

Экстракция ионов из полярных растворов импульсами электрического поля высокой напряженности

© А.А. Балакин, С.Г. Хидиров

Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: balakin@biner.ac.ru

(Поступило в Редакцию 5 февраля 2014 г.)

Исследована экстракция ионов из растворов солей в этиленгликоле и водно-глицериновой смеси импульсами электрического поля высокой напряженности. Условия для стабильного выхода ионов из полярной жидкости в импульсном режиме обеспечивались за счет использования к качестве интерфейса между жидким раствором и вакуумом трековой мембраны с каналами наноразмерного диаметра. Рассмотрена возможность реализации условий безбарьерного полевого испарения ионов из полярных жидкостей в электромембранном ионном источнике для масс-спектрального анализа растворов.

Введение

Интерес к изучению полевого испарения ионов из растворов (ПИИР) связан с тем, что этот процесс является ключевым в методиках генерации газофазных ионов слаболетучих веществ, широко используемых сейчас в масс-спектральном анализе растворов. Экстракция ионов из раствора в газовую фазу под воздействием электрического поля является одним из „мягких“ способов получения газофазных ионов, позволяющим избежать разрушения исходной структуры анализируемой молекулы в процессе ионизации. Для эффективного выхода ионов из полярной жидкости требуются электрические поля с напряженностью порядка 10 MV/cm и более [1–5]. В столь сильных полях свободная поверхность жидкости не стабильна, поэтому ПИИР со стабильной границы раздела жидкость–газ возможно только в случаях, когда поверхность раствора имеет большую кривизну. Именно такие условия возникают при ионизации электрораспылением (ИЭР) [6] и электрогидродинамической ионизации (ЭГДИ) [7]. В методе ИЭР заряженные капли микронного размера, образующиеся первоначально при разбрызгивании раствора в электрическом поле, проходят стадию многократного деления, пока не достигнут размеров нескольких десятков нанометров, когда силы поверхностного натяжения уравновесят силы электростатического расталкивания и возникнут условия для выхода отдельных ионов из образовавшихся нанокапелек. В процессе ЭГДИ такие условия возникают на вершинах пульсирующих конусообразных образований, формирующихся на поверхности жидкости в сильных электрических полях. В обоих процессах выход ионов из жидкости имеет неуправляемый характер.

Впервые возможность создания условий для прямого полевого испарения ионов из полярных растворов без его разбрызгивания была продемонстрирована в [8]. Стабилизация поверхности жидкости в сильном элек-

трическом поле обеспечивалась за счет того, что содержащий ионы раствор, помещался в каналы полимерной трековой мембраны, диаметр которых составлял несколько десятков нанометров. В стационарных условиях сильное локальное электрическое поле, способное стимулировать эффективный выход ионов из полярной жидкости, создавалось благодаря зарядке поверхности диэлектрической мембраны [9–12].

Однако эта методика экстракции ионов из растворов имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих ее использование, в частности, в аналитических приложениях. Во-первых, в стационарном режиме формирование экстрагирующего ионы электрического поля имеет ряд особенностей, которые сильно затрудняют управление процессом выхода ионов из раствора [12]. Кроме того, существует проблема удержания жидкости в каналах мембраны. Отсутствие возможности прямого управления электрическим полем с большой вероятностью может привести к ситуации, когда напряженность поля на конце канала превысит некоторое критическое значение и раствор вытечет 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 [13], при этом его напряженность будет пропорциональна напряжению между раствором и экстрагирующим электродом, что в отличие от стационарного режима делает выход ионов управляемым.

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 [14]. Это делает анализ растворов с использованием полевого испарения ионов скорее качественным, поскольку зависимость парциальных потоков экстрагированных 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. Как показано в [13], такой режим может быть реализован при использовании сверхсильных электрических полей с напряженностью порядка 50 MV/cm или выше, когда энергетический барьер для выхода ионов полностью подавляется электрическим полем. Реализация такого безбарьерного ПИИР 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 для стационарных полей значения благодаря тому, что среднее значение напряженности, которое ответственно за вытекание раствора на вакуумную поверхность мембраны может при использовании подходящей длительности и скважности импульсов оставаться ниже критического.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы, используя результаты проведенных экспериментов, продемонстрировать возможность 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.

1. Методика эксперимента

На рис. 1 показана схема мембранного интерфейса для экстракции ионов из полярных растворов импульсами электрического поля.

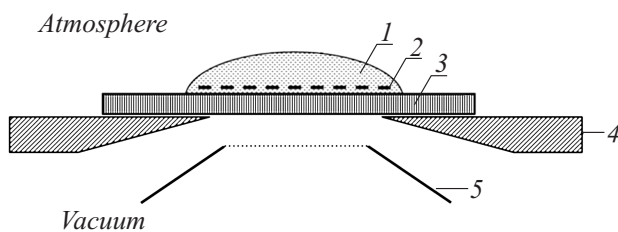


Рис. 1. Схема расположения элементов ионного источника: 1 — исследуемый раствор, 2 — сетчатый электрод, погруженный в раствор, 3 — мембрана, 4 — металлический диск с отверстием, 5 — сетчатый электрод в вакууме.

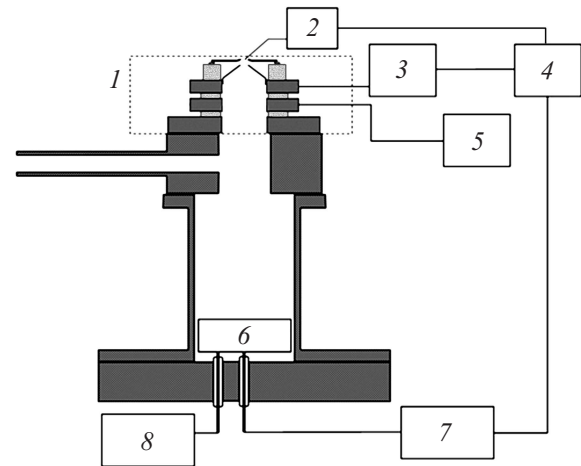


Рис. 2. Общая схема измерения тока ионов, экстрагируемых из раствора импульсами электрического поля: 1 — источник ионов, 2 — источник напряжения, прикладываемого к раствору, 3 — источник напряжения, прикладываемого к электроду в вакууме, 4 — задающий генератор, 5 — заземленный электрод, 6 — микроканальный детектор, 7 — система регистрации ионного тока, 8 — источник напряжения для микроканального детектора.

Исследуемый раствор в виде капли помещался на внешнюю сторону лавсановой трековой мембраны, разделяющей атмосферную и вакуумную части интерфейса. Мембрана наклеивалась на металлический диск с отверстием в центре диаметром около 3 мм, герметично закрепленный в верхней части вакуумной камеры. Толщина мембраны составляла около 10 мкм, плотность каналов — 10^7 см^{-2} , диаметр каналов, определенный из измерений воздушного потока через сухую мембрану, составлял около 50 нм.

Для создания электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, между электродом, погруженным в каплю, и экстрагирующим электродом, расположенным вблизи мембраны в вакууме, подавалось импульсное напряжение. Электродом, погруженным в раствор, являлась тонкая металлическая сетка с ячейками $0.35 \times 0.35 \text{ мм}$. Электрод в вакууме представлял собой полый металлический конус высотой около 10 мм, на усеченной вершине которого была натянута плоская металлическая сетка с ячейками $0.15 \times 0.15 \text{ мм}$. Минимальное расстояние плоскости сетки от поверхности мембраны составляло около 0.2 мм.

В качестве растворителей использовали смесь глицерина и воды в объемной пропорции 50/50, а также этиленгликоль. Измерения выполнялись при комнатной температуре.

Общая схема установки для регистрации ионов, экстрагированных из раствора, показана на рис. 2. Ионный источник с мембранным интерфейсом располагался в верхней части цилиндрической вакуумной камеры длиной 20 см. Для создания экстрагирующего ионы электрического поля на сетчатый электрод в вакууме подавались импульсы напряжения амплитудой до 2.6 кВ

длительностью от 50 до 500 ns от высоковольтного генератора DEI PVM 4140 (Directed Energy, Inc.). Полярность этих импульсов выбиралась в зависимости от знака заряда экстрагируемых из раствора ионов. На электрод, погруженный в раствор, подавались либо опережающие импульсы напряжения амплитудой до 3 kV длительностью до 5 μ s, либо постоянное напряжение противоположной полярности. Частота повторения импульсов варьировалась от 10 до 10³ Hz.

Выходящие из источника ионы регистрировались с помощью детектора, собранного на двух микроканальных пластинах МКП 43×63-15 (Гран) и имеющего коэффициент усиления около 10⁶. Внешняя поверхность микроканального детектора поддерживалась при нулевом потенциале. Сопротивление нагрузочного резистора в цепи детектора ионов составляло 270 Ω . Сигнал с детектора записывался цифровым осциллографом WR 6051 (LeCroy). Синхронизация и регулируемая задержка запуска осциллографа и источников высоковольтного импульсного напряжения, прикладываемого к электродам, обеспечивалась задающим генератором. В связи с тем, что число ионов, приходящих на детектор при однократном действии экстрагирующих импульсов, было не велико, сигнал накапливался и усреднялся в цикле из 10³ последовательных импульсов.

2. Экспериментальные результаты

При подаче на электроды ионного источника импульсного напряжения с суммарной амплитудой свыше 4 kV наблюдались импульсы тока от ионов, попадающих на детектор. 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 интерфейса оставались неизменными).

На рис. 3 приведен пример осциллограммы сигнала, усредненного в цикле из 10³ последовательных импульсов, при экстракции положительных ионов из 10⁻³ M раствора KI в водно-глицериновой смеси. Амплитуда подаваемого на электрод в вакууме импульса напряжения длительностью 200 ns составляла -2.6 kV, амплитуда импульса напряжения длительностью 5 μ s, подаваемого на электрод в жидкости, была +3 kV. Задержка начала импульса напряжения на электроде в вакууме относительно начала импульса напряжения на электроде в растворе 2 μ s.

Регистрируемый сигнал тока по сути есть спектр ионов, отличающихся временем пролета от ионного источника до детектора. Он состоит из последовательности достаточно хорошо различающихся пиков, ширина которых близка к длительности импульса напряжения,

прикладываемого к экстрагирующему электроду в вакууме.

При изменении знака полярности импульсов на противоположный, когда из раствора экстрагировались отрицательные ионы, 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.

Зависимость интенсивности отдельных пиков времяпролетного спектра от ширины импульса напряжения на полувывоте на электроде в вакууме показана на рис. 4. Данные получены для случая, когда начало импульса напряжения на электроде в жидкости амплитудой -3 kV опережает импульс напряжения на электроде в вакууме на 2 μ s, амплитуда импульса напряжения на электроде в вакууме 2.6 kV.

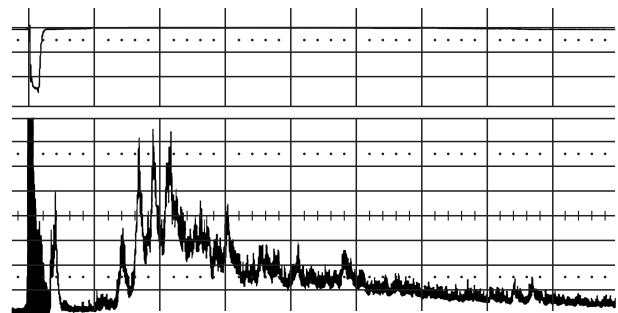


Рис. 3. Осциллограмма регистрируемого детектором сигнала при экстракции импульсами электрического поля положительных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси. Развертка по горизонтали 1 μ s/div (division — деление шкалы). Импульс напряжения на электроде в вакууме показан на осциллограмме сверху.

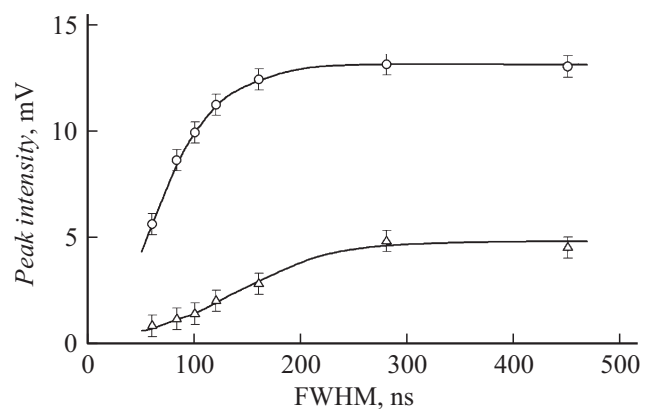


Рис. 4. Зависимость интенсивности отдельных пиков ионного тока от длительности импульса на электроде в вакууме при экстракции отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси для двух наиболее интенсивных пиков в спектре.

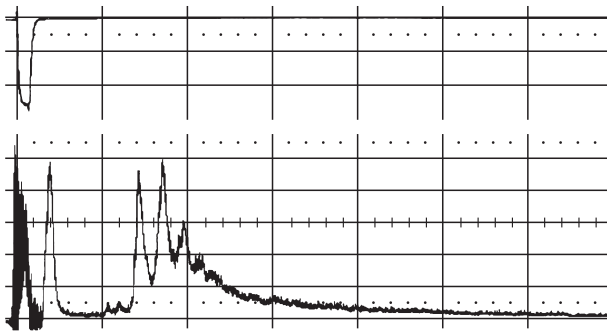


Рис. 5. Времяпролетный спектр ионов, генерируемый при экстракции положительных ионов из раствора CsCl в водно-глицериновой смеси. Развертка по горизонтали $1 \mu\text{s}/\text{div}$, по вертикали — $5 \text{ mV}/\text{div}$. Сверху показан импульс напряжения на электроде в вакууме.

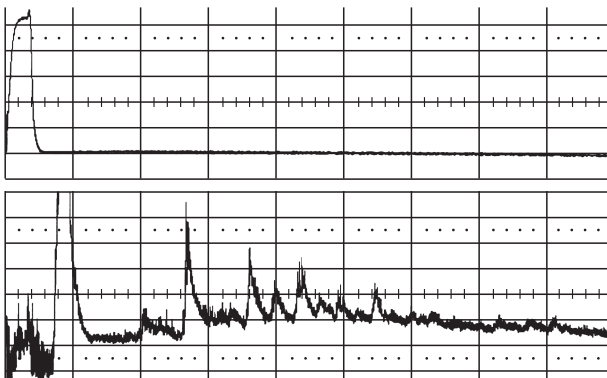


Рис. 6. Времяпролетный спектр ионов, генерируемый при экстракции отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси. Развертка по горизонтали $0.5 \mu\text{s}/\text{div}$, по вертикали — $2 \text{ mV}/\text{div}$. Сверху показан импульс напряжения на электроде в вакууме.

Как видно, интенсивности пиков спектра ионов увеличиваются при увеличении длительности импульса на электроде в вакууме и достигают максимального значения при полуширине импульса около $0.2 \mu\text{s}$. Дальнейшее увеличение длительности экстракции не приводит к существенному изменению интенсивностей пиков, но проявляется в их уширении и, как следствие, наложении близкорасположенных пиков.

Для растворов CsCl, RbNO₃ и KI в водно-глицериновой смеси были получены времяпролетные спектры ионов, генерируемых ионным источником в случае, когда на электрод в жидкости подается 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 спектр положительных ионов, экстрагированных из 10^{-3} М раствора CsCl показан на рис. 5.

Аналогичные спектры были получены и для отрицательных ионов. Особенностью экстракции отрицательных ионов было появление в регистрируемом сигнале значительной электронной компоненты, повторяющей по времени импульс напряжения на электроде в вакууме. При приложении в области дрейфа вакуумной камеры слабого внешнего магнитного поля ($\sim 10^{-2}$ Т) электронная компонента во времяпролетном спектре практически полностью пропадала, в то время как все остальные пики сохраняли свою интенсивность и время выхода.

На рис. 6 приведен времяпролетный спектр, регистрируемый в случае экстракции отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси при наложении внешнего магнитного поля. Напряжение на электроде в жидкости -3 kV , амплитуда подаваемого на электрод в вакууме импульса напряжения длительностью 200 ns составляла 2.6 kV .

Интенсивность пиков времяпролетного спектра зависит от частоты импульсов экстракции. На рис. 7 приведена зависимость интенсивности пика с временем выхода $3 \mu\text{s}$, характерного для раствора KI в водно-глицериновой смеси, от частоты повторения импульсов напряжения на электроде в вакууме. Видно, с увеличением частоты следования импульсов экстракции от 10 Hz до 1 kHz интенсивность пиков в спектре падает примерно в 3 раза. Учитывая это обстоятельство, приведенные спектры и зависимости получены при минимальной частоте повторения импульсов экстракции 10 Hz .

Характерной особенностью полевой экстракции ионов из растворов является сильная зависимость ионного тока от напряженности поля. На рис. 8 представлены зависимости интенсивностей наиболее характерных пиков во времяпролетных спектрах от максимального напряжения между электродами ионного источника для экстракции положительных и отрицательных ионов. Зависимости получены при фиксированной амплитуде импульса напряжения на электроде в вакууме 2.6 kV , длительности 200 ns и частоте повторения 10 Hz . Как

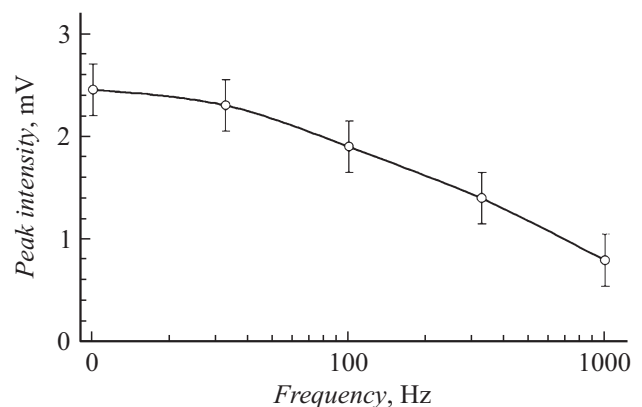


Рис. 7. Зависимость интенсивности пика времяпролетного спектра при экстракции положительных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси от частоты повторения импульсов экстрагирующего напряжения.

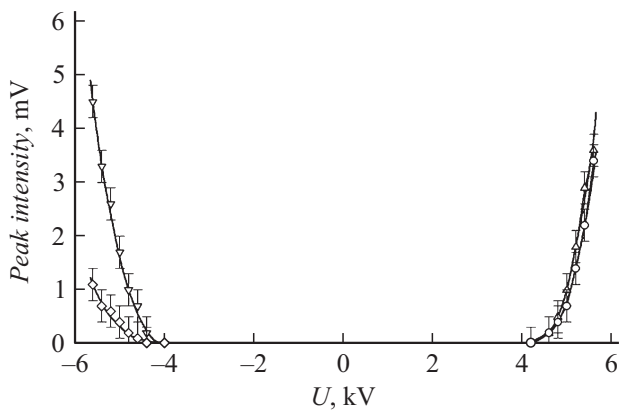


Рис. 8. Зависимость интенсивности характерных пиков времяпролетного спектра при экстракции положительных и отрицательных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси от напряжения экстракции.

видно, эффективная экстракция ионов происходит при разности потенциалов между электродами более 4 kV. Следует отметить, что вид этих графиков практически не зависит от знака заряда экстрагируемых ионов.

3. Обсуждение результатов

3.1. Природа, наблюдаемых времяпролетных спектров

Естественно считать, что наблюдаемые времяпролетные спектры обусловлены выходом ионов с поверхности раствора, находящегося в каналах мембраны. Как уже отмечалось, об этом свидетельствует тот факт, что при заполнении каналов твердым полимерным композитом ионы, выходящие из ионного источника, обнаружены не были. Однако это не означает, что все ионы, регистрируемые во времяпролетных спектрах, являются первичными ионами, экстрагированными из раствора.

Во-первых, выходящие из жидкости кластерные ионы могут терять часть полярных молекул растворителя из своей кластерной оболочки уже после перехода в вакуум [15]. 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 изменения времени пролета не происходит несмотря на то, что на детектор попадает ион существенно меньшей массы.

Во-вторых, часть первичных ионов наталкивается на сетчатый электрод в вакууме. Можно ожидать, что, как и при экстракции ионов в стационарном электрическом поле [9–12], бомбардировка сетки ионами с энергией более 4 keV приводит к их распаду на фрагменты, включая заряженные фрагменты обоих знаков. Заряженные фрагменты, имеющие знак первичных ионов, возвращаются на сетку, тогда как ионы противоположного знака,

ускоренные электрическим полем до энергий свыше 4 keV, бомбардируют поверхность мембраны, выбивая из нее заряженные частицы (ионы, электроны) той же полярности, что и первичные ионы, выходящие из раствора. Эти ионы также дают свой вклад во времяпролетный спектр, регистрируемый детектором.

Несмотря на то, что из-за недостаточной разрешающей способности использовавшейся установки задача точной идентификации ионов не ставилась, для хорошо разрешенных пиков можно сделать достаточно надежную оценку массы регистрируемых ионов в наблюдаемых времяпролетных спектрах.

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 ионы после прохождения сетки 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 τ_i можно связать с массой иона M_i соотношением

$$M_i = 2q\varphi_{\max}(\tau_i/L)^2, \quad (1)$$

где q — заряд иона, φ_{\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, φ_{\max} совпадает с максимальным напряжением между электродами.

При максимальной энергии ионов 5.6 keV область времен пролета менее $2\mu\text{s}$ соответствует массам ионов меньше 100 Da. В этой области можно выделить ионы, образующиеся в результате диссоциации растворенных солей, а также ионы — продукты автопротолиза растворителя. В области $\tau_i > 2\mu\text{s}$ находятся пики более тяжелых ионов, в частности кластерных ионов, в состав оболочки которых входят молекулы глицерина. Например, в спектре ионов, экстрагированных из раствора KI в водно-глицериновой смеси, достаточно хорошо выделяемый пик с максимумом, отстоящим на $2.8\mu\text{s}$ от конца импульса экстракции, может быть отнесен к кластерному иону $\text{K}^+\text{Glycerol}_2$ массой 223 Da.

Отдельно следует рассмотреть пики с временем выхода около 400 ns в связи с тем, что их интенсивность в некоторых экспериментах оказывалась максимальной в спектре, а формально вычисленная масса иона для них близка к 1 Da. Среди ионов, имеющих в растворе, ионов с такой массой нет, поскольку положительный ион водорода существует в водных растворах в устойчивой форме H_3O^+ (водно-глицериновые кластеры на основе этого иона можно найти и в наблюдаемых времяпролетных спектрах), а о существовании отрицательного иона водорода в обычных условиях, а тем более в полярных растворах, вообще ничего не известно. Однако появление этих ионов можно объяснить вторичными процессами, происходящими в мембранном ионном источнике. По-видимому, ионы H^+ и H^- 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 (до 6 keV). Этой энергии вполне достаточно, чтобы выбить ион водорода из вторичного молекулярного иона (если они есть в его составе) или из материала мембраны, поскольку в его химический состав $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ входят атомы водорода.

Как видно на рис. 4, вместе с пиками этих легчайших ионов в спектрах присутствуют и пики ионов значительно более тяжелых. Так, пикам с временами выхода около 7.5 μs соответствуют ионы массой более 10^3 Da. Детальная идентификация времяпролетных спектров ионов, генерируемых мембранным источником с импульсной экстракцией ионов, требует существенного повышения разрешающей способности экспериментальной методики и остается предметом будущих исследований.

3.2. Напряженность экстрагирующего электрического поля

Как уже отмечалось, в отличие от стационарных условий, в которых сильное электрическое поле на концах заполненных раствором каналов создается благодаря зарядке поверхности диэлектрической мембраны [9–12], при использовании импульсного напряжения формирование у поверхности раствора электрического поля высокой напряженности происходит за счет эффекта острия. Канал, заполненный раствором, электропроводность которого существенно выше, чем у полимерной основы мембраны, подобен игле, на конце которой происходит усиление электрического поля. Таким образом, во время действия импульса напряжения у поверхности мембраны образуется неоднородное электрическое поле, напряженность которого над поверхностью раствора, заполняющего канал, максимальна и при достаточном напряжении может обеспечить эффективный переход ионов в вакуум.

Как и ожидалось, усиление напряженности поля на конце канала в импульсном режиме является чисто геометрическим фактором, не зависящим от направления вектора электрического поля. Это подтверждается

и полученными зависимостями интенсивностей наблюдаемых пиков ионного тока от приложенного напряжения, которые оказались практически одинаковыми для положительных и отрицательных ионов (рис. 8). Следует отметить, что при экстракции ионов разного знака заряда в стационарном режиме зависимости ионного тока от приложенного напряжения существенно отличаются. Это связано с принципиальным различием механизмов формирования экстрагирующего ионы электрического поля в импульсном и стационарном режимах. В стационарном режиме напряженность экстрагирующего поля у поверхности раствора на конце канала определяется в значительной мере зарядом, накапливаемым на вакуумной поверхности мембраны [11]. Степень зарядки поверхности мембраны зависит от поверхностной проводимости полимера, которая чувствительна к знаку заряда носителей тока.

Для рассматриваемой системы численные расчеты локальных электрических полей с учетом размеров каналов, их поверхностной плотности, а также поляризации полимера были проведены в [13]. Чтобы воспользоваться результатами этой работы, необходимо знать среднюю напряженность электрического поля в зазоре между мембраной и экстрагирующим электродом в вакууме

$$E = U/d, \quad (2)$$

где U — напряжение, подаваемое на электроды, а d — расстояние между мембраной и электродом в вакууме. Напряженность электрического поля непосредственно у поверхности раствора может быть затем вычислена с учетом всех упомянутых факторов из соотношения

$$E_{\text{max}} = k_1 k_2 k_3 E, \quad (3)$$

в котором k_1 — коэффициент усиления электрического поля для одиночного канала, k_2 — зависящий от поверхностной плотности каналов понижающий коэффициент, учитывающий экранирующее влияние соседних каналов, и k_3 — понижающий коэффициент, учитывающий поляризацию полимера [13].

Для правильного расчета напряженности электрического поля важно знать время его установления в зазоре между мембраной и экстрагирующим электродом в вакууме. Учитывая сильную зависимость интенсивности экстракции ионов от напряженности поля, для оценки времени установления поля можно использовать зависимость интенсивности пиков во времяпролетных спектрах от длительности импульса напряжения в вакууме. Как видно на рис. 4, начиная с 200 ns интенсивность пиков перестает зависеть от длительности импульса напряжения, т.е. за это время напряженность электрического поля в зазоре достигает максимального значения (импульсы именно такой длительности использовались для получения времяпролетных спектров). Это означает, что начиная с этого времени для расчетов напряженности экстрагирующего ионы электрического поля можно использовать амплитуду импульса напряжения, подаваемого на электроды с высоковольтного генератора. Таким

образом, в зазоре между мембраной и экстрагирующим электродом в вакууме толщиной $d = 0.25 + 0.05$ mm при максимальном напряжении 5.6 kV средняя напряженность электрического поля, рассчитанная из (1), составляет $E = (2.3 \pm 0.5) \cdot 10^5$ V/cm.

Используя результаты расчетов [13] для мембран с диаметром каналов 50 nm и поверхностной плотностью каналов около 10^7 cm⁻², можно определить значения коэффициентов в (3): $k_1 \approx 200$, $k_2 \approx 0.4$ и $k_3 \approx 0.3$. Расчет по формуле (3) для напряженности электрического поля у поверхности раствора дает $E_{\max} = 5.5 \pm 1.2 \cdot 10^7$ V/cm. Это значение примерно в 2 раза меньше оценок, полученных в [4] для напряженности электрического поля у поверхности раствора в случае использования стационарного напряжения экстракции, и немного больше, чем в [16].

3.3. Перспективы реализации режима безбарьерного полевого испарения ионов

Вопрос о возможности реализации важного для аналитических приложений режима безбарьерного полевого испарения ионов из растворов при использовании мембранного интерфейса обсуждался в [13] на основе результатов моделирования электрических полей. Полученные в настоящей работе данные позволяют вернуться к рассмотрению этого вопроса, основываясь на экспериментальных результатах.

При рассмотрении простой модели переход в безбарьерный режим полевого испарения ионов из водно-глицериновой смеси происходит в полях с напряженностью $(3-5) \cdot 10^7$ V/cm [13,14]. Это значение почти на порядок больше, чем получено для максимального экстрагирующего напряжения, реализованного в настоящей работе. Достаточно простой способ повысить E_{\max} состоит в том, чтобы уменьшить диаметр каналов до 20 nm ($k_1 \approx 400$), а также плотность каналов до 10^6 cm⁻² ($k_2 \approx 0.9$), что вполне возможно при существующих технологиях. Такое изменение чисто геометрических параметров мембраны приведет при используемых параметрах ионного источника к $E_{\max} \approx 2 \cdot 10^7$ V/cm, что уже очень близко к требуемому значению. Дальнейшее продвижение в этом направлении возможно за счет увеличения экстрагирующего напряжения, а также за счет уменьшения расстояния между экстрагирующей сеткой и мембраной.

Заключение

Основным результатом настоящей работы является экспериментальное подтверждение возможности использования импульсного электрического поля высокой напряженности для экстракции ионов из полярных растворов. При этом обеспечивается стабильная генерация ионов в течение длительного времени, без необходимости проводить процедуру активации, которая при использовании стационарного поля связана с зарядкой вакуумной поверхности мембраны.

Полученные результаты позволяют наметить основные направления модификации мембранного интерфейса, используемого для усиления электрического поля и стабилизации жидкого раствора, на пути реализации режима безбарьерного полевого испарения ионов из полярных жидкостей.

Выяснение детального механизма генерации ионов в электромембранном источнике с импульсной экстракцией ионов связано с необходимостью повышения разрешения экспериментальной установки для надежной идентификации пиков времяпролетных спектров.

Авторы выражают благодарность М.И. Маркину за предоставленные образцы мембран.

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] Iribarne J.V., Thomson B.A. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. N 6. P. 2287–2294.
- [2] Григорьев А.И. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 89–94.
- [3] Balakin A.A., Gridin V.V., Schechter I. // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. N 47. P. 9470–9475.
- [4] Балакин А.А., Буйдо Е.А., Новикова Л.И. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 118–124.
- [5] Балакин А.А., Хидиров С.Г., Новикова Л.И. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 121–126.
- [6] Smith R.D., Loo J.A., Ogorzalek R.R., Busman M., Udseth H.R. // Mass Spectrom. Rev. 1991. Vol. 10. P. 359–451.
- [7] Stimpson B.P., Evans C.A., Jr. // J. Electrostat. 1978. Vol. 5. P. 411–430.
- [8] Yakovlev B.S., Talrose V.L., Fenselau C. // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. N 10. P. 1704–1707.
- [9] Балакин А.А., Буйдо Е.А., Новикова Л.И. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 118–124.
- [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] Balakin A.A., Buido E.A., Golcova E.A., Novikova L.I., Talrose V.L. // J. Electrostat. 2006. Vol. 64. 7–9. P. 555–561.
- [12] Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. // J. Electrostat. 1997. Vol. 40, 41. P. 615–620.
- [13] Балакин А.А., Буйдо Е.А. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 130–135.
- [14] Балакин А.А., Новикова Л.И. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 11. С. 93–98.
- [15] Balakin A.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2001. Vol. 15. N 5. P. 489–495.
- [16] Balakin A.A., Gridin V.V., Schechter I. // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. N 47. P. 9470–9475.