

УДК 537.57

О МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ II ИОННЫХ КЛАСТЕРОВ ИЗ ЗАРЯЖЕННЫХ КАПЕЛЬ

Н. Б. Золотой, Г. В. Карпов, В. Е. Скурат

Рассмотрено образование ионов и ионных кластеров по механизмам релеевского распада заряженных капель и полевого испарения при распылении растворов, содержащих полярный растворитель и электролит, в газовой среде или в вакууме в присутствии сильного электрического поля. Рассмотрена задача о движении испаряющейся заряженной капли в электрическом поле в газе и получено выражение для времени ее пролета через слой газа толщиной l . Показано, что полевое испарение ионов из растворов (ПИИР) способно объяснить появление несольватированных катионов и анионов щелочных и щелочноземельных металлов и анионов галогенов в масс-спектрометрических методах ЭГД ионизации (ПИИР) и ESPI лишь в предположении, что испарение ионов происходит в электрических полях порядка 10^{10} В/м.

В настоящее время все большее распространение получают новые методы получения ионов в масс-спектрометрии термически нестабильных труднолетучих органических соединений, содержащихся в растворах. К этим методам относятся метод испарения ионов при атмосферном давлении (atmospheric pressure ion evaporation (APIE)) [1-4], метод электрораспыления жидкости в газе (electrospray ionization (ESPI)) [5, 6] и метод экстракции растворенных ионов при атмосферном давлении (ЭРИАД) [7-9]. Общей чертой перечисленных методов является распыление в электрическом поле в газе при атмосферном давлении жидких растворов, содержащих, как правило, вспомогательный электролит и труднолетучее органическое соединение. При этом образуются заряженные капли, движущиеся через газ. Капли испаряются, и в результате получают ионы и ионные кластеры, которые анализируют при помощи масс-спектрометра. Масс-спектры состоят из серий линий ионов типа $A^+(S)_n(X)_m$ или $B^-(S)_n(X)_m$ в зависимости от знака потенциала, при котором происходит распыление раствора (здесь A^+ — катион; B^- — анион; S — молекула растворителя; X — молекула органического соединения; $n, m=0, 1, 2 \dots$). В методе APIE используются пневмораспыление и индукционная зарядка капель.

Существуют две точки зрения на механизм появления ионов и ионных кластеров. Первая, предложенная в [10], состоит в том, что ионы и ионные кластеры появляются в результате релеевских распадов заряженных капель [11]. Эту точку зрения разделяют также авторы работы [9] (метод ЭРИАД). Предполагается, что заряженная капля при движении в электрическом поле в газе испаряется, достигает релеевского предела неустойчивости и разрывается на более мелкие капли. Последовательность таких многократных процессов приводит в конечном счете к появлению ионных кластеров — ионов, окруженных сольватной оболочкой из молекул растворителя. Впервые релеевские распады заряженных капель были привлечены для объяснения экспериментальных результатов работы [10], в которой получали макроионы полимерных молекул с молекулярными массами 10^5 — 10^6 Дальтон. В работе применяли достаточно разбавленные растворы полимеров в летучих растворителях. Концентрация полимеров выбиралась так, чтобы при электрораспылении получались капли, содержащие в среднем по одной полимерной молекуле. Предполагалось, что полное испарение летучего растворителя из такой капли приведет к получению

отдельной полимерной молекулы в вакууме, которая будет нести некоторый электрический заряд, поскольку исходные капли, получающиеся при электро-распылении, заряжены. Так как в экспериментах получались макроионы, несущие, как правило, один заряд, а исходные капли имели много зарядов, требовалось объяснить потерю всех зарядов, кроме одного, остающегося на полимерной молекуле, в процессе испарения растворителя из капли. В качестве такого процесса и были предложены релеевские распады.

Вторая точка зрения, предложенная авторами метода АРІЕ в [1], состоит в следующем. Заряженные капли, испаряясь в газе, уменьшаются в размерах; напряженность электрического поля E у поверхности капель увеличивается, и при $E=10^9$ В/м происходит полевое испарение ионов с поверхности капель аналогично процессу полевого испарения с твердого эмиттера [12]. Расчеты, проведенные в [1] для водных растворов электролитов, дают значенные радиуса капли $r=10^{-8}$ м и заряда капли $q=2.4 \cdot 10^{-17}$ Кл=150 элементарных зарядов (эл. з.), при которых происходит полевое испарение ионов с поверхности заряженных капель при атмосферном давлении. Этой точки зрения придерживаются также авторы работ [5, 6] (метод ESPI).

Цель предлагаемой статьи состоит в детальном рассмотрении теории, основанной на релеевском распаде заряженных капель (РРК), сопоставлении этой теории с теорией, предложенной в [1] и основанной на идее о полево испарении ионов (ПИ) и сопоставлении этих теорий с экспериментальными данными.

Релеевский распад заряженных капель (РРК)

Оценим реальность появления ионных кластеров в результате релеевских распадов. Для этого необходимо предварительно составить уравнение движения испаряющейся заряженной капли в электрическом поле в газе. Считаем, что справедливы следующие положения: 1) при расчете скорости испарения капли в газе справедливо уравнение Герца—Кнудсена, 2) при испарении капли в газе температура капли считается постоянной и равной температуре газа, 3) внешнее электрическое поле считается однородным и не учитывается влияние объемного заряда капель.

Рассмотрим справедливость этих положений.

1. Уравнение Герца—Кнудсена имеет вид [13]

$$I = \frac{1}{4} \chi v_s (n_s - n_\infty) S, \quad (1)$$

где χ — коэффициент испарения, v_s — средняя тепловая скорость молекул пара, n_s — концентрация насыщенного пара, n_∞ — концентрация пара на большом расстоянии от капли, I — скорость испарения, S — площадь поверхности испарения. Уравнение (1) справедливо для испарения в вакуум веществ, находящихся в жидком или твердом состоянии.

Для сферической капли радиуса r , согласно (1), получаем

$$-\frac{\rho}{\mu} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{4} \chi v_s (n_s - n_\infty), \quad (2)$$

где ρ — плотность вещества капли, μ — масса молекулы вещества капли.

При испарении в газе скорость испарения I' сферической капли определяется выражением [14]

$$I = I' \left(1 + \frac{r}{r + \beta \lambda} \frac{r v_s \chi}{4 D_{12}} \right), \quad (3)$$

где λ — длина свободного пробега молекул газа; β — коэффициент, близкий к единице; D_{12} — коэффициент взаимной диффузии пара в газе. Согласно [15],

$$D_{12} = \frac{1}{3} \lambda_s v_s, \quad (4)$$

где λ_s мало отличается от λ , а v_s мало отличается от v_s .

Для того чтобы $I' = I$, необходимо, чтобы

$$r \ll \lambda/\chi. \quad (5)$$

Используя $\lambda = 6.6 \cdot 10^{-8}$ м (атмосферное давление) и $\chi = 0.04$ ($\chi = 0.036$ и 0.045 по данным [16, 17] соответственно), получаем $r \ll 1.7 \cdot 10^{-6}$ м. Экспериментально определенная величина радиуса капли $r = 4 \cdot 10^{-7}$ м [9] соответствует условию (5); следовательно, уравнение Герца—Кнудсена может быть использовано для расчета скорости испарения капли в газе.

2. В установившемся состоянии

$$Q_u = Q_T. \quad (6)$$

Согласно [14],

$$Q_u = IL, \quad Q_T = 4\pi jr(T_\infty - T_k). \quad (7)$$

Здесь Q_u — скорость отвода тепла от капли за счет испарения, L — удельная теплота испарения, Q_T — скорость подвода тепла к поверхности капли за счет теплопроводности газа, j — коэффициент теплопроводности, T_∞ — температура газа на большом удалении от капли, T_k — температура поверхности капли.

Используя (2), (6), (7) и переходя от скорости испарения, выраженной в молек./с, к кг/с, получаем

$$T_k = T_\infty - \frac{\lambda}{4j}(n_s - n_\infty)r_s L r \mu, \quad (8)$$

$$n_s = \frac{p_s}{kT_k}, \quad r_s = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi\mu}}; \quad \text{для воды } n_\infty = an_s,$$

где p_s — давление насыщенного пара, k — постоянная Больцмана, a — степень влажности воздуха. Варьируя значения r , из уравнения (8) можно получить соответствующие значения T_k .

Расчеты показывают, что для капель воды с начальным радиусом $r_0 = 4 \times 10^{-7}$ м при $T = 293$ К, $a = 0.6$, $\chi = 4 \cdot 10^{-2}$ при испарении в воздухе при атмосферном давлении $T_\infty - T_k < 1^\circ$. Следовательно, предположение о равенстве температуры капли температуре газа в процессе испарения является вполне обоснованным.

Следует также учесть возможный нагрев капли за счет трения при движении в электрическом поле в газе. Предполагая, что вся энергия электрического поля ϵ_n переходит в тепло (верхняя оценка), определим приращение средней энергии $\Delta\epsilon$, приходящейся на одну молекулу в капле

$$\Delta\epsilon = \frac{q\Delta\varphi}{4/3 \cdot \pi r^3 \rho} \mu. \quad (9)$$

Будем считать, что заряд q и радиус r капли связаны условием устойчивости Релея [12]

$$q \ll (16\pi r^3)^{1/2} \quad (10)$$

(σ — поверхностное натяжение). Отсюда

$$\Delta\epsilon \ll \frac{3\Delta\varphi\mu}{\rho} \left(\frac{\sigma}{\pi r^3} \right)^{1/2}, \quad (9a)$$

что для заряженной капли воды с радиусом $r = 4 \cdot 10^{-7}$ м, прошедшей разность потенциалов $\Delta\varphi = 3$ кВ (как и в [9]), дает $\Delta\epsilon \ll 1.63 \cdot 10^{-21}$ Дж/молек., что много меньше удельной теплоты испарения воды ($L = 67 \cdot 10^{-21}$ Дж/молек.). Отсюда следует, что разогревом капли за счет трения можно пренебречь и температуру капли можно считать постоянной.

Из справедливости первых двух сделанных предположений вытекает, что уменьшение радиуса капли во времени вследствие испарения будет происходить согласно уравнению

$$r = r_0 - at, \quad (11)$$

где

$$\alpha = \frac{v_s \chi^{\text{ш}}}{4\rho} (n_s - n_\infty).$$

Уравнение (11) является решением уравнения (2).

3. Вообще говоря, следует аппроксимировать поверхность мениска распыляемой жидкости поверхностью, имеющей аналитическое выражение, например эллипсоидом вращения, как это сделано в [12], решить уравнение Пуассона в эллипсоидальных координатах и подставить выражение для напряженности электрического поля в уравнение движения заряженной капли. При этом, однако, крайне усложняется нахождение решения уравнения движения. Поэтому в качестве приближения рассматривается движение заряженной капли в однородном электрическом поле без учета влияния объемного заряда капель.

В силу сделанных предположений уравнение движения заряженной капли в однородном электрическом поле с учетом испарения капли имеет вид

$$\frac{4}{3} \pi \rho (r_0 - \alpha t)^3 \frac{d^2 x}{dt^2} = qE - F_{\text{тр}}, \quad (12)$$

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения, x — координата.

Согласно [18],

$$F_{\text{тр}} = 6\pi r \eta v, \quad r \gg \lambda, \quad (13a)$$

$$F_{\text{тр}} = 6\pi r^2 \eta v / k' \lambda, \quad r \ll \lambda. \quad (13б)$$

Здесь η — вязкость газа, v — скорость капли, $k' = 1.15$. В качестве начальных условий

$$t = 0, \quad x = 0, \quad v = v_0, \quad r = r_0 \quad (14)$$

следует использовать значения радиуса и скорости капель, экспериментально измеренных в [9], в точках, максимально приближенных к выходному концу капилляра.

При решении уравнения движения испаряющейся заряженной капли в электрическом поле в газе рассмотрим два крайних случая.

$r \gg \lambda$.

Согласно (12) и (13a), уравнение движения капли приобретает вид

$$\frac{4}{3} \pi (r_0 - \alpha t)^3 \rho \frac{d^2 x}{dt^2} = qE - 6\pi r \eta \frac{dx}{dt}. \quad (12a)$$

Покажем, что величиной силы инерции можно пренебречь по сравнению с силой сопротивления. Действительно,

$$\left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho \frac{d^2 x}{dt^2} \right) / \left(6\pi r \eta \frac{dx}{dt} \right) \sim \left(r^2 \frac{x}{t_u^2} \right) / \left(v \frac{x}{t_u} \right), \quad (15)$$

где $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость, t_u — время полного испарения капли. Определяя t_u из (11), полагая $\nu = 0.14 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ (для воздуха), $r = r_0 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ и учитывая, что в действительности $r \ll r_0$, получаем

$$r^2 / \nu t_u \ll r_0^2 / \nu t_u \approx 10^{-6}.$$

Таким образом, действительно силу инерции в уравнении движения можно не учитывать. Окончательно имеем

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{qE}{6\pi \eta (r_0 - \alpha t)}, \quad (12aa)$$

откуда, используя (14), получаем после преобразования

$$t = \frac{r_0}{\alpha} \left[1 - \exp\left(-\frac{6\pi \eta \alpha x}{qE}\right) \right]. \quad (16)$$

Таким образом, время пролета заряженной каплей слоя газа толщиной l при наличии электрического поля с напряженностью E равно

$$t_{\text{пр}1} = \frac{r_0}{a} \left[1 - \exp \left(-\frac{6\pi\eta a l}{qE} \right) \right], \quad (16a)$$

при этом радиус капли уменьшается до величины

$$r = r_0 - at_{\text{пр}1} = r_0 \exp \left(-\frac{6\pi\eta a l}{qE} \right). \quad (11a)$$

$r \ll \lambda$.

В этом случае, согласно (12) и (13б),

$$\frac{4}{3} \pi \rho (r_0 - at)^3 \frac{d^2x}{dt^2} = qE - \frac{6\pi\eta (r_0 - at)^2}{k'\lambda} \frac{dx}{dt}. \quad (12б)$$

Оценка, аналогичная (15), показывает, что и в этом случае силу инерции в уравнении движения можно не учитывать. Окончательно получаем

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{k'\lambda qE}{6\pi\eta (r_0 - at)^2}, \quad (12бa)$$

откуда

$$\dot{t} = \frac{6\pi\eta r_0^2 x}{6\pi\eta r_0 a x + k'\lambda qE}. \quad (16б)$$

Таким образом, время пролета заряженной каплей промежутка l

$$t_{\text{пр}2} = \frac{6\pi\eta r_0^2 l}{6\pi\eta r_0 a l + k'\lambda qE}. \quad (16бa)$$

Определим теперь величину максимального заряда капли $(q_r)_l$, при котором произойдет хотя бы один релеевский распад в точке $x=l$. Снова рассмотрим два крайних случая.

$r \gg \lambda$.

В этом случае, подставляя в (10) (11a), получаем для момента распада капли в точке $x=l$

$$\frac{1}{r_0} \left[\frac{(q_r)_l^2}{16\pi\sigma} \right]^{1/2} = \exp \left[-\frac{6\pi\eta a l}{(q_r)_l E} \right]. \quad (10a)$$

Проведем оценку величины $(q_r)_l$ для капель воды, заряд на которых обусловлен наличием в воде ионов H_3O^+ и OH^- . Используем следующие величины параметров: $\rho = 10^3$ кг/м³, $\mu = 3 \cdot 10^{-26}$ кг, $v_s = 5.9 \cdot 10^2$ м/с, $n_s = 5.45 \cdot 10^{23}$ м⁻³ (при $T = 293$ К), $a = 0.6$, $n_\infty = an_s = 3.27 \cdot 10^{-23}$ м⁻³, $\chi = 4 \cdot 10^{-2}$, $\eta = 1.84 \cdot 10^{-5}$ кг/м·с. Используя данные работы [9], положим $r_0 = 4 \cdot 10^{-7}$ м, $l = 10^{-2}$ м; разность потенциалов, создающая электрическое поле в газе, $\Delta\phi = 3$ кВ, $E = 3 \cdot 10^5$ В/м. В этих условиях из уравнения (10a) получаем, что в момент первого релеевского распада заряд капли $(q_r)_l = 1.3 \cdot 10^3$ эл. з., радиус капли $r = 4.6 \cdot 10^{-8}$ м, время пролета слоя газа толщиной 10^{-2} м $t_{\text{пр}1} = 9.1 \cdot 10^{-3}$ с. При меньших зарядах капли распадаются при $l < 10^{-2}$ м (так как они медленнее проходят промежуток l).

$r \ll \lambda$.

В этом случае, используя (10), (11) и (16бa), получаем следующее уравнение для определения $(q_r)_l$:

$$\left[\frac{(q_r)_l^2}{16\pi\sigma} \right]^{1/2} = r_0 - \frac{6\pi\eta r_0^2 a l}{6\pi\eta r_0 a l + (q_r)_l E k'\lambda}. \quad (10б)$$

Из этого уравнения при указанных выше значениях параметров получаем: $(q_r)_l = 11$ эл. з.

Обобщая результаты, следует отметить, что (16a) и (10a) дают верхние оценки времени пролета слоя газа толщиной l и максимального заряда на капле, при котором произойдет хотя бы один релеевский распад.

Таким образом, расчеты показывают, что заряженные капли при определенных условиях могут претерпевать релеевские распады при движении в газе. В связи с этим теорией РРК можно объяснить получение масс-спектров растворов легколетучих электролитов (минеральные и жидкие органические кислоты), а также масс-спектров легколетучих самоионизованных растворителей (вода).

Теперь рассмотрим ситуацию, когда распыляется раствор, содержащий какой-либо труднолетучий электролит, например, соль типа A^+B^- . При этом концентрация соли в испаряющейся капле будет нарастать и в соответствии с теорией РРК в масс-спектре с необходимостью должны присутствовать линии ионов типа $A^{m+}(A^+B^-)_n$ либо $B^{n-}(A^+B^-)_m$, где (A^+B^-) — ионная пара; $m, n = 1, 2, \dots$

Рассмотрим экспериментальные результаты, полученные методами ESPI [5, 6] и АРИЕ [2]. В [2] получены масс-спектры водных растворов солей NaA, LiA, KA, CsA, RbA (A — различные анионы) и масс-спектры водно-метанольных растворов LiCl, $(CH_3)_4NI$, $(NH_4)_2CO_3$, CH_3NH_2 [3]. В этих масс-спектрах не наблюдались линии ионов типа $A^+(A^+B^-)_n$ и $B^-(A^+B^-)_n$ (по крайней мере в динамическом диапазоне $\sim 10^3$), которых следовало ожидать согласно теории РРК. Кроме того, согласно теории РРК, в масс-спектрах должны наблюдаться линии многозарядных ионов и ионных кластеров, поскольку для релеевских распадов заряженных капель важна величина суммарного заряда (10), а не зарядность ионов, из которых складывается заряд. Согласно же [2-6], в масс-спектрах наблюдались лишь однозарядные ионы и ионные кластеры.

Таким образом, модель РРК не может объяснить отсутствие в масс-спектрах АРИЕ и ESPI для растворов нелетучих солей в летучих растворителях многозарядных ионов типа $A^{m+}(A^+B^-)_n$ и $B^{n-}(A^+B^-)_m$, которые должны оставаться при последовательных релеевских распадах. (Ионы такого типа (при $m=1, n=1, 2, 3, \dots$) наблюдаются, например, методом ПИИР при изучении водных растворов [19]). Эта модель была предложена, как упоминалось выше, для интерпретации экспериментальных данных, полученных при распылении растворов полимерных молекул. Для интерпретации масс-спектров растворов нелетучих низкомолекулярных электролитов эта модель в своем первоначальном виде, по-видимому, неприменима.

Полевое испарение ионов из заряженных капель (ПИ)

Рассмотрим вторую точку зрения на механизм появления ионов и ионных кластеров из заряженных капель — теорию полевого испарения (ПИ) [1]. Эта теория удовлетворительно объясняет появление в масс-спектре линий однозарядных ионных кластеров. В то же время имеются определенные трудности этой теории в объяснении наличия в масс-спектрах линий одно- и двухзарядных катионов и анионов. Сопоставим теорию ПИ с экспериментальными результатами, полученными с помощью метода ESPI и метода электрогидродинамической ионизации (ЭГД) или полевого испарения ионов из растворов (ПИИР) [19-22]. Отличие между методами АРИЕ, ESPI, ЭРИАД и ЭГД (ПИИР) заключается в том, что в методе ЭГД раствор, содержащий электролит, вытекает из капилляра в область высокого вакуума в масс-спектрометре и распыляемые заряженные капли движутся в электрическом поле в области высокого вакуума, а не в газе.

В табл. 1 даны интенсивности линий ряда катионов и анионов, полученных методом ESPI при напуске растворов LiCl, $(NH_4)_2CO_3$ в смеси метанол—вода

Таблица 1

Интенсивности линий ионов в масс-спектрах ЭГД и ESPI и значения ΔG_r

	Тип иона									
	Li+	Na+	K+	Cs+	NH_4^+	F-	Cl-	Br-	I-	ClO_4^-
ЭГД (ПИИР)	58	100	100	100			65	100	89	
ESPI [5, 6]	3				53	65	100	100	100	100
ΔG_r , кДж/моль	505	404	330	275	325	486	330	301	267	226

(1 : 1) и растворов NaF, NaCl, NaBr, NaI, NaClO₄ в смеси метанол—вода (2 : 1), и интенсивности линий ряда катионов и анионов, полученных методом ЭГД 0.1 М водных растворов NaI 2H₂O, CsBr, KI и 2·10⁻³ М водного раствора LiCl. Масс-спектры ЭГД были получены аналогично тому, как это сделано в [19]. Интенсивности нормированы на самые интенсивные линии в масс-спектрах. В табл. 1 также даны значения свободной энергии гидратации ионов ΔG_r, взятые из [23]. Согласно теории ПИ, скорость W испарения ионов

$$W \sim \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right). \quad (17)$$

При наличии электрического поля, согласно [10],

$$W \sim \nu_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_r - (z^3 e^3 E)^{1/2}}{kT}\right], \quad (17a)$$

где z — зарядное число иона, e — заряд электрона, ν_0 — частота колебаний ионов на поверхности. Согласно теории ПИ [1], испарение ионов с поверхности капель происходит при $E=10^9$ В/м. Используя (17a) и значения ΔG_r, данные в табл. 1, определим значение экспоненты для ионов табл. 1. Поскольку значений ΔG_s — свободной энергии сольватации — для ионов в водно-метанольных растворах не имеется, то применение значений ΔG_r для ионов в этих растворах дает оценочное значение величины экспоненты. Полученные значения приведены в табл. 2, из которой следует, что благодаря различию в величине

Т а б л и ц а 2
Вероятности испарения ионов β при E = 10⁹ В/м

	Тип иона									
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	ClO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺
β	10 ⁻⁸⁵	10 ⁻⁶³	10 ⁻⁴⁷	10 ⁻³⁵	10 ⁻⁸¹	10 ⁻⁴⁷	10 ⁻¹⁰	10 ⁻³³	10 ⁻¹⁹	10 ⁻³⁷

Примечание. $\beta = \exp\left[-\frac{\Delta G_r - (z^3 e^3 E)^{1/2}}{kT}\right]$, $T = 300$ К.

нах ΔG_r скорости испарения различных катионов и анионов различаются очень сильно (ν₀ везде примерно одинаково). Однако эксперименты показывают, что ионные токи этих катионов и анионов мало отличаются друг от друга по величине [5, 6]. Таким образом, теория ПИ в варианте [1] не может объяснить появление в масс-спектрах линий однозарядных катионов и анионов. Следует также отметить, что в [21] наблюдались линии двухзарядных ионов Mg²⁺, Ca²⁺, а при напуске 0.1 М водного раствора Co(NO₃)₂ в масс-спектре ЭГД (ПИИР) наблюдалась линия иона Co²⁺. Согласно [23], ΔG_r для Mg²⁺, Ca²⁺ и Co²⁺ равны соответственно 1860, 1550 и 2000 кДж/моль, что еще больше понижает возможность испарения этих ионов согласно теории ПИ.

В качестве одной из возможностей согласования теории ПИ и экспериментальных данных отметим, что скорости испарения ионов с различными ΔG_r становятся одинаковыми лишь при различных значениях напряженности электрического поля, как это следует из (17a). Например, предельная напряженность электрического поля для испарения однозарядных ионов Li⁺ и Cs⁺ с вероятностью испарения β=1 составляет соответственно 1.91·10¹⁰ и 5.64·10⁹ В/м. Для испарения двухзарядных ионов Co²⁺ с вероятностью β=10⁻² предельная напряженность 4.2·10¹⁰ В/м. Неясно, однако, могут ли достигаться электрические поля напряженностью 10⁹—10¹⁰ В/м в атмосфере (методы АРИЕ, ЕСПРИ, ЭРИАД) из-за возможности возникновения электрического разряда. В то же время в условиях высокого вакуума (метод ПИИР) такие поля могут в принципе достигаться.

Заметим, что в работах [8, 9] была предпринята попытка теоретического и экспериментального исследования механизма образования ионов при электро-

гидродинамическом вводе жидкости в масс-спектрометр. В этих работах содержится ряд физических и арифметических ошибок и неверных выводов, которые повторяются в последующей статье [24]. Укажем некоторые из них.

1. При оценке размеров и заряда капли, получающейся при ЭГД распылении жидкости, некорректно использовать уравнение Клаузиуса—Моссотти для веществ с большими постоянными дипольными моментами (вода, спирт, ацетон, ацетонитрил), поскольку это уравнение применимо лишь для веществ, молекулы которых не имеют собственного дипольного момента [25].

2. При вычислении скорости капли v_0 в момент отрыва от капилляра из величины радиуса капли r_0 (согласно оценкам авторов [9], $r_0=10^{-7}$ м) и величины потока раствора $V=10^{-5}$ см³/с сделана арифметическая ошибка в расчете и получено $v_0=3 \cdot 10^3$ см/с, тогда как из используемой формулы следует, что $v_0=V/\pi r_0^2=3 \cdot 10^4$ см/с, что на два порядка превышает величину скорости, определенную экспериментально. (В работе [9] утверждается, что расчетный результат согласуется с экспериментальным).

3. Неправильно вычисляется скорость испарения капель жидкости. Для расчета используется формула Герца—Кнудсена, однако вместо плотности насыщенного пара испаряющейся жидкости в формулу подставляется плотность окружающего газа, что приводит к неверному выводу о независимости скорости испарения капли жидкости от давления ее насыщенного пара. В результате это приводит к неверному выводу о независимости толщины слоя газа, требуемой для полного испарения капли за время пролета через этот слой, от давления насыщенного пара.

4. Считается, что скорость движения в газе испаряющейся капли постоянна и равна v_0 . Это неверно, поскольку не учитывается влияние уменьшения массы капли на скорость ее движения.

5. При экспериментальной оценке температуры жидкости в зоне ее распыления авторы используют инактивацию фага, водный раствор которого подвергался распылению. Поскольку инактивация фага не заметна, сделан вывод о том, что температура в зоне распыления не превышает 60 °С — температуры инактивации фага в статических условиях при длительном тепловом воздействии. Между тем термическая инактивация микроорганизмов представляет собой кинетический процесс, так что живые организмы могут переносить и значительно более высокие температуры при их кратковременном воздействии.

Выводы

1. Рассмотрена задача о движении испаряющейся заряженной капли в электрическом поле в газе и получено выражение для времени ее пролета через слой газа толщиной l .

2. Показано, что при определенных условиях испаряющиеся заряженные капли могут претерпевать релеевские распады, с помощью которых можно объяснить появление ионных кластеров из заряженных капель летучих самоионизирующихся растворителей и растворов летучих электролитов.

3. Показано, что теория, основанная на релеевском распаде заряженных капель, не может объяснить экспериментально наблюдаемые масс-спектры растворов, содержащих низкомолекулярные нелетучие электролиты.

4. Теория полевого испарения, предложенная в работе [1] и показывающая, что для испарения кластерных ионов $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и $(\text{OH})^-(\text{H}_2\text{O})_n$ достаточны электрические поля до 10^9 В/м, не объясняет наблюдение «голых» несольватированных катионов и анионов в методе ЭГД ионизации (ПНИИР) и ESPI. Такое объяснение возможно, если принять, что в действительности достигаются поля порядка 10^{10} В/м.

Литература

- [1] Iribarne J. V., Thomson B. A. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, N 6, p. 2287—2294.
- [2] Thomson B. A., Iribarne J. V. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, N 11, p. 4451—4463.
- [3] Thomson B. A., Iribarne J. V., Dziedzic P. J. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 2219—2294.
- [4] Iribarne J. V., Dziedzic P. J., Thomson B. A. Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1983, v. 50, N 3, p. 331—347.

- [5] Yamashita M., Fenn J. B. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, N 20, p. 4451—4459.
- [6] Yamashita M., Fenn J. B. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, N 20, p. 4671—4675.
- [7] Александров М. Л., Галль Л. Н., Краснов Н. В. и др. ДАН СССР, 1984, т. 277. № 2, с. 379—383.
- [8] Александров М. Л., Вереничиков А. Н., Куснер Ю. С. и др. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 5, с. 281—287.
- [9] Галль Л. Н., Краснов Н. В., Куснер Ю. С. и др. ЖТФ. 1984, т. 54, № 8, с. 1559—1572.
- [10] Dole M., Mask L. L., Hines R. L. et. al. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, N 5, p. 2240—2249.
- [11] Taylor G. J. Proc. Roy. Soc., 1964, v. A280, N 1382, p. 383—397.
- [12] Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургиядат, 1972, с. 360.
- [13] Кнакке О., Странский И. Н. В сб.: Успехи физики металлов. М., 1960, т. 3, с. 222—282.
- [14] Фукс Н. А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 92.
- [15] Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. 7-е изд., испр. М.: Наука, 1977, с. 213.
- [16] Alty T. Phil. Mag., 1933, v. 15, N 96, p. 82—103.
- [17] Busca H. Z. Phys. Chem., 1950, Bd 195, H. 4, S. 260—269.
- [18] Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 351.
- [19] Золотой Н. Б., Карнов Г. В., Скурат В. Е. Химическая физика, 1982, № 5, с. 575—580.
- [20] Simons D. S., Colby B. N., Evans C. A. Jr. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1974, v. 15, p. 291—302.
- [21] Золотой Н. Б., Карнов Г. В., Тальрозе В. Л. и др. ЖАХ, 1980, т. 35, № 9, с. 1781—1791.
- [22] Золотой Н. Б., Карнов Г. В., Скурат В. Е. Тез. докл. II Всес. конф. по химии макроциклов. Одесса, 1984, с. 74.
- [23] Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. М.: Химия. 1976, с. 476.
- [24] Александров М. Л., Барам Г. И., Галль Л. Н. и др. Биоорганическая химия, 1985, т. 11, № 5, с. 700—704.
- [25] Физический энциклопедический словарь. М., 1962, т. 2, с. 388.

Институт химической физики
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
16 мая 1986 г.

В окончательной редакции
22 сентября 1987 г.