

УДК: 543

**ДРЕЙФ-СПЕКТРОМЕТРИЯ:
ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ**

В.И. Капустин^{1,®}, д. физ. - мат. н., профессор
А.П. Коржавый², д. т. н., профессор

¹Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, 119434 Россия

²Калужский филиал Московского государственного технического университета
им. Н.Э. Баумана, Калуга, 248600 Россия

Автор для переписки, e-mail: kapustin@mirea.ru

Дан краткий обзор традиционных методов дрейф-спектрометрии: времяпролетной спектрометрии ионной подвижности, спектрометрии приращения ионной подвижности, различных модификаций тандемной дрейф-спектрометрии. Приведены имеющиеся литературные сведения о поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии и сформулированы основные направления развития данного метода, обладающего рядом важных преимуществ по сравнению с известными.

Ключевые слова: поверхностная ионизация, анализ органических соединений, термомиттеры ионов, масс-спектрометрия, сплавы молибдена, оксидные бронзы щелочного металла, дрейф-спектрометрия.

**DRIFT SPECTROMETRY:
TRADITIONAL METHODS AND THEIR DEVELOPMENT PROSPECTS**

V.I. Kapustin^{1,®},
A.P. Korzhavyi²

¹Moscow Technological University (MIREA), Moscow, 119454 Russia

²Kaluga branch of Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, 248600 Russia

Corresponding author e-mail: kapustin@mirea.ru

A brief review of the traditional drift-spectrometry methods has been given: time-of-flight ionic mobility spectrometry, ionic mobility incrementation spectrometry, tandem drift-spectrometry of various modifications. Well-known information on surface-ionized drift-spectrometry has been given from the related papers and this method main trends advantages comparing with the available ones have been formulated.

Keywords: surface ionization, analysis of organic compounds, thermal emitter ion mass spectrometry, alloys of molybdenum, alkali metal oxide bronzes, drift spectrometry.

Введение

В последние 20–25 лет резко актуализировалась проблема развития так называемых вне-лабораторных методов анализа [1], основанных на применении приборов с небольшими габаритами, энергопотреблением и временем анализа. При этом приборы должны обладать приемлемой разрешающей способностью, не требовать применения вакуума или особо

чистых газов, характеризоваться простотой управления и интерпретации результатов анализа. Важнейшими областями применения таких приборов являются экологический мониторинг окружающей среды и промышленных производств, медицина, пищевая промышленность, биохимия, решение досмотровых задач для пресечения незаконного оборота наркотических, отравляющих и взрывчатых веществ.

Одним из перспективных и интенсивно развивающихся направлений внелабораторных методов анализа является создание дрейф-спектрометрических приборов, в которых идентификация органических соединений осуществляется по параметрам дрейфовой подвижности ионов органических соединений в воздухе атмосферного давления. Для ионизации органических соединений во входной части приборов применяют радиоизотопную ионизацию, ионизацию в коронном разряде, ионизацию с использованием лазерного излучения, спрей-ионизацию, матричную ионизацию и др. [1–3]. Начиная с 1998 года, по указанной проблематике выходит специализированный научный журнал *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, проводятся международные конференции по спектрометрии ионной подвижности, регулярно публикуются обзорные статьи [2, 3], выходят монографии, посвященные различным модификациям дрейф-спектрометрии [4–6]. Так, в монографии [4] подведены итоги развития спектрометрии ионной подвижности. Данный метод позволяет определять параметры дрейфовой подвижности ионов в области малой напряженности электрического поля. Здесь величина дрейфовой подвижности ионов не зависит от величины напряженности электрического поля. В отечественной литературе метод называют «Времяпролетная Спектрометрия Ионной Подвижности» (ВСИП), в зарубежной литературе – «*Ion Mobility Spectrometry*» (IMS). По своей научной идеологии данный метод восходит к научным результатам известной монографии [7]. В монографии [5] подведены итоги развития метода спектрометрии приращения ионной подвижности, позволяющего определять параметры дрейфовой подвижности ионов в области большой напряженности электрического поля, когда величина дрейфовой подвижности ионов зависит от величины напряженности электрического поля. В отечественной литературе метод называют «Спектрометрия Приращения Ионной Подвижности» (СПИП), в зарубежной литературе – «*High-field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry*» (FAIMS), причем в основе метода лежит известное изобретение [8].

В развитие тандемных методов анализа химических объектов в монографии [6] описаны современные достижения в области создания приборов, в которых первой ступенью является дрейф-спектрометр, осуществляющий предварительную сепарацию ионов по параметрам их дрейфовой подвижности со сравнительно небольшой разрешающей способностью. При этом основной анализ химических объектов осуществляется во второй ступени прибора, выполненной на основе масс-спектрометра высокого разрешения.

В литературе имеется большое число публикаций и по другому перспективному методу тандемной дрейф-спектрометрии, в котором первая ступень прибора выполнена на основе поликапиллярной хроматографической колонки, а вторая – на основе спектрометра ионной подвижности [9]. И хотя разрешающая способность поликапиллярных хроматографических колонок и спектрометров ионной подвижности невелика, метод позволяет, по существу, проводить анализ химических объектов в трехмерном пространстве – «время прохождения поликапиллярной колонки – время прохождения дрейф-спектрометра – интенсивность сигнала». Вообще же, судя по данным работы [9], на 2010 год в мире в различных областях науки и промышленности используется более 90000 дрейф-спектрометров различных типов и модификаций.

С начала 70-х годов прошлого века в различных лабораториях мира проводились исследования по созданию селективных поверхностно-ионизационных детекторов органических азотсодержащих соединений, к классу которых относятся наркотические вещества [10–15], а с появлением дрейф-спектрометрических приборов – исследования, направленные на создание селективных поверхностно-ионизационных дрейф-спектрометров [16]. Однако вплоть до настоящего времени промышленность так и не освоила серийный выпуск коммерческих поверхностно-ионизационных дрейф-спектрометров.

В настоящей работе кратко рассмотрены основные научные результаты в области традиционной дрейф-спектрометрии, а также результаты исследований в области поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии, имевшиеся в литературе до момента написания монографии Капустина В.И., Коржавого А.П. «Поверхностно-ионизационная дрейф-спектрометрия»¹.

1. СПЕКТРОМЕТРИЯ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Если ион находится в среде газа и в области действия однородного электрического поля, то будет иметь место так называемое дрейфовое движение иона со средней скоростью дрейфа v_d вдоль направления напряженности электрического поля E в соответствии с соотношением:

$$v_d = \mu_0 E, \quad (1)$$

где μ_0 – параметр, называемый величиной дрейфовой подвижности иона.

В дрейф-спектрометрии ионной подвижности реализуется режим работы, в котором в промежутке между столкновениями ион набирает энергию меньшую, чем энергия теплового движения молекул газа. В таком режиме работы величина μ_0 будет постоянной величиной, не зависящей от величины напряженности электрического поля и определяемой известным соотношением [7]:

$$\mu_0 = \frac{3e}{16N} \left(\frac{2\pi}{M_{\text{прив.}} kT} \right)^{1/2} \frac{1}{\bar{\sigma}^{(1,1)}}, \quad (2)$$

где e – единичный электрический заряд, N – число молекул газа в единице объема, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\bar{\sigma}^{(1,1)}$ – средневзвешенное среднее транспортное сечение рассеяния, $M_{\text{прив.}}$ – приведенная масса ионов и молекул газа, определяемая соотношением:

$$\frac{1}{M_{\text{прив.}}} = \frac{1}{M_{\text{ион}}} + \frac{1}{M_{\text{газ}}}. \quad (3)$$

В соотношении (3) символами $M_{\text{ион}}$ и $M_{\text{газ}}$ обозначена масса иона и масса молекул газа, в котором протекает дрейфовое движение ионов. Следует отметить, что при исследовании дрейфовой подвижности ионов в воздухе атмосферного давления измеренная величина μ_0 будет не фундаментальным параметром, а некоторой эффективной величиной, усредненной по молекулярному составу воздуха.

Для одномерного случая дрейфowego движения ионов в однородном электрическом поле с напряженностью E время движения ионов t_d от точки их образования в источнике ионов до коллектора ионов, расстояние между которыми равно l , составит:

$$t_d = \frac{l}{v_d} = \frac{l}{\mu_0 E}. \quad (4)$$

Таким образом, измеряя время движения ионов в пространстве дрейфа при фиксированных значениях l и E , можно определить величину эффективной дрейфовой подвижности ионов в конкретном газе, причем данная величина может служить идентификационной характеристикой типа ионов.

В настоящее время известно большое количество различных схем и конструкций дрейф-спектрометров ионной подвижности. Одна из этих схем в качестве примера приведена на рис. 1 [17].

Отметим, что в ряде приборов используют инверсный поток газа, противоположный направлению потока $I \rightarrow 5$.

¹Капустин В.И., Коржавый А.П. Поверхностно-ионизационная дрейф-спектрометрия. М.: ИНФРА-М, 2015. 286 с.

Анализируемые органические молекулы в составе потока воздуха 1 поступают в область ионизации между электродами 2 и E1. Так как концентрация органических молекул мала, то ионы органических молекул образуются в результате межмолекулярных реакций между органическими молекулами и ионами воздуха, образовавшимися под действием излучения с радиоизотопного ионизатора 3 и называемыми реагент-ионами [1]. Из условия электронейтральности следует, что в области ионизации формируются одинаковые концентрации положительно и отрицательно заряженных ионов, при этом область ионизации занимает все пространство между электродами 2 и E1, то есть не локализована. Далее под действием импульсных отпирающих потенциалов ионный пакет вытягивается в область дрейфа между электродами E2 и E6, достигает коллектора 4 и регистрируется в виде дрейф-спектра, то есть набора пиков ионного тока на шкале времени дрейфового движения. На рис. 2 в качестве примера применения метода дрейф-спектрометрии ионной подвижности приведены дрейф-спектры смеси кофеина (Caffein), диазепам (Diazepam) и кокаина (Cocain) в водных растворах метанола [18].

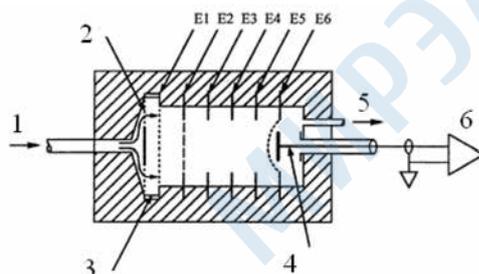


Рис. 1. Схема дрейф-спектрометра ионной подвижности с радиоизотопным источником ионизации:

- 1 – вход потока газа, содержащего пары органических соединений; 2 – входная сетка;
- E1 – сетчатый электрод, имеющий потенциал корпуса прибора;
- 3 – кольцевой ионизатор на основе радиоактивного Ni⁶³; E2 – сетчатый входной электрод;
- E3 ÷ E5 – кольцевые электроды; E6 – выходная сетка; 4 – коллектор ионов;
- 5 – выход потока газа; 6 – усилитель ионного тока.

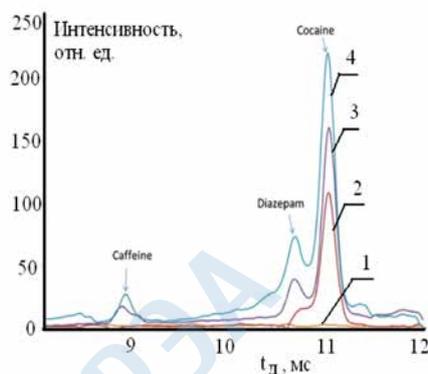


Рис. 2. Дрейф-спектры смеси кофеина, диазепам и кокаина в водных растворах метанола различной концентрации: 1 – 0%; 2 – 0.1%; 3 – 0.4%; 4 – 0.8%.

Для ионизации органических молекул в настоящей работе использовали метод электрод-спрей-ионизации, а предметом исследований стало установление влияния типа растворителя на характер дрейф-спектров органических соединений из класса наркотических веществ и/или их имитаторов. Разрешающая способность дрейф-спектрометров ионной подвижности обычно составляет 30÷40, а в отдельных случаях достигает 50.

В литературе имеется большое количество оригинальных статей, например, [19–26], посвященных вопросам теории дрейф-спектрометрии, оптимизации конструкции дрейф-спектрометров, исследованию разрешающей способности дрейф-спектрометров и формы пиков на дрейф-спектрах, влиянию объемного заряда на движение ионов, а также обзоров [2, 3] и монографий [4], содержащих обширную библиографию. Как указывалось выше, известны компании, серийно производящие промышленные образцы дрейф-спектрометров такого типа,

рования будет много меньше характерного размера области ионизации газа и области дрейфа ионов. Это означает, что и диффузия, и дрейф ионов будут носить амбиполярный характер [31]. В таком случае эффективный коэффициент амбиполярной диффузии $D_{амб.}$ составит [31]:

$$D_{амб.} = \frac{D^+ \mu^+ + D^- \mu^-}{\mu^+ + \mu^-}, \quad (6)$$

где D^+ и D^- – соответственно коэффициенты диффузии положительно и отрицательно заряженных ионов, μ^+ и μ^- – подвижности этих ионов.

Так как напряженность электрического поля в дрейф-спектрометрах ионной подвижности мала, то есть в интервале между столкновениями ион «набирает» энергию много меньше, чем тепловая энергия молекул газа, то из известного соотношения Эйнштейна следует, что эффективная, то есть измеряемая величина амбиполярной дрейфовой подвижности ионов $\mu_{амб.}$ составит

$$\mu_{амб.} = \frac{eD_{амб.}}{kT}, \quad (7)$$

где e – величина единичного заряда, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Очевидно, что состав реагент-ионов, а значит, и величина измеряемой дрейфовой подвижности ионов, будут сильно зависеть от величины влажности воздуха, прокачиваемого через прибор. Поэтому для снижения влияния влажности воздуха на дрейф-спектры обычно применяют осушение воздуха, прокачиваемого через прибор по замкнутому циклу.

В качестве примера коммерческого продукта в данной области приборостроения на рис. 4 приведен внешний вид дрейф-спектрометра, взятый из рекламного проспекта фирмы-производителя.



Рис. 4. Внешний вид серийного дрейф-спектрометра IONSCAN 500DT.

Прибор предназначен для решения досмотровых задач при поиске наркотических и взрывчатых веществ, обладает высокой чувствительностью, в нем предусмотрено подавление влияния влажности воздуха и устранение «эффекта памяти» предыдущей пробы. По данным производителя, прибор используется более чем в 50 странах мира.

2. СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРИРАЩЕНИЯ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Если в промежутках между столкновениями с молекулами воздуха ион набирает энергию большую, чем энергия теплового движения молекул воздуха, то величина дрейфовой подвижности ионов становится зависящей от величины напряженности электрического поля [7, 32]. Характерные зависимости дрейфовой подвижности ионов $\mu(E)/\mu(0)$ от величины напряженности электрического поля E для трех различных типов ионов приведены на рис. 5 [32].

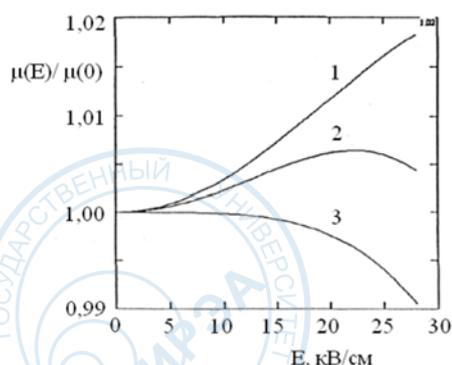


Рис. 5. Характерные зависимости относительной дрейфовой подвижности ионов $\mu(E)/\mu(0)$ для трех различных типов ионов.

Во всех современных публикациях для описания зависимостей, типа приведенных на рис. 5, обычно используют соотношение для дрейфовой подвижности ионов, восходящее к монографии [7]

$$\mu(E/N) = \mu(0) [1 + \alpha_2 (E/N)^2 + \alpha_4 (E/N)^4 + \alpha_6 (E/N)^6 + \dots], \quad (8)$$

где N – число молекул в единице объема газа. Предполагается, что путем соответствующей обработки экспериментальных зависимостей могут быть найдены коэффициенты α_2 , α_4 , α_6 и т.д., как идентификационные параметры органических молекул.

Соотношение (8) отражает тот факт, что дрейфовая подвижность ионов – величина скалярная, а напряженность электрического поля – величина векторная, поэтому оно и содержит четные степени напряженности электрического поля. Поэтому совершенно очевидно, что соотношение (8) является просто формальным математическим рядом, не имеющим определенного физического смысла. Любая нелинейная зависимость при соответствующей «подгонке» коэффициентов может быть описана рядом подобного типа. Если же учесть, что зависимости, аналогичные приведенным на рис. 5, экспериментально определяются с конечной погрешностью измерений и в достаточно узком интервале значений напряженности электрического поля, то и выбор «подгоночных» коэффициентов разложения (8) будет, на наш взгляд, не однозначным.

Несмотря на отмеченный выше математический формализм, выражающийся применением соотношения (8), метод дрейф-спектрометрии приращения ионной подвижности нашел широкое применение в различных областях науки и техники. На рис. 6 приведена схема одного из первых приборов такого типа [32].

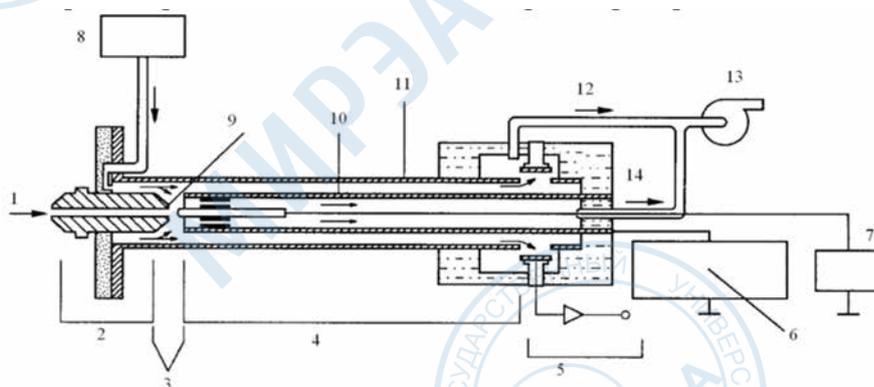


Рис. 6. Схема дрейф-спектрометра приращения ионной подвижности:

- 1 – ввод пробы; 2 – зона нагрева входного канала; 3 – зона ионизации; 4 – ионный фильтр;
- 5 – коллектор ионов и электрометр; 6 – генератор несимметричного импульсного напряжения и напряжения смещения; 7 – источник смещения ионизатора; 8 – подача сухого воздуха;
- 9 – радиоактивный источник; 10 – внутренний электрод дрейф-камеры;
- 11 – внешний электрод дрейф-камеры; 12 – выход газа; 13 – насос; 14 – выход пробы.

Для разделения ионов различных типов при прохождении ими области дрейф-камеры блок 6 на рис. 6 формирует сумму двух напряжений: несимметричных высоковольтных импульсов и линейно меняющегося по времени напряжения развертки дрейф-спектров. При этом в идеальном случае форма высоковольтных импульсов имеет вид

$$U = U_d, (t = 0 \div T/3); U = -U_d/2, (t = T/3 \div T), \quad (9)$$

где T – период высоковольтных импульсов, U_d – амплитуда импульсов. В реальных высоковольтных генераторах фронты импульсов сглажены, что обусловлено схемотехническими решениями генераторов импульсов.

Условием прохождения ионов определенного типа через дрейф-камеру будет известное соотношение между параметрами $\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$ и т.д. органических молекул, параметрами высоковольтных импульсов и величиной напряженности поля смещения E_c , создаваемой напряжением смещения дрейф-спектров U_c между электродами дрейф-камеры [32, 33]:

$$E_c = \frac{E_d \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n} \left(\frac{E_d}{N} \right)^{2n} f^{2n+1}}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \alpha_{2n} \left(\frac{E_d}{N} \right)^{2n} f^{2n}}, \quad (10)$$

В выражении (10) величины f^{2n+1} являются форм-факторами высоковольтных несимметричных импульсов, которые можно представить в виде

$$E(t) = E_d f(t) \quad (11)$$

и которые находят из соотношений

$$\int_0^T f(t) dt = 0, \quad f^{2n+1} = \frac{1}{T} \int_0^T f(t)^{2n+1} dt. \quad (12)$$

Определение параметров $\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$ и т.д. органических молекул согласно [33, 34] и другим многочисленным публикациям предполагает экспериментальное определение зависимостей $U_c(U_d)$ при различных значениях T и решение обратной задачи в соответствии с выражением (10). С учетом конечности экспериментальных погрешностей это обуславливает некоторую неопределенность результатов. Поэтому на практике обычно ограничиваются регистрацией дрейф-спектров органических соединений при фиксированных значениях U_d и T . При этом идентификация органических соединений проводится по положению пиков в дрейф-спектрах на шкале компенсирующего напряжения.

На рис. 7 приведены дрейф-спектры тринитротолуола (ТНТ) при изменении напряженности электрического поля в дрейф-камере коаксиальной конструкции от $6.3 \cdot 10^3$ до $22.3 \cdot 10^3$ с шагом $3.2 \cdot 10^3$ В/см (слева направо) [35]. Немонотонный характер зависимости $I_a(U_d)$ для дрейф-камеры коаксиального типа в работах связывают с возможностью фокусировки ионных пучков при определенных значениях напряженности электрического поля [35, 36]. Отмечается [35, 36], что в дрейф-камерах плоского типа такая фокусировка отсутствует. Однако, на наш взгляд, немонотонный характер указанной зависимости определяется другими физическими и физико-химическими процессами. Они присущи именно приборам с изотопной, лазерной, коронной и фотоионизацией, за исключением приборов с поверхностной ионизацией.

Разрешающая способность описанных в литературе дрейф-спектрометров приращения ионной подвижности обычно лежит в интервале $30 \div 50$ и в ряде случаев может достигать 70. Важнейшим достоинством приборов такого типа является их высокая чувствительность, достигающая долей ppb.

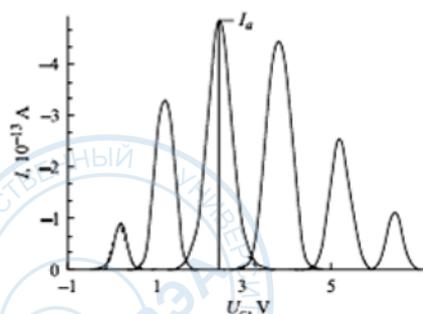


Рис. 7. Дрейф-спектры тринитротолуола при различной напряженности электрического поля в дрейф-камере коаксиальной конструкции: I – величина тока коллектора дрейф-камеры; I_a – амплитуда пиков.

Как и для дрейф-спектрометров ионной подвижности, вид дрейф-спектров в спектрометрах приращения ионной подвижности очень чувствителен к составу газа, прокачиваемого через прибор, и, прежде всего, к его влажности. Кроме того, и в данном типе дрейф-спектрометров будет иметь место амбиполярный характер дрейфа и диффузии ионов. В то же время, несмотря на указанные особенности, дрейф-спектрометры приращения ионной подвижности нашли широкое применение в различных областях науки и техники – при решении досмотровых задач, в области медицины и биотехнологий и т.д. [2, 3, 5].

Примером серийной продукции в данной области приборостроения служит приведенный на рис. 8 досмотровый прибор «Пилот-М» (Россия), в котором для ионизации паров органических соединений используется коронный разряд. Внешний вид прибора взят из рекламного проспекта фирмы-производителя. Прибор позволяет проводить анализ воздуха и микросборов с использованием салфеток, обладает высокой чувствительностью и небольшими габаритами, в нем не использованы радиоактивные источники излучения. Однако разрешающая способность прибора не высока, применение контура осушения воздуха не предусмотрено, что, по нашему мнению, может приводить к «пропускам» и «ложным срабатываниям» при проведении досмотровых мероприятий. Кроме того, при использовании метода коронной ионизации отсутствует селективность ионизации целевых продуктов.



Рис. 8. Внешний вид досмотрового прибора «Пилот-М».

3. ТАНДЕМНЫЕ ДРЕЙФ-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

В литературе описаны различные модификации так называемых тандемных приборов, в которых элементами приборов в различных комбинациях являются масс-спектрометры, газовые хроматографы, дрейф-спектрометры ионной подвижности и приращения ионной подвижности. Некоторые из этих приборов предназначены для проведения фундаментальных исследований процессов образования ионов органических соединений, параметров линейной и нелинейной дрейфовой подвижности ионов, физических параметров собственно дрейф-спектрометров. Другая часть тандемных приборов имеет коммерческие перспективы, так как, во-первых, ряд их параметров существенно превосходят параметры традиционных

Дрейф-спектрометрия: традиционные методы и перспективы развития

дрейф-спектрометров и, во-вторых, они характеризуются сравнительно небольшими габаритами и стоимостью. По существу, тандемные приборы обеспечивают возможность идентификации органических соединений по двум независимым физико-химическим характеристикам, что существенно повышает достоверность анализов.

3.1. Дрейф-спектрометр – дрейф-спектрометр

На рис. 9 приведена схема экспериментальной исследовательской установки [37] для изучения процессов образования ионов и параметров их дрейфовой подвижности.

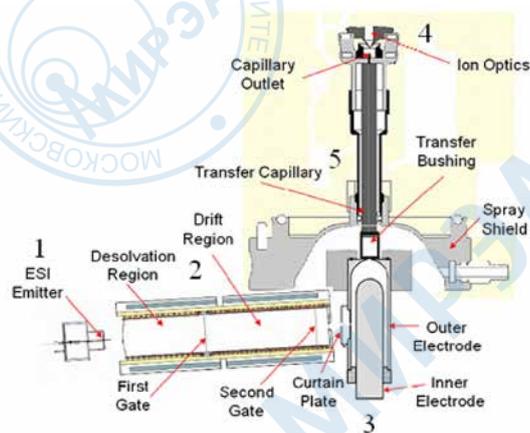


Рис. 9. Схема тандемной экспериментальной исследовательской установки:

- 1 – источник ионов на основе электроспрей-ионизации (ESI);
- 2 – дрейф-спектрометр ионной подвижности (IMS);
- 3 – дрейф-спектрометр приращения ионной подвижности (FAIMS);
- 4 – входная часть квадрупольного масс-спектрометра (QITMS);
- 5 – интерфейсная трубка между дрейф-спектрометром и масс-спектрометром.

В [37] указанный прибор использовали для исследования трех изомеров пептида тирозил-глицил-триптофана (YGW), триптофанил-глицил-тирозина (WGY) и тирозинил-триптофанил-глицина (YWG), при этом в качестве аналитического стандарта служил кокаин.

«Дрейф-спектрометрический образ» кокаина, представляющий собой зависимость величины сигнала на выходе масс-спектрометра, настроенного на массу 304.1 Да (ион $[M+H]^+$, где M – молекула кокаина), в координатах «время дрейфа в спектрометре IMS – напряжение компенсации в спектрометре FAIMS» изображен на рис. 10. Установлено, что все три изомера в спектрометре IMS имеют по одному пику, в то время как в спектрометре FAIMS изомер YWG имеет один пик, а изомеры YGW и WGY имеют по два пика. Полученный результат показывает, что тандемный прибор рис. 9 позволяет, по сути, регистрировать структурные особенности органических молекул.

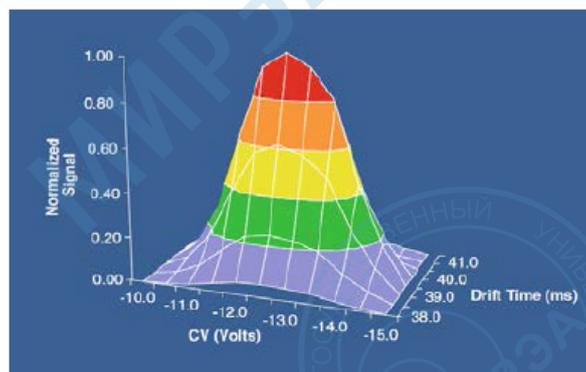


Рис. 10. Дрейф-спектрометрический образ кокаина в тандемном приборе.

На рис. 11 дана схема экспериментального прибора (а), построенного на основе двух дрейф-спектрометров приращения ионной подвижности с плоской геометрией дрейф-камеры и схема собственно дрейф-камер (б) [38].

Результаты исследования состава реагент-ионов, образующихся в приборе при радиоизотопной ионизации, приведены на рис. 12.

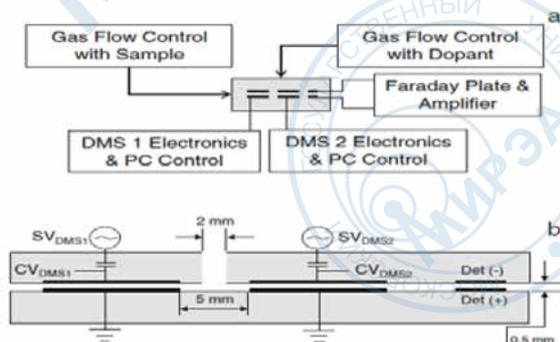


Рис. 11. Схемы тандемного прибора на основе двух спектрометров приращения ионной подвижности (а) и дрейф-камеры (б):

SV_{DMS1} и SV_{DMS2} — амплитуды импульсов высоковольтных генераторов соответственно дрейф-камер 1 и 2; CV_{DMS1} и CV_{DMS2} — напряжения смещения дрейф-камер 1 и 2; Det(-) и Det(+) — коллекторы отрицательных и положительных ионов.

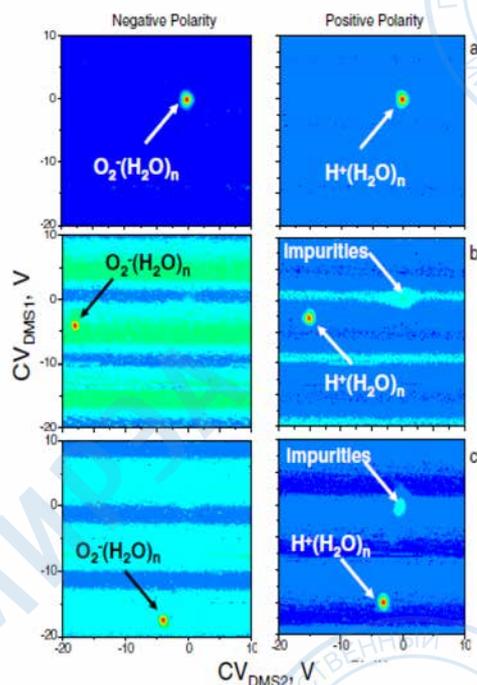


Рис. 12. Состав реагент-ионов при радиоизотопной ионизации воздуха.

Это топограммы — интенсивности сигналов (отражаемые цветовой гаммой) в координатах « $CV_{DMS1} - CV_{DMS2}$ » при различных значениях параметров SV_{DMS1}/SV_{DMS2} : а — 0 V/0 V; б — 500 V/900 V; в — 900 V/500 V. Слева показан состав ионов отрицательной полярности, справа — положительной. Значения амплитуд высоковольтных импульсов первой и второй дрейф-камер SV_{DMS1} и SV_{DMS2} (рис. 12 а, б) составляли 700 V.

Установка позволяет проводить исследования процессов образования кластеров или деструкции ионов в области первой дрейф-камеры, используя для регистрации продуктов вторую дрейф-камеру. В качестве примера эффективности данного тандемного метода исследований на рис. 13 приведены топограммы метилсалицилата М в отсутствие (а) и при подаче (б) между дрейф-камерами потока газа, содержащего 1% изопропанола.

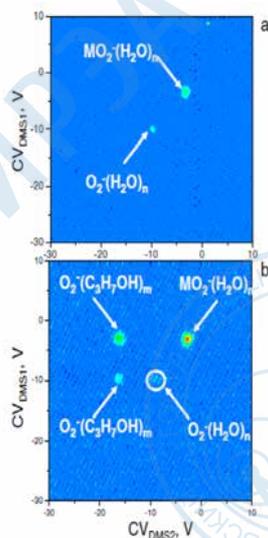


Рис. 13. Топограммы метилсалицилата М в отсутствие (а) и при подаче (б) между дрейф-камерами потока газа, содержащего изопропанол.

3.2. Дрейф-спектрометр – масс-спектрометр

Другими типами tandemных приборов являются приборы, в которых первая ступень представляет собой дрейф-спектрометр ионной подвижности [39–42] или приращения ионной подвижности [43–45], а вторая – масс-спектрометр высокого разрешения. Последние достижения в данной приборной области с обширной библиографией обобщены в монографии [6].

На рис. 14 приведена типичная схема tandemного прибора [40], содержащего источник ионов с электро-спрей-ионизацией (1), дрейф-камеру ионной подвижности (2) и масс-спектрометр (3). Иллюстрацией применения таких приборов служат представленные на рис. 15 топограммы для различных типов высокомолекулярных органических соединений – пептидов и гликопептидов [42]. Интенсивности сигналов определяются применением соответствующей цветовой гаммы рисунка.

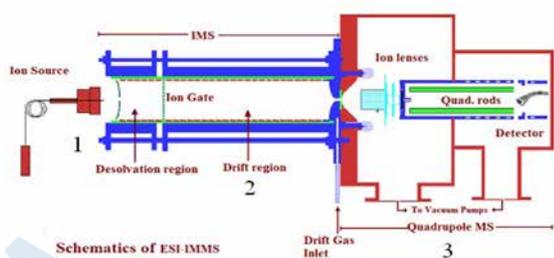


Рис. 14. Схема tandemного прибора на основе дрейф-спектрометра ионной подвижности и масс-спектрометра.

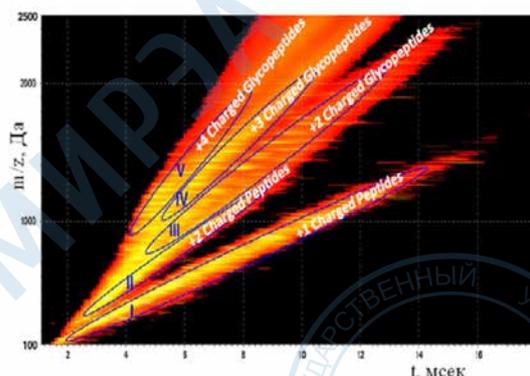


Рис. 15. Топограммы высокомолекулярных соединений.

Топограммы, получаемые на приборах такого типа, представляют собой 3D-фигуру, в которой по одной оси указано время дрейфа или напряжение смещения, соответственно, для дрейф-спектрометров ионной подвижности или дрейф-спектрометров приращения ионной подвижности, по второй оси – масса ионов, по третьей оси – интенсивность сигнала коллектора ионов. Приборы такого типа очень эффективны при исследовании высокомолекулярных соединений в области биотехнологий, экологии, пищевой промышленности, органического синтеза.

3.3. Хроматограф – дрейф-спектрометр

В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных разработке и практическому применению другого tandemного метода анализа органических соединений, в котором первой ступенью приборов является хроматограф, а второй – дрейф-спектрометр. В качестве хроматографа используют классические газовые [46–48] или жидкостные [49, 50] хроматографические приборы, а в качестве дрейф-спектрометра – дрейф-спектрометры приращения ионной подвижности [46–49] или дрейф-спектрометры ионной подвижности [50]. Схема одного из приборов такого типа дана на рис. 16 [51].

Использование классических хроматографических колонок обеспечивает высокую эффективную разрешающую способность приборов, что делает весьма эффективным их применение в области научных исследований. Однако значительное энергопотребление и длительное (20–25 мин) время анализа ограничивают возможность создания на базе такой схемы приборов для экспресс-анализа и применения приборов во внелабораторных условиях, например, в сфере досмотровой техники.

В последние годы проводятся обширные исследования аналитических характеристик и перспективных областей применения tandemных приборов, в которых первой ступенью приборов является поликапиллярная хроматографическая колонка, характеризующаяся малыми габаритами и временем удерживания органических молекул порядка 20–100 с, а второй ступенью – дрейф-спектрометр ионной подвижности.

пению приборов – дрейф-спектрометр ионной подвижности [52–56]. Схема одного из таких приборов приведена на рис. 17 [55].

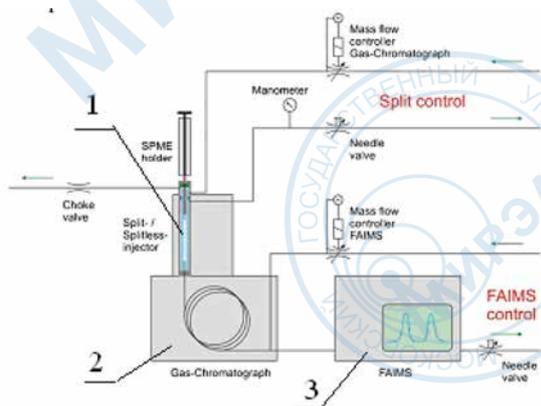


Рис. 16. Схема тандемного прибора хроматограф – дрейф-спектрометр:
1 – устройство ввода проб; 2 – хроматограф;
3 – дрейф-спектрометр приращения ионной подвижности.

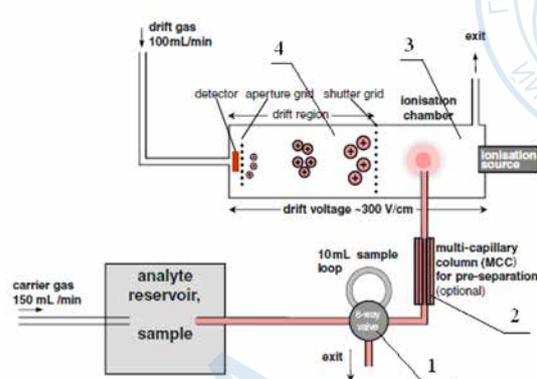


Рис. 17. Схема тандемного прибора «поликapiлллярная хроматографическая колонка – дрейф-спектрометр ионной подвижности»:
1 – устройство ввода проб; 2 – поликапиллярная хроматографическая колонка; 3 – область ионизации органических молекул; 3 – дрейф-спектрометр ионной подвижности.

Тандемные приборы, выполненные по схеме на рис. 17, позволяют анализировать органические соединения по двум независимым физико-химическим параметрам: времени удерживания молекул в хроматографической колонке и времени дрейфа ионов органических молекул в дрейф-камере. При этом результаты анализа обычно представляют в виде топограмм, одна из которых приведена на рис. 18 [54].

Тандемные приборы на основе поликапиллярной хроматографической колонки и дрейф-спектрометра ионной подвижности обладают небольшими габаритами и энергопотреблением и характеризуются достаточно высокой эффективной разрешающей способностью. Они находят все большее применение в медицине, экологии, пищевой промышленности, в области научных исследований, а также для решения досмотровых задач. Однако в отдельных областях их эффективная разрешающая способность и чувствительность являются недостаточными. Кроме того, приборы такого типа не селективны по отношению к некоторым важным классам органических соединений.

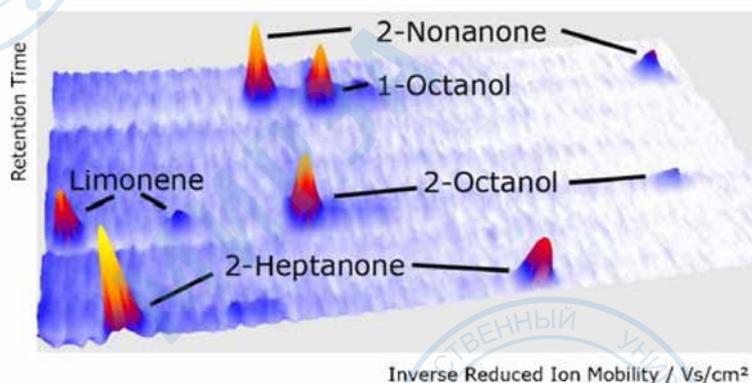


Рис. 18. Топограмма анализа различных органических соединений с использованием тандемного прибора «поликapiлллярная хроматографическая колонка – дрейф-спектрометр ионной подвижности».

4. ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННАЯ ДРЕЙФ-СПЕКТРОМЕТРИЯ

4.1. Материалы термоэммиттеров ионов органических соединений

Явление ионизации атомов и молекул на поверхности некоторых типов материалов – термоэммиттеров ионов относится к области эмиссионной электроники и первоначально изуча-

лось применительно к поверхностной ионизации щелочных и щелочноземельных металлов, галогенидов щелочных металлов и ряда других неорганических соединений [46]. Явление поверхностной ионизации указанных типов веществ имело место при высокой температуре термоэммиттеров ионов, в условиях высокого вакуума и хорошо описывалось известным уравнением Саха-Ленгмюра [47].

В конце 60-х годов прошлого века было установлено, что на поверхности некоторых типов термоэммиттеров, прежде всего молибдена, вольфрама и рения, покрытых оксидной пленкой, в условиях воздуха атмосферного давления и при температуре порядка 300÷600°C происходит высокоэффективная ионизация некоторых типов органических соединений азота [10–12, 48–50]. Экспериментально удалось показать, что с высокой эффективностью ионизируются амины, гидразины и их различные производные, фосфины, арсины и некоторые кислородсодержащие вещества, например, фенолы, органические кислоты, производные бензола. С наибольшей эффективностью ионизируются органические соединения на основе элементов VA группы Периодической системы, в то время как простые углеводороды, спирты, эфиры, кетоны, нитросоединения, нитрилы на поверхности указанных материалов не ионизируются [49].

Во всех ранних и современных научных публикациях, по аналогии с поверхностной ионизацией неорганических веществ, для описания поверхностной ионизации органических соединений используют уравнение Саха-Ленгмюра. Для согласования экспериментальных закономерностей и уравнения Саха-Ленгмюра вводится понятие «ионной работы выхода» [10, 49], значение которой для материала термоэммиттера ионов отличается от «электронной работы выхода», и которое, на наш взгляд, не имеет четкого физического смысла. Это дает основание полагать, что явление ионизации органических соединений на поверхности оксидных систем в условиях достаточно низкой температуры и воздуха атмосферного давления имеет другую физико-химическую природу.

В ранних работах в качестве материалов термоэммиттеров ионов органических соединений азота исследовали перспективные материалы на основе окисленных молибдена, вольфрама, никеля, нихрома, чистого иридия. В таблице приведены сравнительные характеристики поверхностно-ионизационных свойств данных материалов. В качестве тестового органического соединения брали диэтиламин при давлении пара соединения у поверхности термоэммиттера $1 \cdot 10^{-7}$ тор [10].

Параметры некоторых материалов термоэммиттеров ионов*

Параметр	Материал термоэммиттера ионов				
	Оксисленный W	Оксисленный Mo	Ir	Оксисленный Ni	Нихром
$J_{\text{макс}}$, А/см ²	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$(1-5) \cdot 10^{-13}$
T , °C	700	900	1950	1100–1200	1200

*Сравнение свойств материалов проведено по величине максимального ионного тока с поверхности термоэммиттера ионов $J_{\text{макс}}$ и температуре термоэммиттера T , обеспечивающей достижение максимального ионного тока.

Эффективность ионизации органических соединений на поверхности некоторых материалов, в частности, окисленных вольфрама и молибдена, достаточна для их практического применения, однако данные материалы характеризуются нестабильностью поверхностно-ионизационных свойств и малой долговечностью в условиях воздуха атмосферного давления.

В связи с появлением газоаналитических приборов на основе дрейф-спектрометров исследования, направленные на создание высокоэффективных поверхностно-ионизационных термоэммиттеров ионов, обрели «вторую жизнь», так как появилась перспектива создания малогабаритных и селективных детекторов и анализаторов важных классов органических соединений, к которым, в частности, относятся многие наркотические и отравляющие вещества.

Детально исследованы свойства термоэммиттеров на основе поликристаллического и монокристаллического молибдена [51], влияние легирования молибдена иридием, рутением, родием, вольфрамом на его поверхностно-ионизационные свойства [52], возможность применения

в качестве материалов термоэммиттеров ионов оксидов железа Fe_2O_3 [53] и оксида меди CuO [54].

Наиболее эффективным для применения в качестве материала термоэммиттеров ионов органических соединений азота по литературным данным является монокристалл молибдена, легированный иридием в количестве $0.05 \div 0.15\%$ и выращенный методом электронно-лучевой зонной плавки или методом Вернейля [13–15]. Материал обладает высокой эффективностью поверхностной ионизации аминов, достигающей $1 \cdot 10^{-1}$, и высокой селективностью ($10^5 \div 10^8$) в зависимости от типов органических соединений. Однако наши исследования данного материала, образцы которого были любезно предоставлены нам его разработчиками Г.С. Бурхановым и Н.Л. Кореновским, показали, что поверхность такого материала при температуре выше 400°C через $10 \div 15$ ч эксплуатации покрывается пирамидальными кристаллами оксида молибдена с размерами кристаллов у основания $0.2 \div 0.3$ мм и высотой до 3 мм. Данное явление существенно ограничивает долговечность такого материала и препятствует созданию надежных промышленных образцов детекторов и газоанализаторов органических азотсодержащих соединений.

4.2. Поверхностно-ионизационные детекторы и газоанализаторы

Первые работы, направленные на создание поверхностно-ионизационных дрейф-спектрометров, например, [16], были опубликованы около 20 лет назад. В качестве материала термоэммиттера ионов использовали окисленный молибден, и была показана высокая перспективность создания приборов такого типа. Однако за прошедшее время, по нашим данным, коммерческие образцы так и не были созданы. На наш взгляд, это связано с принципиальным различием характера дрейфового движения ионов в поверхностно-ионизационных дрейф-спектрометрах и дрейф-спектрометрах с другими способами ионизации органических молекул. Вместе с тем, в настоящее время созданы лабораторные макеты приборов, являющихся, по сути, поверхностно-ионизационными детекторами (ПВД) органических соединений из класса аминов. Схема одного из таких приборов показана на рис. 19 [14].

На рис. 20 приведен пример результатов анализа различных типов наркотических веществ (вещества обозначены 1–5) при их термодесорбции с нагревателя 5 (рис. 19), нагреваемого с примерно постоянной скоростью [14].

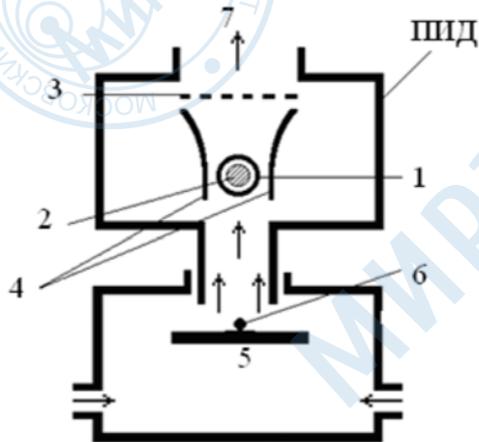


Рис. 19. Схема поверхностно-ионизационного детектора:

- 1 – термоэммиттер ионов, 2 – нагреватель,
- 3 – коллектор ионов, 4 – фокусирующие электроды,
- 5 – программный нагреватель пробы,
- 6 – анализируемая проба, 7 – выход газа.

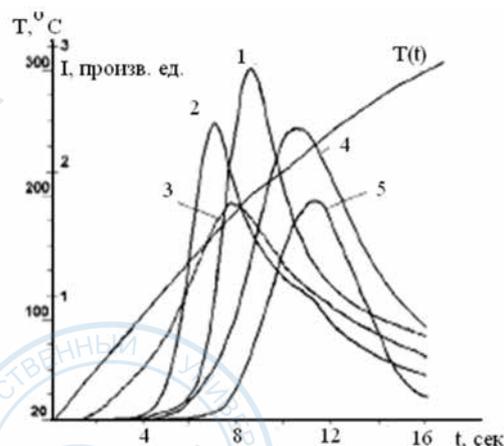


Рис. 20. Термодесорбционные спектры различных типов наркотических веществ при поверхностно-ионизационном детектировании.

Кривая $T(t)$ на рис. 20 отражает изменение температуры T нагревателя пробы в зависимости от времени t с начала проведения анализа, кривые 1÷5 относятся к различным типам наркотических веществ. Величина тока I в максимуме пика I составляет $3 \cdot 10^{-9}$ А.

Метод термодесорбционной спектроскопии с детектированием продуктов термодесорбции поверхностно-ионизационным источником ионов может найти применение в различных областях, например, для анализа качества пищевых продуктов [15]. Однако распознавание органических соединений на основе «термодесорбционного образа вещества» без каких-либо количественных характеристик ограничивает перспективы практического применения метода.

4.3. Перспективы развития поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии

Перспективы развития данного метода анализа органических соединений подробно исследованы и развиты в монографии Капустина В.И. и Коржавого А.П. «Поверхностно-ионизационная дрейф-спектрометрия», вышедшей в издательстве ИНФРА-М в 2015 г.

Анализ органических соединений в дрейф-спектрометрах предусматривает их ионизацию на входе приборов. При этом идентификация органических соединений осуществляется по параметрам дрейфовой подвижности ионов в воздушной среде при атмосферном давлении [57–60], в том числе, методом поверхностной ионизации органических соединений азота, фосфора, мышьяка и серы [61–65]. В монографии подробно описана физико-химическая теория поверхностной ионизации, разработаны высокоэффективные материалы для изготовления термоэммиттеров ионов [66–70], продемонстрирована возможность многопараметрического распознавания молекул в едином приборе [71, 72].

Разработаны конструкции и технологии изготовления приборов, обеспечивающие высокую селективность и эффективность детектирования органических соединений [73–75], включая их идентификацию по трем-семи независимым параметрам в предложенных модификациях аналитических приборов [70, 76].

Рассмотрены традиционные методы дрейф-спектрометрии и описаны суть спектрометрии ионной подвижности, tandemных дрейф-спектрометров и поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии. Предложены новые теоретические модели поверхностной ионизации органических соединений, начиная от классической модели поверхностной ионизации и элементов теории абсолютных скоростей реакций до модифицированной физико-химической модели поверхностной ионизации различных органических соединений [59–62, 77], а также закономерности формирования дрейф-спектров [63–65]. Подробно описаны конструкции и технологии поверхностно-ионизационных дрейф-спектрометров, конструктивные особенности узлов и деталей дрейф-спектрометров, особенности материалов носителей проб органических материалов [73–85].

Значительная часть монографии посвящена технике эксперимента при реализации поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии. Рассмотрены свойства материалов для термоэммиттеров ионов органических соединений на основе микролегированных сплавов молибдена и оксидных бронз щелочного металла [66–70, 86–89]. Исследованы активные центры на поверхности окисленных сплавов молибдена [90, 91] и оксидных бронз щелочного металла [92, 93]. Подробно изучены параметры поверхностной ионизации органических соединений и приведены сводные данные по параметрам поверхностной ионизации модельного набора органических соединений азота, фосфора, мышьяка и серы [76, 94–99]. В главе 9 «Масс-спектрометрия состава ионного тока с поверхности термоэммиттеров ионов» приведены сведения о составе ионного тока при поверхностной ионизации органических соединений, которые подтверждают разработанные авторами теоретические представления о механизме поверхностной ионизации [90, 91, 100]. Определен набор физико-химических параметров органических соединений в блоке источника ионов поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра и в блоке дрейф-камеры поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра. Рассмотрены основные принципы поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии и способы регистрации органических соединений [101–107]. На основе проведенных исследований разработаны

лабораторные макеты поверхностно-ионизационных дрейф-спектрометров, а также конструкции ряда вспомогательных узлов дрейф-спектрометров [108–110].

Заключение

Анализ научных результатов в области дрейф-спектрометрии, имеющихся в литературе, позволил сформулировать и решить основные научные проблемы, которые препятствовали созданию коммерчески значимых поверхностно-ионизационных дрейф-спектрометров:

1. Используемый в литературе физико-химический подход к явлению поверхностной ионизации аминов, основанный на известном уравнении Саха-Ленгмюра, в условиях воздуха атмосферного давления неадекватно отражает данное физическое явление.

2. Понимание физико-химической сущности явления поверхностной ионизации аминов позволило бы сформулировать физико-химические принципы создания материала для селективных термоэмиттеров ионов нитросоединений.

3. Особенности движения зарядово не скомпенсированных ионных пучков, формирующихся в результате поверхностной ионизации органических молекул, очевидно, потребует изменения конструкции ионного источника и собственно дрейф-камеры по сравнению с их традиционными конструкциями.

4. Уравнения, которые традиционно используются для определения параметров дрейфовой подвижности ионов путем обработки дрейф-спектров, в случае поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии должны быть заметно скорректированы.

Литература:

1. Проблемы аналитической химии. Т. 13: Внелабораторный химический анализ / под ред. академика РАН Ю.А. Золотова. М.: Наука, 2010. 564 с.
2. Vaumbach J.I. Ion mobility spectrometry in scientific literature and in the International Journal for Ion Mobility Spectrometry (1998–2007) // Int. J. Ion Mobil. Spec. 2008. № 11. P. 3–11.
3. Буряков И.А. Российские публикации 1991–2010 годов, посвященные методу спектрометрии ионной подвижности // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1210–1217.
4. Eiceman G.A., Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry, Second Edition. CRC Press, 2010. 370 p.
5. Shvartsburg A.A. Differential Ion Mobility Spectrometry: Nonlinear Ion Transport and Fundamentals of FAIMS. CRC Press, 2009. 322 p.
6. Wilkins C.L., Trimpin S. Ion Mobility Spectrometry – Mass Spectrometry: Theory and Applications. CRC Press, 2010. 374 p.
7. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 424 с.
8. Горшков М.П. Метод анализа примесей в газах : А.с. СССР № 966583. МКИ G01n27/62. Оpubл. в бюлл. № 38, 1982 г.
9. Bunkowski A. Software tool for coupling chromatographic total ion current dependencies of GC/MSD and MCC/IMS // Int. J. Ion Mobil. Spec. 2010. № 13. P. 169–175.
10. Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Халиков Ш.М. Эмиттеры для поверхностно-ионизационных детекторов органических соединений // ЖТФ. 1976. Т. XLVI. № 4. С. 832–837.
11. Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулев У.Х. Окисленные вольфрамовые ленты как эмиттеры ионов для поверхностной ионизации органических соединений // ЖТФ. 1980. Т. 50. № 4. С. 796–803.
12. Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулев У.Х. Термоэмиттеры положительных ионов из окисленных рениевых пленок // ЖТФ. 1981. Т. 51. № 1. С. 1242–1247.
13. Rasulev U.K. A study of a surface-ionization source for IMS // Int. J. Ion Mobil. Spect. 2001. V. 4. P. 13–16.
14. Rasulev U.K. [et al.] Atmosphere pressure surface ionization indicator of narcotics // Int. J.

Ion Mobil. Spec. 2001. V. 4. № 2. P. 212–225.

15. Бурханов Г.С., Дементьев В.А., Кореновский Н.Л., Ключева Н.Е. Материал поверхностно-ионизационных эмиттеров для обнаружения аминов // *Металлы*. 2009. № 2. С. 100–104.

16. Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л. [и др.] Дрейф-спектрометр для контроля следовых количеств аминов в атмосфере воздуха // *Журн. аналит. химии*. 1993. Т. 48. № 1. С. 156–165.

17. McGann W. A new, high efficiency ion trap mobility detection system for narcotics // *Proceed. SPIE*. 1997. V. 2937. P. 78–88.

18. Holness H., Almirall J. Speciation effects of solvent chemistry on the analysis of drugs and explosives by electrospray ion mobility mass spectrometry // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2013. V. 16. P. 237–246.

19. Xu J., Whitten W.B. Monte Carlo simulation of ion transport in ion mobility spectrometry // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2008. V. 11. P. 13–17.

20. Hariharan C.B., Seifert L., Baumbach J.I., Vautz W. Novel design for drift tubes in ion mobility spectrometry for optimised resolution of peak clusters // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2011. V. 14. P. 31–38.

21. Swanson D.C. Decomposition of overlapping plasmagram peaks by spectral subtraction // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2011. V. 14. P. 125–136.

22. Vogtland D., Baumbach J.I. Breit-Wigner-Function and IMS-signals // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2009. V. 12. P. 109–114.

23. Langejuergen J., Cochems Ph., Zimmermann S. Results of a transient simulation of a drift tube ion mobility spectrometer considering charge repulsion, ion loss at metallic surfaces and ion generation // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012. V. 15. P. 247–255.

24. Liu X., Li S., Li M. Optimization design of drift tube for ion mobility spectrometer based on simulation of drift electric field // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012. V. 15. P. 231–237.

25. Langejuergen J., Cochems Ph., Zimmermann S. Results of a transient simulation of a drift tube ion mobility spectrometer considering charge repulsion, ion loss at metallic surfaces and ion generation // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012. V. 15. P. 247–255.

26. Liu X., Shengli Li S., Li M. Optimization design of drift tube for ion mobility spectrometer based on simulation of drift electric field // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012. V. 15. P. 231–237.

27. Филипенко А.А., Малкин Е.К. Исследование влияния условий ионизации на масс-селективное распределение подвижности ионов тротила и гексогена методом спектрометрии ионной подвижности/тандемной масс-спектрометрии // *Масс-спектрометрия*. 2010. № 7 (3). С. 205–212.

28. Oberhüttinger C., Langmeier A., Oberpriller H. [et al.] Hydrocarbon detection using laser ion mobility spectrometry // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2009. V. 12. P. 23–32.

29. Borsdorf H. Influence of structural features of isomeric hydrocarbons on ion formation at atmospheric pressure // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2008. V. 11. P. 27–33.

30. Ewing R.G., Waltman M.J. Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2009. V. 12. P. 65–72.

31. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.

32. Carnahan B., Day S., Kouznetsov V., Tarasov A. Field Ion Spectrometry – A new technology for cocaine and heroin detection // *Proceed. SPIE*. 1997. V. 2937. P. 106–119.

33. Буряков И.А. Определение кинетических коэффициентов переноса ионов в воздухе как функций напряженности электрического поля и температуры // *Журн. техн. физики*. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 15–20.

34. Буряков И.А. Экспериментальное определение зависимости коэффициентов подвижности ионов в газе от напряженности электрического поля // *Журн. техн. физики*. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 109–113.

35. Буряков И.А. Математический анализ движения ионов в газе в знакопеременном периодическом несимметричном по полярности электрическом поле // *Журн. техн. физики*. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 16–21.

36. Буряков И.А. Явления переноса ионов в газе в электрическом поле. Спектрометрия

- приращения ионной подвижности : автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2005. 32 с.
37. Pollard M.J., Hilton C.K., Li H. [et al.] Ion mobility spectrometer–field asymmetric ion mobility spectrometer-mass spectrometry // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2011. V. 14. P. 15–22.
38. Menlyadiev M.R., Stone J.A., Eiceman G.A. Tandem differential mobility spectrometry with chemical modification of ions // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012. V. 15. P. 123–130.
39. Smith D.P., Giles K., Bateman R.H. [et al.] Monitoring copopulated conformational states during protein fold-ing events using electrospray ionization-ion mobility spectrometry-mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2007. V. 18. P. 2180–2190.
40. Dwivedi P., Herbert H., Hill H.H. Jr. A rapid analytical method for hair analysis using ambient pressure ion mobility mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-IMMS) // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2008. V. 11. P. 61–69.
41. Vautz W., Schwarz L., Hariharan C., Schilling M. Ion characterisation by comparison of ion mobility spectrometry and mass spectrometry data // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2010. V. 13. P. 121–129.
42. Li H., Bendiak B., Siems W.F. [et al.] Ion mobility-mass correlation trend line separation of glycoprotein digests without deglycosylation // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2013. V. 16. P. 105–115.
43. Young L., Ndlovu H., Knapman T.W. [et al.] Monitoring oligomer formation from self-aggregating amylin peptides using ESI-IMS-MS // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2013. V. 16. P. 29–39.
44. Levin D.S., Vouros P., Miller R.A., Nazarov E.G. Using a nanoelectrospray-differential mobility spectrometer-mass spectrometer system for the analysis of oligosaccharides with solvent selected control over ESI aggregate ion formation // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2007. V. 18. P. 502–511.
45. Roetering S., Nazarov E.G., Borsdorf H., Weickhardt C. Effect of dopants on the analysis of pesticides by means of differential mobility spectrometry with atmospheric pressure photoionization // *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2010. V. 13. P. 47–54.
46. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
47. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5: Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
48. Хмельницкий Р.А., Терентьев П.Б. Диссоциативная ионизация нитропроизводных аренов и гетероциклических соединений // *Успехи химии.* 1979. Т. XLVIII. № 5. С. 854–873.
49. Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. Поверхностная ионизация органических соединений // *Успехи химии.* 1982. Т. LI. № 9. С. 1425–1446.
50. Назаров Э.Г., Расулев У.Х. Нестационарные процессы поверхностной ионизации. Ташкент: Фан, 1991. 204 с.
51. Расулев У.Х., Назаров Э.Г., Петушков Е.Е. [и др.] Применение молибдена с монокристаллической структурой в качестве термоэммиттера ионов // *Высокочистые вещества.* 1992. № 5-6. С. 203–206.
52. Петушков Е.Е., Назаров Э.Г., Расулев У.Х. [и др.] Влияние легирования термоэммиттеров из монокристаллов молибдена на эффективность поверхностной ионизации органических соединений // *Высокочистые вещества.* 1993. № 2. С. 127–130.
53. Hachner A., Beer S., Muller G. [et al.] Surface ionization detection of amine containing drugs in backgrounds of pharmaceuticals and extender materials // *Proceed. of the 14th Int. Meet. on Chem. Sensors.* 2012. P. 335–336.
54. Ponzoni A., Zappa D., Comini E. [et al.] Surface ionization on metal oxide gas sensors // *Proceed. of the 14th Int. Meet. on Chem. Sensors.* 2012. P. 391–394.
55. Khasanov U. [et al.] Application of surface ionization methods for highly sensitive and selective analysis of benzodiazepine derivatives // *J. Pharmaceut. Biomed. analysis.* 2005. V. 37. P. 1125–1133.
56. Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. Расчет параметров поверхностных многомолекулярных комплексов, предшествующих образованию ассоциатов // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. № 16. С. 1–7.

57. Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И., Петров В.С. Физические методы обнаружения паров взрывчатых веществ // Перспективные материалы. 2000. № 5. С. 87–94.
58. Капустин В.И. Физико-химические основы создания многокомпонентных оксидсодержащих катодных материалов // Перспективные материалы. 2000. № 2. С. 5–17.
59. Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И. [и др.] Физикохимия поверхностной ионизации некоторых типов органических молекул // Доклады Академии наук. 2002. Т. 385. № 2. С. 200–204.
60. Bannykh O.A., Povarova K.B., Kapustin V.I., Bobrov A.A., Petrov V.S. Physical chemistry of surface ionization of some types of organic molecules // Doklady Physical Chemistry. 2002. V. 385. № 1-3. P. 154–157.
61. Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И. Новый подход к поверхностной ионизации и дрейф-спектроскопии органических молекул // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 88–93.
62. Bannykh O.A., Povarova K.B., Kapustin V.I. New approach to the surface ionization and drift spectroscopy of the organic molecules // J. Tech. Ph. 2002. V. 47. № 12. P. 1570–1575.
63. Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И. [и др.] Новый дрейф-спектрометр с поверхностной ионизацией органических молекул // Научные технологии. 2002. Т. 3. С. 37–40.
64. Капустин В.И., Нагорнов К.О., Чекулаев А.Л. Новые физические методы идентификации органических соединений с использованием поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 109–116.
65. Kapustin V.I., Nagornov K.O., Chekulaev A.L. New physical methods of organic compound identification using a surface ionization drift spectrometer // J. Technical Physics. 2009. V. 54. № 5. P. 712–718.
66. Капустин Д.В., Буш А.А., Захаров А.К., Капустин В.И. Поверхностно-ионизационные свойства монокристаллов и поликристаллов оксидных бронз щелочного металла // Перспективные материалы. 2013. № 6. С. 15–21.
67. Kapustin D.V., Bush A.A., Zakharov A.K., Kapustin V.I. Surface ionization properties of single crystals and polycrystals of alkali metal oxide bronzes // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. V. 4. № 5. P. 420–425.
68. Капустин В.И., Захаров А.К., Попов В.Ю. [и др.] Новые материалы и технологии для подогревателей термоэммиттеров ионов органических соединений // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 5–9.
69. Капустин В.И., Захаров А.К., Гилязов М.С. [и др.] Физические основы контроля качества поверхностно-ионизационных термоэммиттеров ионов // Перспективные материалы. 2006. № 3. С. 76–81.
70. Капустин В.И. [и др.] Кинетика окисления и поверхностно-ионизационные свойства микролегированных сплавов молибдена // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 33–40.
71. Коржавый А.П., Капустин В.И., Козьмин Г.В. Методы экспериментальной физики в избранных технологиях защиты природы и человека. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. 352 с.
72. Капустин В.И., Солнцев С.А. Спектрометрия линейной и нелинейной дрейфовой подвижности ионов органических соединений // Научные технологии. 2012. Т. 13. № 2. С. 47–54.
73. Капустин В.И., Чекулаев А.Л., Богданов А.С. [и др.] Нано- и роботизированные технологии в производстве поверхностно-ионизационных термоэммиттеров ионов // Научные технологии. 2007. № 4. С. 35–37.
74. Капустин В.И., Сигов А.С., Нагорнов К.О. Приборы для детектирования токсичных веществ на основе поверхностно-ионизационных наноструктурированных материалов // Нанотехника. 2010. №4. С. 80–85.
75. Капустин В.И. Высокочистые ультрадисперсные порошки оксидов: оборудование, технологии, применение // Перспективные материалы. 1998. № 5. С. 54–62.
76. Солнцев С.А., Нагорнов К.О., Капустин В.И. Поверхностная ионизация органических

- соединений азота, серы, фосфора и мышьяка // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 112–118.
77. Капустин В.И., Сигов А.С. Материаловедение и технологии электроники : учеб. пособие. – М.: ИНФРА-М, 2014. 427 с.
78. Капустин В.И., Солнцев С.А., Петров В.С. [и др.] Термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования органических носителей проб химических объектов // Научные технологии. 2009. Т. 10. Вып. 11. С. 75–82.
79. Патент 2528548 РФ. Термоэмиттер ионов органических соединений / Капустин В.И. Заявл. 17.10.2012, опубл. 27.04.14. Б.И. № 12.
80. Патент 2293976 РФ. Поверхностно-ионизационный источник ионов органических соединений / Капустин В.И. Заявл. 30.03.2004, опубл. 20.02.2007. Б.И. № 5.
81. Патент 2293973 РФ. Источник ионов органических соединений / Капустин В.И. Заявл. 18.04.2005, опубл. 20.02.2007. Б.И. № 5.
82. Патент 2293977 РФ. Спектрометр ионной подвижности / Капустин В.И. Заявл. 21.02.2005, опубл. 10.08.2006. Б.И. № 5.
83. Патент 2293975 РФ. Блок коллектора ионов спектрометра ионной подвижности / Капустин В.И. Заявл. 30.03.2004, опубл. 20.07.2007. Б.И. № 5.
84. Патент 2293974 РФ. Спектрометр дрейфовой подвижности ионов / Капустин В.И. Заявл. 18.04.2005, опубл. 20.07.2007. Б.И. № 5.
85. Патент 2293978 РФ. Блок коллектора спектрометра дрейфовой подвижности ионов / Капустин В.И. Заявл. 18.04.2005, опубл. 20.02.2007. Б.И. № 5.
86. Патент 2186384 РФ. Способ обнаружения и анализа следовых количеств органических молекул в атмосфере воздуха / Капустин В.И. [и др.] Заявл. 21.12.1999, опубл. 27.07.2002. Б.И. № 21.
87. Патент 2105379 РФ. Способ получения сплошной пленки с алмазоподобной структурой и устройство для его осуществления / Капустин В.И. [и др.] Заявл. 12.06.1998.
88. Патент 2260869 РФ. Материал термоэмиттера для поверхностной ионизации органических соединений на воздухе и способ активации термоэмиттера / Капустин В.И. Заявл. 12.04.2004, опубл. 20.09.2005. Б.И. № 26.
89. Патент 2262697 РФ. Способ контроля термоэмиссионного состояния поверхностно-ионизационного термоэмиттера ионов / Капустин В.И. Заявл. 17.05.2004, опубл. 20.10.2005. Б.И. № 29.
90. Капустин В.И., Харыбин О.Н., Николаев Е.Н. [и др.] Масс-спектрометрические исследования механизма ионизации органических соединений азота на поверхности микролегированного сплава молибдена // ЖХФ. 2011. Т. 30. № 7. С. 1–14.
91. Kapustin V.I., Nagornov K.O., Kharybin O.N., Nikolaev E.N. Mass spectrometric study of the mechanism of the ionization of nitrogen containing compounds on the surface of a molybdenum microalloyed alloy // Russ. J. Phys. Chem. B. 2011. V. 5. № 4. P. 689–700.
92. Капустин В.И. [и др.] Исследования электронной структуры монокристаллов натрий-ванадиевых бронз типа $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при $x = 0,23, 0,28$ и $0,33$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 2. С. 1–11.
93. Nazin V.G., Lev L.L., Kapustin V.I. [et al.] Study of the electronic structure of sodium-vanadium bronze ($\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$) single crystals at $x = 0.23, 0.28,$ and 0.33 // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. V. 8. № 1. P. 117–126.
94. Капустин В.И., Петров В.С., Черноусов А.А. Параметры ионизации некоторых нитро-соединений на поверхности оксидной бронзы щелочного металла // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 17. С. 19–22.
95. Kapustin V.I., Petrov V.S., Chernousov A.A. Ionization parameters of nitro compounds on the surface of alkali metal oxide bronze // Technical Physics Letters. 2004. V. 30. № 9. P. 717–718.
96. Капустин В.И., Глухарев И.И., Солодовников А.В. [и др.] Новый метод детектирования гептила и продуктов его неполного окисления // Научные технологии. 2007. № 4. С. 55–57.
97. Капустин Д.В., Буш А.А., Нагорнов К.О., Капустин В.И. Поверхностно-ионизационные

свойства оксидной бронзы щелочного металла // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 4. С. 83–88.

98. Капустин Д.В., Буш А.А., Захаров А.К., Капустин В.И. Поверхностно-ионизационные свойства монокристаллов и поликристаллов оксидных бронз щелочного металла // Перспективные материалы. 2013. № 6. С. 15–21.

99. Kapustin D.V., Bush A.A., Nagornov K.O., Kapustin V.I. Surface ionization properties of alkali metal oxide bronze // Technical Physics Letters. 2012. V. 38. № 2. P. 197–199.

100. Капустин Д.В., Коржавый А.П., Капустин В.И. Исследование состава ионного тока при ионизации паров технического тротила на поверхности оксидной бронзы щелочного металла // Научные технологии. 2014. № 2. С. 32–41.

101. Патент 2265835 РФ. Способ анализа органических соединений в составе атмосферы воздуха / Капустин В.И. Заявл. 19.04.2004, опубл. 10.12.2005. Б.И. № 34.

102. Патент 2329563 РФ. Способ и устройство для распознавания органических соединений / Капустин В.И. Заявл. 25.12.2006, опубл. 20.07.2008. Б.И. № 20.

103. Патент 2357239 РФ. Способ идентификации органических молекул / Капустин В.И. Заявл. 08.11.2007, опубл. 27.05.2009. Б.И. № 15.

104. Патент 2444730 РФ. Способ идентификации атомов и молекул / Капустин В.И. Заявл. 22.12.2010, опубл. 10.02.2012. Б.И. № 7.

105. Патент 2389011 РФ. Способ анализа органических соединений / Капустин В.И. Заявл. 30.12.2008, опубл. 10.05.2010. Б.И. № 13.

106. Патент 2263996 РФ. Способ контроля состояния спектрометра ионной подвижности с поверхностно-ионизационным термоэммитером ионов / Капустин В.И. Заявл. 25.05.2004, опубл. 10.11.2005. Б.И. № 31.

107. Патент 2354963 РФ. Способ идентификации органических молекул / Капустин В.И. Заявл. 08.11.2007, опубл. 10.05.2009. Б.И. № 13.

108. Патент 2390748 РФ. Система для дистанционного отбора и анализа воздушных проб с поверхности и из негерметизированных объектов / Капустин В.И. Заявл. 22.12.2008, опубл. 27.05.2010. Б.И. № 15.

109. Патент 2327982 РФ. Генератор потока пара органических веществ / Капустин В.И. Заявл. 25.12.2006, опубл. 27.06.2008. Б.И. № 18.

110. Патент 2447429 РФ. Система для дистанционного отбора и анализа воздушных проб / Капустин В.И. Заявл. 22.12.2010, опубл. 10.04.2012. Б.И. № 10.