике наоборот, поверхность мембраны плоская. В этом случае

средняя напряженность электрического поля в газовом промежутке не превышает значения, определяемого электрической прочностью зазора, которая в использовавшихся условиях составляла около  $6 \cdot 10^4$  В/см. (Для воздуха в обычных условиях электрическая прочность близка к  $3 \cdot 10^4$  В/см. Наблюдаемое различие, связано, по-видимому, с малой толщиной зазора, которая составляла несколько десятых долей миллиметра.) Как было показано в предыдущей главе, электрическое поле такой напряженности не способно привести к разбрызгиванию раствора из каналов мембраны, поскольку для каналов диаметром менее 100 нм напряженность электрического поля, необходимая для преодоления сил поверхностного натяжения должна превышать  $10^7$  В/см.

Другой путь перевести ионы из жидкости в газовую фазу – прямое полевое испарение ионов из каналов без разбрызгивания раствора. Однако, как следует из результатов исследования полевого испарения ионов в вакуум, и в этом случае заведомо необходимо электрическое поле с напряженностью более  $10^6$  В/см, что на несколько порядков больше средней напряженности электрического поля в газовом промежутке. Возможность прямого полевого испарения ионов биологических соединений наряду с механизмом остаточного заряда подтверждается результатами компьютерного моделирования, проведенного в [247, 248].

Бомбардировка поверхности жидкости ионами противоположного знака, образованными в результате разряда в газовом промежутке, может быть рассмотрена в качестве одного из механизмов экстракции ионов из жидкости в газовую фазу. Этот механизм также требует, чтобы у поверхности жидкости существовало сильное электрическое поле. Для испарения из воды даже однозарядного кластерного иона соответствующего размера необходима энергия не менее 3 эВ [200]. Газофазные ионы могут обладать такой кинетической энергией только в том случае, если электрическое поле вблизи поверхности жидкости будет иметь напряженность не менее  $3 \cdot 10^5$  В/см, поскольку длина свободного пробега ионов при атмосферном давлении составляет около  $10^{-5}$  см. Принимая во внимание тот факт, что в экспериментах наблюдается выход

больших многозарядных ионов, и что на испарение ионов может идти лишь очень малая часть кинетической энергии падающих ионов, можно ожидать, что в этом случае напряженность электрического поля должна бы быть тоже значительно больше указанной величины.

Для того чтобы объяснить факт генерации больших молекулярных ионов в атмосферном ЭМИИ необходимо предположить, что существует некий механизм, поддерживающий сильное локальное электрическое поле вблизи границы раздела жидкость/газ. Причем его напряженность существенно превышает среднюю напряженность поля в промежутке между мембраной и входным электродом прибора, обеспечивая эффективный выход ионов из раствора либо путем прямого полевого испарения, либо путем электрораспыления.

Таким механизмом, приводящим к формированию сильного локального электрического поля над поверхностью жидкости в каналах мембраны, является зарядка поверхности диэлектрической мембраны ионами, знак которых противоположен знаку ионов, экстрагируемых из жидкости. Подобный механизм реализуется в электромембранном ионном источнике при прямом полевым испарении ионов в вакуум [189]. Основное различие состоит в происхождении частиц, заряжающих поверхность мембраны. Зарядка поверхности мембраны увеличивает напряженность электрического поля у поверхности жидкости, находящейся в каналах мембраны, создавая сильные локальные электрические поля с напряженностью более 1 МВ/см даже тогда, когда разность потенциалов между поверхностью мембраны и жидкостью составляет не более 10 В. В атмосферном мембранном источнике такую зарядку могут обеспечить ионы из газового разряда в зазоре между мембраной и экстрагирующим электродом. При этом создается достаточно сильное локальное электрическое поле, которое стимулирует переход ионов даже сложных органических молекул непосредственно в газовую фазу.

Следует отметить, что также, как при формировании локального поля при экстракции ионов в вакуум, и в этом случае очень важна проводимость полимера, которая определяет степень зарядки поверхности мембраны. В атмосферных

условиях присутствие влаги в воздухе и адсорбция воды на поверхности мембраны или нагрев, связанный с протеканием тока по поверхности, могут привести к увеличению поверхностной проводимости полимера и, как следствие, к снижению напряженности экстрагирующего поля и прерыванию процесса экстракции ионов из жидкости. Обработка поверхности мембраны атмосферными ионами из разряда также может влиять на поверхностную проводимость мембраны.

Пренебрегая электропроводностью, максимальную разность потенциалов между жидкостью и поверхностью мембраны  $U_{surf}$  сразу после импульса газового разряда можно оценить следующим образом:

$$U_{surf} \approx U_b \varepsilon d_m / d_g, \quad (8.2)$$

где  $U_b$  – напряжение пробоя газового промежутка толщиной  $d_g$ ,  $d_m$  – толщина мембраны, а  $\varepsilon \approx 3$  – диэлектрическая постоянная полимера. Величина  $U_{surf}$ , оцененная таким образом, является средней по всей области пробоя. Локальное же значение из-за неоднородности в распределении разрядного тока может быть выше. Неполная разрядка электрической емкости между мембраной и экстрагирующим электродом после пробоя наоборот понижает эту величину. С учетом этих обстоятельств оценка по соотношению (8.2) позволяет считать, что в использованных условиях величина  $U_{surf}$  была в интервале 3÷30 В. Принимая во внимание, что заряд на поверхности мембраны может накапливаться в течение нескольких импульсов разряда, величина  $U_{surf}$  может быть и существенно больше. Таким образом, разность потенциалов между жидкостью и поверхностью мембраны вполне может находиться в подходящей области значений.

Пока нет достаточных экспериментальных данных для того, чтобы сделать однозначный вывод о том, какой конкретный механизм выхода ионов из жидкости работает в условиях проводившихся экспериментов. Анализ на основе теоретической модели [189], приводит к выводу, что для использованных мембран переход от режима прямого полевого испарения ионных кластеров к режиму многоканального электрораспыления, в котором первоначально



образуются заряженные капельки, должен происходить при  $U_{surf} > 50$  В. Выделить вклады этих процессов, принимая во внимание неопределенность экспериментальных условий, пока трудно.

Таким образом, можно лишь утверждать, что в рассматриваемой модели электрический пробой играет роль генератора носителей тока (электронов или ионов), которые способны зарядить мембрану до потенциала, необходимого для выхода ионов из раствора. Масс-спектрометрия с атмосферным вводом пробы позволяет идентифицировать эти ионы, но не дает информации о процессах, происходящих в ионном источнике, поэтому для понимания механизма выхода ионов в атмосферном электромембранном источнике нужны направленные исследования.

Для выяснения условий генерации ионов в электромембранном ионном источнике были проведены исследования импульсов тока в системе раствор/мембрана/газ. Измерения проводили при атмосферном давлении с помощью схемы, изображенной на рисунке 8.9. Цель этих экспериментов состояла в том, чтобы получить сведения об энергетических характеристиках стимулирующих выход ионов импульсов, а также выявить особенности кинетики атмосферного разряда применительно к мембранному интерфейсу.

Для улучшения воспроизводимости результатов экстрагирующий электрод имел заостренную форму и размещался близко к поверхности мембраны. Такая схема позволяла уменьшить напряжение пробоя газового промежутка без увеличения электрической емкости системы. Газовый поток, удаляющий ионы из разрядной зоны, был направлен параллельно поверхности мембраны. Напряжение до 3 кВ подавалось через резистор сопротивлением 2,5 ГОм. Ионный ток записывался с помощью осциллографа, сигнал на который снимался с измерительного резистора сопротивлением 100 Ом, подключенного к экстрагирующему электроду.

Наблюдаемый полный ток, протекающий в цепи, представляет собой последовательность импульсов, которые инициируются пробоем газового промежутка. Энергию в импульсе разряда можно оценить из соотношения

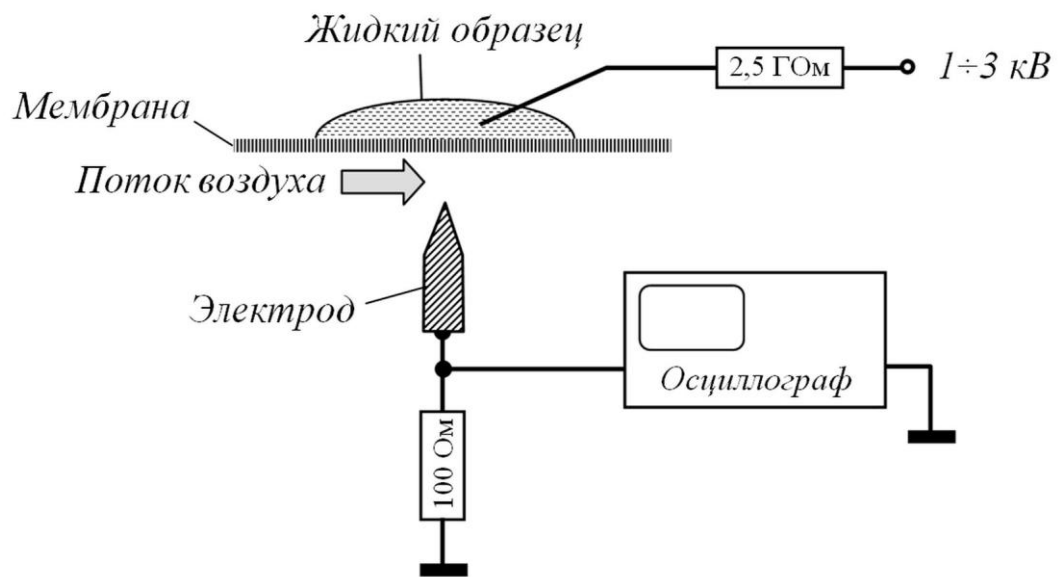


Рисунок 8.9. Схема мембранного интерфейса, использовавшегося для исследования кинетики разрядного тока в системе жидкость-мембрана-газ.

$$W_{max} = C_g U_b^2 / 2. \quad (8.3)$$

Используемая конструкция позволила уменьшить энергию разряда до нескольких наноджоулей, что примерно на три порядка меньше, чем в масс-спектральных экспериментах, когда энергия разряда составляла несколько микроджоулей. Это связано как с уменьшением  $C_g$ , так и со снижением напряжения пробоя, поскольку  $W_{max}$  квадратично зависит от  $U_b$ .

С другой стороны, энергия в импульсе разряда может быть вычислена непосредственно из измерений разрядного тока и напряжения пробоя:

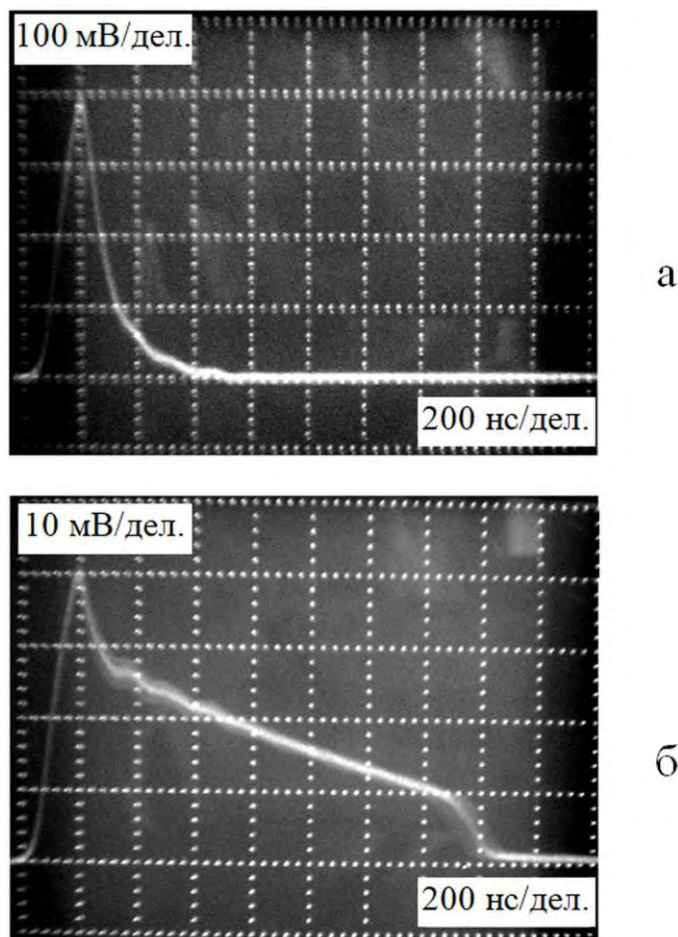
$$W_{exp} = Q U_b / 2, \quad (8.4)$$

где  $Q$  – заряд, равный интегралу разрядного тока за время импульса.

Чтобы понять особенности пробоя в системе жидкость/мембрана/газ, кинетика разрядного тока сравнивалась при сохранении всех геометрических параметров с кинетикой тока в системе, в которой мембрана заменялась металлическим электродом. На рисунке 8.10 показана кинетика тока при разряде на металлический электрод и на мембрану с раствором йодистого калия в концентрации  $10^{-2}$  М в смеси 50/50 воды и глицерина. Использувавшиеся условия низкоэнергетичного разряда позволяли получать воспроизводимую кинетику тока в течение длительного времени как при разряде на металлический электрод, так и при разряде на мембрану, пропитанную раствором. Более того, в этом случае видимых изменений на поверхности мембраны после продолжительной обработки разрядом обнаружено не было.

Для разряда на металлический электрод наблюдался короткий импульс разрядного тока длительностью около 200 нс (рисунок 8.10 а). В этом случае за время импульса происходила полная разрядка межэлектродной емкости, так что после импульса поле в газовом зазоре практически отсутствовало.

После замены металлического электрода мембраной амплитуда тока уменьшалась на порядок. Интеграл тока для разряда на мембрану меньше, чем при разряде на металлический электрод примерно в 3 раза (рисунок 8.10 б). Это означает, что в случае разряда на мембрану межэлектродная емкость разряжается



*Рисунок 8.10. Осциллограммы разрядного тока в системе с металлическим электродом (а) и с мембраной в качестве положительного электрода (б). Период повторения импульсов пробоя около 1,7 мс. Напряжение пробоя воздушного промежутка – 1 кВ.*

не полностью, а электрическое поле продолжает существовать в промежутке между электродами даже между импульсами пробоя. Такое поведение тока разряда, скорее всего, связано с тем, что ток ограничивается высоким электрическим сопротивлением мембраны, когда заряд на ее поверхности не успевает стекать через каналы.

Главная особенность кинетики разрядного тока, по сравнению с разрядом на металлический электрод, состоит в том, что в случае мембраны наблюдается дополнительная медленная компонента тока с характерным резким спадом на конце (рисунок 8.10 б). Увеличение межэлектродного промежутка увеличивает напряжение пробоя, а также увеличивает и время до начала резкого обрыва тока.

По-видимому, для объяснения кинетики тока в системе жидкость-мембрана-газ есть две возможности. Наблюдаемые изменения величины и кинетики тока можно связать с зарядкой диэлектрической мембраны в течение разряда. Зарядка мембраны приводит к уменьшению напряженности электрического поля в газовом зазоре и, как следствие, уменьшению тока в разряде, а также специфической кинетике.

Напряженность электрического поля в газовом промежутке сразу после окончания импульса может быть оценена из сравнения интегралов тока для разрядки на металлический электрод и на мембрану следующим образом:

$$E = E_b (Q_{met} - Q) / Q_{met} \approx 20 \text{ кВ/см}, \quad (8.5)$$

где  $Q_{met}$  – интеграл тока в импульсе при разрядке на металл, а электрическая прочность воздуха  $E_b \approx 30 \text{ кВ/см}$ .

Появление медленной компоненты наблюдаемого тока может быть связан также с выходом положительно заряженных ионов из жидкости, заполняющей каналы мембраны. В этом случае время характерного резкого снижения тока соответствует времени пролета ионов от мембраны до экстрагирующего электрода в газовой фазе  $\tau_d$ , которое определяется соотношением

$$\tau_d = d_g / \mu_i E_g, \quad (8.6)$$

где  $E_g$  – напряженность электрического поля в газовом зазоре, а  $\mu_i$  – подвижность ионов в воздухе. Используя экспериментально определяемые значения  $\tau_d = 1,5$  мкс,  $d_g \approx 0,3$  мм, а также характерную подвижность ионов при атмосферном давлении  $\mu_i \approx 1$  см<sup>2</sup>/В·с, для напряженности электрического поля в зазоре получим значение

$$E = d_g / \tau_d \mu_i \approx 20 \text{ кВ/см}, \quad (8.7)$$

которое немного меньше известного значения для пробойной напряженности электрического поля для воздуха при атмосферном давлении. Это значение хорошо согласуется с результатом сравнения токов разряда на металлический электрод и на мембрану с раствором, а также с выводом о том, что за время импульса тока газовый промежуток в этом случае разряжается не полностью.

Остаточное электрическое поле в газовом промежутке уменьшает вероятность выноса воздушным потоком экстрагированных ионов из зоны выхода. Для эффективного выноса ионов из зоны экстракции скорость воздушного потока должна быть, по крайней мере, сравнимой с дрейфовой скоростью ионов в остаточном электрическом поле:

$$v_{flow} \approx v_{drift} \approx \mu_i E. \quad (8.8)$$

Соотношение (8.8) при использовании  $E$  из (8.5) дает  $v_{drift} \approx 0,2$  км/с.

Полученная скорость дрейфа ионов близка к скорости распространения звука в атмосфере  $v_{sound} \approx 0,33$  км/с. В приведенных экспериментах скорость воздушного потока была существенно меньше скорости распространения звука ( $v_{flow} \ll v_{drift}$ ), поэтому заметного влияния скорости воздушного потока на ток в разрядном промежутке обнаружено не было. Таким образом, в условиях проводившихся экспериментов основная часть экстрагированных из раствора ионов необратимо гибла на электроде, не успевая выноситься воздушным потоком из пространства между мембраной и экстрагирующим электродом. Однако, как было установлено в сравнительных экспериментах, чувствительность определения сложных биоорганических ионов даже в этих условиях не уступала чувствительности масс-спектрального анализа при использовании ионного

источника с электрораспылением. В связи с этим есть основания ожидать, что оптимизация работы атмосферного мембранного интерфейса должна привести к существенному повышению эффективности отвода ионов газовым потоком, что представляется важным для достижения большей чувствительности масс-спектрального анализа ионного состава растворов.

#### **8.4. Перспективы использования мембранного интерфейса в тандемных приборах с масс-спектральным детектированием**

Принимая во внимание возможности развития метода, вполне ожидаемо, что применение многоканального мембранного интерфейса в атмосферных ионных источниках может стать альтернативой широко используемому электрораспылению растворов, как методу для получения ионов тяжелых биоорганических молекул. Для оценки перспектив необходимо знать свойства такого интерфейса и возможности его использования в различных условиях.

В биологических исследованиях широко используется предварительное разделение сложных смесей на компоненты, которые идентифицируются методами масс-спектрометрии. В частности, высокопроизводительная жидкостная хроматография (ВЖХ или HPLC в англоязычной аббревиатуре) с масс-спектральной идентификацией разделенных компонент дает возможность осуществлять непрерывный анализ биологических растворов (HPLC/MS анализ). В качестве интерфейса в таких анализах в основном применяется электрораспыление раствора, прошедшего через хроматограф [239, 249–251]. Для оценки возможности применения мембранного интерфейса для проведения анализа растворов на тандемных приборах такого типа важно знать его некоторые свойства, относящиеся к способности работать в условиях хроматографического разделения растворов. В частности важно, чтобы после прохождения такого интерфейса состав многокомпонентных смесей, плохо разделяющихся хроматографически, отображался правильно. Важным также является требование

возможности работы с различными растворителями, которые используются при хроматографическом разделении анализируемой смеси. И, наконец, необходимо, чтобы такой интерфейс работал стабильно, по крайней мере, в течение времени хроматографического разделения, которое составляет обычно несколько минут. Способность удовлетворить этим базовым требованиям рассматривается как демонстрация возможности использования мембранного интерфейса в тандемных приборах типа HPLC/MS.

При проведении экспериментальной проверки свойств мембранного интерфейса энергия стимулирующих импульсов пробоя была уменьшена по сравнению с первыми опытами, что должно было обеспечить долговременную стабильность выхода ионов из жидкости. Схема, использовавшаяся для идентификации ионов, экстрагированных из каналов мембраны при атмосферном давлении показана на рисунке 8.3. Расстояние между мембраной и входным капилляром масс-спектрометра было около 0,3 мм. Между входным капилляром и металлическим корпусом источника, на котором крепилась мембрана, через резистор сопротивлением в 1 ГОм прикладывалось напряжение до 3 кВ. Типичные значения тока составляли до 10 нА. Экстрагируемые ионы, увлекаемые воздушным потоком, попадали во входной капилляр масс-спектрометра с ортогональным ускорением ионов (Mariner 2, Applied Biosystems). Полное количество регистрируемых ионов определялось после их разделения по массам.

Для проверки возможности мембранного интерфейса передавать состав многокомпонентных смесей использовался раствор двух пептидов – грамицидина С и ангиотензина II в концентрации  $5 \cdot 10^{-6}$  М каждый. В качестве растворителя использовали 40% водный раствор ацетонитрила с 0,1% добавкой муравьиной кислоты (типичный растворитель источников с электрораспылением раствора). Масс-спектр, полученный с использованием атмосферного мембранного интерфейса, показан на рисунке 8.11.

Как и при использовании электрораспыления, в спектре наблюдаются протонированные молекулы исходных веществ в разных зарядовых состояниях.



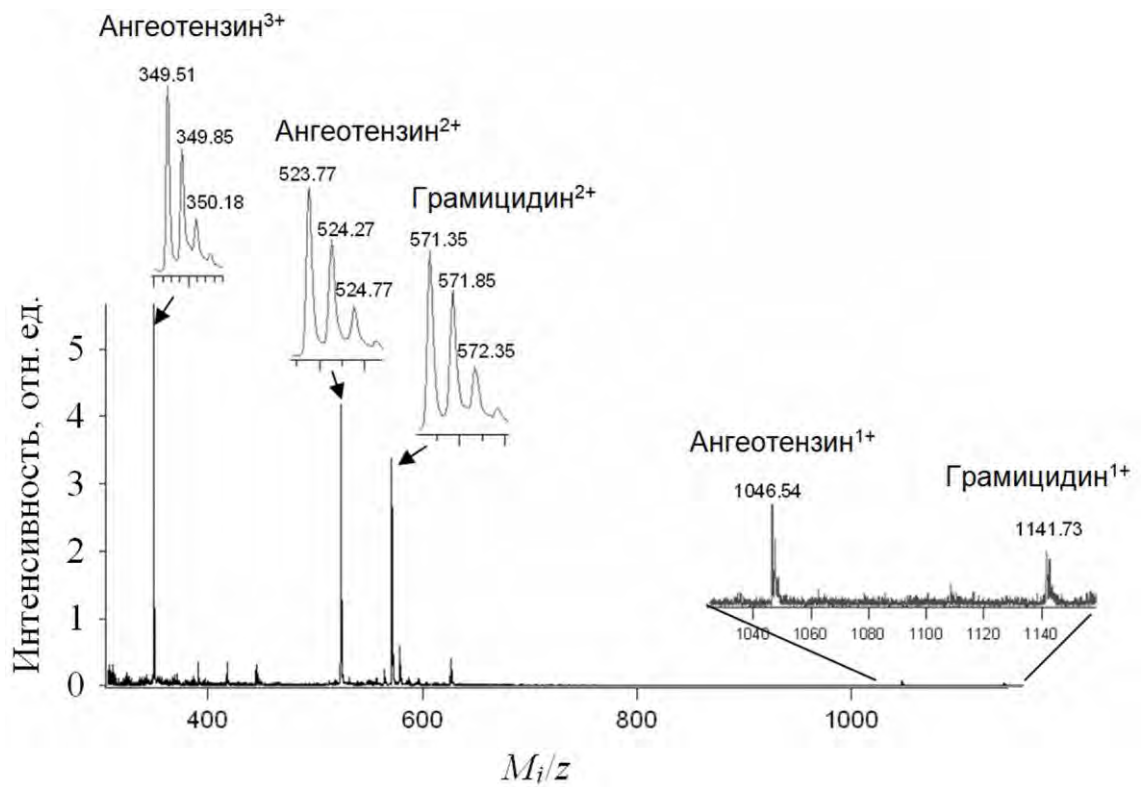


Рисунок 8.11. Масс-спектр для смеси грамицидина С и ангеотензина II, полученный с помощью атмосферного мембранного ионного источника при использовании типовой для электрораспыления растворителя.

Грамицидин С дает в масс-спектре слабый пик однозарядных ионов с  $M_i/z = 1141,72$  и интенсивный пик с  $M_i/z = 571,36$ . Да при полном отсутствии ионов с более высокими зарядовыми состояниями.

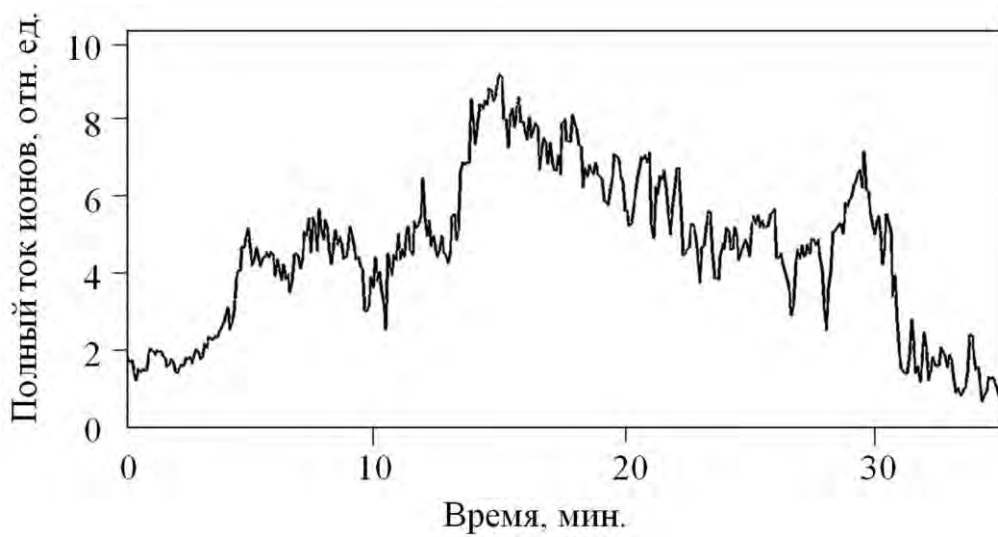
Как при электрораспылении ангиотензин II с двумя основными аминокислотами и концевой аминогруппой в отличие грамицидина дает в масс-спектре одно- двух- и трехзарядные ионы с  $M_i/z$  соответственно 1046,54, 523,77 и 349,51. Идентификация ионов подтверждается изотопным составом всех пиков.

Уменьшение среднего тока источника по сравнению с первыми опытами по атмосферной экстракции биоорганических ионов, действительно привело к возможности более продолжительной записи масс-спектров. Как показано на рисунке 8.12, продолжительность бесперебойной работы ионного источника составила более 30 минут без прокачки жидкого образца. (Близкое время бесперебойной работы обеспечивает и так называемый наноспрей [252, 253], использующий электрораспыление раствора через очень тонкий капилляр и малый расход пробы).

Возможность работать с разными растворителями проверялась на растворах еще более тяжелого белка – цитохрома С. Этот белок содержит в своем составе 104 аминокислоты и имеет молекулярную массу более 12 кДа. Он является компонентом дыхательной цепи митохондрий и играет важную роль в переносе электрона между комплексами дыхательной цепи [254]. Было показано, что ионные формы цитохрома С также могут быть извлечены из раствора в газовую фазу с помощью атмосферного мембранного интерфейса.

На рисунке 8.13 показан масс-спектр для различных растворов цитохрома С. При использовании мембранного интерфейса можно работать не только со стандартным растворителем (вода/ацетонитрил/муравьиная кислота), но и в качестве растворителя применять чистую воду, в отличие от традиционного электрораспыления. Оказалось, что масс-спектры, положительных ионов цитохрома С очень сильно отличаются в зависимости от условий в растворителе.

Таким образом, применение мембранной техники, с точки зрения изучения биофизических аспектов белков, более информативно по сравнению с



*Рисунок 8.12. Зависимость полного ионного тока, регистрируемого в масс-спектре, от времени после включения напряжения на ионном источнике для  $10^{-4}$  М раствора ангиотензина II в воде. Максимальное число ионов в масс-спектре около  $5 \cdot 10^5$ . Напряжение на ионном источнике 2 кВ.*

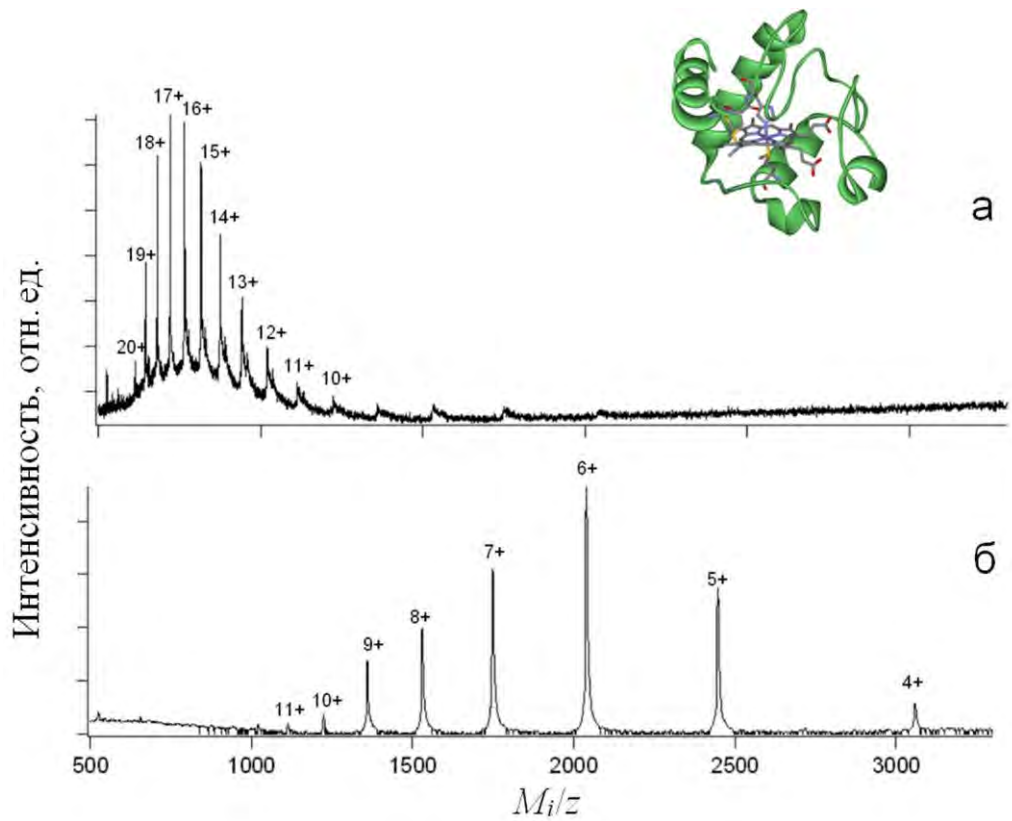


Рисунок 8.13. Масс-спектр ионов цитохрома С при сильной денатурации белка (а) и в условиях нативного состояния белка (б). Структура молекулы цитохрома С в комплексе с гемом (комплекс железа с протопорфирином) показана вверху.

электрораспылением. Важно отметить, что в этих экспериментах концентрация белка была более чем в 10 раз меньше, чем в первых экспериментах с убиквитином и инсулином и составляла  $8 \cdot 10^{-5}$  М.

Масс-спектр, приведенный на рисунке 8.13 (а), получен с использованием типичного для электрораспыления растворителя, содержащего 20% ацетонитрила и 0,2% муравьиной кислоты в воде. В этих условиях сильной денатурации белка наблюдается распределение высокозарядных ионов цитохрома С в диапазоне зарядовых состояний от  $10^+$  до  $20^+$  с максимумом при зарядовом состоянии  $17^+$ . При использовании в качестве растворителя чистой воды в масс-спектре наблюдаются ионы в существенно более низких зарядовых состояниях от  $4^+$  до  $11^+$  с максимумом в распределении при заряде иона  $6^+$  (рисунок 8.13 (б)).

Естественно считать, что в чистой воде белок находится в нативном (естественном) состоянии, в то время как в подкисленном растворителе белок разворачивается, предоставляя дополнительные места для протонирования. Важно, что при этом не происходит изменения химического состава белка, поскольку независимо от того используется ли чистая вода, или подкисленный растворитель деконволюция масс-спектров (т.е. восстановление массы молекулы исходного вещества по массе протонированных форм) дает одинаковую молекулярную массу соединения – 12228,8 Да. Таким образом, оказалось, что при использовании мембранного интерфейса экстракция ионов из воды происходит достаточно эффективно, в то время как экстракция ионов белков из чистой воды при использовании традиционного интерфейса с электрораспылением затруднена.

Полученные результаты показывают, что применение атмосферного мембранного интерфейса в тандемных приборах типа HPLC/MS является перспективным. Масс-спектры, полученные с помощью атмосферного мембранного ионного источника, демонстрируют возможность использования этого интерфейса для неразрушающей экстракции ионов из водных растворов. По сравнению с капиллярами, которые применяют при электрораспылении растворов, трековые мембраны просты в обращении и значительно дешевле. Основные проблемы, возникающие при развитии этого направления, связаны с

оптимизацией конструкции и условий работы ионного источника для того, чтобы обеспечить долговременную стабильность, а также высокую эффективность переноса ионов из жидкого раствора в газовую фазу.

Использование полимерных мембран с наноразмерными каналами оказывается перспективным для биологической масс-спектрометрии, так как они способны обеспечить получение газофазных ионов тяжелых биоорганических соединений (пептидов и белков) из растворов, включая водные растворы без применения протонирующих добавок. Очень важным является и тот факт, что в этой технике расход образца, содержащего дорогостоящие биоорганические вещества существенно меньше, чем при использовании электрораспыления.

### **Заключение**

В целом проведенные исследования демонстрируют большие возможности использования полимерных трековых мембран с каналами наноразмерного диаметра как для изучения фундаментальных аспектов полевого испарения ионов из растворов, так и для решения прикладных задач масс-спектрального анализа растворов в различных областях науки, включая химическую физику, химию, биохимию, биологию, экологию и медицину. В ходе проведения работ разработаны методики применения трековых мембран в ионных источниках для масс-спектрального анализа растворов, а также методики для изучения особенностей функционирования мембранного интерфейса, включая механизмы создания электрических полей, стимулирующих выход ионов из жидкости, формирование пучков ионов, покидающих жидкость в сильном электрическом поле [255]. Изучены возможности применения мембранного интерфейса в ВЖХ с масс-спектральной идентификацией веществ.

Полученные результаты дают возможность сделать следующие выводы.

1. Трековые мембраны позволяют осуществлять прямой транспорт ионов из полярных растворов в газовую фазу. Определены размеры каналов мембран и их

поверхностная плотность для обеспечения эффективной эмиссии ионов в электрических полях высокой напряженности без разрушения границы раздела фаз в различных условиях, а также требования к используемым растворителям. Ионные источники с мембранным интерфейсом могут использоваться для анализа растворов масс-спектральными приборами различного типа.

2. В ионном источнике с мембранным интерфейсом электрическое поле высокой напряженности, стимулирующие выход ионов из полярной жидкости, заполняющего каналы мембраны, в установившемся режиме поддерживается зарядкой поверхности диэлектрической мембраны вторичными ионами, а в нестационарном режиме – за счет электростатического эффекта острия, возникающего на конце канала с проводящим раствором.

3. Ток ионов, выходящих раствора, зависит от концентрации ионов в растворе. Для однозарядных ионов он пропорционален корню квадратному из концентрации ионов в растворе, что позволяет использовать прямое полевое испарение ионов с применением мембранного интерфейса в аналитических целях. Ионный ток из чистого растворителя обусловлен автопротолизом растворителя.

4. В условиях прямого полевого испарения из водно-глицериновых смесей, реализуемых в мембранном ионном источнике, в газовую фазу переходят кластерные ионы, в состав которых входят несколько молекул глицерина. Распределение таких ионов по числу молекул растворителя, строение кластерной оболочки и её размер зависят от размера центрального иона, локализации заряда на центральном ионе, а также свойств растворителя. Широкое распределение ионных кластеров по энергии поступательного движения связано с распадом части кластерной оболочки после выхода из жидкости.

5. В сильном электрическом поле, необходимом для эффективной эмиссии ионов из раствора, концентрация ионов полярного растворителя на границе раздела фаз возрастает на несколько порядков по сравнению с их равновесной концентрацией, что вызвано увеличением константы автопротолиза в приграничном слое, находящимся в электрическом поле высокой напряженности. Повышение концентрации продуктов автопротолиза в приграничном слое может

влиять на зарядовое состояние сложных биоорганических ионов аналита, регистрируемое масс-спектральными приборами, использующими полевые методы экстракции ионов из растворов.

6. Интерфейс на основе трековой мембраны может быть использован для извлечения ионов из полярного раствора в импульсных источниках ионов. Импульсный режим существенно улучшает управление потоком ионов, выходящих из раствора, и позволяет обеспечить его хорошее согласование с времяпролетными масс-спектрометрами. Применение в интерфейсе поверхностно модифицированных мембран с проводящим слоем на вакуумной стороне существенно снижает возможность генерации посторонних ионов во вторичных процессах за счет использования низковольтных импульсов напряжения. В перспективе интерфейс с поверхностно модифицированной мембраной может обеспечить безбарьерный транспорт ионов из полярного раствора в паровую фазу.

7. Мембранный интерфейс может использоваться для извлечения ионов из полярных растворов в атмосферных условиях с последующей их регистрацией масс-спектральным прибором, использующим атмосферную ионизацию. Генерация газофазных ионов, включая ионы тяжелых биоорганических молекул и белков, происходит путем их неразрушающей экстракции из полярного раствора в газовую фазу с возможностью сохранения при этом их нативной структуры.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении выражаю благодарность всем тем, кто способствовал и помогал выполнению этой работы. В первую очередь хочу отметить тех моих коллег, которых уже нет с нами. Это: доктор физико-математических наук, профессор Б.С. Яковлев, который был инициатором использования мембран для прямой экстракции ионов из растворов; член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор В.Л. Тальрозе, который оказывал постоянную поддержку в развитии этого направления исследований; доктор физико-математических наук, профессор А.Ф. Додонов, внесший большой вклад в становление экспериментальной базы масс-спектральной части исследований;



кандидат физико-математических наук М.И. Маркин, помогавший в разработке и изготовлении ионных источников, проведении экспериментов с атмосферным интерфейсом, а также Л.И. Новикова, которая помогала мне в подготовке и проведении экспериментов с начала проведения работ.

Выражаю благодарность сотрудникам Филиала ФИЦ ХФ РАН из нашей лаборатории ионизационных процессов в плотных средах: Е.А. Буйдо за участие в проведении экспериментов, обработке результатов и моделировании электрических полей в мембранном интерфейсе, кандидату физико-математических наук С.Г. Хидирову за участие в развитии экспериментальной базы и проведении экспериментов, кандидату физико-математических наук И.В. Сулименкову, принимавшему участие в проведении масс-спектральных исследований в лаборатории динамической и кинетической масс-спектрометрии, кандидату технических наук Г.Н. Савенкову за помощь в анализе поверхности мембран с использованием электронной микроскопии, а также моей дочери – кандидату физико-математических наук Е.А. Гольцовой за помощь в моделировании электрических полей и процессов с участием ионных кластеров в мембранном источнике ионов.

Выражаю признательность за сотрудничество ученым из зарубежных научных организаций, в которых также проводились отдельные части работы: доктору И. Шехтеру и доктору В.В. Гридину из Израильского технологического института Технион (Хайфа, Израиль) за исследования фундаментальных аспектов полевого испарения ионов из каналов полимерных мембран для, профессору Р.А. Зубареву, с которым проводили совместные эксперименты на ИЦР-спектрометре в Университете Южной Дании (Оденсе, Дания) и доктору М.А. Болдуину из масс-спектрального центра Университета Калифорнии в Сан-Франциско (Сан-Франциско, США) за сотрудничество в изучении атмосферной экстракции ионов.

Кроме того, выражаю благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований, Программе фундаментальных исследований Президиума РАН, фонду гражданских исследований и разработок CRDF, а также программе INTAS за существенную финансовую поддержку проводившихся исследований.

### Список сокращений

ЭМИИ – электромембранный ионный источник

ИНЭПХФ РАН – Институт энергетических проблем химической физики

Российской академии наук

ЭГДИ – электрогидродинамическая ионизация

ПШИР – полевое испарение ионов из растворов

Да – единица массы, принятая в масс-спектрометрии ( $1 \text{ Да} = 1 \text{ а.е.м.} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ )

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбция-ионизация

MALDI – matrix-assisted laser desorption ionization

ВЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

HPLC – high performance liquid chromatography

HPLC/MS – high performance liquid chromatography/mass spectrometry

(хромато/масс-спектрометрия)

SIMS – secondary-ion mass spectrometry

PET – polyethylene terephthalate (лавсан)

### Список литературы

1. Iribarne J.V., Thomson B.A. On the evaporation of small ions from charged droplets // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 64. Iss. 6. – P. 2287–2294.
2. Stimpson B. P., Simons D.S., Evans C.A.Jr. Mass Spectrometry of solvated ions generated directly from the liquid phase by electrohydrodynamic ionization // *J. Phys. Chem.* – 1978. – V. 82. – P. 660–670.
3. Müller E.W. Field desorption // *Phys. Rev.* – 1956. – V. 102. – Iss. 3. – P. 618–624.
4. Müller E.W., Tsong T.T. Field ion microscopy, field ionization and field evaporation // *Prog. Surf. Sci.* – 1974. – V. 4. – P. 1–139.
5. Mass spectrometry of proteins and peptides / Ed. J.R. Chapman / *Methods in molecular biology*. V. 146. – Totowa, NJ: Humana Press, 2000. – 526 P.
6. Protein and peptide analysis by mass spectrometry / Ed. J. R. Chapman / *Methods in Molecular Biology*. V. 61. – Totowa, NJ: Humana Press, 1996. – 350 P.

7. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 С.
8. Лебедев А.Т., Артеменко К.А., Самгина Т.Ю. Основы масс-спектрометрии белков и пептидов – М.: Техносфера, 2012. – 176 С.
9. Zeleny J. Instability of electrified liquid surfaces // *Phys. Rev.* – 1917. – V. 10. Iss. 1. – P. 1–6.
10. Taylor G. Studies in electrohydrodynamics. I. The circulation produced in a drop by electrical field // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* – 1966. – V. 291. – Iss. 1425. – P. 159–166.
11. Grimm R.L., Beauchamp J.L. Dynamics of field-induced droplet ionization: time-resolved studies of distortion, jetting, and progeny formation from charged and neutral methanol droplets exposed to strong electric fields // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. Iss. 16. – P. 8244–8250.
12. Kebarle P., Peschke M. On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 406. – P. 11–35.
13. Kebarle P., Tang L. From ions in solution to ions in the gas phase: the mechanism of electrospray mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 1993. – V. 65. – No. 22. – P. 972A-986A.
14. Duft D, Achtzehn T., Müller R., Huber B.A., Leisner T. Coulomb fission: Rayleigh jets from levitated microdroplets // *Nature.* – 2003. – V. 421. – Iss. 6919. – P. 128.
15. Collins R.T., Sambath K., Harris M.T., Basaran O.A. Universal scaling laws for the disintegration of electrified drops // *PNAS.* – 2013. – V. 110. – No. 13. – P. 4905-4910.
16. Crotti S., Seraglia R., Traldi P. Some thoughts on electrospray ionization mechanisms // *Eur. J. Mass Spectrom.* – 2011. – V. 17. – P. 85–100.
17. Thomson B.A., Iribarne J.V. Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure // *J. Chem. Phys.* – 1979. – V. 71. – P. 4451–4463.
18. Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C. M. Electrospray ionization-principles and practice // *Mass Spectrom. Rev.* – 1990. – V. 9. – Iss. 1. –

- P. 37–70.
19. Röllgen F.W., Bramer-Weger E., Biltfering L. Field Ion Emission from Liquid Solutions: Ion Evaporation against Electrohydrodynamic Disintegration // *J. Phys. Colloques.* – 1987. V. 48. – No. C6. – P. 253–256.
  20. Fenn J.B. Ion formation from charged droplets: roles of geometry, energy and time // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 1993. – V. 4. – Iss. 7. – P. 524–535.
  21. Gamero-Castaño M., Fernández de la Mora J. Kinetics of small ion evaporation from the charge and mass distribution of multiply charged clusters in electrosprays // *J. Mass Spectrom.* – 2000. – V. 35. – Iss. 7. – P. 790–830.
  22. Loscertales I.G., Fernández de la Mora J. Experiments on the kinetics of field evaporation of small ions from droplets // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103. – Iss. 12. – P. 5041–5060.
  23. Gamero-Castaño M. Electric-Field-Induced Ion Evaporation from Dielectric Liquid // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89. No. 14. – P. 147602(1–4).
  24. Banerjee S., Mazumdar S. Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte // *Int. J. Anal. Chem.* – 2012. – V. 2012. – Iss. 8. – P. 282574(1–40).
  25. Luedtke W.D., Landman U., Chiu Y.-H., Levandier D.J., Dressler R.A., Sok S., Gordon M.S. Nanojets, electrospray, and ion field evaporation: molecular dynamics simulations and laboratory experiments // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – Iss. 40. – P. 9628–9649.
  26. Kebarle P., Verkerk U.H. Electrospray: From ions in solution to ions in the gas phase, what we know now // *Mass Spectrom. Rev.* – 2009. – V. 28. – Iss. 6. – P. 898–917.
  27. Балакин А.А. Страницы моей памяти // Наш Тальрозе. Воспоминания. К 85-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН В.Л. Тальрозе / отв.ред. В.Н. Емохонов; Институт энергетических проблем химической физики РАН. – М.: Наука, 2007. – С. 149–166. – 331 С.
  28. Яковлев Б.С. Использование трековых мембран для транспорта ионов из жидкости в газовую фазу // *Химия высоких энергий.* – 1995. – Т. 29. – С. 421–

- 422.
29. Yakovlev B.S., Talrose V.L., Fenselau C. Membrane Ion Source for Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1994. – V. 66. – Iss. 10. – P. 1704–1707.
  30. Lauritsen F.R., Kotiaho T. Advances in membrane inlet mass spectrometry (MIMS) // *Rev. Anal. Chem.* – 1996. – V. 15. – Iss. 4. – P. 237–264.
  31. Gridin V.V., Kim T.K., Bekkerman A., Bulatov V., Jung K.-H., Schechter I. Diffusion-limited extraction of organic ions by a track-membrane interfaced vacuum inlet // *Eur. J. Mass Spectrom.* – 2003. – V. 9. – Iss. 3. – P. 187–193.
  32. Gridin V. V., Schechter I. Thermally activated electrostatic injection of solvated ions by a track membrane interfaced vacuum feedthrough // *Anal. Chem.* – 1998. – V. 70. – Iss. 11. – P. 2213–2217.
  33. Balakin A.A., Gridin V. V., Schechter I. Track Membrane Mediated Electrostatic Introduction of Cluster Ions into TOF Mass Spectrometer // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – Iss. 47. – P. 9470–9475.
  34. Balakin A. A., Dodonov A. F., Markin M. I., Novikova L. I., Soulimenkov I. V., Talroze V. L., Budnik B. A., Haselmann K. F., Zubarev R. A. Polymer Track Membranes for Extraction of Ions from Aqueous Solutions at Atmospheric Pressure // *Eur. J. Mass Spectrom.* – 2002. – V. 8. – Iss. 2. – P. 79–84.
  35. Balakin A.A., Buido E.A., Markin M.I., Novikova L.I., Baldwin M.A. Polymer track membranes for atmospheric pressure field extraction of ions from liquid solutions // *J. Electrostat.* – 2010. – V. 68. – Iss. 1. – P. 96–100.
  36. Principles of mass spectrometry applied to biomolecules / Ed. J. Laskin, C. Lifshitz. – Hoboken, NJ: Wiley, 2006. – 685 P.
  37. Kanu A. B., Dwivedi P., Tam M., Matz L., Hill H. H. Jr. Ion mobility-mass spectrometry // *J. Mass Spectrom.* – 2008. – V. 43. – Iss. 1. – P. 1–22.
  38. Shvartsburg A.A., Smith R.D. Fundamentals of traveling wave ion mobility spectrometry // *Anal. Chem.* – 2008. – V. 80. – Iss. 24. – P. 9689-9699.
  39. Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H. Jr. Ion Mobility Spectrometry / 3rd Edition. – Boca Raton FL: CRC Press, 2016. – 444 P.
  40. Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry: A tool in the war against terror // *Bull. Isr.*

- Chem. Soc. – 2009. – V. 24. – P. 26–30.
41. Born M. Volumen und Hydratationswärme der Ionen / Z. Physik. – 1920. – V. 1. – P. 45–48.
  42. Roux B., Ai H., Karplus M. Molecular basis for the Born model of ion solvation // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – Iss. 11. – P. 4683–4688.
  43. Dülcks Th., Rollgen F.W. Ionization conditions and ion formation in electrohydrodynamic mass spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. – 1995. – V. 148. – Iss. 1–2. – P. 123–144.
  44. Müller E.W. Field Ion Microscopy // Science. – 1965. – V. 149. – No. 3684. – P. 591–601.
  45. Müller E.W., Tsong T.T. Field ion microscopy: Principles and applications. – NY: Elsevier, 1969. – 380 P.
  46. Mahoney J.F., Yahiku A.Y., Daley H.L., Moore R.D., Perel J. Electrohydrodynamic Ion Source // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40, – Iss. 13. – P. 5101–5106.
  47. Габович М. Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // УФН. – 1983. – Т. 140. – Вып. 1. – 137–151.
  48. Дудников В.Г. Шабалин А.Л. Получение ионных пучков из расплавов диэлектриков в режиме ЭГД эмиттера // Письма в ЖТФ. – 1985. – Т. 11. – №. 3 – С. 808–812.
  49. Габович М. Д., Гасанов И.С., Проценко И.М. О стабильности тока жидкометаллических эмиттеров ионов // ЖТФ. – 1988. – Т. 58. – №. 12. – С. 2367–2370.
  50. Bell A.E., Schwind G.A., Pao S., Swanson L.W. Lithium ion emission from f liquid-metal-ion source of LiNO<sub>3</sub> // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. – 1989. – V. 88. – No. 1. – P. 56–68.
  51. Дудников В.Г., Шабалин А.Л. Электрогидродинамические эмиттеры ионов // ПМТФ.–1990. – №. 2.– С. 3–30.
  52. Prewett P.D., Mair G.L.R. Focused Ion Beams from Liquid Metal Ion Sources // Taunton, Somerset, England: Research Studies Press; NY: Wiley, 1991. – 344 P.

53. Григорьев А.И, Ширяева С.О. Электрогидродинамические аспекты функционирования жидкометаллических источников ионов // ЖТФ. – 1992. – Т. 62. – Вып. 12. – С. 10–20.
54. Сихарулидзе Г.Г. Механизм ионизации в жидкометаллическом ионном источнике. Источник для тугоплавких металлов // ЖТФ. – 1997. – Т. 67. – №. 11. – С. 82–87.
55. Гасанов И.С. О генерации ионов и микрокапель в эмиттерах на проводящей жидкости // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – Вып. 17. – С. 23–28.
56. Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice / Ed. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. – NY.: Springer, 2005. – 357 P.
57. Bischoff L. Application of mass-separated focused ion beams in nano-technology // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. – 2008. – Vol. 266. – P. 1846-1851.
58. Голубев О.Л., Блащенко Н.М., Логинов М.В. Источники ионов полевого испарения на основе сплавов и соединений // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – Вып. 20. – С. 43–49.
59. Голубев О.Л., Блащенко Н.М., Логинов М.В. Состав ионного тока в процессе полевого испарения некоторых бинарных и тройных соединений при различных температурах // ЖТФ. – 2012. – Т. 82. – №. 3. – С. 111–116.
60. Толстогузов А.Б., Белых С.Ф., Гуров В.С., Лозован А.А., Таганов А.И., Teodoro O.M.N.D., Трубицын А.А., Ченакин С.П. Источники ионов на основе низкотемпературных ионных жидкостей для аэрокосмического применения, нанотехнологии и микрозондового анализа // ПТЭ. – 2015. – №. 1. – С. 5–20.
61. Gamero-Castaño M., Hruby V. Electrospray as a source of nanoparticles for efficient colloid thrusters // J. Propul. Power. – 2001. – V. 17. – P. 977–987.
62. Bocanegra R., Fernandez de la Mora J., Gamero-Castaño M. Ammonium electrolytes quench ion evaporation in colloidal propulsion // J. Propul. Power. – 2004. – V. 20. – P. 728–735.
63. Iribarne J.V., Dziedzic P.J., Thomson B.A. Atmospheric pressure ion evaporation-mass spectrometry // Int. J. Mass Spec. Ion Phys. – 1983. – V. 50. – Iss. 3. – P. 331–347.

64. Schottky W. Über den Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomsonschen Bildkraft, auf die Elektronenemission der Metalle // *Physikalische Zeitschrift*. – 1914. – V. 15. – P. 872–878.
65. Тамм И.Е. Основы теории электричества : изд. 11. – М.: Физматлит, 2003. – 616 С.
66. Gamero-Castaño M., Fernandez de la Mora J. Mechanisms of electrospray ionization of singly and multiply charged salt clusters // *Anal. Chim. Acta*. – 2000. – V. 406. – Iss. 1. – P. 67–91.
67. Storozhev, V. B.; Nikolaev, E. N. Computer simulations of the fission process of charged nanometre droplets // *Philos. Mag*. – 2004. – V. 84. – Iss. 2. – P. 157–171.
68. Labowsky M. A, Fenn J.B., Fernandez de la Mora J. Continuum model for ion evaporation from a drop: effect of curvature and charge on ion solvation energy // *Anal. Chem. Acta*. – 2000. – V. 406. – P. 105–118.
69. Labowsky M. A model for solvated ion emission from electrospray droplets // *Rapid Commun. Mass Spectrom*. – 2010. – V. 24. – Iss. 21. – P. 3079–3091.
70. Caleman C., van der Spoel D. Evaporation from water clusters containing singly charged ions // *Phys. Chem. Chem. Phys*. – 2007. – V. 9. – Iss. 37. – P. 5105–5111.
71. Egorov A. V., Brodskaya E. N., Laaksonen A. The effect of ions on solid-liquid phase transition in small water clusters. A molecular dynamics simulation study // *J. Chem. Phys*. – 2003. – V. 118. – No 14. – P. 6380–6386.
72. Burnham C.J., Petersen M.K., Day T.J.F., Iyengar S.S., Voth G.A. The properties of ion-water clusters. II. Solvation structures of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{H}^+$  clusters as a function of temperature // *J. Chem. Phys*. – 2006. – V. 124. – Iss. 2. – P. 024327(1–9).
73. Guharay S.K., Dwivedi P., Hill H.H.Jr. Ion mobility spectrometry: ion source development and applications in physical and biological sciences // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2008. – V. 36. – No 4. – P. 1458–1470.
74. Valaskovic G.A., Murphy J.P., Lee M.S. Automated orthogonal control system for electrospray ionization // *J. Am. Soc. Mass Spectrom*. – 2004. – V. 15. – Iss. 8. –



- P. 1201–1215.
75. Fernandez de la Mora, J. The fluid dynamics of Taylor cones // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 2007. – V. 39. – P. 217–243.
  76. Pfeifer J., Hendricks C. Parametric studies of electrohydrodynamic spraying // *AIAA.* – 1968. – V. 6. – Iss. 3. – P. 496–502.
  77. Петрин А.Б. О неустойчивости конических выступов на поверхности жидкости в электрическом поле // *ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 132. – Вып. 6. – С. 1409–1414.
  78. Cloupeau M., Prunet-Foch B. Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode // *J. Electrostatics.* – 1989. – V. 22. – P. 135–159.
  79. Evans C. A., Jr., Hendricks C. D. An electrohydrodynamic ion source for the mass spectrometry of liquids // *Rev. Sci. Instrum.* – 1972. – V. 43. – P. 1527–1530.
  80. Colby B. N., Evans C.A. Electrohydrodynamic ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 1973. – V. 45. – Iss. 11. – P. 1884–1889.
  81. Simons D.S., Colby B.N., Evans C.A. Jr. Electrohydrodynamic ionization mass spectrometry - the ionization of liquid glycerol and non-volatile organic solutes // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* – 1974. – V. 15. – Iss. 3. – P. 291–302.
  82. Stimpson B.P., Evans C.A. Jr. Electrohydrodynamic ionization mass spectrometry: Review of instrumentation, mechanisms and applications // *J. Electrostatics.* – 1978. – V. 5. – P. 411–430.
  83. Stimpson B.P., Evans C.A. Jr. Electrohydrodynamic Ionization Mass Spectrometry of Biochemical Materials // *Biomed. Mass Spectrom.* – 1978, – V. 5. – Iss. 1. – P. 52–63.
  84. Lai S.-T.F., Evans C.A. Jr. Electrohydrodynamic ionization mass spectrometry: Pyrimidines, purines, nucleosides and nucleotides // *Biomed. Mass Spectrom.* – 1979. – V. 6. – Iss. 1. – P. 10–14.
  85. Vestal M.L. Ionization techniques for nonvolatile molecules // *Mass Spectrom. Rev.* – 1983. V. 2. – Iss. 4. – P. 447–480.
  86. Beckey, H. D. Field desorption mass spectrometry: A technique for the study of thermally unstable substances of low volatility // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*

- 1969. – V. 2. – Iss. 6. – P. 500–503.
87. Giessmann V., Röllgen F. W. Electrodynamic effects in field desorption mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* – 1981. – V. 38. – Iss. 1–2. – P. 267–279.
88. Alexandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. On the working characteristics of an ion source with electrohydrodynamic introduction of liquids into the mass spectrometer // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1983. – V. 54. – No. 1–2. – P. 231–235.
89. Cook K.D. Electrohydrodynamic mass spectrometry // *Mass Spectrosc. Rev.* 1986. – V. 5. – Iss. 4. – P. 467–519.
90. Григорьев А.И. О полевом испарении ионов из растворов электролитов // *Письма в ЖТФ.* – 2001. – Т. 27. – №. 7. – С. 89–94.
91. Gamero-Castaño M., Fernandez de la Mora J. Direct measurement of ion evaporation kinetics from electrified liquid surfaces // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – Iss. 2. – P. 815–832.
92. Colby B.N., Evans C.A., Jr. Electrohydrodynamic ionization mass spectrometry / Ed. A.R. West / *Adv. Mass. Spectrom.* V. 6 / Barking, Essex: Applied Science Publishers, 1974. – P. 565–570.
93. Золотой Н. Б., Карпов Г. В., Тальрозе В. Л., Ратлендик Г.И., Васюта Ю.В. Масс-спектрография полевого испарения ионов из жидких растворов в глицерине // *Журнал аналитической химии.* – 1980. – Т. 35. – Вып. 8. – С. 1461–1468.
94. Ligon W.V.Jr. Extraction and analysis of organic cations from acid solution with strong electric fields and mass spectrometry // *Science.* – 1979. – V. 204. – No. 4389. – P. 198–200.
95. Garoz D., Bueno C., Larriba C., Castro S., Romero-Sanz I., Fernandez de la Mora J., Yoshida Y., Saito G. Taylor cones of ionic liquids from capillary tubes as sources of pure ions: The role of surface tension and electrical conductivity // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – Iss. 6. – P. 064913(1–10).
96. Hogan C.J.Jr., Fernandez de la Mora J. Tandem ion mobility-mass spectrometry

- (IMS-MS) study of ion evaporation from ionic liquid-acetonitrile nanodrops // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009, – V. 11. – Iss. 36. – P. 8079–8090.
97. Romero-Sanz I., Bocanegra R., Fernandez de la Mora J., Gamero-Castaño M. Source of heavy molecular ions based on Taylor cones of ionic liquids operating in the pure ion evaporation regime // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – Iss. 5. – P. 3599–3605.
98. Larriba C., Castro S., Fernandez de la Mora J., Lozano P. Monoenergetic source of kilodalton ions from Taylor cones of ionic liquids // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – Iss. 8. – P. 084303(1–6).
99. Castro S., Fernandez de la Mora J. Effect of tip curvature on ionic emissions from Taylor cones of ionic liquids from externally wetted tungsten tips // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 105. – Iss. 3. – P. 034903(1–8).
100. Castro S., Larriba C., Fernandez de la Mora J., Lozano P., Sümer S., Yoshida Y., Saito G. Effect of liquid properties on electrosprays from externally wetted ionic liquid ion sources // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – Iss. 9. – P. 094310(1–5).
101. Ku B. K., Fernandez de la Mora J. Cluster ion formation in electrosprays of acetonitrile seeded with ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – Iss. 39. – P.14915–14923.
102. Lozano P., Martinez-Sanchez M. Ionic liquid ion sources: characterization of externally wetted emitters // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 282. – Iss. 2. – P. 415–421.
103. Dole M., Mack L.L., Hines R.L., Mobley R.C., Ferguson L.D., Alice M.B. Molecular beams of macroions // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – Iss. 5. – P. 2240–2249.
104. Mack L.L., Kralik P., Rheude A., Dole M. Molecular beams of macroions. II // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 52. – Iss. 10. – P. 4977–4986.
105. Clegg G.A., Dole M. Molecular beams of macroions. III. Zein and polyvinylpyrrolidone // *Biopolymers*, – 1971– V. 10. – Iss. 5. – P. 821–826.
106. Золотой Н. Б., Карпов Г. В., Тальрозе В. Л., Ратлендик Г.И., Васюта Ю.В. Масс-спектрография полевого испарения ионов из воды и водных растворов.

- Водные растворы иодида натрия и сахарозы // Журнал аналитической химии. – 1980. – Т. 35. – Вып. 9. – С. 1781–1791.
107. Zolotoy N.B., Karpov G.V. Mass spectrometry of field evaporation of ions from solutions. The mechanism of the phenomenon in aqueous solutions // Phys. Letters A. – 1989. – V. 142. – Iss. 4–5. – P. 251–255.
108. Zolotoy N.B., Karpov G.V. Distribution of alkaline metal ions with respect to hydration power in aqueous solutions // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 232. – No. 1–2. – P. 43–46.
109. Zolotoy N.B., Karpov G.V. Hydration probabilities of cluster ions of alkaline metals in aqueous solutions // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 239. – No. 1–3. – P. 158–160.
110. Taylor G. Disintegration of water drops in an electric field // Proc. R. Soc. A. – 1964. – V. 280. – No. 1382. – P. 383–397.
111. Crowley J.M. Role of Joule heating in the electrostatic spraying of liquids // J. Appl. Phys. – 1977. – V. 48. – Iss. 1. – P. 145–147.
112. Huberman M.N. Measurement of the energy dissipated in the electrostatic spraying process // J. Appl. Phys. – 1970. – V. 41. – Iss. 2. – P. 578–584.
113. Добычин С.Л., Мильман Б.Л., Туркина М.Я. Об электрогидродинамической ионизации – новом методе получения ионов в масс-спектрометрии // Теор. эксперим. химия. – 1979. – Т. 15. – №. 4. – С. 429–433.
114. Lüttgens U., Dülcks Th., Röllgen W.F. Field induced disintegration of glycerol solutions under vacuum and atmospheric pressure conditions studied by optical microscopy and mass spectrometry // Surf. Sci. – 1992. – V. 266. – Iss. 1–3. – P. 197–203.
115. Juraschek R., Röllgen F.W. Pulsation phenomena during electrospray ionization // Int. J. Mass Spectrom. – 1998. – V. 177. – Iss. 1. – P. 1–15.
116. Dülcks T., Röllgen F.W. Ion source for electrohydrodynamic mass spectrometry // J. Mass Spectrom. – 1995. – V. 30. – Iss. 2. – P. 324–332.
117. Lüttgens U., Röllgen W.F., Cook K.D. Optical studies of electrohydrodynamic disintegration of liquids in EH and ES mass spectrometry // Methods and

- Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules – NATO Science Series B: Book 269 / Ed. K.G. Standing, W. Ens. – NY.: Springer, 1991. – P. 185–193. – 344 P.
118. Stark J.P.W., Alexander M.S., Smith K.L. Electrospray pulsation: A diagnostic to understand cone-jet stability and minimum flow // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 115. – Iss. 4. – P. 044905(1–10).
119. Hijano A.J., Loscertales I.G., Ibáñez S.E., Higuera F.J. Periodic emission of droplets from an oscillating electrified meniscus of a low-viscosity, highly conductive liquid // *Phys. Rev. E.* – 2015. – V. 91. – Iss. 1. – P. 013011(1-12).
120. Higuera F.J., Ibáñez S.E., Hijano A.J., Loscertales I.G. Pulsating emission of droplets from an electrified meniscus // *J. Aerosol. Sci.* – 2013. – V. 66. – P. 193–208.
121. Zhou J., Gao D., Yao D., Leist S.K., Fei Y. Mechanisms and modeling of electrohydrodynamic phenomena // *International Journal of Bioprinting.* – 2019. – V. 5. – No. 1. – P. 1–19.
122. Золотой Н.Б. Масс-спектрометрия полевого испарения ионов из растворов. Определение напряженности электрического поля с целью выяснения механизма полевого испарения ионов из растворов // *ЖТФ.* – 1995. – Т. 65. – Вып. 11. – С. 159–163.
123. Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е. Определение молекулярной массы нуклеиновых оснований и нуклеотидов методом масс-спектрографии полевого испарения ионов из растворов // *Химическая физика.* – 1982. – №. 5. – С. 575–580.
124. Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е. Определение молекулярной массы продуктов реакций в жидкости методом масс-спектрографии полевого испарения ионов из растворов // *Химическая физика.* – 1982. – №. 7. – С. 893–896.
125. Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е. Масс-спектрометрия полевого испарения комплексов краун-эфиров с щелочноземельными металлами // *Теорет. и эксперим. химия.* – 1988. – Т. 24. – №. 2. – С. 239–242.

126. Золотой Н.Б., Карпов Г.В. Масс-спектрографический метод полевого испарения ионов из растворов (ПШИР) как потенциальная возможность экспериментального определения величин изменения энтальпии сольватации ионов и ионных кластеров в растворах электролитов // ДАН. – 2007. – Т. 416. – №. 5. – С. 637–641.
127. Золотой Н.В. Оценка изменения энтальпии гидратации протона в воде // ДАН. – 2006. – Т. 406. – №. 5. – С. 634–636.
128. Карпов Г. В. Критерии надежности экспериментальных результатов в методе полевого испарения ионов из растворов // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – №. 1. – С. 100–104.
129. Балакин А.А., Мчедлишвили Б.В., Новикова Л.В., Олейников В.А., Толмачев А.В., Флеров Г.Н., Тальрозе В.Л., Яковлев Б.С. Полевой источник ионов. Авторское свидетельство СССР № 1542322 от 8 октября 1989г. Заявка № 4382445. Приоритет изобретения 24 февраля 1988 г. : Заявитель ИНЭПХФ РАН // Б.И. – 1990. – №. 5. – С. 273.
130. Covey T.R., Thomson V.A., Schneider V.B. Atmospheric pressure ion sources // Mass Spectrom. Rev. – 2009. – V. 28. – P. 870– 897.
131. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении – новый метод масс-спектрометрического анализа // ДАН. – 1984. – Т. 277. – №. 2. – С. 379–383.
132. Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Галль Н.Р. Масс-спектрометрия ЭРИАД (электроспрей) как новый метод изотопного и элементного анализа // Масс-спектрометрия. – 2007. – Т. 4. – №. 1. – С. 11–18.
133. Laiko, V.V.; Baldwin, M.A.; Burlingame, A.L. Atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry // Anal. Chem. – 2000. – V. 72. – Iss. 4. – P. 652–657
134. Schneider V.B., Lock C., Covey T.R. AP and vacuum MALDI on a QqLIT instrument // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2005. – V. 16. – Iss. 2. – P. 176–182.
135. Laiko, V. V.; Moyer, S. C.; Cotter, R. J. Atmospheric pressure MALDI/ion trap

- mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – No. 21. – P. 5239–5243.
136. Moskovets, E., Misharin, A., Laiko, V., Doroshenko, V. A Comparative study on the analytical utility of atmospheric and low-pressure MALDI sources for the mass spectrometric characterization of peptides // *Methods.* – 2016. – V. 104. – P. 21–32.
137. Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., Wong S.F., Whitehouse C.M. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules // *Science.* – 1989. – V. 246. – No. 4926. – P. 64–71.
138. Chowdhury S.K., Katta V., Chait B.T. Electrospray ionization mass spectrometric analysis of proteins / methods and mechanisms for producing ions from large molecules / Ed. K.O. Standing, W. Ens. – NY.: Plenum Press, 1991. – P. 201–210. – 334 P.
139. Rellán-Álvarez R., Abadía J., Álvarez-Fernandez A. Formation of metal-nicotianamine complexes as affected by pH, ligand exchange with citrate and metal exchange. A study by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2008. – V. 22. – Iss. 10. – P. 1553–1562.
140. Smith R.D., Loo J.A., Ogorzalek R.R., Busman M., Udseth H.R. Principles and practice of electrospray ionization—mass spectrometry for large polypeptides and proteins // *Mass Spectrom. Rev.* – 1991. – V. 10. – Iss. 5. – P. 359–451.
141. Karas M., Bachmann D., Bahr D. Hillenkamp F. Matrix-assisted ultraviolet-laser desorption of nonvolatile compounds // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1987. – V. 78. – P. 53–68.
142. Beavis R.C., Chait B.T. Matrix-assisted laser desorption ionization mass-spectrometry of proteins // *Methods in enzymology.* –1996. – V. 270. – P. 519–551.
143. Keller C., Maeda J., Jayaraman D., Chakraborty S., Sussman M.R., Harris J.M., Ané J-M., Li L. Comparison of vacuum MALDI and AP-MALDI platforms for the mass spectrometry imaging of metabolites involved in salt stress in *medicago truncatula* // *Front. Plant Sci.* – 2018. – V. 9 – P. 1238(1–15).

144. Chen, B., Ouyang, C., Tian, Z., Xu, M., and Li, L. A high resolution atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization-quadrupole-orbitrap MS platform enables in situ analysis of biomolecules by multi-mode ionization and acquisition // *Anal. Chim. Acta.* – 2018. – V. 1007. – P. 16–25.
145. Desbenoit, N., Walch, A., Spengler B., Brunelle A., Rompp A. Correlative mass spectrometry imaging, applying time-of-flight secondary ion mass spectrometry and atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization to a single tissue section // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2018. – V. 32. – P. 159–166.
146. Buchberger A.R., DeLaney K., Johnson J., Li L. Mass Spectrometry Imaging: A Review of Emerging Advancements and Future Insights // *Anal Chem.* – 2018. – V. 90. – Iss. 1. – P. 240–265.
147. *Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules* / Ed. K.O. Standing, W. Ens / NATO ASI Series B: Physics Volume 269/ NY.: Springer, 1991. – 334 P.
148. Wilm M. Principles of electrospray ionization // *MCP.* – 2011. – V. 10. – Iss. 7. – P. M111.009407(1–8).
149. Fontelos M.A., Kindelán U., Vantzós O. Evolution of neutral and charged droplets in an electric field // *Phys. Fluids.* – 2008. – V. 20. – Iss. 9. – P. 092110(1–12).
150. Banks J.F.Jr., Whitehouse C.M. Electrospray Ionization Mass Spectrometry // *Methods in enzymology.* – 1996. – V. 270. – P. 486–519.
151. Gomez A., Tang K. Charge and fission of droplets in electrostatic sprays // *Phys. Fluids.* – 1994. – V. 6. – Iss. 1. – P. 404–414.
152. Wilm M., Mann M. Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last? // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* – 1994. – V. 136. – Iss. 2–3. – P. 167–180.
153. Wilm M., Mann M. Analytical properties of the nanoelectrospray ion source // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. – No. 1. – P. 1–8.
154. Краснов Н. В., Лютвинский Я. И., Подольская Е. П. Масс-спектрометрия с мягкими методами ионизации в протеомном анализе (обзор) // *Научное приборостроение.* – 2010. – Т. 20. – №. 4. – С. 5–20.



155. Cox J.T., Marginean I., Smith R.D., Tang K. On the ionization and ion transmission efficiencies of different ESI-MS interfaces // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 2015. – V. 26. – Iss. 1. – P. 55–62.
156. Janusson E., Hesketh A.V., Bamford K.L., Hatlelid K., Higgins R., McIndoe J.S. Spatial effects on electrospray ionization response // *Int. J. Mass spectrom.* – 2015. – V. 388. – P. 1–8.
157. Page J. S., Kelly R. T., Tang K., Smith R.D. Ionization and transmission efficiency in an electrospray ionization-mass spectrometry interface / *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 2007. – V. 18. – Iss. 9. – P. 1582–1590.
158. Klesper H., Klesper G., Fußhöller G. Improved detection sensitivity in ES MS by a new capillary design: basic principles // *Proceedings of 48<sup>th</sup> ASMS Conference – Long Beach, CA, USA, 2000 June 11–15.* – P. 1512.
159. Александров М.Л., Галь Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Шкуров В.А. Метод масс-спектрометрического анализа труднолетучих термически нестабильных веществ, основанный на экстракции ионов из раствора при атмосферном давлении // *ЖАХ.* – 1985. – Т. 40. – № 6. – С. 160–172.
160. Reznik S.N., Yarin A.L., Theron A., Zussman E. Transient and steady shapes of droplets attached to a surface in a strong electric field // *J. Fluid Mech.* – 2004. – V. 516. – P. 349–377.
161. Zeng J. Modeling and simulation of electrified droplets and its application to computer-aided design of digital microfluidics / *Design Automation Methods and Tools for Microfluidics-Based Biochips* / Ed. K. Chakrabarty, J. Zeng – Dordrecht : Springer, 2006. – P. 31–52.
162. Fernandez de la Mora J, Loscertales IG. The current transmitted through an electrified conical meniscus. *J. Fluid Mech.* – 1994. – V. 260. – P. 155–184.
163. Juhasz P., Ikononou M.G., Blades A.T., Kebarle P. Electrospray, Mechanism and Performance / *Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules* / Ed. K.O. Standing, W. Ens / *NATO ASI Series B: Physics Volume 269.* – NY.: Springer, 1991. – P. 171–184. – 334 P.
164. Жакин А.И., Белов П.А. Экспериментальные исследования заряженных

- менисков // Электронная обработка материалов. – 2013. – Т. 49. – № 2. – С. 52–58.
165. Higuera F.J. Ion evaporation from the surface of a Taylor cone // *Phys. Rev. E.* – 2003. – V. 68. – Iss. 1. – P. 016304(1–10).
166. Higuera F.J. Current flow-rate characteristics of an electrospray with a small meniscus // *J. Fluid Mech.* – 2004. – V. 513. – P. 239–246.
167. Gamero-Castano M., Hruby V. Electric measurements of charged sprays emitted by cone-jets // *J. Fluid Mech.* – 2002. – V. 459. – P. 245–276.
168. Vestal M.L. On the mechanisms involved in spray ionization / *Methods and Mechanisms for Producing Ions from Large Molecules* / Ed. K.O. Standing, W. Ens / NATO ASI Series B: Physics Volume 269. – NY.: Springer, 1991. – P. 157–170. – 334 P.
- 169(92). Fernandez de la Mora J., Electrospray ionization of large multiply charged species proceeds via Dole's charged residue mechanism // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 406. – Iss. 1. – P. 93–104.
170. Thomson B.A., Iribarne J.V., Dziedzic P.J. Liquid ion evaporation/mass spectrometry/mass spectrometry for the detection of polar and labile molecules // *Anal. Chem.* – 1982. – V. 54. – Iss. 13. – P. 2219–2224.
171. Mack L.L., Kralik P., Rheude A., Dole M. Molecular beams of macroions. II // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 52. – No. 10. – P. 4977–4986.
172. Rayleigh L. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity / *Philos. Mag.* – 1882. – V. 14. – P. 184–186.
173. Wong, S. S.; Giessmann, U.; Karas, M.; Rollgen, F. W. Field desorption of sucrose studied by combined optical microscopy and mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1984. – V. 56. – P. 139–150.
174. Флеров Г.Н., Барашенков В.С. Практическое применение пучков тяжелых ионов // *УФН.* – 1974. – Т. 11. – Вып. 2. – С. 351–373.
175. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. Использование ускорительной техники для изготовления ядерных мембран // *Атомная энергия.* – 1989. – Т. 67. – Вып. 4. – С. 274–280.

176. Apel P.Yu. Heavy particles tracks in polymers and polymeric track membranes // Radiation measurements. –1995. – V. 25. – Iss. 1–4. – P. 667–674.
177. Сивухин Д.В. Общий курс физики : В 5 т. Т. 3 Электричество – М.: Наука, 1977. – 688 С.
178. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник /Изд. 2-е, испр. и доп. – Л.: Химия.–1978.– С. 143, 200. – 392 С.
179. Glycerol / Ed. C.S. Miner, N.N. Dalton / American chemical society. Monograph series. – NY.: Reinhold Publishing Corp., 1953. – 460 P.
180. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Чанышев Р.Р. Физические и химические свойства глицерина. – М.: 2003. – С. 20. – 200 С.
181. Ross G. R., Heideger W.J. Vapor Pressure of Glycerol // J. Chem. Eng. Data. – 1962. – V 7. – No 4. – P. 505–507.
182. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals data compilation / Ed. R.P. Danner. – Washington DC: Taylor and Francis. – 1989. – 608 P.
183. Segur J.B. Physical properties of glycerol and its solutions // Glycerol / Ed. C.S. Miner, N.N. Dalton / American Chemical Society. Monograph Series. – NY.: Reinhold Publishing Corp., 1953. – P. 238–334. – 460 P.
184. Grover, D.W., Nicol, J.M. The vapour pressure of glycerin solutions at 20°C // J. Soc. Chem. Ind. – 1940. – V. 59. – P. 175–177.
185. Краткий справочник физико-химических величин : изд. 9. / ред. А.А. Равдель, А.М. Пономарева. – Л.: Химия, 1998. – С. 21. – 232 С.
186. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / ред. О.Н. Дымента. – М.: Химия, 1976. – С. 18. – 376 С.
187. Loeb L.B., Kip A.F., Hudson G.G., Bennett W.H. Pulses in negative point-to-plane corona // Phys. Rev. – 1941. – V. 60. – No 15. – P. 714–722.
188. Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. Multichannel extraction of charged species from liquid with use of track membranes // J. Electrostat. – 1997. – V. 40&41. – P. 615–620.
189. Balakin A.A., Buido E.A., Golcova E.A., Novikova L.I., Talrose V.L. Field

- extraction of ions from liquid solutions with the use of polymer track membranes // *J. Electrostat.* – 2006. – V. 64. – Iss. 7-9. – P. 555–561.
190. Балакин А.А., Буйдо Е.А., Новикова Л.И. Формирование экстрагирующего электрического поля в электромембранном ионном источнике // *ЖТФ.* – 2010. – Т. 80. – Вып. 9. – С. 118–124.
191. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. – 304 С.
192. Балакин А.А., Буйдо Е.А., Хидиров С.Г. Патент RU № 2537961 С2, МПК H01J 49/10 (2006.01), G01N 21/71 (2006.01). Способ транспорта ионов из полярной жидкости в вакуум и устройство для его осуществления : заявка № 2013122051/07 : 15.05.2013 : заявитель ФГБУН ИНЭПХФ РАН // *Бюл.* – 2015. – № 1. – 16 С.
193. Балакин А.А., Новикова Л.И. О полевом испарении двухзарядных ионов из полярной жидкости / *ЖТФ.* – 2012. – Т. 82. – Вып. 11. – С. 93–98.
194. Manura D.A., Dahl D.J. SIMION Version 8.0 User Manual / Idaho National Laboratory. – Ringoes, NJ : Scientific Instrument Services, Inc. 2008. – 450 P.
195. Gridin V.V., Schechter I. Schottky barrier governed injection of solvated ions through track membrane interfaced vacuum inlets // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2000. – V. 198. – Iss. 1–2. – P. 63–69.
196. Балакин А.А., Буйдо Е.А. Интерфейс на основе трековой мембраны для полевого испарения ионов из полярных растворов в диффузионно-дрейфовом режиме // *ЖТФ.* – 2013. – Т. 83. – Вып. 11. – С. 130–135.
197. Debye P., Huckel E. Zur Theorie der Electrolyte // *Phys. Z.* – 1923. – V. 24. – No. 9. – S. 185–206.
198. Толмачев А.В., Яковлев Б.С. Две программы численного расчета осесимметричного электростатического поля (препринт). Черноголовка: Институт химической физики АН СССР, 1987. – 12 С.
199. Балакин А.А., Хидиров С.Г., Новикова Л.И. Ионизация молекул растворителя при полевом испарении ионов из растворов глицерина и этиленгликоля // *ЖТФ.* – 2011. – Т.81. – Вып. 8. – С. 121–126.

200. Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. The solvent shells of cluster ions produced by direct electric field extraction from glycerol/water solutions // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2001. – V. 15. – Iss. 7. – P. 485–495.
201. Додонов А.Ф., Чернушевич И.В., Додонова Т.Ф., Разников В.В., Тальрозе В.Л. Авторское свидетельство SU 1681340 A1, H 01 J 49/26 (1990.01): заявка № 4199674/21 : 25.02.1987 : заявитель ФИЭПХФ АН СССР // *Бюл.* –1991. – № 36 опубликовано 30.09. 1991. *Бюл.* № 36. – 15. С.
202. 16. Dodonov A.F., Chernushevich I.V, Laiko V.V. Electrospray Ionization on a Reflecting Time-of-Flight Mass Spectrometer / *Time-of-flight Mass Spectrometry, ACS Symposium Series Volume 549 / Ed. R.J. Cotter.* – Washington, DC: American Chemical Society, 1994. – P. 108–123.
203. Dodonov, A. F., Kozlovski V.I., Soulimenkov I.V., Raznikov V.V., Loboda A.V., Zhen Z., Horwath T., Wollnik H. High-resolution electrospray ionization orthogonal-injection time-of-flight mass spectrometer // *Eur. J. Mass Spectrom.* – 2000. – V. 6. – Iss. 6. – P. 481–490.
204. Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. Multichannel extraction of charged particles from liquid by an electric field // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1996. – V. 10. – Iss. 5. – P. 515–520.
205. Тот Л.Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве. – М.: ГИФМЛ, 1958. С. – 266. – 364 С.
206. Markus Y. The properties of solvents / *Wiley series in solution chemistry; V. 4.* – NY.: Wiley, 1998. – P. 89. – 254 P.
207. Овчинников Ю.А. Биорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – С. 30. – 815 С.
208. Wien M. Über die Abweichungen der Elektrolyte von Ohmschen Gesetz // *Phys. Zeits.* – 1928. – V. 29. – P. 751–755.
209. Kundu K.K., Chattopadhyay P.K., Jana D., Das M.N. Thermodynamics of self-ionization of ethylene and propylene glycols // *J. Phys. Chem.* – 1970. – V. 74. – Iss. 13. – P. 2633–2239.

210. Bose K., Kundu K.K. Ionization of ethylene glycol in isodielectric acetonitrile+ ethylene glycol mixtures at 25°C // *Can. J. Chem.* – 1979. – V. 57. – P. 2470–2475.
211. Kundu K.K., Das M.N. Autoprotolysis Constants of Ethylene Glycol and Propylene Glycol and Dissociation Constants of Some Acids and Bases in the Solvents at 30°C // *J. Chem. Eng. Date.* – 1964. – V. 9. – Iss. 1. – P. 82–86.
212. Zikolov, P., Astrug, A., Budevsky O. Acid-base equilibria in ethylene glycol –II Autoprotolysis constants and acid-base properties of ethylene glycol and its mixtures // *Talanta.* – 1975. – V. 22. – No. 6. – P. 511–515.
213. Onsager L. Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes // *J. Chem. Phys.* – 1934. – V. 2. – N. 6. – P. 599–615.
214. Kelly M.A., Vestling M.M., Fenselau C.C., Smith P.B. Electrospray analysis of proteins: a comparison of positive ion and negative-ion mass spectra at high and low pH // *Org. Mass Spectrom.* – 1992. – V. 27. – P. 1143–1147.
215. Мюллер Е.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. – М.: Наука, 1980, – 220 С.
216. Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Автоионная микроскопия (принципы и применение). – М.: Металлургия, 1972. – 360 С.
217. Nguyen S., Fenn J.B. Gas-phase ions of solute species from charged droplets of solutions // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2007. – V. 104. – P. 1111–1117.
218. Wu S. *Polymer Interface and Adhesion.* – NY: Marcel Dekker Inc, 1982. – P. 151. – 630 P.
219. URL: <https://www.wolframalpha.com/input/?i=radius+of+sulfate+anion> (дата обращения: 19.05.2020)
220. Stefan T., Janoschek R. How relevant are S=O and P=O double bonds for the description of the acid molecules H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectively? // *J. Mol. Model.* – 2000. – V. 6. – No. 2. – P. 282–288.
221. Балакин А.А., Хидиров С.Г. Импульсное полевое испарение ионов из полярных растворов // *ПТЭ.* – 2017. – № 3. – С. 74–80.
222. Балакин А.А., Хидиров С.Г., Буйдо Е.А. Генерация ионов в импульсном ионном источнике с интерфейсом на основе полимерной трековой мембраны

- // ЖТФ. – 2016. – Т. 86. – Вып. 10. – С. 32–37.
223. Балакин А.А., Хидиров С.Г. Экстракция ионов из полярных растворов импульсами электрического поля высокой напряженности // ЖТФ. – 2014. – Т. 84. – Вып. 11. – С. 134–140.
224. Park M., Shin I., N.J. Singh, Kim K.S. Eigen and Zundel forms of small protonated water clusters: structures and infrared spectra // J. Phys. Chem. A. – 2007. – 111. – Iss. 42. – P. 10692–10702.
225. Agmon N., Bakker H J., Campen R.K., Henchman R.H., Pohl P., Roke S., Thämer M., Hassanali A. Protons and hydroxide ions in aqueous systems // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – No13. – P. 7642–7672.
226. Bacal M., Hatayama A., Peters J. Volume production negative hydrogen ions sources // IEEE Plasma Sci. – 2005. – V. 33. – Iss. 6. – P. 1847–1871.
227. Баранов А.Е., Вострикова Е.А., Елизаров Л.И., Иванов А.А., Ливадный А.О., Пастухов А.Н., Пташник А.А. Получение отрицательных ионов водорода в пучковоплазменном разряде // ВАНТ. – 2006. – № 5. – С. 72–74.
228. Schiesko L., Carr'ere M., Cartry G., Layet J.-M. H-production on a graphite surface in a hydrogen plasma // Plasma Sources Sci. Technol. – 2008. – V. 17.
229. Bacal M., Wada M. Negative hydrogen ion production mechanisms // Appl. Phys. Rev. – 2015. – V. 2. – P. 021305(1–31).
230. Fantz U., Franzen P., Wunderlich D. Physics of a magnetic filter for negative ion sources. II.  $E \times B$  drift through the filter in a real geometry // Chemical Physics. – 2012. – V. 398. – P. 7–16.
231. Briggs D. Analysis of polymer surfaces by SIMS. 2—fingerprint spectra from simple polymer films // Surf. Interface Anal. – 1982. – V. 4 – Iss. 4. – P. 151–155.
232. Brown A., Vickerman J.G. A comparison of positive and negative ion static SIMS spectra of polymer surfaces // Surf. Interface Anal. – 1986. – V. 8. – Iss. 2. – P. 75–81.
233. Legget G.J., Vickerman J.G., Briggs D. Applications of tandem quadrupole mass spectrometry in SIMS // Surf. Interface Anal. – 1990. – V. 16. – Iss. 1–11. – P. 3–8.
234. Ramsden W.D. Static secondary ion mass spectroscopic investigations of

- deuterated poly (ethylene terephthalate) // *Surf. Interface Anal.* – 1991. – V. 17. – Iss. 11. – P. 793–802.
235. Фогель Я М. Вторичная ионная эмиссия // *УФН.* – 1967. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 75–112.
236. Stapel D., Thiemann M., Benninghoven A. Secondary ion emission from polymethacrylate LB-layers under 0.5–11 keV atomic and molecular primary ion bombardment // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 158. – Iss. 3–4. – P. 362–374.
237. Балакин А.А., Буйдо Е.А. Низковольтный мембранный интерфейс для экстракции ионов из полярных растворов // *ЖТФ.* – 2018. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1160–1163.
238. Балакин А.А., Хидиров С.Г. Экстракция ионов из полярного раствора с использованием поверхностно-модифицированного мембранного интерфейса // *ЖТФ.* – 2019. – Т. 89. – Вып. 12. – С. 1984–1987.
239. Niessen, W. M. A. *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: third edition / Chromatographic science series Volume 97.* – Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. – 632 P.
240. Pitt J.J., Principles and applications of liquid chromatography-mass spectrometry in clinical biochemistry // *Clin. Biochem. Rev.* – 2009. – V. 30. – Iss. 1. – P. 19–34.
241. Stoeckli M., Chaurand P., Hallahan D.E., Caprioli R.M. Imaging mass spectrometry: a new technology for the analysis of protein expression in mammalian tissues // *Nat. Med.* – 2001. – V. 7. – Iss. 4. – P. 493–496.
242. Liu J., Ouyang Z. Mass spectrometry imaging for biomedical applications. *Anal. Bioanal. Chem.* – 2013. – V. 405. – Iss. 17. – P. 5645–5653.
243. Zavalin A., Todd E.M., Rawhouser P.D., Yang J.H., Norris J.L., Caprioli R.M. Direct imaging of single cells and tissue at sub-cellular spatial resolution using transmission geometry MALDI MS // *J Mass Spectrom.* – 2012. – V. 47. – Iss. 11. – P. 1473–1481.
244. Mass-spectrometric two-dimensional molecular analysis of microscopic biological objects with application of pulse electron beam and continuous electromembrane ionization. Report on the project INTAS 99-00647 2000–2003. – 120 P.



245. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Инсулин> (дата обращения: 19.05.2020)
246. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Убиквитин> (дата обращения: 19.05.2020)
247. Konermann L., Ahadi E., Rodriguez A.D., Vahidi S. Unraveling the mechanism of electrospray ionization. *Anal. Chem.* – 2013. – V. 85. – Iss. 1. – P. 2–9.
248. McAllister R. G., Metwally H., Sun Y., Konermann L. Release of native-like gaseous proteins from electrospray droplets via the charged residue mechanism: insights from molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – Iss. 39. – P. 12667–12676.
249. Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В., Николаев В. И., Павленко, В. А., Шкуров В. А., Барам Г. И., Грачев М. А., Кнорре В. Д., Куснер Ю.С. Прямая стыковка микроколоночного жидкостного хроматографа с масс-спектрометром // *Биоорганическая химия*. – 1984. – Т. 10. – № 5. – С. 710–712.
250. Bruins A.P., Covey T.R., Henion J.D. Ion spray interface for combined liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 1987. – V. 59. – Iss. 22. – P. 2642–2646.
251. Steinmann D., Ganzera M. Recent advances on HPLC/MS in medicinal plant analysis // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2011. – V. 55. – Iss. 4. – P. 744–757.
252. Chatman K., Hollenbeck T., Hagey L., Vallee M., Purdy R., Weiss F., Siuzdak G. Nanoelectrospray mass spectrometry and precursor ion monitoring for quantitative steroid analysis and attomole sensitivity. *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71. – Iss. 13. – P. 2358–2363.
253. Hayden, M., Bhawal, R., Escobedo, J., Harmon, C., O’Hara, T. M., Klein, D., Godard-Codding, C.A.J. Nanospray liquid chromatography/tandem mass spectrometry analysis of steroids from gray whale blubber // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2017. – V. 31. – Iss. 13. – P. 1088–1094.
254. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Цитохром\\_c](https://ru.wikipedia.org/wiki/Цитохром_c) (дата обращения: 19.05.2020).
255. Балакин А.А. Обзор по использованию трековых мембран в масс-спектральном анализе растворов // *Масс-спектрометрия*. – 2021. – Т. 18. – №3. – С. 189–196.