## 03;12 Распределение тока при электрораспылении жидкости в системах с двумя противоэлектродами

© И.А. Громов<sup>1,3</sup>, Н.С. Самсонова<sup>2,3</sup>, Л.Н. Галль<sup>3</sup>, Н.Р. Галль<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
<sup>3</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kolomna.88@mail.ru

## Поступило в Редакцию 9 января 2017 г.

Проведено экспериментальное изучение распределения тока электрораспыления, генерируемого в системе с двумя противоэлектродами. Показано, что при малых значениях общего тока его распределение между электродами пропорционально потоку электрического поля, приходящегося на данный электрод. С ростом тока электрораспыления эта пропорциональность нарушается в направлении более равномерного распределения, видимо, вследствие роста роли объемного заряда, расталкивающего заряженные частицы.

## DOI: 10.21883/PJTF.2017.10.44624.16641

Современный масс-спектрометрический анализ сложно представить без такого важного метода ионизации вещества из раствора, как электрораспыление [1]. Проблема устойчивости заряженной электропроводящей капли была описана Дж. Рэлеем в конце XIX века, а первое наблюдение процесса электрораспыления — в начале прошлого столетия. Физика процессов электрораспыления детально рассмотрена в ряде работ [2,3], однако рассмотрение всегда ограничивалось простой геометрией "капилляр — плоский противоэлектрод", и именно эти системы практически используются со времени первых работ групп Дж. Фенна и Л.Н. Галль. Между тем хорошее понимание роли формы противоэлектрода позволило бы существенно улучшить устойчивость процесса и повысить сбор ионов. В ранее опубликованных нами работах [4] показано, что объемный заряд между капилляром и соплом играет очень важную роль в физике процесса, а его свойства в очень большой степени определяются формой противоэлектрода.

80



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки (вид сверху): I — распылительный капилляр; 2 — противоэлектрод размером  $5 \times 5 \times 0.5$  mm; 3 — амперметр; 4 — противоэлектрод размером  $15 \times 15 \times 0.5$  mm; 5 — эквипотенциальные линии электрического поля, построенные с помощью программы SIMION 8.0 в пренебрежении объемным зарядом.

В связи с этим целью данной работы является изучение предельного случая электрораспыления на два пространственно разнесенных плоских противоэлектрода и оценка влияния их расположения на физику процесса и распределение токов.

Работы проводились в области атмосферного давления. Был разработан и изготовлен экспериментальный стенд, обеспечивающий позиционирование капилляра и двух противоэлектродов с точностью 0.2 mm. Использовались противоэлектроды следующих размеров:  $5 \times 5 \times 0.5$  и  $15 \times 15 \times 0.5$  mm; схема стенда представлена на рис. 1. Электрораспыление проводилось с помощью распылительного капилляра *I* с внутренним диаметром 0.35 mm. Во всех проведенных экспериментах использовался раствор CsCl с концентрацией  $10^{-3}$  M в водно-этанольном

растворе в соотношении 2:8; раствор подавался через распылительный капилляр со скоростью 3  $\mu$ l/min с помощью шприцевого насоса. Стенд позволял по-разному ориентировать противоэлектроды и капилляр относительно друг друга: смещать противоэлектрод размером 5 × 5 mm 2 в сторону, противоположную капилляру, на расстояние до 10 mm, а также двигать капилляр относительно системы противоэлектродов в целом. Для расчета распределения электрических потенциалов в системе в лапласовом приближении, т.е. при игнорировании объемного заряда, создаваемого распылением, использовалась программа SIMION 8. Эквипотенциальные линии, рассчитанные с ее помощью, представлены на рис. 1, 5.

Оба противоэлектрода находились под потенциалом земли, на распылительный капилляр подавалось высокое напряжение в интервале 2200-2500 V, которое в процессе измерения поддерживалось постоянным. Электрораспыление начиналось при потенциале порядка 2200 V. Измерялись токи на оба противоэлектрода, которые лежали в интервале 5-200 nA. Суммарный ток сильно зависел от приложенного напряжения, увеличиваясь до 180-200 nA при U = 2500 V. Измерения токов проводились стандартными цифровыми приборами с постоянной времени порядка 1 s.

Были проведены две серии экспериментов. В первой серии два противоэлектрода, сильно различающиеся по площади ( $15 \times 15$  и  $5 \times 5$  mm), устанавливались передним краем на уровне среза торца распылительного капилляра так, что расстояние от торца капилляра до переднего края электрода составляло 5 mm; затем противоэлектрод с меньшей площадью отодвигали, увеличивая расстояние от среза капилляра до его переднего края, а больший электрод оставался неподвижным. На рис. 2, *а* представлена зависимость распределения электрического тока между противоэлектродами, выраженная отношением малого и большего противоэлектродов  $I_{Sm}/I_L$ , от расстояния между передним краем меньшего противоэлектрода и срезом распылительного капилляра.

Во второй серии противоэлектроды устанавливались в таком же начальном положении и оставались неподвижными, электрическая схема оставалась прежней. При измерениях постепенно увеличивали расстояние от среза капилляра до боковых кромок противоэлектродов, отодвигая сам распылительный капилляр, используя подвижку, на которой он был установлен, так что симметрия сохранялась. Таким образом,



**Рис. 2.** Зависимости отношения величины электрического тока на противоэлектрод размером  $5 \times 5$  mm к величине электрического тока на противоэлектрод размером  $15 \times 15$  mm от расстояния X: a — смещение противоэлектрода  $5 \times 5$  mm от уровня среза торца капилляра и края противоэлектрода  $15 \times 15$  mm; b — смещение капилляра от уровня торцов обоих противоэлектродов.

расположение противоэлектродов относительно друг друга оставалось неизменным. На рис. 2, *b* представлена зависимость отношения электрического тока  $I_{Sm}/I_L$  от расстояния от среза капилляра до боковых кромок противоэлектродов. Рассмотрим результаты экспериментов. В первом эксперименте, при отдалении малого противолектрода от торца капилляра, ток на данный противоэлектрод уменьшается, а на больший — увеличивается. Так, при отдалении его на максимальное расстояние порядка 10 mm ток на этот электрод упал ниже 0.5 nA и стал неизмеримым на фоне наводок. Общий ток в системе при передвижении малого электрода практически не изменялся.

Во второй серии экспериментов отдаление капилляра от торцов электродов приводило к падению общего тока от начальной величины в 20-30 nA до 1 nA и ниже. Отношение тока на меньший электрод к току на больший увеличивалось при отдалении капилляра (рис. 2, *b*).

В программе SIMION 8 были сделаны расчеты распределения потенциала для каждой из использованных конфигураций электродов для ее реальных размеров, исходя из решения уравнения Лапласа, не учитывая влияние объемного заряда. Из этих данных были сделаны оценки величины потока электрического поля на каждый из электродов для всех их положений, используемых в эксперименте.

Для обеих серий экспериментов отношение токов на электроды пропорционально отношению величин потоков электрического поля. В самом деле, для начального положения все эквипотенциальные линии группируются, занимая примерно одинаковые площади на обоих противоэлектродах независимо от их полной площади, т. е. значительная часть площади большего противоэлектрода не участвует в процессе полеобразования. При отодвигании малого электрода эквипотенциальные линии приходят лишь на его край, и фактически поле образуется только большим противоэлектродом.

Качественно данное положение хорошо согласуется с представлением о том, что заряженные частицы, ионы и капли в неподвижном воздухе при атмосферном давлении "вморожены" в силовые линии поля, т. е. движутся строго по ним [5]. Потом электрическое поле можно наглядно трактовать как общее число силовых линий, приходящихся на данный электрод.

Ситуация меняется при переходе к большим суммарным токам. Так, на рис. 3 представлено изменение отношений токов на противоэлектроды для начального положения при росте общего тока распыления. Четко



**Рис. 3.** Демонстрация выравнивания величины электрического тока между разноразмерными противоэлектродами в зависимости от роста суммарного электрического тока.

видна тенденция к выравниванию токов на противоэлектродах с ростом общего тока. Видимо, это связано с увеличением объемного заряда в межэлектродном промежутке, который расталкивает заряженные частицы. В этой ситуации электрическое поле создается не только потенциалами электродов, но и объемным зарядом и его величина уже не может быть корректно рассчитана в лапласовском приближении, но требует решения самосогласованного уравнения Пуассона с подвижным зарядом, теория для которого пока не построена.

Таким образом, распределение величин электрического тока между противоэлектродами стабильно во времени и пропорционально потоку электрического поля, приходящегося на данный электрод. С ростом общего тока распыления растет роль объемного заряда, расталкивающего частицы. При этом распределение токов становится более равномерным даже при значительных различиях в потоках электрического поля на противоэлектроды. Это может быть полезно для увеличения чувствительности метода, особенно при решении сложных биофизических задач, требующих высокой точности измерений [6].

## Список литературы

- [1] Kebarle P., Verkerk U.H. // Mass Spectrom. Rev. 2009. V. 28. P. 898-917.
- [2] Shiryaeva S.O., Grigor'ev A.I. // J. Electrostatics. 1995. V. 34. N 1. P. 51-59.
- [3] Jaworek A., Krupa A. // J. Aerosol Sci. 1999. V. 30. N 7. P. 873-893.
- [4] Фомина Н.С., Масюкевич С.В., Галль Л.Н., Галль Н.Р. // Масс-спектрометрия. 2015. Т. 9. № 4. С. 261–268.
- [5] Новиков А.В., Назимов И.В., Русанов В.А. и др. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 109–115.
- [6] Галль Н.Р., Фомина Н.С., Баженов А.Н. и др. // Биофизика. 2011. Т. 56. № 5. С. 928–937.