

02;03;10;12

©1995 г.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ ИОНОВ ИЗ РАСТВОРОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ЦЕЛЬЮ ВЫЯСНЕНИЯ МЕХАНИЗМА ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ ИОНОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Н.Б.Золотой

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,
117977, Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 20 октября 1994 г.)

В окончательной редакции 24 января 1995 г.)

Получено выражение для напряженности электрического поля у выходного заостренного конца капилляра, поверхность которого аппроксимирована тором. Рассчитанная величина напряженности этого поля удовлетворительно совпадает с реально существующей. Показано, что испарение ионов из растворов при напряженностях полей, существующих у выходного конца капилляра, не может осуществиться. Предложен механизм испарения ионов из труднолетучих растворителей, основанный на возникновении неустойчивости капиллярных волн в электрическом поле.

Введение

Метод масс-спектрометрии полевого испарения ионов из растворов (ПИИР) (другое название метода — метод электрогидродинамической ионизации (ЭГД)) [1,2] весьма перспективен для получения масс-спектров труднолетучих термически нестабильных органических соединений и определения их молекулярной массы [2], изучения гидратации и сольватации анионов и катионов в водных и неводных растворах [3,4], изучения комплексообразования краун-эфиров с катионами в растворах [5].

В методе ПИИР масс-анализу подвергаются ионы и ионные кластеры, содержащиеся в жидких растворах электродитов в полярных средах и испаряющиеся из них в вакуум под действием сильного электрического поля. Принцип метода ПИИР следующий. Исследуемый раствор подается в высоковакуумную область источника ионов масс-спектрометра через металлический капилляр, на который подан

Тип растворителя	Центры эмиссии
Растворители, замерзающие при испарении в вакуум (вода).	Вершины ледяных игл, образующихся при замерзании во время испарения.
Растворители, охлаждающиеся при испарении в вакуум, но незамерзающие (диметилформамид).	1. Ребра и вершины кристалликов твердого электролита (соль, основание), выпадающего в осадок при испарении растворителя, находящиеся на наружной поверхности выходного конца капилляра. 2. Жидкие "иглы", образующиеся в результате вытягивания вершин капиллярных волн в электрическом поле (неустойчивость Тонкса-Френкеля [9,10]).
Труднолетучие растворители, практически не охлаждающиеся при испарении в вакуум (глицерин).	Предполагается, что эмиссия происходит с остро заточенных кромок капилляра под действием сильного электрического поля (по аналогии с испарением ионов из твердой фазы в вакуум [11]).

высокий потенциал. Кромки выходного конца капилляра, находящегося в высоком вакууме в области источника ионов, заточены, так что жидкость, вытекающая из капилляра, попадает в область сильного электрического поля. В этой области происходит ее распыление с образованием мелких заряженных капель, ионов и ионных кластеров $C^{z+}(S)_n$ или $A^{z-}(S)_n$ в зависимости от знака потенциала, приложенного к капилляру. Здесь C^{z+} — катион; A^{z-} — анион; $z+$ и $z-$ — зарядное число иона; $n = 0, 1, \dots$. Ранее в [3,6-8] было показано, что характер центров эмиссии ионов и ионных кластеров определяется давлением насыщенного пара растворителя и его точкой плавления. Исходя из этого растворители могут быть разбиты на три группы (см. таблицу).

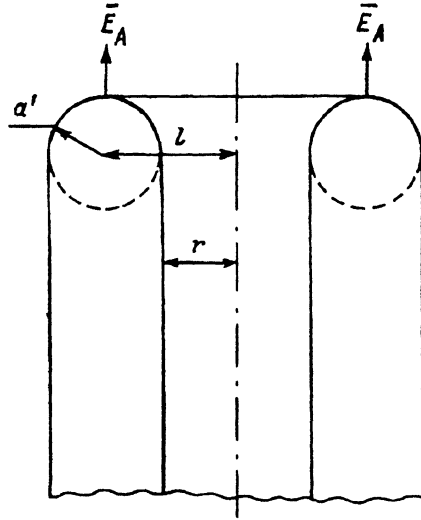
В настоящее время распространена точка зрения, что эмиссия ионов из растворов электролитов происходит из пленки раствора, покрывающей заостренные кромки выходного конца капилляра, под действием сильного электрического поля подобно тому, как происходит испарение ионов из твердых тел в сильном электрическом поле в вакууме [11], т.е. без учета специфики жидкой фазы.

Однако в литературе до сих пор отсутствуют расчеты величины напряженности электрического поля для метода ПИИР.

В данной работе получено выражение для напряженности электрического поля E и сделаны выводы о механизме испарения ионов из труднолетучих растворителей.

Вывод выражения для напряженности электрического поля E

Для определения значения E торец выходного конца капилляра был аппроксимирован тором (рис. 1). Для нахождения выражения для E надо записать уравнение Лапласа в тороидальной системе координат [12], найти выражение для потенциала и затем из него получить выра-



Аппроксимация поверхности выходного конца капилляра тором: r — внутренний радиус капилляра, a' — половина толщины стенки капилляра; $l = r + a'$.

жение для E . В [12] приведено решение уравнения Лапласа для уединенного тора

$$\phi(\xi, \eta) = (\varphi/\pi)(2\text{ch } \eta - 2\cos \xi)^{0.5} \left\{ \left[(Q_{-0.5}(\text{ch } \eta_0)/P_{-0.5}(\text{ch } \eta_0)) P_{-0.5}(\text{ch } \eta) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left([Q_{n-0.5}(\text{ch } \eta_0)/P_{n-0.5}(\text{ch } \eta_0)] P_{n-0.5}(\text{ch } \eta) \cos n\xi \right) \right\}, \quad (1)$$

где P_ν, Q_ν — функции Лежандра 1-го и 2-го рода на торе; $\phi(\xi, \eta)$ — распределение потенциала; φ — потенциал, приложенный к капилляру; η, ξ характеризуют координатные поверхности в тороидальной системе координат: η — тора, ξ — сферы [12].

Наибольший интерес представляют точки, принадлежащие вершине тора, т.е. лежащие на окружности. Интерес вызван тем, что в реальном капилляре точки, принадлежащие вершине выходного конца капилляра, наиболее удалены от цилиндрической части капилляра, т.е. влияние этой части на величину E в этих точках минимально, а сама величина E на вершине максимальна. Определим величину E_a на вершине тора. Дифференцируя (1) по η и ξ , используя [13], получаем выражение для E . Поскольку вершина тора является линией пересечения координатных поверхностей — сферы ξ_0 и тора η_0 , то любая точка вершины в тороидальной системе координат характеризуется парой значений η_0, ξ_0 . Можно показать, что (см. рисунок)

$$\text{ch } \eta_0 = l/a, \quad (2)$$

$$\cos \xi_0 = a'/l. \quad (3)$$

Анализ полученного весьма громоздкого выражения для E_a показал, что для торов с параметрами a' и l , соответствующих капиллярам, использованным в [1,14], с хорошей степенью точности

$$E_a = (\varphi/\pi a') [r/(a' + r)]^{0.5} K([2a'/(r + 2a')]^{0.5}). \quad (4)$$

Подставляя в (4) значения $r_1 = 25$ мкм, $a'_1 = 0.75$ мкм, $r_2 = 101.67$ мкм, $a'_2 = 12.7$ мкм, $\varphi = 10^4$ В (значение потенциала, использованное в [1,14]), получаем $(E_a)_1 = 7 \cdot 10^9$ В/м, $(E_a)_2 = 3.9 \cdot 10^8$ В/м.

Обсуждение результатов

Можно показать, что аппроксимация выходного конца капилляра тором приводит к вполне удовлетворительному результату. В работе [14] был использован капилляр с $r_1 = 25$ мкм, $a'_1 = 0.75$ мкм, потенциал, поданный на капилляр, $V = 10^4$ В. При напуске паров бензола, толуола через капилляр масс-спектрометр регистрировал молекулярные ионы бензола и толуола, образованные в результате полевой ионизации [11], т.е. происходила ионизация молекул в сильном электрическом поле у выходного конца капилляра. Согласно [11], для этого необходима напряженность электрического поля $E = 10^{10}$ В/м. Согласно расчету, для данного капилляра $(E_a)_1 = 7 \cdot 10^9$ В/м. Отсюда видно, что аппроксимация торца капилляра тором вполне удовлетворительна.

О механизме полевого испарения ионов из труднолетучих растворителей

В [1] капилляр с $r = 101.6$ мкм, $a' = 12.7$ мкм был применен для получения масс-спектра ПИИР (электрогидродинамической ионизации) глицеринового раствора NaI. Согласно [15], вероятности испарения β ионов при наличии электрического поля

$$\beta = \exp(-[\Delta G_s - (z^3 e^3 E)^{0.5}]/kT); \quad (5)$$

где z — зарядное число иона, ΔG_s — свободная энергия сольватации иона, k — постоянная Больцмана, T — температура (К).

Согласно [16], для иона Na^+ в воде $\Delta G_s = 404$ кДж/моль. Поскольку значение ΔG_s для иона Na^+ в глицерине неизвестно, то применение значения $\Delta G_s = 404$ кДж/моль дает оценочное значение вероятности. Используя ранее полученное значение $E = 3.9 \cdot 10^8$ В/м для данного капилляра, получаем $\beta = e^{-133}$. Даже для наиболее легко испаряющегося иона Cs^+ требуемая величина E должна быть не меньше $5 \cdot 10^9$ В/м [15], что намного превосходит расчетную величину $E = 3.9 \cdot 10^8$ В/м.

Таким образом, расчет напряженности электрического поля опровергает представление об испарении ионных кластеров из труднолетучих растворителей, основанное на наличии заточенного конца капилляра и на аналогии с испарением ионов из твердого тела в сильном электрическом поле. Механизм испарения ионов из труднолетучих растворителей, по-видимому, основан на возникновении неустойчивости Тонкса-Френкеля, приводящей к эмиссии ионных кластеров из вершин жидких "игл" растворителя.

Выводы

1. Для определения напряженности электрического поля у торца капилляра поверхность торца капилляра аппроксимирована тором.
2. Получено выражение для напряженности электрического поля на вершине тора.
3. Показано, что аппроксимация поверхности торца капилляра тором является вполне удовлетворительной.

4. Предложен механизм испарения ионов из труднолетучих растворителей, основанный на возникновении неустойчивости Тонкса-Френкеля на поверхности раствора в электрическом поле.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4933).

Список литературы

- [1] *Simons D.S., Colby B.N., Evans C.A., jr.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1974. Vol. 15. P. 291-302.
- [2] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е.* Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 289-303.
- [3] *Zolotoy N.B., Karпов G.V.* // Phys. Let. A. 1989. Vol. 142. N 4. P. 251-255.
- [4] *Дансюрюн Д.Х., Карпов Г.В., Морозов И.И.* // ДАН. 1994. Т. 334. № 5. С. 592-594.
- [5] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е.* // Теоретическая и экспериментальная химия. 1988. № 2. С. 239-242.
- [6] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В.* // ДАН. 1988. Т. 303. № 2. С. 381-384.
- [7] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В.* // Тез. докл. на V Всесоюз. конф. "Аэрозоли и их применение в народном хозяйстве". Юрмала, 1987. Т. 1. С. 8.
- [8] *Zolotoy N.B., Karпов G.V.* // 11th Intern. Mass Spectrometry Conf. Bordeaux, 1988. TUM-42.
- [9] *Френкель Я.И.* // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. Вып. 4. С. 347-350.
- [10] *Tonks L.* // Phys. Rev. 1935. Vol. 48. P. 562-568.
- [11] *Мюллер Э., Цонь Т.* Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [12] *Лебедев Н.Н., Скальская И.П., Уфлянд Я.С.* Сборник задач по математической физике. М.: ГИТТЛ, 1955. 262 с.
- [13] *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1973. 860 с.
- [14] *Alexandrov M.L., Gall L.W., Pavlenko V.A., Turkeltaub S.V.* // Adv. Mass Spectrom. 1980. Vol. 8A. P. 1903.
- [15] *Золотой Н.Б., Карпов Г.В., Скурат В.Е.* // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 2. С. 315-323.
- [16] *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. 3-е изд. испр. М.: Химия, 1976. 476 с.

