

02;11;12

Ионизация молекул растворителя при полевом испарении ионов из растворов глицерина и этиленгликоля

© А.А. Балакин, С.Г. Хидиров, Л.И. Новикова

Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: balakin@binep.ac.ru

(Поступило в Редакцию 10 декабря 2010 г.)

При использовании электромембранного источника проведены масс-спектральные исследования полевого испарения ионов из растворов КI в водно-глицериновой смеси и в этиленгликоле. Определена концентрация отрицательно заряженных ионов растворителя (депротонированных молекул) на эмитирующей поверхности жидкости. Показано, что в условиях эффективного полевого испарения ионов поверхностная концентрация депротонированных молекул глицерина и этиленгликоля на несколько порядков превосходит их равновесную концентрацию в отсутствие электрического поля. Высокая концентрация ионов растворителя связана с увеличением константы автопротолиза растворителя в сильном электрическом поле.

Введение

Интерес к исследованиям многоканального полевого испарения ионов (МПИИ) [1–4] связан как с возможностью приложений этого метода для неразрушающей генерации газофазных ионов нелетучих веществ в масс-спектрометрии, в частности, для анализа строения сложных биоорганических молекул, так и с открывающимися возможностями прямого экспериментального изучения самого процесса полевого испарения из жидкости ионов различной природы. В настоящее время существует весьма ограниченный набор методов, в рамках которых удается реализовать условия, необходимые для эффективного полевого испарения ионов из жидкости при обычных условиях. Это широко используемый метод электрораспыления [5] и метод электрогидродинамической ионизации [6–8].

Техника МПИИ основана на применении полимерных трековых мембран с наноразмерными каналами в качестве интерфейса, позволяющего создавать условия для выхода ионов в газовую фазу. Уникальные возможности электромембранного ионного источника (ЭМИИ), использующего МПИИ, были показаны уже в первой работе [1], в которой в качестве растворителя был выбран глицерин. Низкая электропроводность лавсана и особенность смачивания его глицерином оказались ключевыми свойствами, которые определили использование лавсановых трековых мембран для полевого испарения ионов из растворов.

Проведенные оценки показывают, что растворы, помещенные в каналы мембраны, диаметр которых менее 100 нм, не должны разбрызгиваться в электрическом поле напряженностью вплоть до 10 MV/cm [9]. Для создания необходимого для эмиссии ионов сильного электрического поля между жидкостью и экстрагирующим электродом, который располагается вблизи мембраны, прикладывается напряжение. В установленном режиме работы ЭМИИ зарядка диэлектрической поверхности мембраны вторичными ионами, образующимися на

экстрагирующем электроде, приводит к формированию сильного электрического поля на поверхности жидкости в каналах мембраны, которое поддерживает стабильный ионный ток [9].

Масс-спектральный анализ отрицательно заряженных частиц, полученных при многоканальной экстракции из водно-глицериновых растворов в вакуум, показал, что из жидкости выходят кластерные ионы, состоящие из ионов растворенных веществ, связанных с несколькими молекулами растворителя [10], а также кластерные ионы растворителя. Определена связь между природой ионов и составом кластерной оболочки. Исследование распределения этих частиц по поступательной энергии показало, что первичные кластерные ионы после выхода в газовую фазу теряют в среднем одну молекулу растворителя из кластерной оболочки в процессе мономолекулярного распада [10,11].

Существенным отличием метода МПИИ является то, что выход ионов и ионных кластеров в известной степени локализован и происходит непосредственно со стабильной поверхности жидкости, в то время как в методиках электрогидродинамической ионизации и электрораспыления растворов эмиссия ионов происходит или с пульсирующего конуса на поверхности жидкости, или из вторичных микрокапель при достижении ими определенного размера [5–8]. Неопределенность точки и момента выхода ионов из жидкости делает эти методы малоприменимыми для исследования деталей полевого испарения ионов из жидкостей. Для электрораспыления теоретические оценки напряженности электрического поля, в котором выход ионов из водяных капель становится эффективным процессом, дают значения $\sim 10^7$ V/cm [12,13].

МППИ более привлекателен для изучения полевого испарения ионов из жидкостей еще и благодаря тому, что ЭМИИ дает достаточно большой ионный ток. Вместе с тем неопределенность в напряжении электрического поля, стимулирующего переход ионов из жидкости в газовую фазу, остается проблемой и

при использовании этой техники. В первую очередь это связано с неопределенностью степени зарядки вакуумной поверхности диэлектрической мембраны, а также со случайным характером распределения каналов. О том, что такая зарядка существенно влияет на эффективность эмиссии ионов свидетельствуют замедленные процессы установления тока в мембранном ионном источнике, наблюдаемые при изменении экстрагирующего напряжения или при изменении концентрации ионов в растворе [3]. Первая оценка напряженности действующего электрического поля $3 \cdot 10^6$ V/cm, полученная ранее на основе экспериментальных данных, тоже основана на модельных представлениях о механизме формирования экстрагирующего поля [14]. Использование даже упрощенной модели формирования экстрагирующего поля [9] не позволяет установить непосредственную связь между напряженностью электрического поля у поверхности жидкости и приложенным между жидкостью и экстрагирующим электродом напряжением. Недавно в результате более прямых измерений потенциала поверхности диэлектрической мембраны была получена оценка величины напряженности электрического поля у поверхности жидкости, которая оказалась в 2–3 раза больше 7.5 ± 2.5 MV/cm [11].

Другой подход к оценке величины напряженности электрического поля при полевого испарении ионов из растворов, который и используется в настоящей работе, состоит в том, что степень диссоциации слабого электролита у поверхности полярного растворителя может быть мерой напряженности электрического поля, поскольку концентрация ионов слабых электролитов зависит от напряженности поля (эффект Вина [15]). Сравнивая концентрации ионов слабого электролита в нулевом и в сильном электрических полях, а также зная зависимость степени диссоциации слабого электролита от напряженности электрического поля, можно определить и саму величину напряженности поля в зоне полевого испарения ионов. Мерой концентрации ионов на поверхности жидкости в сильном электрическом поле может служить ток ионов, выходящих из жидкости. В частности, в качестве слабого электролита можно использовать растворитель, степень диссоциации которого в нулевом поле известна и может быть определена независимым образом.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном определении концентрации ионов растворителя на поверхности в условиях полевого испарения ионов из полярных растворов, а также, используя эти экспериментальные данные, попытаться получить значение напряженности электрического поля, экстрагирующего ионы из жидкости. Основная идея настоящей работы состоит в том, что концентрацию ионов растворителя на поверхности раствора можно определить на основании сравнения интенсивности эмиссии ионов самого растворителя и ионов сильного электролита, вводимого в исследуемую жидкость в заданных концентрациях.

1. Методика эксперимента

Измерения проводились с использованием методики, подобной изложенной в [2]. Исследуемый раствор в виде капли помещался на атмосферную сторону лавсановой трековой мембраны. Толщина мембраны составляла около $10 \mu\text{m}$, плотность каналов — около 10^7cm^{-2} , диаметр каналов, определенный из измерений воздушного потока через сухую мембрану, составлял около 50nm . Для создания электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, между электродом, погруженным в каплю, и вытягивающим сетчатым электродом, расположенным с вакуумной стороны на расстоянии около 0.4mm от поверхности мембраны, подавалось напряжение. Измерения проводились при напряжении между электродами 800V . Схема расположения элементов системы, использовавшейся для полевого испарения ионов из каналов трековой мембраны, показана на рис. 1. Измерения проводились для эмиссии отрицательно заряженных ионов в диапазоне тока ионного источника от 1 до 10pA .

Для идентификации и определения относительной величины тока отдельных ионов использовался время-

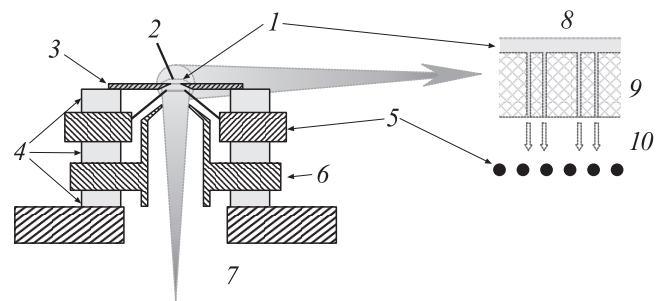


Рис. 1. Схема расположения элементов ионного источника. Обозначения на схеме: 1 — жидкий образец, 2 — электрод, 3 — металлический диск с мембраной, 4 — изоляторы, 5 — экстрагирующая сетка, 6 — электростатическая линза, 7 — ионный пучок, 8 — атмосфера, 9 — трековая мембрана, 10 — вакуум.

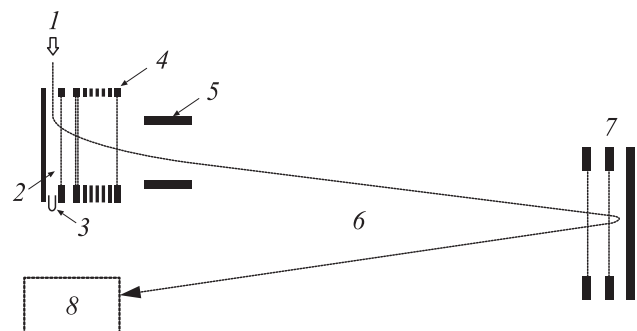


Рис. 2. Схема времяпролетного масс-спектрометра, использовавшегося для анализа ионного состава пучков, получаемых методом МПИИ. Обозначения на схеме: 1 — ионный пучок, 2 — накопитель, 3 — коллектор, 4 — ускоритель, 5 — отклоняющая система, 6 — область свободного движения, 7 — рефлектор, 8 — детектор.

пролетный масс-спектрометр с ортогональным вводом ионов (рис. 2), описанный в [16], в котором часть, связанная с атмосферным вводом ионов, заменена мембранным источником. Около 10% ионов, выходящих из каналов мембраны, попадало в накопитель масс-спектрометра. Разность потенциалов между электродом, погруженным в жидкость, и накопителем масс-спектрометра, которая соответствует максимальной поступательной энергии ионов в накопителе, составляла 300 В. При регистрации масс-спектров поступательное движение ионов в направлении, перпендикулярном ускорению, тормозилось специальной системой отклоняющих электродов масс-спектрометра. Регистрацию масс-спектров проводили с помощью осциллографа LeCroy WR6051 с накоплением 500 разверток на записываемый спектр.

В качестве растворителей использовали смесь глицерина и воды в объемной пропорции 50/50, а также этиленгликоль. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, глицерин марки „чда“, KI марки „осч“, а также этиленгликоль фирмы Aldrich без дополнительной очистки. Растворы различной концентрации KI приготавливали из раствора с концентрацией 10^{-3} mol/dm^3 путем последовательного разведения растворителем вплоть до концентрации 10^{-5} mol/dm^3 .

Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 3 показан масс-спектр ионов, которые получены при полевом испарении из смеси глицерина и воды без добавления KI. В этом случае масс-спектр представляет собой серию пиков, для которых значения отношения массы иона к кратности заряда m/z соответствуют массам квазимолекулярных кластерных ионов глицерина вида $(G-H)^-G_n$, в состав которых входят отрицательно заряженная депротонированная молекула глицерина $(G-H)^-$ и несколько молекул глицерина G. Расстояние между пиками $\Delta m/z = 92$ соответствует молекулярной массе глицерина. Аналогичные спектры были получены ранее в [1,2,10]. Следует отметить, что для водно-глицериновой смеси пики ионов, связанных с водой или водными кластерами, в масс-спектрах не наблюдаются.

Введение в раствор KI приводило, как и в [3], к увеличению полного тока ионов, экстрагированных из каналов трековой мембраны, а также к появлению в масс-спектре дополнительной серии пиков, которые связаны с отрицательно заряженными ионами йода. Интенсивность этих пиков возрастала при увеличении концентрации KI. Это кластерные ионы вида I^-G_k , в состав которых входит k молекул глицерина. На рис. 4 приведен масс-спектр, полученный для концентрации $KI = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, когда кластерные ионы йода становятся доминирующими в масс-спектре.

Зависимость отношения суммы интенсивностей всех пиков, связанных с ионами йода, к сумме интенсивностей всех пиков, связанных с квазимолекулярными ионами глицерина от концентрации KI в водно-глицериновой

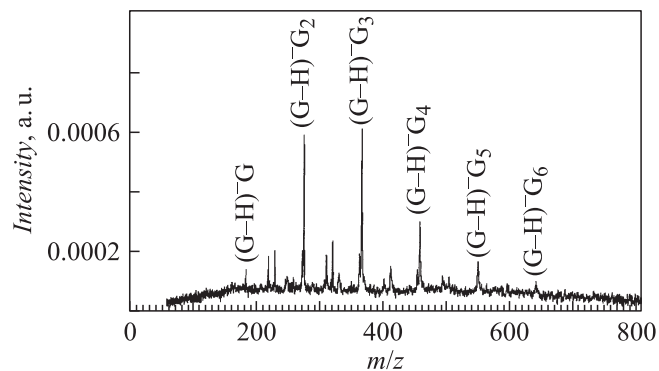


Рис. 3. Масс-спектр ионов, полученных при полевой экстракции ионов из смеси воды и глицерина (объемное отношение 50/50).

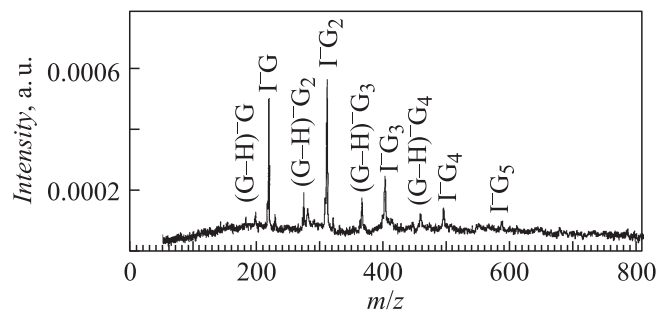


Рис. 4. Масс-спектр ионов, для смеси воды и глицерина при добавлении KI в концентрации $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

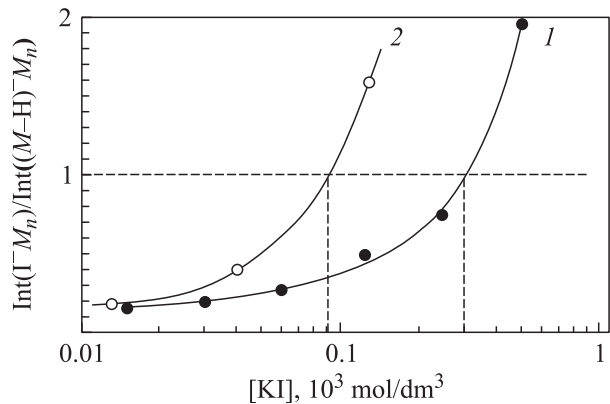


Рис. 5. Отношение суммарной интенсивности масс-спектральных пиков ионов йода к суммарной интенсивности пиков ионов растворителя как функция концентрации KI в смеси глицерина и воды (1) и этиленгликоля (2).

смеси во всем диапазоне исследовавшихся концентраций, показана на рис. 5.

Аналогичные масс-спектры были получены и для растворов KI в этиленгликоле с тем отличием, что расстояние между пиками кластерных ионов $\Delta m/z = 62$ соответствовало молекулярной массе этиленгликоля. Зависимость отношения суммы интенсивностей всех пиков, связанных с ионами йода, к сумме интенсивностей

всех пиков, связанных с квазимолекулярными ионами этиленгликоля от концентрации КИ, также приведена на рис. 5.

Как видно из рис. 5, для водно-глицериновых смесей суммарная интенсивность пиков, связанных с ионами йода, становилась практически равной суммарной интенсивности пиков, связанных с квазимолекулярными ионами глицерина при концентрации $КИ \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^2$. В случае растворов в этиленгликоле это соотношение достигается при несколько меньшей концентрации — $КИ \approx 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Факт равенства парциальных токов эмиссии ионов йода и ионов растворителя положен в основу определения концентрации ионов на поверхности раствора в зоне эмиссии ионов.

3. Обсуждение результатов

3.1. Природа наблюдаемых масс-спектров

Как отмечалось в [1], при МПИИ наблюдаемые в масс-спектрах пики связаны с выходом ионов, которые уже имеются в растворе. В растворах электролитов это ионы, которые получаются за счет диссоциации растворяемых соединений. В отсутствие примесей имеются ионы, существующие за счет автодиссоциации самого растворителя. Основная часть ионов, выходящих из жидкости, представляет собой кластерные ионы, в состав которых входят несколько молекул растворителя.

Отсутствие в масс-спектрах пиков, соответствующих кластерным ионам, в состав которых входили бы молекулы воды, свидетельствует о том, что поверхностная концентрация воды очень мала. По-видимому, это связано с высокой летучестью воды по сравнению с глицерином. Таким образом, в условиях эксперимента вдоль канала трековой мембраны состав растворителя меняется от смеси воды и глицерина в объемном отношении 50/50 с атмосферной стороны до глицерина на вакуумном конце канала.

Как было показано в [10], для простых ионов при полевым испарении основным фактором, определяющим количество молекул растворителя в ионном кластере, является размер самого иона. Качественно это связано с тем, что максимальную вероятность выхода имеют те ионы, у которых сумма энергии поляризационного взаимодействия со средой и энергии межмолекулярного взаимодействия молекул кластерной оболочки и молекул среды будет минимальной. Энергия поляризационного взаимодействия уменьшается с увеличением радиуса ионного кластера, тогда как энергия межмолекулярного взаимодействия, наоборот, растет с увеличением числа молекул растворителя в кластерной оболочке, а значит, и с увеличением размера кластерного иона. Как видно из масс-спектров, вероятности выхода кластерных ионов с близким числом молекул растворителя отличаются не сильно, что свидетельствует о том, что вблизи минимума зависимость суммы энергии поляризационного взаимодействия и энергии межмолекулярного взаимодействия от числа молекул растворителя достаточно

слабая. Действительно, в масс-спектрах хорошо видны пики, соответствующие 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. Особенностью полевого испарения ионов является то, что распределение кластерных ионов по числу молекул растворителя, входящих в их состав, не зависит от напряженности экстрагирующего электрического поля, в то время как напряженность электрического поля существенно влияет на скорость полевого испарения.

Следует отметить еще одну особенность масс-спектров при полевым испарении ионов. Наблюдаемые масс-спектры хоть и отображают распределение ионов по числу молекул растворителя в кластерной оболочке, но не являются точным отображением этого распределения для ионов, покидающих поверхность. Как показано в [10], за время между выходом ионов из жидкости и регистрацией масс-спектра кластерный ион теряет в среднем одну молекулу растворителя в процессе мономолекулярного распада. Однако для целей настоящей работы этот факт не играет существенной роли.

3.2. Ионный ток из жидкости

Ионный ток из жидкости зависит от концентрации ионов на поверхности n_s и вероятности выхода ионов в газовую фазу в единицу времени ν

$$i \sim n_s \nu \quad (1)$$

Для вероятности полевого испарения ионов обычно используется соотношение [18]

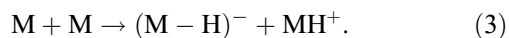
$$\nu = \nu_0 \exp \{ - [Q + U_p - \Delta U(E)] / kT \}, \quad (2)$$

в котором ν_0 — частотный фактор порядка 10^{14} s^{-1} , Q — энергия межмолекулярного взаимодействия оболочки кластерного иона со средой, U_p — энергия поляризационного взаимодействия иона со средой, $\Delta U(E)$ — понижение энергетического барьера для выхода ионов, связанное с действием электрического поля напряженностью E .

Энергия поляризационного взаимодействия кластерного иона радиусом r_{cluster} в жидкости с диэлектрической проницаемостью ϵ может быть вычислена по формуле Борна $U_p = e^2(1 - 1/\epsilon)/r_{\text{cluster}}$. Энергия межмолекулярного взаимодействия Q определяется в основном числом дипольных молекул растворителя в кластере. Можно ожидать, что вероятности полевого испарения близких по размеру кластерных ионов будут одинаковыми, если в их составе содержится одинаковое количество молекул растворителя. Эти соображения кажутся справедливыми, по крайней мере, для простых однозарядовых ионов независимо от их природы и будут использоваться при вычислении напряженности электрического поля, действующего на поверхности жидкости.

3.3. Концентрация ионов в растворе

В отсутствие электрического поля концентрация ионов используемых растворителей чрезвычайно низка. Она определяется процессом автоионизации, который идет, как в воде, за счет автопротолиза молекул растворителя [18]



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

$$K = [MH^+] \cdot [M - H^-] [M]^2 \quad (4)$$

следующим образом:

$$[(M - H)^-] = [MH^+] = K^{1/2} \cdot [M]. \quad (5)$$

Здесь учтено, что концентрации положительно и отрицательно заряженных ионов одинаковы $[MH^+] = [(M - H)^-]$. Для этиленгликоля соотношение (5) приводит к $[(M - H)^-] \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ при использовании известного значения $K = 10^{-15.84}$ [18,19] и $[M] \approx 18 \text{ mol/dm}^3$. Полученное значение в два раза превышает хорошо известную концентрацию ионов для чистой воды. К сожалению, данные о константе автопротолиза глицерина не удалось найти, поэтому все дальнейшие рассуждения будут относиться к растворам этиленгликоля. Однако и в случае глицерина концентрация собственных ионов, как показывают косвенные оценки, не превышает 10^{-6} mol/dm^3 .

Следует отметить, что концентрацию собственных ионов можно было бы попытаться оценить и из экспериментальных данных по электропроводности чистого растворителя. Однако как показывает приведенный расчет, для этого нужно обеспечить столь высокую степень очистки используемых жидкостей от неконтролируемых ионогенных примесей, чтобы их концентрация была ниже 10^{-7} mol/dm^3 , что является достаточно сложной задачей.

Степень диссоциации KI в полярном растворе близка к единице. Поэтому принимая во внимание, что вероятности полевого испарения ионов йода и ионов растворителя не должны сильно отличаться, можно было бы ожидать, что при $[KI] > 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ суммарная интенсивность пиков, связанных с ионами йода, будет превалировать над суммарной интенсивностью пиков депротонированных молекул этиленгликоля. Однако это не так. На рис. 5 видно, что суммарные интенсивности пиков отрицательных ионов йода и депротонированных молекул этиленгликоля становятся близкими только при концентрации KI , а следовательно, и ионов I^- , около $0.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, что более чем на два порядка выше ожидаемой. Для водно-глицериновой смеси эта концентрация еще выше и составляет $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Это означает, что в условиях эксперимента реальная концентрация этих ионов на поверхности жидкости существенно выше. Естественно связать повышенную концентрацию ионов растворителя с наличием сильного электрического поля на границе раздела фаз.

3.4. Ионизация растворителя в сильных электрических полях

Известно, что электрическое поле увеличивает степень диссоциации слабых электролитов [15]. Теория этого эффекта, основанная на решении уравнения Смолуховского, была разработана Онзагером [20]. В рамках этой теории зависимость константы диссоциации слабых электролитов от напряженности электрического поля можно представить в виде

$$K(E)/K(0) = F(E), \quad (6)$$

где функция $F(E)$ вычисляется, как сумма ряда

$$F(E) = F(b) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2b)^n}{n!(n+1)!}, \quad (7)$$

в котором параметр b связан с напряженностью электрического поля соотношением

$$b = 9.636E/\varepsilon T^2, \quad (8)$$

где ε — диэлектрическая постоянная среды, T — температура, а напряженность электрического поля E измеряется в единицах V/cm . Будем считать, что эта теория применима и к автоионизации самого растворителя. Используя соотношения (7)–(8), определим, при какой напряженности электрического поля концентрация ионов этиленгликоля будет близка к $[I^-] = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, когда суммарные интенсивности пиков ионов этиленгликоля и йода близки.

3.5. Расчет напряженности электрического поля в зоне эмиссии ионов

Поскольку $[(G-H)^-] \sim K^{1/2}$, для определения искомой напряженности электрического поля удобно использовать зависимость от b функции $F(b)^{1/2}$. Эта зависимость, вычисленная на основании соотношения (7), показана на рис. 6.

Отношение концентраций депротонированных молекул этиленгликоля на поверхности и в объеме, где напряженность электрического поля мала, составляет около 450. При $F(b)^{1/2} = 450$, $b \approx 35$, как следует из зависимости, приведенной на рис. 6. Вычисления с помощью соотношения (8) приводят для этиленгликоля к $E = b\varepsilon T^2/9.64 \approx 1.1 \cdot 10^7 V/cm$ при $T = 300 K$ и $\varepsilon = 37$.

Величина напряженности электрического поля, полученная на основании вышеприведенных расчетов, оказывается в 3–4 раза больше значения $3 \cdot 10^6 V/cm$, полученного в [14] на основании измерения тока в

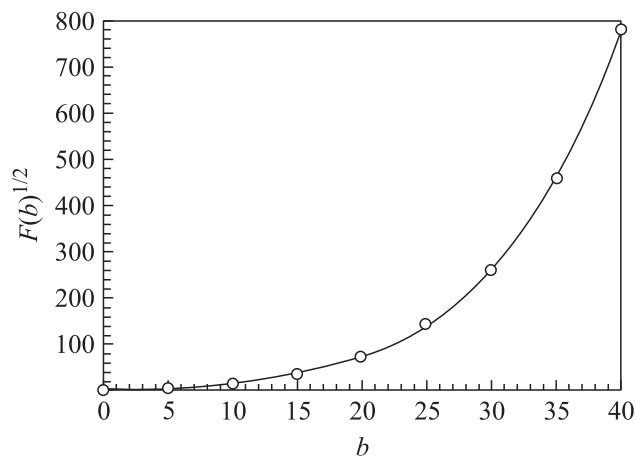


Рис. 6. Рассчитанная по соотношению (7) функция $F(b)^{1/2}$.

электромембранном ионном источнике. По-видимому, такое различие связано с приближениями, сделанными в [14] для оценки напряженности электрического поля в зоне эмиссии ионов из раствора, а также с тем, что теория Онзагера, по-видимому, нуждается в некоторой адаптации к рассматриваемой задаче. С другой стороны, полученная величина напряженности электрического поля близка к значению 7.5 ± 2.5 MV/cm, полученному в [11]. Таким образом, подтверждено, что для эффективной эмиссии кластерных ионов из полярных растворов необходимо сильное электрическое поле с напряженностью $\sim 10^7$ V/cm.

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 захватывать протон. Зарядовое состояние ионов таких молекул может сильно отличаться от их зарядового состояния в объеме, благодаря повышенной концентрации протонов в зоне эмиссии. Это обстоятельство следует учитывать при анализе состава ионов, генерируемых как в мембранном ионном источнике, так и при электрораспылении.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что при полевой экстракции ионов из полярных растворов концентрация ионов растворителя на эмитирующей поверхности существенно выше, чем в объеме.

Оценка напряженности электрического поля у поверхности жидкости, основанная на теории диссоциации слабых электролитов в электрическом поле, находится в согласии с результатами расчетов в рамках используемой модели формирования экстрагирующего поля в электромембранном ионном источнике.

Подтверждено, что для эффективной эмиссии ионов из полярных растворителей необходимо электрическое поле с напряженностью порядка 10^7 V/cm.

Впервые продемонстрирована возможность использовать этиленгликоль в качестве растворителя в электромембранном ионном источнике, что является важным с практической точки зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН „Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов“.

Список литературы

- [1] Yakovlev B.S., Talrose V.L., Fenselau C. // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66. N 10. P. 1704–1707.
- [2] Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1996. Vol. 10. N 5. P. 515–520.
- [3] Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. // *J. Electrostatics.* 1997. Vol. 40&41. P. 615–620.
- [4] Lauritsen F.R., Katiaho T. // *Rev. Anal. Chem.* 1996. Vol. 15. N 4. P. 237–264.
- [5] Smith R.D., Loo J.A., Ogorzalek R.R., Busman M., Udseth H.R. // *Mass Spectrom. Rev.* 1991. Vol. 10. P. 359–451.
- [6] Colby B.N., Evans C.F. // *Anal. Chem.* 1973. Vol. 45. N 11. P. 1884–1889.
- [7] Simons S.D., Colby B.N., Evans C.F. // *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* 1974. Vol. 15. N 2. P. 1884–1889.
- [8] Добычин С.Л., Мильман Б.Л., Туркина М.Я. // *Теорет. и эксперим. химия.* 1979. Т. 15. 4. С. 429–433.
- [9] Balakin A.A., Buido E.A., Golcova E.A., Novikova L.I., Talrose V.L. // *J. Electrostatics.* 2006. Vol. 64. P. 555–561.
- [10] Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 15. N 5. P. 489–495.
- [11] Балакин А.А., Буйдо Е.А., Новикова Л.И. // *ЖТФ.* 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 118–124.
- [12] Iribarne J.V., Thomson B.A. // *Chem. Phys.* 1976. Vol. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [13] Григорьев А.И. // *Письма в ЖТФ.* 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 89–94.
- [14] Balakin A.A., Gridin V.V., Schechter I. // *J. Phys. Chem. A.* 1998. Vol. 102. N 47. P. 9470–9475.
- [15] Wien M. // *Phys. Zeits.* 1928. Vol. 29. P. 751–755.
- [16] Dodonov A.F., Chernushevich I.V., Laiko V.V. // *Time-of-flight Mass Spectrom. ACS Symposium Series 549.* Cotter R.J. (ed). Washington: D.C, 1994: P. 108.
- [17] Яковлев Б.С. // *ХВЭ.* 1995. Т. 29. № 6. С. 421.
- [18] Kundu K.K., Chattopadhyay P.K. // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 74. N 13. P. 2633–2239.
- [19] Bose K., Kundu K.K. // *Can. J. Chem.* 1979. Vol. 57. P. 2470–2476.
- [20] Onsager L. // *J. Chem. Phys.* 1934. Vol. 2. N 6. P. 599–615.