

03;04

## Влияние объемного заряда на перенос заряженных частиц, генерируемых при электрораспылении в скрещенных газодинамическом и электрическом полях

© И.А. Громов, Н.С. Самсонова, Н.Р. Галль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: gromov-24-2@yandex.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2018 г.

В окончательной редакции 22 ноября 2018 г.

Принято к публикации 22 ноября 2018 г.

Исследован транспорт заряженных частиц, образующихся при электрораспылении, в продольном газодинамическом поле в модельной системе, состоящей из двух соосно расположенных электродов и коллектора-сетки. Проведены компьютерные симуляции процесса в пренебрежении ролью объемного заряда. Сравнение полученных результатов показывает, что именно объемный заряд является ключевым фактором, определяющим транспорт заряженных частиц: без него эффективность переноса достигает 80–100%. В эксперименте же эта величина радикально зависит от величины объемного заряда и составляет 70–80% при минимально доступных его величинах, снижаясь до 20–30% с увеличением тока электрораспыления.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47333.17482

В настоящее время электрораспыление широко применяется в науке и технике: от масс-спектрометрии биополимеров (ESI MS) до получения изображения в струйных принтерах. В масс-спектрометрии электрораспыление обычно реализуется в потоке спутного газа, движущемся параллельно оси распыления [1], что позволяет увеличивать его стабильность. В последние годы электрораспыление в потоке газа применяется для решения ряда близких задач, например для десорбции заряженных частиц с поверхности твердого образца [1,2] и проведения химических реакций „вне колбы“, непосредственно в образующихся каплях [3,4]. Физика процесса электрораспыления широко изучалась в течение длительного времени [5,6], однако авторы работ были сосредоточены, как правило, на процессах, протекающих на кончике конуса Тейлора, где происходит эмиссия заряженных капель. При этом в значительной мере игнорировалась роль объемного заряда, возникающего между распылительным капилляром и противоэлектродом, который в случае, например, коронного разряда играет определяющую роль. Как показано в [7], эта величина является причиной осцилляций распыления и сложным самосогласованным образом зависит от токов, напряжений и расстояния между электродами. Добавление в систему газовых потоков резко усложняет картину, и адекватной теории, описывающей протекающие процессы, до сих пор нет. Целью настоящей является оценка влияния объемного заряда на транспорт заряженных частиц, образующихся при электрораспылении, в потоке спутного газа, что позволит расширить представления о движении заряженных частиц в газодинамическом и электрическом полях.

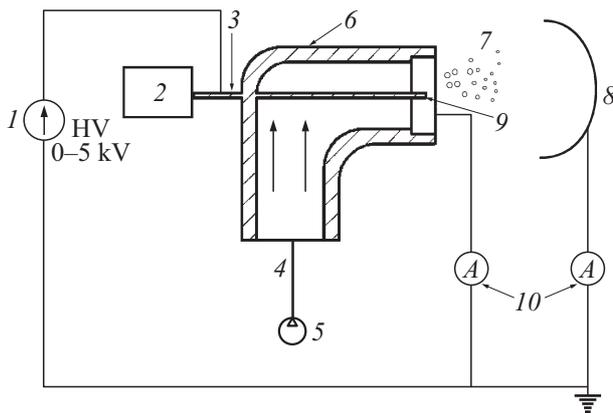
Исследования проведены на экспериментальном стенде, позволяющем получить электрораспыление жидкости и коронный разряд при атмосферном давлении в

продольном потоке спутного газа (рис. 1). Заряженные частицы 7 генерируются на торце распылительного капилляра 3 с внутренним диаметром 0.35 mm, закрепленного соосно с противоэлектродом 9 в форме кольца с внутренним диаметром 12 mm так, что его выходной срез располагается в плоскости данного электрода. В качестве коллектора установлена металлическая сетка в форме полусферы 8. Коллектор закреплен так, что его положение относительно торца капилляра 3 изменяется в диапазоне расстояний  $R = 4–40$  mm. Электрический ток на коллектор 8 и противоэлектрод 9 измерялся с помощью цифровых приборов 10 с входным сопротивлением 1 MΩ.

Поток газа направлен вдоль распылительного капилляра так, как показано на рис. 1, со скоростью около 8 m/s, рассчитанной как отношение потока газа компрессора к площади поперечного сечения отверстия противоэлектрода. Электрораспыление проходило со скоростью подачи жидкости 3 μl/min, устанавливаемой с помощью шприцевого насоса 2. В качестве распыляемой жидкости использовался раствор CsCl с концентрацией  $10^{-3}$  M в водно-этанольном растворителе в соотношении 8:2. Коронный разряд формировался при тех же условиях, но без подачи жидкости. Значения используемых напряжений находятся в интервале от 2.1 до 4 kV.

В экспериментах измерялись зависимость электрического тока от напряжения электрораспыления жидкости (или коронного разряда) и распределение тока между коллектором и противоэлектродом. Во всех случаях при отсутствии потока воздуха весь ток как для электрораспыления, так и для коронного разряда приходит только на противоэлектрод.

Компьютерные симуляции движения ионов проводились в программе Axim-2010, а расчет распределения потенциалов — в программе Simion-8. Расчеты выпол-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — источник высоковольтного напряжения; 2 — электрошприцевой насос; 3 — электрораспылительный капилляр/капилляр коронного разряда; 4 — соединительный патрубок для подвода газа; 5 — компрессор для подачи спутного газа; 6 — полипропиленовая труба (стрелками показано направление движения потока воздуха); 7 — область заряженных капель и ионов; 8 — коллектор полусферический, выполненный из металлической сетки; 9 — металлический противоэлектрод; 10 — цифровые устройства измерения электрического тока на коллектор и противоэлектрод.

нены в приближении Лапласа; использовалась модель, соответствующая экспериментальной установке. Поток воздуха принимался однородным и незатухающим. Для симуляций использовались ионы с массовым числом 133 Da и подвижностью  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  [8]. Результаты расчета показаны на рис. 2 (кривые 1, 2), поперечный разброс составляет  $\pm 1 \text{ mm}$  от оси коаксиальной системы. Доля тока рассчитана как отношение числа долетевших до коллектора заряженных частиц к их общему количеству.

На рис. 2 (кривые 3–6) представлены экспериментальные зависимости отношения тока на коллекторе  $I_c$  к общему току  $I_{tot}$  от напряжения, прикладываемого к распылительному капилляру, в режиме электрораспыления жидкости. Данные получены при постоянном расстоянии между противоэлектродом и коллектором. Видно, что при увеличении расстояния до коллектора на него приходится все меньшая доля общего тока, причем с ростом общего тока электрораспыления, т. е. с увеличением напряжения распыления, доля тока, приходящегося на коллектор, также снижается.

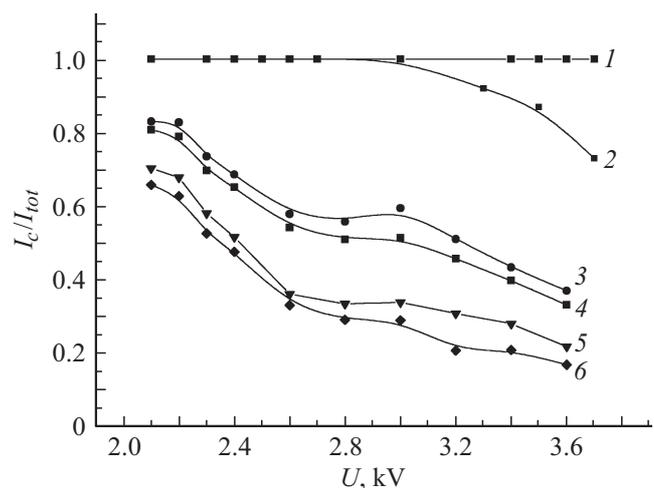
Качественно такое же соотношение токов заряженных частиц справедливо и для режима коронного разряда. На рис. 3 представлены результаты измерений для  $R = 4 \text{ mm}$  (a) и  $20 \text{ mm}$  (b). Видно, что при  $R = 4 \text{ mm}$  доля тока на коллектор одинакова как для электрораспыления жидкости, так и для ионизации в коронном разряде, а в случае увеличения расстояния ( $R = 20 \text{ mm}$ ) заряженные частицы, полученные при электрораспылении, переносятся более эффективно, чем при коронном разряде. Отметим, что при одинаковом общем токе  $I_{tot}$  коронный

разряд загорается при напряжении, равном 3.4 kV, а электрораспыление начинается при 2.1 kV.

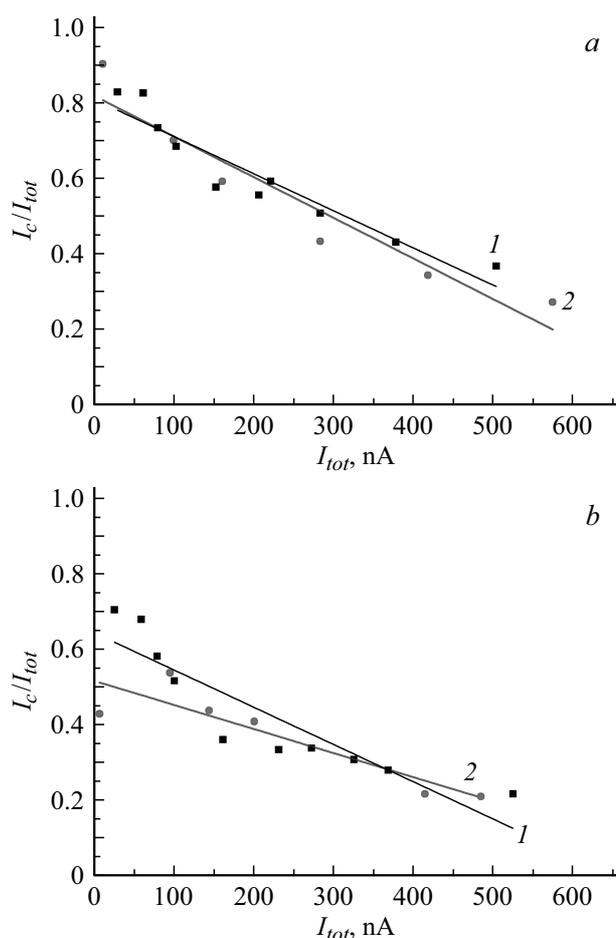
Таким образом, экспериментально показано, что независимо от метода получения заряженных частиц как для ионной составляющей, так и для смеси заряженных капель и ионов доля тока, уносимого газом и достигающего коллектора  $I_c$ , не превышает 90% и сильно зависит от величины общего тока  $I_{tot}$ . Однако расчеты показывают (кривые 1 и 2 на рис. 2), что в приближении Лапласа доля тока для ионов с подвижностью  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  в несколько раз больше, чем в эксперименте.

Причина указанного расхождения между расчетом и экспериментом кроется в учете объемного заряда. Скорость заряженных частиц определяется скоростью дрейфа в поле, зависящей от подвижности частицы, и скоростью газа, переносящего эти частицы. Сама же величина поля определяется поданными на электроды потенциалами и объемным зарядом, образуемым всеми заряженными частицами.

Расчет поля, создаваемого внешними потенциалами в данной геометрии, показывает, что оно в основном направлено от распылительного капилляра к противоэлектроду, т. е. поперек направления переноса заряженных частиц к коллектору. У этого поля имеется лишь незначительная „продольная“ составляющая, расположенная на некотором удалении от оси движения. Наоборот, газовый поток направлен к коллектору. При диаметре выходного патрубка 12 mm на расстояниях порядка 5–40 mm его скорость можно считать постоянной: она упадет не более чем на 30–40% на максимальных удалениях, используемых в эксперименте [9]. Что касается поля объемного заряда, то оно направлено так, что препятствует движению частиц к коллектору и приводит



**Рис. 2.** Зависимость доли тока на коллектор от напряжения на распылительном капилляре в коаксиальной системе при наличии потока воздуха. 1, 2 — кривые, полученные из теоретических симуляций, 3–6 — экспериментальные кривые, полученные при электрораспылении. Кривые соответствуют расстояниям между противоэлектродом и коллектором, равным 4 (1, 3), 28 (2, 6), 8 (4) и 20 mm (5).



**Рис. 3.** Сравнительные зависимости доли тока на коллектор от общего тока для электрораспыления (1) и коронного разряда (2) при расстоянии между кольцевым электродом и коллектором  $R$ , равном 4 (а) и 20 mm (b).

к их возвращению на противоэлектрод; это является единственным фактором, способным обеспечить такое возвратное движение.

Из сравнения расчетных данных, в которых влияние объемного заряда не учитывается, и экспериментальных результатов видно, что в симуляции до коллектора долетает от 80 до 100%, а в эксперименте тот же параметр значительно падает с ростом полного тока распыления, так как поле объемного заряда усиливается с ростом общего тока. Влияние объемного заряда приводит к тому, что доли тока, переносимые на коллектор при электрораспылении и коронном разряде, сопоставимы (рис. 3, а). Казалось бы, из-за разницы в подвижностях заряженных капель, генерируемых в электрораспылении, и ионов, генерируемых в коронном разряде [10], ионы должны более эффективно притягиваться к противоэлектроду электрическим полем, тогда как капли должны более эффективно переноситься газом на коллектор, но этого не происходит. Однако при предельно малом общем токе  $I_{tot}$  (менее 380 nA, что соответствует границе стабильности коронного разряда)

эффективность переноса капель на коллектор выше, чем для ионов, что особенно заметно при увеличении расстояния до коллектора (рис. 3, b).

Таким образом, объемный заряд служит одним из ключевых факторов, определяющих транспорт заряженных частиц, которые образуются при электрораспылении, в том числе и при использовании газовых потоков. Величина объемного заряда является сложной самосогласованной функцией состава факела заряженных частиц, величин токов, напряжений и скоростей газовых потоков. Наибольшее значение объемный заряд имеет при значительных межэлектродных расстояниях.

## Список литературы

- [1] Gross J.H. Mass spectrometry. 3rd ed. Cham, Switzerland: Springer International Publ., 2017. 968 p.
- [2] Dong Y., Guella G., Mattivi F., Franceschi P. // J. Am. Soc. Mass Spectrometry. 2015. V. 26. N 3. P. 386–389.
- [3] Лебедев А.Т. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 7. С. 665–692.
- [4] Badu-Tawiah A.K., Campbell D.I., Cooks R.G. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2012. V. 23. N 6. P. 1077–1084.
- [5] Electrospray and MALDI mass spectrometry: fundamentals, instrumentation, practicalities, and biological applications / Ed. R.V. Cole. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2010. 847 p.
- [6] Григорьев А.И., Ширяева С.О. // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 10. С. 7–17.
- [7] Фомина Н.С., Масюкевич С.В., Галль Л.Н., Галль Н.Р. // Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12. № 4. С. 222–228.
- [8] Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- [9] Теория турбулентных струй / Под ред. Г.Н. Абрамовича. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1984. 716 с.
- [10] Фомина Н.С., Масюкевич С.В., Свиридович Е.Н., Галль Н.Р. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 2. С. 139–144.