

На правах рукописи



БАЛАКИН Александр Алексеевич

**ИНТЕРФЕЙСЫ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН В МАСС-
СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОЛЕВОГО ИСПАРЕНИЯ
ИОНОВ ИЗ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ**

1.3.2. – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Черноголовка – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Франкевич Владимир Евгеньевич, доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе - заведующий отделом системной биологии в репродукции института трансляционной медицины Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный медицинский исследовательский центр акушерства, гинекологии и перинатологии имени академика В.И. Кулакова» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

Сысоев Алексей Александрович, доктор физико-математических наук, профессор Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Гречников Александр Анатольевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией инструментальных методов и органических реагентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Защита состоится 16 июня 2023 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.029.01 на базе Института аналитического приборостроения (ИАП РАН) по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31-33, лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу и на сайте www.iairas.ru. Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 190103, г. Санкт-Петербург, а/я 207, ИАП РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



А.Л. Буляница

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка новых методов и подходов для неразрушающей ионизации нелетучих соединений является одной из актуальнейших задач в связи с развитием масс-спектрометрии, особенно тех её разделов, которые связаны с исследованиями в области органической химии, биохимии, медицины и экологии. Ионные источники на основе полевого испарения ионов из полярных растворов с применением мембранного интерфейса способны осуществлять прямой ввод ионов в вакуумную камеру анализатора, а значит обеспечивать высокую чувствительность анализа. В них реализован способ мягкой неразрушающей генерации газофазных ионов путем их извлечения из раствора анализируемых веществ. В таких источниках не требуется больших количеств анализируемого вещества, нарабатываемых часто в малых количествах. Изучение фундаментальных аспектов полевого испарения ионов является также актуальным для понимания принципов их работы.

Степень разработанности темы. Прямых экспериментальных методов для изучения полевого испарения ионов из диэлектрических жидкостей к началу исследований по теме не было. Эта работа является развитием исследований полевого испарения ионов из растворов с использованием трековых мембран начатых в Филиале ИНЭПХФ РАН под руководством профессора Б.С. Яковлева.

Цели и задачи. Главными целями работы были разработка метода прямого полевого испарения ионов из растворов, основанного на применении полимерных трековых мембран, и оценка возможности его применения для детектирования ионов в полярных растворах масс-спектральными приборами, а также изучение фундаментальных аспектов полевого испарения ионов в условиях стабильной поверхности жидкости в сильном электрическом поле. Достижение этих целей сопряжено с решением ряда отдельных задач, основными из которых являются: а) создание интерфейса с полимерной трековой мембраной для экстракции ионов из полярных растворов; б) разработка методик использования мембранных ионных источников с масс-спектрометрами различного типа; в) изучение особенностей полевого испарения ионов различной природы; г) исследование кинетики выхода

ионов из каналов мембранного интерфейса; д) исследование возможности использования полимерных трековых мембран в импульсных источниках ионов; е) изучение перспектив применения в ионных источниках интерфейсов с поверхностно модифицированными мембранами; ж) разработка мембранного интерфейса для генерации газофазных ионов в атмосферных условиях.

Научная новизна. Разработан новый метод полевой экстракции ионов из полярных растворов, в котором стабилизация поверхности жидкости в сильном электрическом поле обеспечивается локализацией раствора в наноразмерных каналах полимерной мембраны. Продемонстрирована возможность получать прямые экспериментальные данные о полевом испарении ионов из полярных растворов в условиях стабильной границы раздела фаз. Изучены механизмы формирования сильного локального электрического поля у поверхности раствора в различных режимах эмиссии ионов. Получены прямые данные о составе выходящих из раствора кластерных ионов, выявлены особенности формирования кластерных оболочек для ионов различной природы. Впервые на основе теоретического анализа модели и экспериментальными исследованиями продемонстрирована возможность создания низковольтного импульсного интерфейса для экстракции ионов из полярных растворов с использованием поверхностно модифицированных трековых мембран. Впервые показана возможность получения ионов сложных биоорганических соединений ионов путем их полевой экстракции из водных растворов в атмосферных условиях.

Теоретическая и практическая значимость работы. Появилась возможность построения более надежных теоретических моделей полевого испарения ионов, опирающихся на данные прямых экспериментов, полученных в условиях стабильной границы раздела фаз при заданных параметрах процесса. Эти данные включают информацию об энергетическом распределении экстрагированных из раствора ионов, влиянии природы ионов на скорость их перехода в паровую фазу, включая заряд и его локализацию на ионе. Практическую значимость работы определяет возможность создания электромембранных ионных источников, которые отличаются от существующих простотой конструкции и управления,

использованием малых объемов анализируемого материала, а также низкими потерями ионов при проведении анализа методами масс-спектрометрии. Мембранный интерфейс можно также использовать в тандемных приборах с масс-спектральной идентификацией.

Методология и методы исследования. Основная часть результатов работы была получена путем применения экспериментальных методов исследований. Анализ полученных экспериментальных данных, включая их численное моделирование, был выполнен с использованием теоретических методов и представлений, учитывающих характер исследованных процессов. Методологически часть работы посвящена изучению базовых принципов работы мембранного интерфейса, в котором для генерации газофазных ионов используется их полевая экстракция из растворов. В другой части методами масс-спектрометрии изучался состав ионных пучков, выходящих из ЭМИИ в различных условиях. Интерпретации результатов проводилась с привлечением различных моделей.

Положения, выносимые на защиту

1. Интерфейс на основе полимерной трековой мембраны с наноразмерными каналами способен обеспечить эффективный транспорт ионов из раствора, находящегося при атмосферных условиях, в вакуум для их идентификации масс-спектральными методами без разбрызгивания раствора в электрических полях высокой напряженности.
2. Под действием электрического поля в паровую фазу переходят кластерные ионы, в состав которых входят несколько молекул растворителя; размер и строение кластерной оболочки зависят от размера центрального иона и локализации заряда на центральном ионе. При этом поток ионов зависит от напряжения, стимулирующего их переход в паровую фазу, и концентрации ионов в растворе.
3. Концентрация ионов растворителя на границе раздела фаз возрастает в сильном электрическом поле, стимулирующем эффективную эмиссию ионов из водно-глицериновых смесей, на несколько порядков по сравнению с концентрацией, поддерживаемой за счет автопротолиза в отсутствие электрического поля, что

может влиять на зарядовое состояние сложных биоорганических ионов аналита, регистрируемое масс-спектрометриальным прибором.

4. В мембранном интерфейсе эффективный транспорт ионов из полярного раствора в паровую фазу обеспечивается наличием у поверхности раствора сильного электрического поля, которое в стационарных условиях создается, главным образом, за счет зарядки полимерной поверхности мембраны вторичными ионами, а в нестационарных условиях – из-за эффекта острия.
5. Для улучшения управления ионным источником с интерфейсом на основе трековой мембраны может быть использован импульсный режим извлечения ионов из растворов.
6. Применение интерфейса на основе поверхностно модифицированной трековой мембраны с проводящим слоем на вакуумной стороне позволяет существенно снизить напряжение, стимулирующее переход ионов из полярной жидкости в газовую фазу, подавить образование посторонних ионов во вторичных процессах и упростить управление потоком выходящих из раствора ионов.
7. Применение мембранного интерфейса в атмосферных условиях позволяет генерировать газофазные ионы, включая ионы биоорганических молекул, путем их полевой экстракции из полярного раствора с последующей их регистрацией масс-спектрометриальным прибором, использующим атмосферную ионизацию.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена многолетним успешным опытом использования мембранной технологии для транспорта ионов из полярных растворов в паровую фазу как при исследовании фундаментальных аспектов полевого испарения ионов, так и при изучении состава, выходящих из раствора ионов масс-спектральными методами анализа ионных пучков. Статьи по теме диссертации прошли при публикации экспертизу в признанных научным сообществом реферируемых отечественных и зарубежных изданиях. Правомерность использования предлагаемых методов и результаты исследований подтверждены также независимыми исследованиями. Часть результатов была получена в зарубежных лабораториях при выполнении различных совместных

международных проектов, в частности: в Израильском технологическом институте – Технион (Найфа, Израиль), в Университете Южной Дании (Оденсе, Дания), в Калифорнийском университете Сан-Франциско (США), где высокая степень достоверности обеспечивалась современным уровнем экспериментальной техники, а также признанным в международном научном сообществе профессионализмом участников исследований. Результаты работы по теме диссертации прошли апробацию на международных научных конференциях с участием специалистов, работающих в области изучения электрофизических и ионных процессов, а также аналитических методов в различных областях науки и техники. Они представлялись в нижеприведенных докладах.

1. **Balakin A.A.**, Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L., Yakovlev B.S. Electric evaporation of ions from liquid in channels of polymer film. The 43th Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta Georgia, USA, May 21–26, 1995.
2. **Balakin A.A.**, Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. Physical processes in electromembrane ion source. The 14th International Mass Spectrometry Conference, Tampere, Finland, August 25–29, 1997.
3. **Balakin A.A.**, Balakina E.A., Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. Electromembrane ion source: basic processes. The 47th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Dallas, Texas, June 13–17, 1999.
4. **Balakin A. A.**, Dodonov A. F., Novikova L. I., Talrose V. L. Cluster shell of ions produced by direct electric field extraction from glycerol/water solutions. The 15th International Mass Spectrometry Conference, Barcelona, Spain, 27 August – 1st September 2000.
5. **Balakin A.**, Balakina E., Novikova L., Talrose V. Field evaporation of ions from glycerol/water solutions with use of polymer track membranes. The 14th International Conference on Dielectric Liquids, Graz, Austria, July 7–12, 2002.
6. **Balakin A.A.**, Dodonov A.F., Markin M.I., Novikova L.I., Talrose V.L. Track Membranes in Mass Spectral Analysis of Solutions. The Workshop-school "Mass spectrometry in Chemical Physics, Biology and Ecology", Moscow/Zvenigorod, Russia, April 24–26, 2002.

7. **Balakin A.A.**, Novikova L.I., Talroze V.L. Could the ions be extracted without a solvent shell directly from liquid? The Workshop-school "Mass spectrometry in Chemical Physics, Biology and Ecology", Moscow/Zvenigorod, Russia, April 24–26, 2002.
8. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Golcova E.A., Novikova L.I., Talroze V.L., Baldwin M.A. Extracting ions from liquid solutions and ion beam formation in the electromembrane ion source. The 52nd Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Nashville, Tennessee, USA, May 23–27, 2004.
9. **Balakin A.A.**, Golcova E.A., Novikova L.I., Talroze V.L., Buido E.A. Field extraction of ions from the liquid solutions with use of track membranes. Based aspects, mechanism and applications. The 5th International Electrohydrodynamic Workshop, Poitiers, France, August 30–31, 2004.
10. **Balakin A.A.**, Golcova E.A., Novikova L.I., Talroze V.L., Buido E.A. Ion beam formation by field extraction of ions from solution in membran ion source. The 2nd International Workshop-school "Mass spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences", Moscow/Zvenigorod, Russia, October 4–7, 2004.
11. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Markin M.I., Novikova L.I., Baldwin M.A. Polymer track membranes for atmospheric pressure field extraction of ions from liquid solution. 5-ème Conférence de la Société Française d'Électrostatique Conference (SFE 2006), Grenoble, France, August 30–31, 2006.
12. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Markin M.I., Novikova L.I. Atmospheric extraction of bioorganic ions from solutions with use of membrane interface. The 3^d International Conference-school "Mass spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences", Zvenigorod, Russia, April 16-21, 2007.
13. **Balakin A.A.**, Buido E.A. Energy distribution of ions extracted from solutions in membrane ion source. The 3^d International Conference-school "Mass spectrometry in chemical physics, biophysics and environmental sciences", Zvenigorod, Russia, April 16–21, 2007.
14. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Khidirov S.G., Novikova L.I. Extracting electric field in electromembrane ion source". The 7th Conference of the French Society of

- Electrostatics (SFE 2010), Montpellier, France, August 30th/September 1st, 2010.
15. **Балакин А.А.**, Буйдо Е.А., Новикова Л.И., Хидиров С.Г. Напряженность электрического поля при полевой экстракции ионов из растворов. IV Всероссийская конференция «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» с участием зарубежных ученых (памяти В.Л. Тальрозе), Звенигород, Россия, 10–14 октября 2010 г.
 16. **Balakin A.A.**, Buido E.A. Extracting electric field on the liquid interface in the electromembrane ion source”. 8^{ème} Conférence de la Société Française d’Électrostatique (SFE 2012), Cherbourg-Octeville, France, 3–5 juillet 2012.
 17. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Khidirov S.G. “Direct barrier-free field evaporation of ions from polar solutions. Innovation in Mass Spectrometry Conference (INN MASS SPEC 2013), Saint Petersburg, Russia, 14-18 July 2013.
 18. **Балакин А.А.**, Буйдо Е.А., Хидиров С.Г. Прямое безбарьерное поленое испарение ионов из полярных растворов”. V Международная конференция-школа для молодежи «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения», Санкт-Петербург, Россия 14–18 июля 2013 г.
 19. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Khidirov S.G. Extraction of ions from polar solutions by high strength electric field pulses. 9^{ème} Congrès de la Société Française d’Electrostatique (SFE 2014). 27 – 29 août 2014, Toulouse, France.

Публикации. По теме исследования представлены 18 печатных работ: 17 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в ведущие международные базы данных и рекомендованных ВАК, 1 патент Российской Федерации.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены при непосредственном личном участии автора. Вклад автора был основным при постановке задач исследований и выборе методик, в проведении экспериментов, при анализе и интерпретации их результатов, а также в постановке модельных расчетов и их сопоставлении с данными экспериментов. Разработка и реализация экспериментальных установок и узлов, а также проведение экспериментов осуществлялась автором с соавторами из числа сотрудников ФИНЭПХФ РАН и членов команд зарубежных ученых при проведении совместных исследований.

Автор внес основной вклад в подготовку публикаций, лично представлял результаты исследований на научных мероприятиях.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 321 страницах и содержит 104 рисунка, 2 таблицы и библиографию из 255 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена мотивация начала разработки интерфейса для эффективного транспорта ионов из раствора в вакуум, а также отмечены основные трудности реализации такого устройства. Показаны предпосылки использования мембранной технологии для преодоления указанных трудностей. Актуальность исследований обоснована необходимостью создания новых методов и подходов для неразрушающей ионизации нелетучих соединений, важных для решения задач современной масс-спектрометрии, а также для изучения фундаментальных аспектов полевого испарения ионов. Показана степень разработанности темы и сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы, а также научная новизна результатов, теоретическая и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту, а также приводятся сведения об апробации результатов исследования.

Первая глава является обзором основных относящихся к теме работы способов извлечения ионов из растворов, используемых в масс-спектральных приложениях. Задача неразрушающего извлечения ионов из растворов особенно важна для получения газофазных ионов веществ с низкой летучестью, в частности, слаболетучих органических соединений, интерес к изучению которых масс-спектральными методами возрос в последнее время.

Один из подходов для получения ионов слаболетучих соединений основан на том, что первоначально они создаются в растворе аналита в полярном растворителе за счет электролитической диссоциации, а затем каким-либо способом извлекаются из раствора в газовую фазу (вакуум). В частности, для

этого используют электрические поля высокой напряженности. Явление стимулированного электрическим полем выхода ионов из конденсированной фазы в паровую называют полевым испарением ионов [1, 2]. Такой способ создания газофазных ионов анализируемых веществ относится к методам мягкой ионизации, поскольку он позволяет сохранять состав и структуру иона аналита. Переход ионов из жидкости в паровую фазу связан с преодолением энергетического барьера, высота которого значительно больше, чем в случае испарения нейтральных частиц, что обусловлено поляризационным взаимодействием между ионом и средой. Для оценки энергии поляризационного взаимодействия иона со средой обычно используют формулу Борна [3]

$$U_p = -q^2(1-1/\varepsilon)/(8\pi\varepsilon_0 r_i), \quad (1)$$

в которой r_i – радиус иона, q – его заряд, а ε – диэлектрическая постоянная среды (здесь ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума). Поскольку величина U_p довольно значительна (для однозарядных ионов в зависимости от полярности среды и размера иона она составляет 1÷3 эВ), испарение ионов из жидкости является маловероятным процессом, скорость которого в обычных условиях намного меньше скорости испарения нейтральных частиц [2].

Теоретическое рассмотрение полевого испарения ионов было предпринято в ряде работ [2, 4]. Скорость полевого испарения ионов представляется в виде

$$w = v_0 \exp[-Q/(kT)], \quad (2)$$

где Q – энергия активации выхода ионов, v_0 – частотный фактор $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для проводящей жидкости понижение энергетического барьера для выхода ионов составляет

$$\delta Q(E) = q [qE/(4\pi\varepsilon_0)]^{1/2}, \quad (3)$$

где q – заряд иона, E – напряженность электрического поля у поверхности жидкости [5]. Оценки [2, 6] показывают, что для заметного уменьшения высоты энергетического барьера для выхода ионов в паровую фазу необходимы сильные электрические поля с напряженностью выше или порядка 10 МВ/см. Из жидкости

выходят не «голые» ионы, а ионные кластеры, для эффективной эмиссии которых напряженность электрического поля может быть несколько ниже. Рассмотрены и другие особенности полевого испарения ионов из полярных растворов.

Неустойчивость поверхности жидкости в сильных электрических полях является главной причиной, по которой основные данные о полевым испарении ионов, полученные до начала выполнения этой работы, относились к исследованию выхода ионов из нестабильных пульсирующих центров, которые образуются на поверхности жидкости в сильном электрическом поле [7–9]. Процесс получил название электрогидродинамической ионизации (ЭГДИ) [10]. Приводятся результаты анализа особенностей генерации ионов, а также результаты исследования состава ионов, полученных в ЭГДИ процессе.

Отдельно рассматриваются используемые в масс-спектрометрии методы экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении [11]. Среди методов неразрушающей ионизации крупных молекул в настоящее время наибольшее развитие получило электрораспыление – электростатическое разбрызгивание исследуемого раствора с конца капилляра, обусловленное нестабильностью поверхности жидкости в сильном электрическом поле [12, 13]. В этом процессе первоначально образуются многозарядные капли микронного размера. Испарение молекул растворителя из первичных капель приводит к уменьшению их размера и усилению электростатического расталкивания между зарядами внутри капли, а, следовательно, и к усилению электрического поля на границе газ-жидкость. Удастся зафиксировать только начальные этапы трансформации заряженных капель до тех пор, пока их размер не становится субмикронным [14]. На этих стадиях наноразмерные заряженные капли образуются в процессах деления капель большего размера из-за электростатического расталкивания зарядов, усиливающегося при испарении жидкости, а также за счет периодического испускания струй заряженных капелек существенно меньшего размера при деформации первичных капель в электрическом поле [15].

Дальнейший прогресс в изучении полевого испарения ионов из растворов напрямую связан с поисками возможностей стабилизации поверхности жидкости

в сильных электрических полях. Один из подходов, который способен обеспечить стабилизацию поверхности жидкости в сильных электрических полях, связан с использованием полимерных мембран с наноразмерными каналами [16]. Условия экстракции ионов из жидкости, помещенной в наноразмерные каналы мембраны, определены существенно лучше, чем при их выходе из заряженных микрокапель при электрораспылении или с кончика пульсирующих острий в ЭГД процессе. Поэтому изучение фундаментальных аспектов полевого испарения ионов с помощью мембранного интерфейса представляются наиболее перспективным. Возможность определения состава ионов, выходящих из каналов трековой мембраны, была продемонстрирована в [17].

В конце главы сформулирована основная задача работы, как развитие метода прямой экстракции ионов из растворов в условиях стабильной границы раздела фаз, изучение полевого испарения ионов различной природы для оценки возможностей применения метода в аналитических приложениях.

Вторая глава посвящена основным физическим принципам, позволяющим использовать трековые мембраны для экстракции ионов из растворов. Из критерия устойчивости заряженной капли [18] следует связь максимальной напряженности электрического поля у поверхности капли с её радиусом R_0 и коэффициентом поверхностного натяжения жидкости σ :

$$E < 2 [\sigma / (\epsilon_0 R_0)]^{1/2}. \quad (4)$$

Условие баланса сил электростатического расталкивания и поверхностного натяжения приводит к тому, что при заданной напряженности электрического поля, выталкивающего ионы из жидкости, стабильность капли возрастает с уменьшением радиуса или увеличением кривизны её поверхности. Электрические поля, достаточные для эмиссии ионов из заряженных водяных капель, могут быть достигнуты при радиусе капель в несколько десятков нанометров и заряде в несколько сотен элементарных зарядов [2]. Такую же кривизну поверхности можно обеспечить, помещая жидкость в каналы наноразмерного диаметра в диэлектрике. В частности, для этих целей могут использоваться трековые

мембраны (ядерные фильтры), которые представляют собой тонкую полимерную пленку, пронизанную многочисленными узкими каналами [19].

Диаметр каналов, их поверхностная плотность, а также краевой угол смачивания жидкостью материала мембраны являются важнейшими характеристиками, которые определяют возможность использования трековых мембран для реализации условий, необходимых для эффективного перехода ионов из жидкости в газовую фазу. При этом жидкость должна заполнять каналы мембраны, как показано на рисунке 1, но не растекаться по её поверхности.

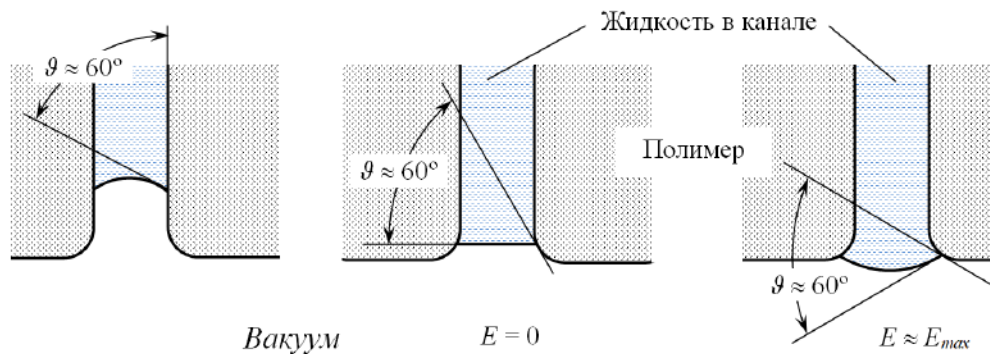


Рисунок 1. Изменение кривизны поверхности жидкости, заполняющей канал трековой мембраны, в электрическом поле. Для упрощения показан случай $p = 0$.

Для этого давление, создаваемое поверхностным натяжением жидкости, должно уравновешивать внешнее давление, включая давление, обусловленное действием электрического поля. Критерий устойчивости поверхности жидкости в канале мембраны во внешнем электрическом поле имеет вид:

$$p + \varepsilon_0 E^2 / 2 = \sigma K, \quad (5)$$

где p – внешнее давление, K – кривизна поверхности жидкости. Из (2.3) можно получить максимальную напряженность электрического поля, при которой жидкость в каналах мембраны будет оставаться стабильной:

$$E_{max} \approx \{ [8\sigma(\sin\theta) / d_c - 2p] / \varepsilon_0 \}^{1/2}. \quad (6)$$

где θ – смачивания мембраны жидкостью, d_c – диаметр канала. Для мембраны из лавсана (полиэтилентерефталата) с заполненными глицерином каналами диаметром около 100 нм поверхность жидкости будет оставаться стабильной в полях напряженностью вплоть до 10 МВ/см и давлении в одну атмосферу.

На рисунке 2 показана схема использования полимерной мембраны для транспорта ионов из раствора в вакуум. При этом жидкость не должна иметь слишком высокое давление паров, чтобы избежать её замораживания при интенсивном испарении в вакуум. Кроме того, диэлектрическая проницаемость жидкости должна быть выше, чем у материала мембраны. В этом случае не будет затрудняться транспорт ионов вдоль каналов. Анализ показывает, что для мембран из лавсана можно использовать глицерин, водно-глицериновые смеси и смеси глицерина и спирта (содержание не выше 30%), а также этиленгликоль.

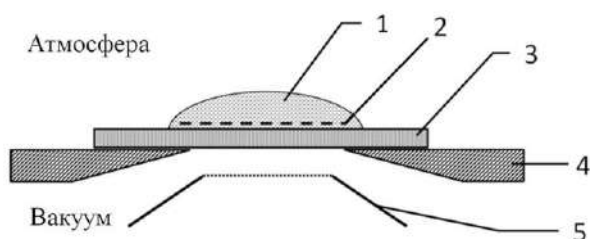


Рисунок 2. Мембранный интерфейс для транспорта ионов из раствора в вакуум: 1 – исследуемый раствор; 2 – электрод, погруженный в раствор; 3 – мембрана; 4 – металлический диск с отверстием; 5 – сетчатый электрод в вакууме.

Для устойчивой работы интерфейса важно, чтобы все каналы мембраны имели приблизительно одинаковый диаметр. Однако, как видно на рисунке 3, из-за случайного распределения каналов по поверхности мембраны возможны слияния нескольких каналов, что приводит к ограничению плотности каналов в мембране $n_c < 10^7 \text{ см}^{-2}$ (расстояние между каналами около 3 мкм). Перекрытие нескольких каналов является нежелательным, так как может привести к вытеканию жидкости на вакуумную сторону мембраны.

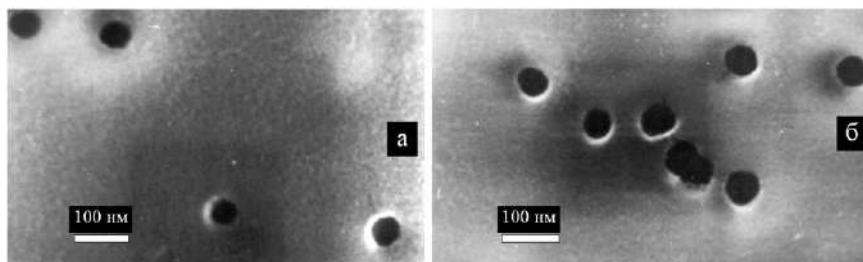


Рисунок 3. Фотографии участков поверхности трековой мембраны с низкой $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ (а) и высокой плотностью каналов $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$ (б).

Для создания условий эффективного полевого испарения ионов необходимо

иметь вблизи поверхности жидкости электрическое поле с напряженностью порядка 10^7 В/см. Первоначально считалось [16, 17], что сильное электрическое поле может быть сформировано благодаря эффекту усиления поля на конце канала, заполненного проводящей жидкостью, подобно тому, как это происходит на конце тонкой металлической иглы. При напряженности поля вдали от мембраны 10^4 В/см оценка напряженности поля для используемых каналов по формуле для гиперболической иглы [20] дает $E \approx 3 \cdot 10^7$ В/см. Этот механизм формирования сильного электрического поля действует только в первые моменты работы мембранного интерфейса. Затем включается другой механизм, связанный с зарядкой поверхности мембраны вторичными ионами, которые образуются при бомбардировке электрода в вакууме первичными ионами, выходящими из жидкости. Стационарный заряд на поверхности мембраны поддерживается благодаря высокому сопротивлению полимера, из которого изготавливается мембрана (удельное сопротивление лавсана порядка 10^{17} Ом/см). Величина поверхностного заряда контролируется током разрядки через каналы, заполненные жидкостью, сопротивление которой намного меньше сопротивления материала мембраны. Заряд на поверхности мембраны становится главным фактором, определяющим напряженность электрического поля вблизи поверхности жидкости в условиях непрерывной эмиссии ионов. Такой механизм способен в течение длительного времени поддерживать на поверхности жидкости напряженность электрического поля даже большую в приведенной оценке.

В третьей главе представлены результаты измерений тока ионов, выходящих под действием сильного электрического поля из раствора, заполняющего каналы мембраны, которые являются важным инструментом для понимания механизма полевого испарения, а также для изучения возможностей применения мембранного интерфейса в аналитических приложениях. Полученные результаты позволили выявить особую роль полимерной основы мембраны в формировании электрического поля на поверхности жидкости, заполняющей каналы мембраны и создать модели процессов, определяющих работу ЭМИИ.

Для проведения исследований был разработан универсальный мембранный

источник ионов, один из вариантов которого приведен на рисунке 4. Конструкция источника позволяла измерять ток ионов, выходящих из раствора, а также проводить анализ ионного пучка с помощью масс-спектрального прибора после замены коллектора фокусирующим электродом, исследовать энергетическое распределение ионов, генерируемых ЭМИИ. Конструкция ЭМИИ обеспечивала регулировку расстояния между мембраной и сетчатым электродом в вакууме, замену мембраны и легкий доступ для манипуляций с образцом. Поверхностная плотность каналов диаметром 50 – 80 нм составляла $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$.

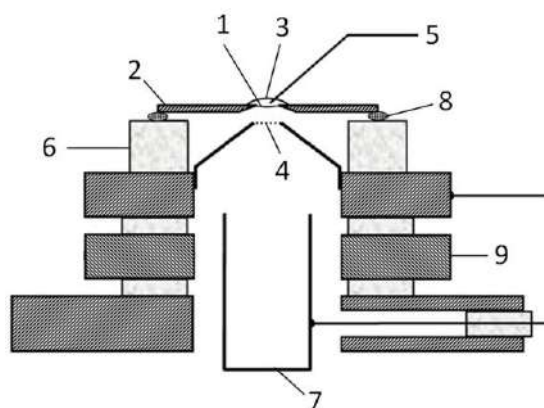


Рисунок 4. Универсальный ионный источник: 1 – мембрана; 2 – съемная диафрагма; 3 – образец; 4 – сетчатый электрод; 5 – высоковольтный электрод; 6 – фторопластовые изоляторы; 7 – съемный коллектор ионов; 8 – уплотнение; 9 – элемент для крепления дополнительного электрода.

Мембрана наклеивалась на металлический диск с окном диаметром 3 мм, который вставлялся в корпус источника. Исследуемая жидкость наносилась на атмосферную сторону мембраны в виде капли, покрывающей её целиком. Электрическое поле, стимулирующее выход ионов из жидкости, создавалось с помощью двух электродов, один из которых погружался в каплю. Он имел форму кольца, что позволяло следить за состоянием поверхности мембраны в ходе экспериментов. Другой электрод в форме пустотелого усеченного конуса, верхнее отверстие которого было затянуто тонкой плоской металлической сеткой с шагом $0,2 \text{ мм} \times 0,2 \text{ мм}$, располагался в вакууме на расстоянии $0,3 \div 0,5 \text{ мм}$ от мембраны.

Был обнаружен необычный переходный процесс, предшествующий установлению стационарного тока эмиссии ионов. При первом включении

напряжения наблюдался ток, который не превышал 10 пА. Для случая экстракции отрицательных ионов из чистого глицерина зависимость тока от напряжения показана на рисунке 5. Через некоторое время ток резко возрастал. При достижении уровня в несколько наноампер напряжение уменьшали так, чтобы ток оставался в заданных пределах. При фиксированном напряжении (обычно меньше 3 кВ) ток достигал стационарного значения. На рисунке 5 показана также зависимость стационарного ионного тока от напряжения. Специальная процедура позволяла получать стабильный ток ионов в течение длительного времени.

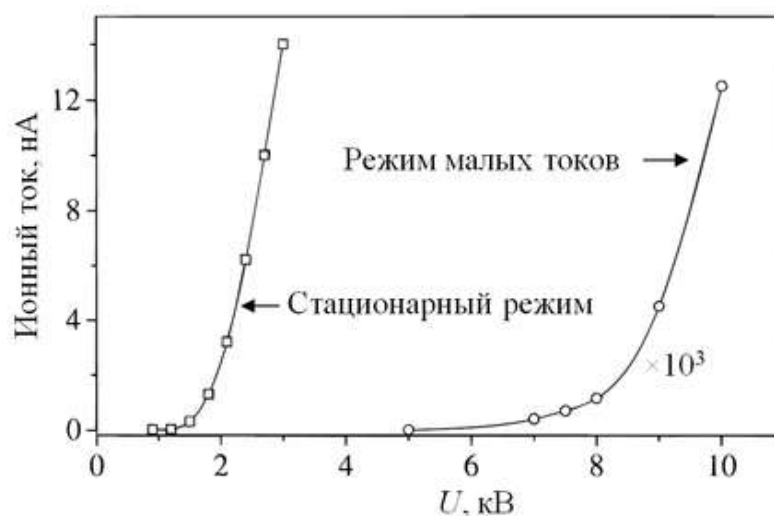


Рисунок 5. Типичные зависимости тока отрицательно заряженных ионов, экстрагируемых из каналов трековой мембраны, заполненных глицерином, от приложенного напряжения в режиме малых токов и в стационарном режиме.

На рисунке 6 приведены зависимости тока от концентрации добавок. Введение солей, образующих при диссоциации в глицерине однозарядные ионы, увеличивает ток (в 15 раз при $[KI] = 2 \cdot 10^{-2}$ М). В логарифмических координатах зависимости от концентрации имеют наклон близкий к 1/2. При добавлении сульфида натрия, который при диссоциации дает ион S^{2-} , стационарный ток уменьшался. При этом наблюдалась замедленная реакция тока ионов, выходящих из раствора, на изменение напряжения и концентрации добавки.

Схема установки для изучения распределения выходящих из раствора ионов по энергии поступательного движения показана на рисунке 7. Напряжение на электроде в жидкости $\varphi_L = -1,5$ кВ.

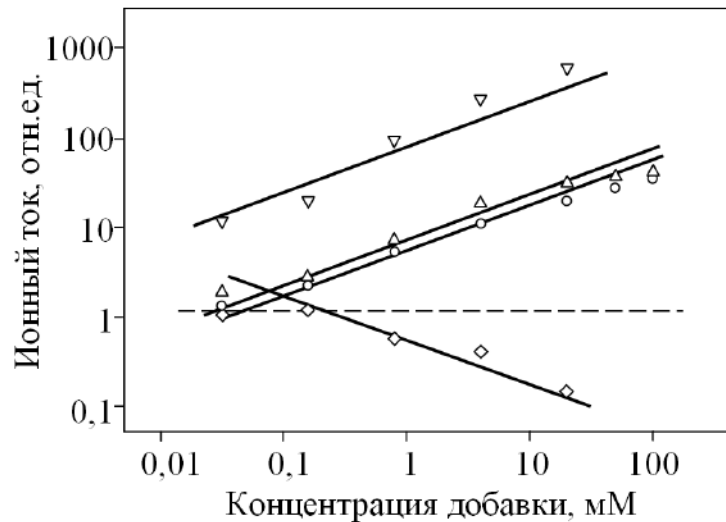


Рисунок 6. Зависимость стационарного тока отрицательно заряженных ионов от концентрации добавки в глицерине: KBr (O), KCl (Δ), NH_4I (∇) и Na_2S (\diamond). Штриховой линией отмечен уровень тока чистого глицерина.

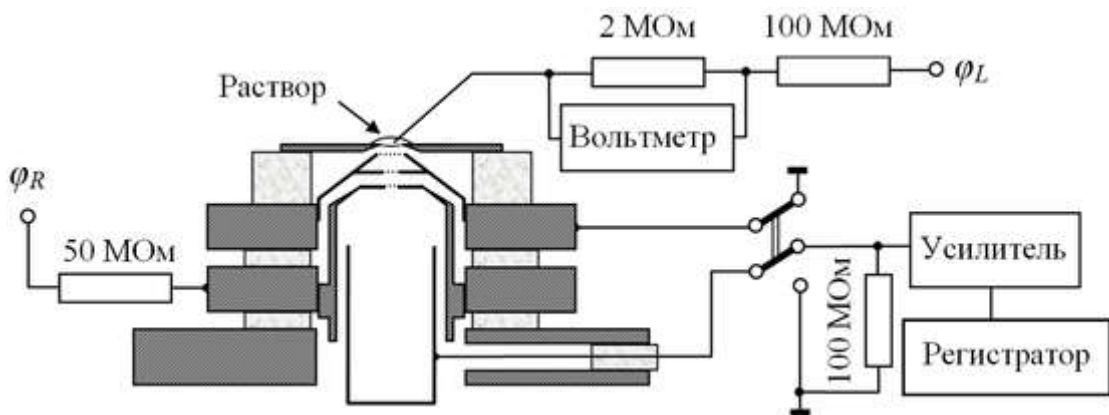


Рисунок 7. Схема для получения методом задерживающего потенциала энергетического распределения ионов, из раствора, заполняющего каналы трековой мембраны.

Распределение ионов по энергии, полученное дифференцированием кривой задержки, приведено на рисунке 8. Показано, что вид распределения не связан с падением потенциала в каналах мембраны, как считалось ранее [16, 17], поскольку оно практически не меняется при изменении $[KI]$ в растворе. Таким образом, распределения ионов по поступательной энергии определяют процессы, происходящие с ионами после их выхода из жидкости.

Независимые исследования подтверждают возможность прямой экстракции ионов из раствора с помощью трековых мембран [21, 22].

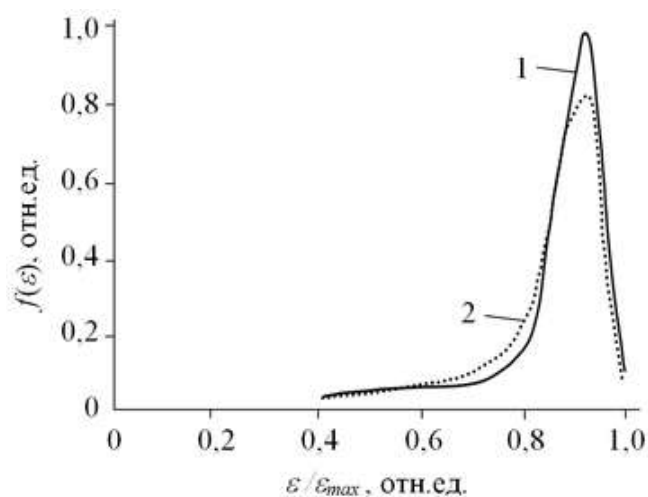


Рисунок 8. Распределение отрицательно заряженных ионов по энергии поступательного движения для раствора KI в смеси воды и глицерина. 1 – $[KI] = 10^{-3} M$; 2 – $[KI] = 10^{-4} M$.

Четвертая глава посвящена разработке феноменологической модели работы мембранного интерфейса. Модель объясняет: 1) наличие двух режимов работы – переходного с малым током и стационарного с бóльшим током при меньшем напряжении; 2) замедленную реакцию тока на изменение экстрагирующего напряжения и концентрации ионов в жидкости в стационарном режиме; 3) уменьшение времени установления тока с увеличением тока.

За формирование сильного электрического поля у поверхности жидкости, заполняющей ультратонкие каналы мембраны ответственны два фактора. Первый связан с различием электропроводностей жидкости и материала мембраны и геометрией каналов. Напряженность поля пропорциональна прикладываемому напряжению, поэтому следует ожидать, что отклик тока на все изменения напряжения и концентрации ионов в жидкости будет быстрым. Однако эксперименты показывают, что это не так, поскольку время реакции тока много больше постоянной цепи его измерения. Другой фактор – зарядка поверхности диэлектрической мембраны с вакуумной стороны, которая неизбежна в условиях протекания в ионном источнике значительных токов. Если полярность заряда на поверхности мембраны совпадает с полярностью ионов, выходящих из раствора, то электрическое поле у поверхности жидкости, заполняющей канал, ослабляется, а если противоположен, то усиливается. Эмиссия зарядов с металлической сетки,

находящейся вблизи мембраны и бомбардируемая ионами, выходящих из каналов мембраны, играет роль источника заряда на вакуумной поверхности мембраны. Зарядка мембраны приводит к усилению поля и возрастанию тока ионов.

Экспериментально наблюдается, что поверхностный заряд на вакуумной поверхности диэлектрической мембраны играет существенную роль в формировании электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости. Он возрастает благодаря вторичным ионам и убывает благодаря токам утечки по вакуумной поверхности мембраны:

$$dq_s/dt = \sigma_{sec} i_i - i_s . \quad (7)$$

Здесь q_s – заряд поверхности мембраны, i_i – ток эмиссии ионов, σ_{sec} – коэффициент вторичной эмиссии, i_s – ток разрядки поверхности мембраны. Схема зарядки поверхности мембраны показана на рисунке 9.

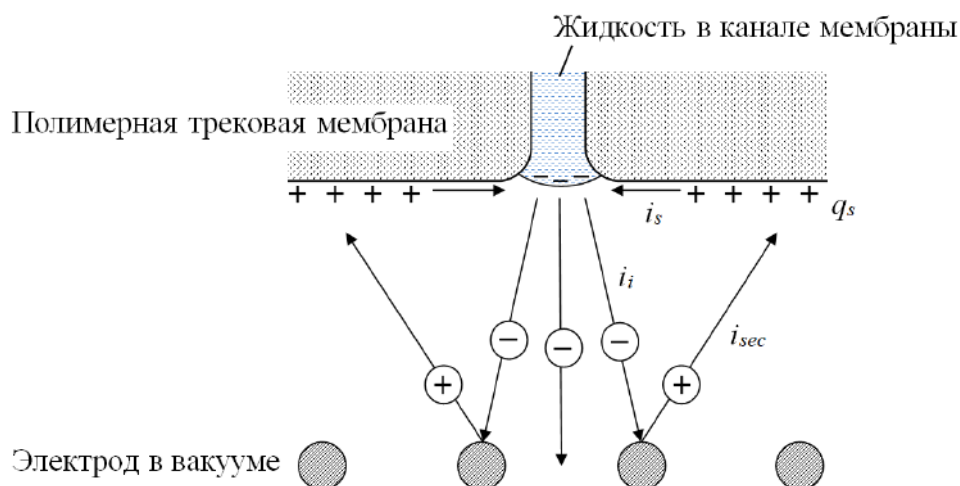


Рисунок 9. Схема формирования электрического поля, стимулирующего выход отрицательных ионов из жидкости, заполняющей каналы мембраны.

Полный ток ионов, выходящих из каналов мембраны

$$i = q w n_s S_c n_c S, \quad (8)$$

где q – заряд ионов, выходящих из жидкости, w – скорость эмиссии ионов, n_s – поверхностная плотность ионов, S_c – площадь поперечного сечения канала, n_c – поверхностная плотность каналов, а S – площадь поверхности мембраны. Кинетические зависимости тока ионов в рамках этой модели качественно согласуются с полученными результатами экспериментальных исследований.

Пренебрегая распределением ионов в плоскости поперечного сечения канала, распределение ионов по каналу мембраны можно описывать уравнением

$$\partial n_i(x,t)/\partial t = -D_i \partial^2 n_i(x,t)/\partial x^2 + \mu_i E(x,t) \partial n_i(x,t)/\partial x, \quad (9)$$

где D_i – коэффициент диффузии ионов в жидкости, $\mu_i = e D_i/kT$ – их подвижность, а ось x направлена вдоль оси канала. Первый член в правой части связан с диффузией ионов вдоль канала, а второй – с дрейфом в электрическом поле с напряженностью $E(x,t)$, зависящей, в общем случае, от распределения концентрации ионов вдоль канала $n_i(x,t)$.

Граничное условие для (5) получается из сшивания диффузионно-дрейфового потока ионов в канале с потоком ионов, испаряющихся из жидкости:

$$q [\mu_i n_i E(x,t) - D_i \partial n_i(x,t)/\partial x] \Big|_{x=0} = j(t), \quad (10)$$

где $j(t)$ – плотность тока полевого испарения, а точка $x = 0$ соответствует границе раздела фаз жидкость-пар. Надо учесть, что на другом конце канала поддерживается постоянная концентрация ионов, что приводит к условию

$$n_i(x) \Big|_{x=l_c} = n_i, \quad (11)$$

где l_c – длина канала (толщина мембраны), а концентрация n_i равна концентрации ионов в капле, покрывающей мембрану.

Проведен анализ режимов полевого испарения ионов из жидкости. Показано, что ток ионов из одного канала i_c в режиме, когда он контролируется скоростью полевого испарения, определяется соотношением

$$i_c = qwES_c \delta_s [2n_i/(\varepsilon \varepsilon_0 kT)]^{1/2}, \quad (12)$$

где δ_s – толщина слоя эмиссии. Соотношение (12) хорошо описывает данные по зависимости тока полевого испарения от концентрации добавок в глицерине $i_c \sim n_i^{1/2}$, а также зависимость тока от напряжения.

Пятая глава посвящена определению напряженности электрического поля, стимулирующего выход ионов из жидкости, заполняющей каналы мембраны. Эта задача представляется очень важной при изучении полевого испарения ионов из растворов. Рассматриваются два способа формирования электрического поля

вблизи поверхности мембраны. Если напряжение прикладывается на короткое время, то напряженность стимулирующего выход ионов поля определяется только геометрическими параметрами мембраны. В условиях непрерывной эмиссии ионов напряженность электрического поля определяется, главным образом, зарядом на поверхности мембраны. В этом случае для определения напряженности поля у поверхности раствора необходимо знать электрический потенциал на поверхности мембраны вблизи канала. Его можно получить в рамках аксиально-симметричной модели в виде

$$\varphi(r) = \varphi_L + \varphi_s [\ln(r/r_c) - (r^2 - r_c^2)/(2R^2)], \quad (13)$$

где r – расстояние от оси канала, R – половина расстояния между каналами, φ_L – потенциал жидкости, r_c – радиус канала, φ_s определяется из соотношения

$$\varphi_s = [\varphi(R) - \varphi_L] / [\ln(R/r_c) - (R^2 - r_c^2)/(2R^2)]. \quad (14)$$

Рассчитанный на основании (9) и (10) потенциальный рельеф показан на рисунке 10. Максимум соответствует точке на оси поверхности жидкости. В рамках рассматриваемой модели напряженность электрического поля у поверхности жидкости может быть на несколько порядков выше, чем напряженность поля в зазоре между сеткой и мембраной вдали от поверхности мембраны. Модель предсказывает существование различных зон локализации эмиссии ионов на поверхности жидкости. Этот механизм формирования экстрагирующего поля был подтвержден экспериментально. Установлено, что изменение заряда на поверхности мембраны действительно приводит к изменению тока ЭМИИ. Сопоставляя экспериментальные данные с модельными расчетами, была получена оценка $E \approx 5$ МВ/см.

Другой способ оценки напряженности стимулирующего выход ионов из жидкости электрического поля, основан на обработке зависимостей тока ионов от напряжения в режиме кратковременного включения напряжения и в стационарном режиме (рисунок 5). Для стационарного напряжения $U = 3$ кВ получена оценка $E \approx 3,6$ МВ/см. Для переходного режима малых токов при $U = 10$ кВ напряженность электрического поля у поверхности жидкости $E \approx 1,6$ МВ/см.

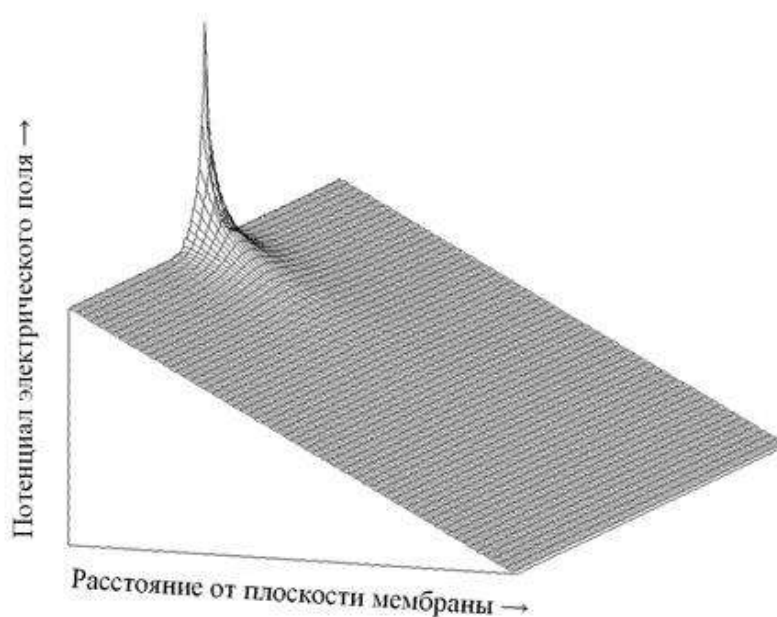


Рисунок 10. Участок потенциального рельефа вблизи канала. Напряженность поля у поверхности жидкости – 3 МВ/см при постоянной разности потенциалов между поверхностью мембраны и жидкостью в канале 20 В.

В нестационарном (импульсном) режиме усиление электрического поля у поверхности жидкости происходит за счет электростатического «эффекта острия». Использование таких полей в мембранном интерфейсе позволяет решить проблему управления ЭМИИ, поскольку время действия поля может быть выбрано так, что электрический потенциал на поверхности жидкости в каналах будет определяться только ее геометрическими параметрами, а не поверхностным зарядом мембраны, для накопления которого нужно некоторое время. В этом случае не возникает проблемы растекания раствора по вакуумной поверхности мембраны, так как жидкость, обладающая достаточно большой вязкостью, не будет успевать протекать на другую сторону за время действия электрического поля. Это открывает перспективу реализации безбарьерного режима выхода ионов, для чего необходимы поля с напряженностью около 50 МВ/см.

На рисунке 11 показаны результаты расчетов напряженности поля на оси канала. Выбор параметров импульсов напряжения и оптимизация характеристик мембран проводились, используя моделирование электрических полей, экстрагирующих ионы из жидкости. Выбор параметров мембраны определялся

возможностью создания на границе раздела фаз импульса электрического поля напряженностью 10 МВ/см, который бы обеспечивал эффективный переход ионов из жидкости в паровую фазу. Каналы мембраны, заполненные проводящим раствором, рассматривались как проводники, электрический потенциал которых задается внешним источником. Форму поверхности жидкости аппроксимировали полусферой с радиусом, равным радиусу канала. В модель был введен виртуальный электрод, расположенный на расстоянии 30 мкм от мембраны.

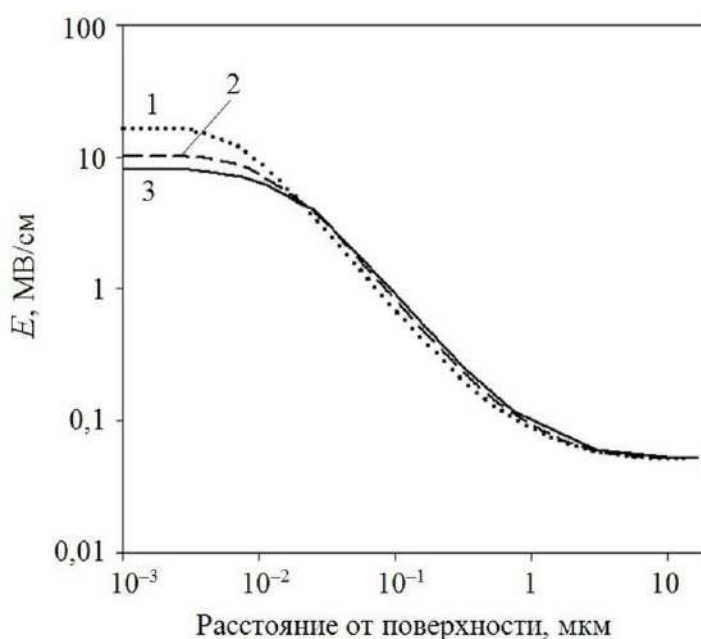


Рисунок 11. Зависимость напряженности электрического поля на оси канала от расстояния до поверхности мембраны для модели, показанной сверху. Диаметры каналов: 20 нм (1), 40 нм (2) и 60 нм (3).

Были рассчитаны эффекты, связанные с экранировкой поля соседними каналами, зависимостью напряженности экстрагирующего ионы поля от поверхностной плотности каналов, а также нерегулярностью расположения каналов. Таким образом, показано, что эффективный транспорт ионов в вакуум можно осуществлять, как в стационарном электрическом поле, так и в короткодействующих (импульсных) электрических полях.

Глава шестая посвящена результатам масс-спектральных исследований полевого испарения ионов из полярных растворов. На рисунке 12 показан ЭМИИ, который устанавливался на масс-спектрометр для определения состава ионов.

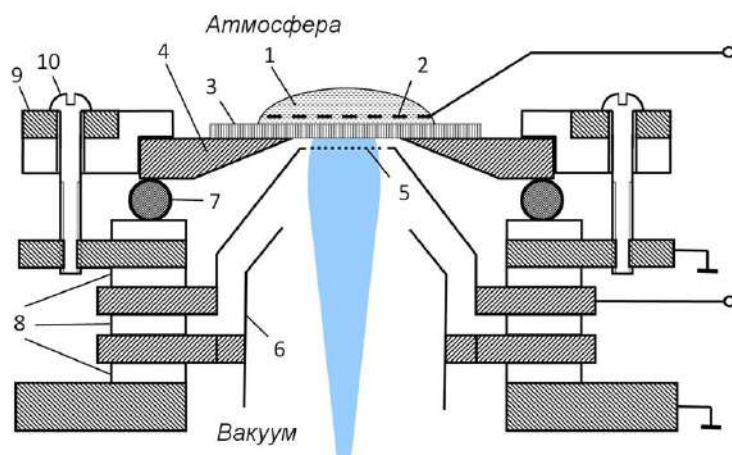


Рисунок 12. Схема расположения элементов ЭМИИ для изучения состава ионов, выходящих из растворов. 1 – исследуемый раствор; 2 – электрод; 3 – мембрана; 4 – диск с отверстием; 5 – сетчатый электрод; 6 – фокусирующий электрод; 7 – резиновое уплотнение; 8 – изоляторы; 9 – опорное кольцо; 10 – винты установки зазора. Справа – внешний вид источника и сменные диски с мембраной.

Для идентификации и определения вклада отдельных ионов использовался времяпролётный рефлекторон с ортогональным вводом ионов (о-TOF), который представлял собой адаптированную к использованию ЭМИИ версию прибора, описанного в [23]. Его схема показана на рисунке 13. Установка позволяла регистрировать ионы любой полярности. Основная часть исследований была выполнена для отрицательно заряженных ионов. Объем исследуемого образца составлял $(2\div 3) \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$. Измерения проводились при комнатной температуре.

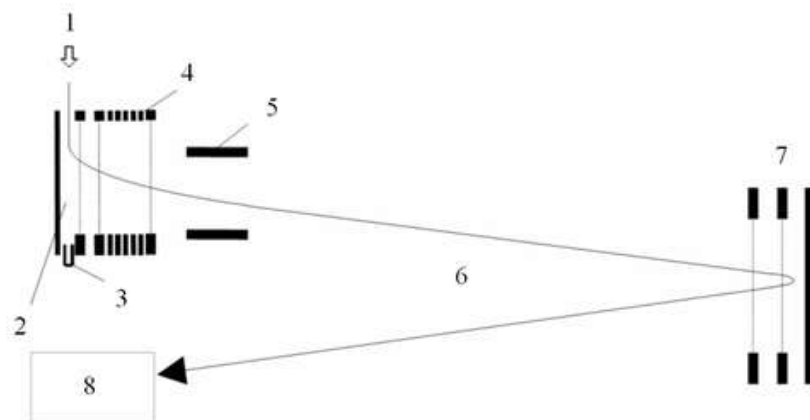


Рисунок 13. Схема о-TOF для анализа состава выходящих из раствора ионов. 1 – ионный пучок; 2 – накопитель; 3 – коллектор; 4 – ускоритель; 5 – отклоняющая система; 6 – область свободного движения; 7 – рефлектор; 8 – детектор ионов.

На рисунке 14 показан масс-спектр ионов, извлекаемых из глицерина. Спектр отрицательно заряженных кластеров, экстрагированных из раствора KI в водно-глицериновой смеси показан на рисунке 15. Аналогичные спектры были получены для растворов более сложных соединений, в частности: никотиновой, салициловой, глютаминовой, ацетилсалициловой и аскорбиновой кислот.

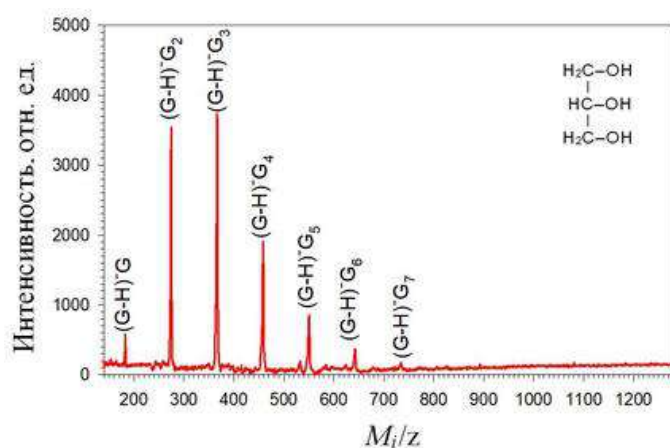


Рисунок.14. Масс-спектр отрицательных ионов, извлеченных из глицерина.

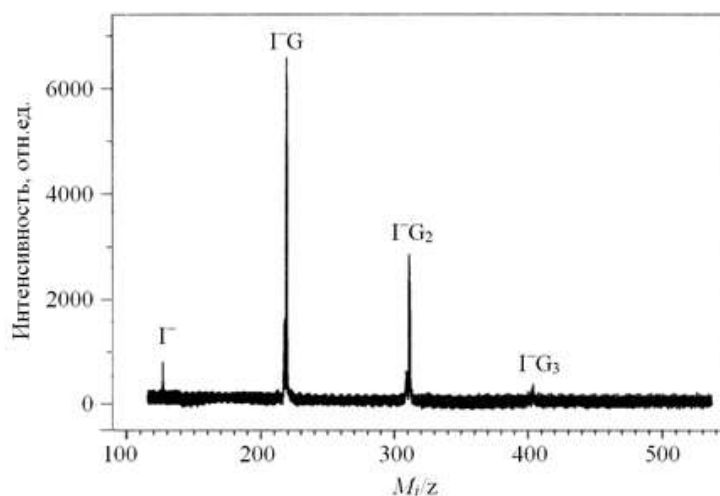


Рисунок 15. Масс спектр отрицательных ионов, экстрагированных из раствора KI в водно-глицериновой смеси. Напряжение на ЭМИИ – 1,7 кВ

На рисунке 16 – масс-спектр заряженных остатков аспарагиновой кислоты. Полученные в настоящей работе масс-спектры подтверждают, что при полевом испарении извлекаемые из раствора ионы, представляют собой кластер, состоящий из центрального иона и нескольких молекул растворителя, которые являются частью сольватной оболочки ионов, частично переходящей в газовую

фазу. Экспериментально установлено, что распределение пиков в кластерных сериях не зависит от напряжения на ЭМИИ, а также от соотношения воды и глицерина в растворе. При этом ионные кластеры с молекулами воды вообще не наблюдались. Состав кластерного иона, покидающего раствор, зависит от вещества, растворяемого в исследуемом жидком образце, причем число молекул глицерина в оболочке ионов и эффективность их экстракции зависят от размера и строения центрального иона.

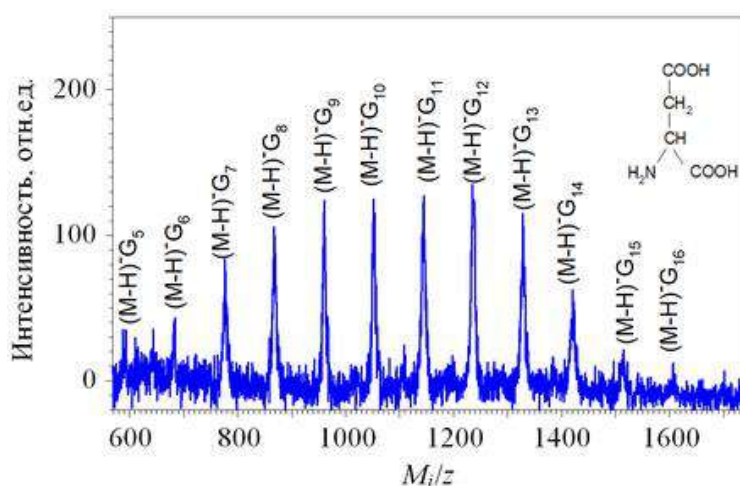


Рисунок 16. Масс спектр отрицательных ионов, полученных экстракцией из раствора аспарагиновой кислоты в водно-глицериновой смеси.

Строение кластерной оболочки, выходящих из глицерина простых ионов, рассмотрено в рамках модели непрерывной среды, которая правильно отражает качественную зависимость среднего числа молекул растворителя в кластерном ионе от радиуса центрального иона. Некоторое расхождение с данными экспериментов может быть связано с потерей одной или двух молекул глицерина до их регистрации детектором. При более сложном распределении зарядов на остатках аминокислот наблюдается увеличение числа молекул глицерина в составе иона, выходящего из жидкости, что связано с тем, что вокруг каждого места локализации заряда образуется своя кластерная оболочка. На примере иона SO_4^{2-} показано влияние заряда на эффективность выхода ионов из полярной жидкости. Масс-спектр для ионов, экстрагированных из раствора Na_2SO_4 представлен на рисунке 17. Величина заряда иона, являясь одной из важных характеристик, влияющих на скорость полевого испарения ионов, не может

рассматриваться в качестве ключевого параметра процесса выхода ионов из жидкости. Большое влияние на скорость полевого испарения имеет то, каким образом заряд распределен на ионе – при различной локализации заряда скорости выхода ионов из жидкости могут отличаться на несколько порядков.

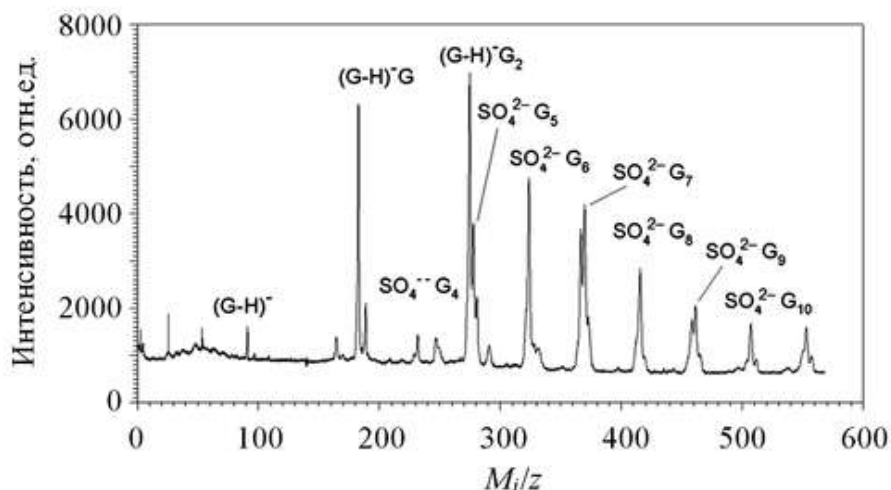


Рисунок 17. Масс-спектр отрицательных ионов, экстрагированных из раствора Na_2SO_4 в водно-глицериновой смеси.

Обнаружена аномально высокая интенсивность пиков ионов глицерина и этиленгликоля в масс-спектрах. Показано, что увеличение концентрации ионов растворителя обусловлено влиянием сильного электрического поля на константу автопротолиза в приповерхностном слое жидкости.

Седьмая глава посвящена результатам исследования работы мембранного интерфейса в импульсном режиме. Основными преимуществами использования короткодействующих импульсов являются высокая стабильность работы ЭМИИ и существенное увеличение время его непрерывной работы без замены мембраны, а также возможность расширения диапазона напряженностей электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, без риска протекания раствора на вакуумную сторону мембраны. Для экстракции ионов из раствора использовались 200 нс импульсы электрического поля, которые создавались импульсами напряжения до 8 кВ при зазоре между мембраной и сеткой в вакууме 0,2 мм. На рисунке 18 показана установка для разделения и регистрации ионов.

Оказалось, что, наряду со многими преимуществами, прямое использование интерфейса, в котором сетчатый электрод находится вблизи мембраны,

наталкивается на серьезные трудности. Из-за использования высокого напряжения в импульсном ЭМИИ происходит генерация большого количества посторонних ионов, возникающих во вторичных ионно-эмиссионных процессах.

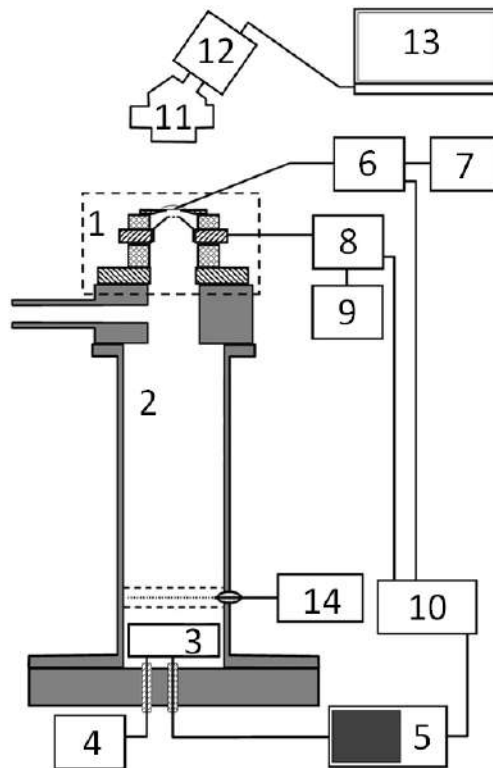


Рисунок 18. Общая схема экспериментальной установки. 1 – ионный источник; 2 – вакуумная камера; 3 – МКП детектор ионов; 4 – источник постоянного напряжения; 5 – цифровой осциллограф; 6 – переключатель напряжения на электроде в растворе; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – переключатель напряжения на электроде в вакууме; 9 – источник постоянного напряжения; 10 – система синхронизации и управления импульсами; 11 – микроскоп; 12 – видеокамера; 13 – компьютер. 14 – анализатор энергии ионов.

Этот недостаток можно устранить, если экстрагирующий электрод перенести на поверхность мембраны, существенно понизив напряжение. Конфигурация интерфейса с поверхностью модифицированной мембраной схематически показана на рисунке 19. Раствор находится на внешней стороне мембраны, которая разделяет атмосферную и вакуумную части интерфейса. Для создания электрического поля, стимулирующего выход ионов из раствора, между электродом, погруженным в раствор, и электродом на вакуумной стороне

мембраны подается напряжение. Между электродом на вакуумной стороне мембраны и каналом с раствором, имеется диэлектрический зазор.

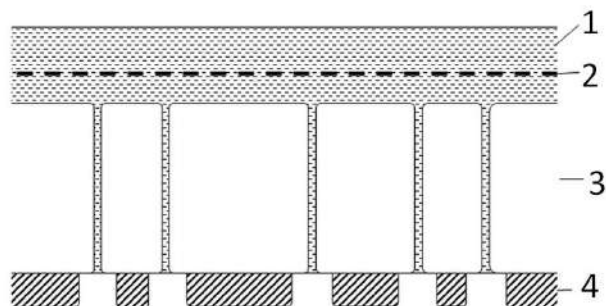


Рисунок 19. Схема расположения элементов модифицированного мембранного интерфейса. 1 – раствор; 2 – электрод в растворе; 3 – мембрана с каналами; 4 – электрод на вакуумной стороне мембраны.

Благодаря низкой энергии экстрагированных ионов в таком интерфейсе несущественны вторичные процессы, приводящие к образованию посторонних ионов. Эффекты, связанные с зарядкой вакуумной поверхности мембраны, тоже не играют существенной роли, так как большая её часть покрыта проводящим электродом. В модифицированном интерфейсе все каналы находятся в практически эквивалентных условиях. (В конструкции с сеткой каналы, расположенные над центром и по периметру окна сетки оказываются из-за прогиба мембраны под действием атмосферного давления в электрических полях разной напряженности). Разброс напряженности экстрагирующего ионы электрического поля, связанного с флуктуациями плотности каналов на поверхности мембраны при их случайном расположении, также нивелируется.

Параметры модифицированной мембраны, которые обеспечивают эффективную полевую экстракцию ионов, были определены с помощью модельных расчетов. Для экспериментальной демонстрации возможности использования модифицированного мембранного интерфейса для экстракции ионов низковольтными импульсами была разработана методика нанесения проводящего покрытия на вакуумную сторону мембраны, а также методика регистрации ионов после их эмиссии из раствора. Проводящее покрытие лавсановой трековой мембраны, предварительно наклеенной на металлический

диск с отверстием, создавалось путем нанесения методом вакуумного испарения слоя золота толщиной несколько десятых долей микрона в противотоке воздуха, проходящего через каналы мембраны. Изменения диаметра каналов после напыления слоя золота обнаружено не было.

На рисунке 20 показана схема регистрации ионов, экстрагированных из раствора с использованием модифицированного интерфейса. Экстракцию ионов стимулировали наносекундными импульсами напряжения противоположного знака. Импульсы подавали на металлический диск, имеющий электрический контакт с проводящим покрытием на вакуумной стороне мембраны.

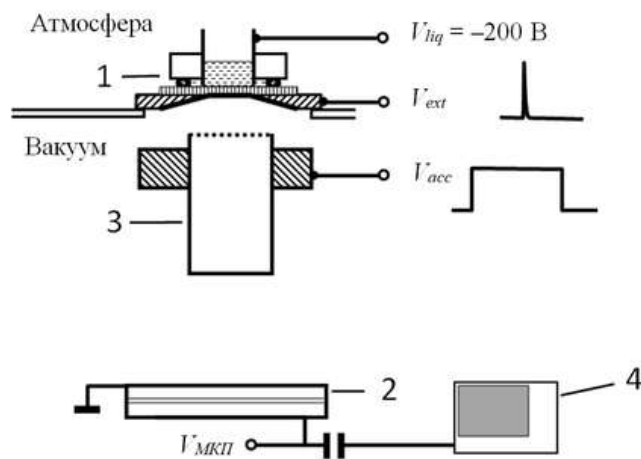


Рисунок 20. Схема регистрации ионов, выходящих из полярного раствора под действием импульсов электрического поля при использовании модифицированного мембранного интерфейса. 1 – ионный источник; 2 – МКП детектор; 3 – ускоряющий электрод; 4 – осциллограф.

Времяпролетный спектр отрицательных ионов, выход которых из раствора KI в смеси глицерина и воды (соотношение объемов 50/50) зарегистрирован при стимулирующем действии 20 нс импульса 500 В, показан на рисунке 21.

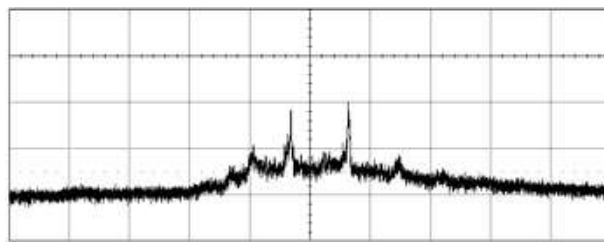


Рисунок 21. Осциллограмма сигнала при экстракции отрицательно заряженных ионов из раствора KI в водно-глицериновой смеси. Развертка – 1 мкс в делении.

В сигнале хорошо различима система пиков, положение которых соответствует времени пролета кластерных ионов йода от мембраны до детектора. Таким образом, модифицированный мембранный интерфейс на основе трековой мембраны позволяет получать дрейф-спектры, в которых преобладают пики ионов, экстрагированных из раствора.

Восьмая глава посвящена изложению метода полевой экстракции ионов из растворов при атмосферном давлении, в котором в качестве структуры, обеспечивающей формирование сильного экстрагирующего электрического поля, а также для стабилизации поверхности жидкости используются полимерные трековые мембраны с наноразмерными каналами. Он позволяет получать ионы сложных молекул, включая ионы биоорганических молекул, без разрушения их структуры в лабораторных условиях. Основное различие между экстракцией ионов в условиях атмосферного давления и прямой экстракцией в вакуум состоит в ограничении средней напряженности электрического поля электрической прочностью газового промежутка. Однако и в этом случае, напряженность электрического поля у поверхности жидкости может существенно превышать предел, связанный с газовым пробоем, если характерный размер области локализации поля близок к длине свободного пробега ионов в газе. Поэтому, заряжая с помощью кратковременного разряда поверхность диэлектрической мембраны можно создать при атмосферном давлении напряженность электрического поля у поверхности жидкости в несколько мегавольт на сантиметр при диаметре каналов мембраны ~ 100 нм.

На рисунке 22 показан вариант проточного мембранного интерфейса, который, в принципе, может быть соединен с жидкостным хроматографом. Пульсирующий электрический разряд между мембраной и входным капилляром масс-спектрометра приводил к появлению ионов, экстрагируемых из каналов мембраны, заполненных исследуемым раствором. Зазор между мембраной и капилляром составлял около 0,3 мм. Средний ток в разрядной цепи ионного источника составлял около 10 нА. При таком токе после использования мембраны в течение нескольких десятков минут появляются заметные необратимые

изменения ее поверхности. По-видимому, эти изменения являются основным фактором, ограничивающим время стабильной работы атмосферного мембранного ионного источника.

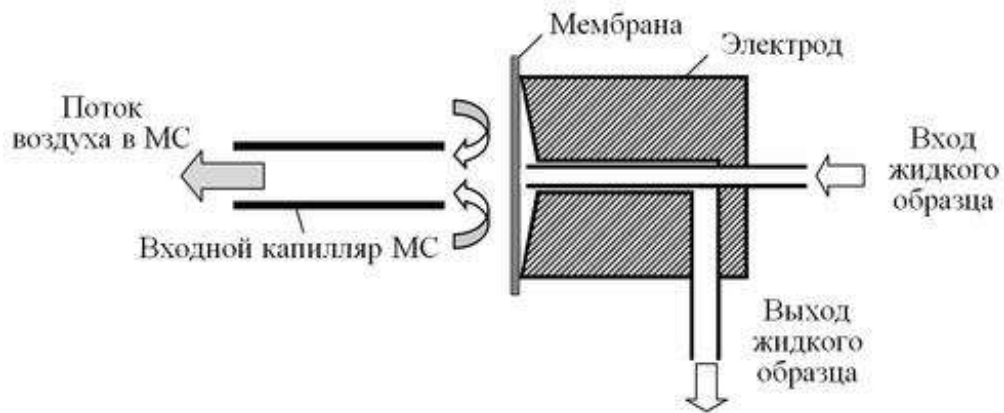


Рисунок 22. Вариант ионного источника в качестве интерфейса между жидкостным хроматографом и масс-спектрометром.

Масс-спектры получали, используя времяпролетный масс-рефлектор высокого разрешения с ортогональным ускорением ионов [23], прибор Mariner-2 (Applied Biosystems) и Фурье-спектрометр ионного циклотронного резонанса Ultima с магнитным полем 4,7 Тл (IonSpec). Исследовались спектры положительно заряженных ионов, которые представляют наибольший интерес для аналитических исследований в биологии, биохимии и медицине. Были получены масс-спектры грамицидина С, модельного пептида PHDTHESES-NH₂, брадикинина без аргинина. На рисунках 23 и 24 показаны спектры инсулина и убиквитина – биоорганических соединений, играющих важнейшую роль в регуляции жизнедеятельности. На рисунке 25 показан спектр ионов цитохрома С, полученный с использованием типичного для электрораспыления растворителя, и спектр при экстракции ионов из чистой воды.

Кроме того, обсуждаются вопросы, связанные с возможными механизмами выхода ионов из жидкости и формирования экстрагирующего электрического поля у границы раздела фаз при действии импульсов разряда.

Оценены перспективы использования мембранного интерфейса для проведения анализа растворов на хроматографических системах с масс-

спектральной идентификацией (HPLC/MS). В частности, изучалась правильность отображения состава многокомпонентных смесей, возможности работы с растворителями, которые используются при разделении компонент смеси, стабильность работы интерфейса в течение времени разделения.

Полученные результаты показывают, что применение атмосферного мембранного интерфейса в тандемных приборах типа HPLC/MS является перспективным. При токе около 10 на продолжительность бесперебойной работы ионного источника составила более 30 минут без прокачки жидкого образца (близкое к времени бесперебойной работы, которое обеспечивает наноспрей [24]).

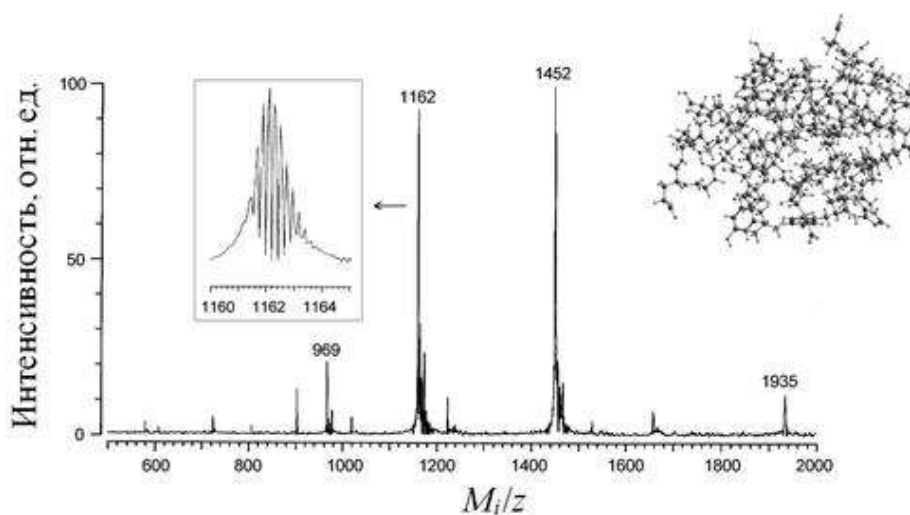


Рисунок 23. Масс-спектр ионов человеческого инсулина, полученный с помощью масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса.

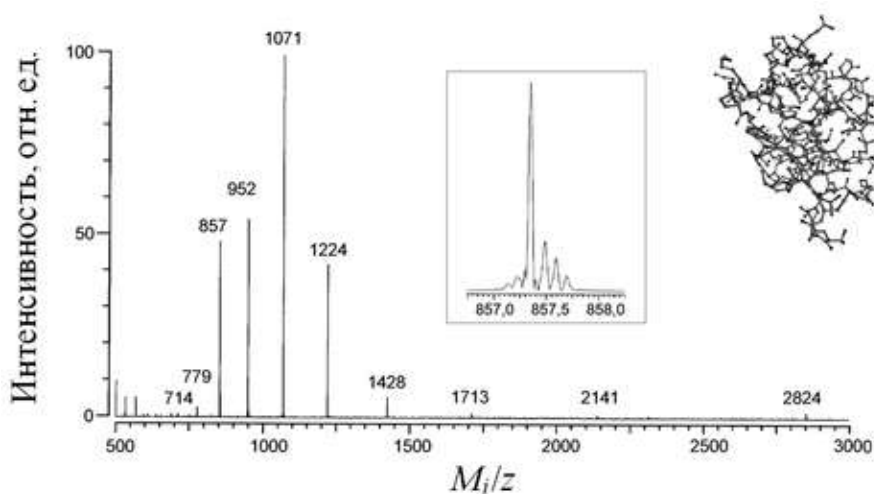


Рисунок 24. Масс-спектр ионов убиквитина бычьего, полученный с помощью масс-спектрометра ионного циклотронного резонанса.

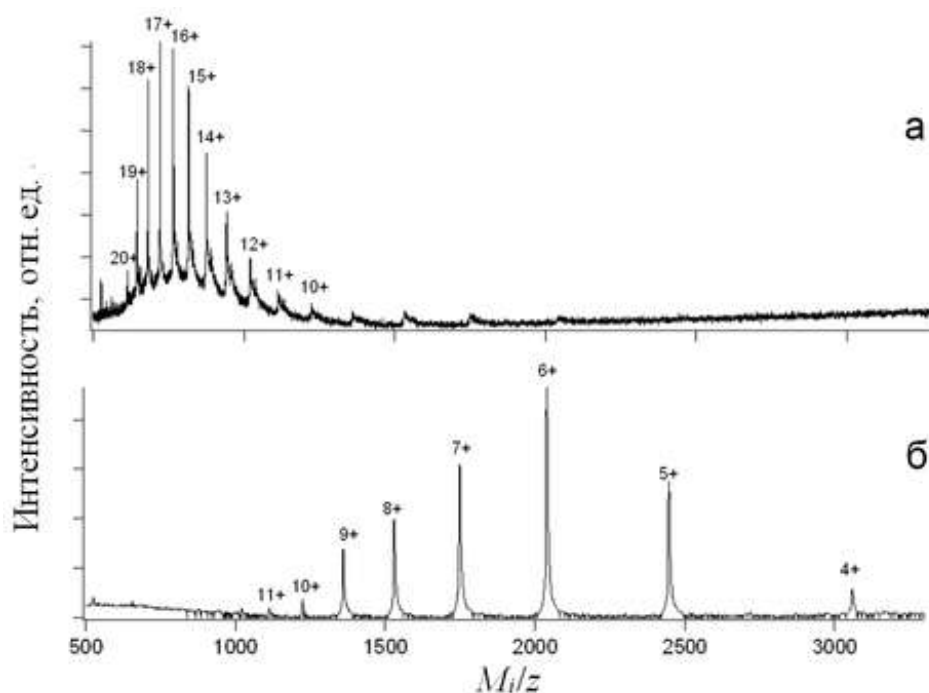


Рисунок 25. Масс-спектр ионов цитохрома С при сильной денатурации белка (а) и в условиях нативного состояния белка (б).

Возможность использования мембранного интерфейса для неразрушающей экстракции ионов из водных растворов демонстрируют спектры, полученные с помощью атмосферного ЭМИИ. Трековые мембраны просты в обращении и значительно дешевле по сравнению с капиллярами для электрораспыления. Проблемы развития этого направления, связаны с оптимизацией конструкции и условий работы ЭМИИ для обеспечения долговременной стабильности, а также высокой эффективности переноса ионов из жидкого раствора в газовую фазу.

Использование мембран с наноразмерными каналами перспективно для биологической масс-спектрометрии, так как они способны обеспечить получение газофазных ионов биологических соединений (пептидов и белков) из растворов, включая водные растворы, без применения протонирующих добавок. Расход образца, содержащего дорогостоящие биоорганические вещества, существенно меньше, чем при использовании техники электрораспыления.

Список литературы

1. Müller E.W., Tsong T.T. Field ion microscopy, field ionization and field evaporation // Prog. Surf. Sci. – 1974. – V. 4. – P. 1–139.

2. Iribarne J.V., Thomson B.A. On the evaporation of small ions from charged droplets // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 64. Iss. 6. – P. 2287–2294.
3. Born M. Volumen und Hydratationswärme der Ionen / *Z. Physik.* – 1920. – V. 1. – P. 45–48.
4. Kebarle P., Peschke M. On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 406. – P. 11–35
5. Schottky W. Über den Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomsonschen Bildkraft, auf die Elektronenemission der Metalle // *Physikalische Zeitschrift.* – 1914. – V. 15. – P. 872–878.
6. Dülcks Th., Rollgen F.W. Ionization conditions and ion formation in electrohydrodynamic mass spectrometry // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* – 1995. – V. 148. – Iss. 1–2. – P. 123–144.
7. Zeleny J. Instability of electrified liquid surfaces // *Phys. Rev.* – 1917. – V. 10. Iss. 1. – P. 1–6.
8. Taylor G. Studies in electrohydrodynamics. I. The circulation produced in a drop by electrical field // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* – 1966. – V. 291. – Iss. 1425. – P. 159–166.
9. Fernandez de la Mora, J. The fluid dynamics of Taylor cones // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 2007. – V. 39. – P. 217–243.
10. Stimpson B.P., Evans C.A. Jr. Electrohydrodynamic ionization mass spectrometry: Review of instrumentation, mechanisms and applications // *J. Electrostatics.* – 1978. – V. 5. – P. 411–430.
11. Covey T.R., Thomson B.A., Schneider B.B. Atmospheric pressure ion sources // *Mass Spectrom. Rev.* – 2009. – V. 28. – P. 870–897.
12. Kebarle P., Peschke M. On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions // *Anal. Chim. Acta.* – 2000. – V. 406. – P. 11–35.
13. Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабайн В.А., Галль Н.Р. Масс-спектрометрия ЭРИАД (электроспрей) как новый метод изотопного и элементного анализа // *Масс-спектрометрия.* – 2007. – Т. 4. – №. 1. – С. 11–18.
14. Grimm R.L., Beauchamp J.L. Dynamics of field-induced droplet ionization: time-resolved studies of distortion, jetting, and progeny formation from charged and

- neutral methanol droplets exposed to strong electric fields // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. Iss. 16. – P. 8244–8250.
15. Wilm M. Principles of electrospray ionization // *MCP.* – 2011. – V. 10. – Iss. 7. – P. M111.009407(1–8).
16. Яковлев Б.С. Использование трековых мембран для транспорта ионов из жидкости в газовую фазу // *Химия высоких энергий.* – 1995. – Т. 29. – С. 421–422.
17. Yakovlev B.S., Talrose V.L., Fenselau C. Membrane Ion Source for Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1994. – V. 66. – Iss. 10. – P. 1704–1707.
18. Rayleigh L. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity / *Philos. Mag.* – 1882. – V. 14. – P. 184–186.
19. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. Использование ускорительной техники для изготовления ядерных мембран // *Атомная энергия.* – 1989. – Т. 67. – Вып. 4. – С. 274–280.
20. Loeb L.B., Kip A.F., Hudson G.G., Bennett W.H. Pulses in negative point-to-plane corona // *Phys. Rev.* – 1941. – V. 60. – No 15. – P. 714–722.
21. Gridin V.V., Kim T.K., Bekkerman A., Bulatov V., Jung K.-H., Schechter I. Diffusion-limited extraction of organic ions by a track-membrane interfaced vacuum inlet // *Eur. J. Mass Spectrom.* – 2003. – V. 9. – Iss. 3. – P. 187–193.
22. Gridin V. V., Schechter I. Thermally activated electrostatic injection of solvated ions by a track membrane interfaced vacuum feedthrough // *Anal. Chem.* – 1998. – V. 70. – Iss. 11. – P. 2213–2217.
23. Dodonov AF, Chernushevich IV, Laiko VV. Electrospray Ionization on a Reflecting Time-of-Flight Mass Spectrometer / *Time-of-flight Mass Spectrometry, ACS Symposium Series Volume 549* / Ed. R.J. Cotter. – Washington, DC: American Chemical Society, 1994. – P. 108–123.
24. Hayden, M., Bhawal, R., Escobedo, J., Harmon, C., O’Hara, T. M., Klein, D., Godard-Codding, C.A.J. Nanospray liquid chromatography/tandem mass spectrometry analysis of steroids from gray whale blubber // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2017. – V. 31. – Iss. 13. – P. 1088–1094.

Основные результаты и выводы

В целом проведенные исследования демонстрируют большие возможности использования полимерных трековых мембран с каналами наноразмерного диаметра как для изучения фундаментальных аспектов полевого испарения ионов из растворов, так и для решения прикладных задач масс-спектрального анализа растворов в различных областях науки, включая химическую физику, химию, биохимию, биологию, экологию и медицину. В ходе проведения работ разработаны методики применения трековых мембран в ионных источниках для масс-спектрального анализа растворов, а также методики для изучения особенностей функционирования мембранного интерфейса, включая механизмы создания электрических полей, стимулирующих выход ионов из жидкости, формирование пучков ионов, покидающих жидкость в сильном электрическом поле [255]. Изучены возможности применения мембранного интерфейса в ВЖХ с масс-спектральной идентификацией веществ.

Полученные результаты дают возможность сделать следующие выводы.

1. Трековые мембраны позволяют осуществлять прямой транспорт ионов из полярных растворов в газовую фазу. Определены размеры каналов мембран и их поверхностная плотность для обеспечения эффективной эмиссии ионов в электрических полях высокой напряженности без разрушения границы раздела фаз в различных условиях, а также требования к используемым растворителям. Ионные источники с мембранным интерфейсом могут использоваться для анализа растворов в масс-спектральными приборами различного типа.

2. В ионном источнике с мембранным интерфейсом электрическое поле высокой напряженности, стимулирующие выход ионов из полярной жидкости, заполняющего каналы мембраны, в установившемся режиме поддерживается зарядкой поверхности диэлектрической мембраны вторичными ионами, а в нестационарном режиме – за счет электростатического эффекта острия, возникающего на конце канала с проводящим раствором.

3. Ток ионов, выходящих раствора, зависит от концентрации ионов в

растворе. Для однозарядных ионов он пропорционален корню квадратному из концентрации ионов в растворе, что позволяет использовать прямое полевое испарение ионов с применением мембранного интерфейса в аналитических целях. Ионный ток из чистого растворителя обусловлен автопротолизом растворителя.

4. В условиях прямого полевого испарения из водно-глицериновых смесей, реализуемых в мембранном ионном источнике, в газовую фазу переходят кластерные ионы, в состав которых входят несколько молекул глицерина. Распределение таких ионов по числу молекул растворителя, строение кластерной оболочки и её размер зависят от размера центрального иона, локализации заряда на центральном ионе, а также свойств растворителя. Широкое распределение ионных кластеров по энергии поступательного движения связано с распадом части кластерной оболочки после выхода из жидкости.

5. В сильном электрическом поле, необходимом для эффективной эмиссии ионов из раствора, концентрация ионов полярного растворителя на границе раздела фаз возрастает на несколько порядков по сравнению с их равновесной концентрацией, что вызвано увеличением константы автопротолиза в приграничном слое, находящимся в электрическом поле высокой напряженности. Повышение концентрации продуктов автопротолиза в приграничном слое может влиять на зарядовое состояние сложных биоорганических ионов аналита, регистрируемое масс-спектральными приборами, использующими полевые методы экстракции ионов из растворов.

6. Интерфейс на основе трековой мембраны может быть использован для извлечения ионов из полярного раствора в импульсных источниках ионов. Импульсный режим существенно улучшает управление потоком ионов, выходящих из раствора, и позволяет обеспечить его хорошее согласование с времяпролетными масс-спектрометрами. Применение в интерфейсе поверхностно модифицированных мембран с проводящим слоем на вакуумной стороне существенно снижает возможность генерации посторонних ионов во вторичных процессах за счет использования низковольтных импульсов напряжения. В перспективе интерфейс с поверхностно модифицированной мембраной может

обеспечить безбарьерный транспорт ионов из полярного раствора в паровую фазу.

7. Мембранный интерфейс может использоваться для извлечения ионов из полярных растворов в атмосферных условиях с последующей их регистрацией масс-спектральным прибором, использующим атмосферную ионизацию. Генерация газофазных ионов, включая ионы тяжелых биоорганических молекул и белков, происходит путем их неразрушающей экстракции из полярного раствора в газовую фазу с возможностью сохранения при этом их нативной структуры.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. **Balakin A.A.**, Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. *Multichannel Extraction of Charged Particles from Liquid by an Electric Field* // Rapid Communication in Mass Spectrometry. – 1996. – V. 10. – P. 515–520.
2. **Balakin A.A.**, Dodonov A.F., Novikova L.I., Talrose V.L. *Multichannel extraction of charged species from liquid with use of track membranes* // Journal of Electrostatics. – 1997. – V. 40&41, – P. 615–620.
3. **Balakin A.A.**, Gridin V.V., Schechter I. *Track membrane mediated electrostatic introduction of cluster ions into mass spectrometer* // Journal of Physical Chemistry A. – 1998. – V. 102. – Iss. 47. – P. 9470–9475.
4. **Balakin A.A.**, Dodonov A. F., Novikova L. I., Talrose V. L. *The solvent shells of cluster ions produced by direct electric field extraction from glycerol/water solutions.*// Rapid Communication in Mass Spectrometry. – 2001. – V. 15. – Iss. 7. – P. 485–495.
5. **Balakin A.A.**, Dodonov A.F., Markin M.I., Novikova L.I., Soulimenkov I.V., Talrose V.L., Budnik B.A., Haselmann K.F., Zubarev R.A. *Polymer track membranes for extraction of ions from aqueous solutions at atmospheric pressure.* // European Journal of Mass Spectrometry. – 2002. – V. 8. – P. 79–84.
6. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Golcova E.A., Novikova L.I., Talrose V.L. *Field extraction of ions from liquid solutions with the use of polymer track membranes* // Journal of Electrostatics – 2006. – V. 64. – Iss. 7–9. – P. 555–561.
7. **Balakin A.A.**, Buido E.A., Markin M.I., Novikova L.I., Baldwin M.A. *Polymer Track Membranes for Atmospheric Pressure Field Extraction of Ions from Liquid Solutions* // Journal of Electrostatics. – 2010. – V.68. – Iss. 1, – P. 96–100.
8. **Балакин А.А.**, Буйдо Е.А., Новикова Л.И. *Формирование экстрагирующего электрического поля в электромембранном ионном источнике* // Журнал

- технической физики – 2010. – Т. 80. – Вып. 9. – С. 118–124.
9. **Балакин А.А.**, Хидиров С.Г., Новикова Л.И. *Ионизация молекул растворителя при полевом испарении ионов из растворов глицерина и этиленгликоля* // Журнал технической физики – 2011. – Т. 81. – Вып. 8. – С. 121–126.
 10. **Балакин А.А.**, Новикова Л.И. *О полевом испарении двухзарядных ионов из полярной жидкости* // Журнал технической физики – 2012. – Т. 82. – Вып. 11. – С. 93–98.
 11. **Балакин А.А.**, Буйдо Е.А., Хидиров С.Г. Патент RU 2537961 С2, МПК H01J 49/10 (2006.01), G01N 21/71 (2006.01). Способ транспорта ионов из полярной жидкости в вакуум и устройство для его осуществления: заявка № 2013122051/07: 15.05.2013 : заявитель ФГБУН ИНЭПХФ РАН // Бюл. – 2015. – № 1. – 16 С. – 6 ил.
 12. **Балакин А.А.**, Буйдо Е.А. *Интерфейс на основе трековой мембраны для полевого испарения ионов из полярных растворов в диффузионно-дрейфовом режиме* // Журнал технической физики – 2013. – Т. 83. – Вып. 11. – С. 130–135.
 13. **Балакин А.А.**, Хидиров С.Г. *Экстракция ионов из полярных растворов импульсами электрического поля высокой напряженности* // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – Вып. 11. – С. 134–140.
 14. **Балакин А.А.**, Хидиров С.Г., Буйдо Е.А. *Генерация ионов в импульсном ионном источнике с интерфейсом на основе полимерной трековой мембраны* // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 10. – С. 32–37.
 15. **Балакин А.А.**, Хидиров С.Г. *Импульсное полевое испарение ионов из полярных растворов* // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 3. – С. 74–80.
 16. **Балакин А.А.**, Буйдо Е.А. *Низковольтный мембранный интерфейс для экстракции ионов из полярных растворов* // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. Вып. 8. – С. 1160–1163.
 17. **Балакин А.А.**, Хидиров С.Г. *Экстракция ионов из полярного раствора с использованием поверхностно-модифицированного мембранного интерфейса* // Журнал технической физики. – 2019. Т. 89. Вып. 12. – С. 1984–1987.
 18. **Балакин А.А.** *Обзор по использованию трековых мембран в масс-спектральном анализе растворов* // Масс-спектрометрия. – 2021. – Т. 18. – №3. – С. 189–196.