

11;12

Новые физические методы идентификации органических соединений с использованием поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра

© В.И. Капустин, К.О. Нагорнов, А.Л. Чекулаев

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),
119454 Москва, Россия
e-mail: Kapustin@mirea.ru

(Поступило в Редакцию 4 февраля 2008 г. В окончательной редакции 14 мая 2008 г.)

Разработан новый материал термоэмиттера ионов, обеспечивающий селективную ионизацию органических соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка с высокой эффективностью и стабильностью параметров ионизации. Предложена новая конструкция дрейф-спектрометра, обеспечивающая дрейф-спектрометрический анализ нескомпенсированных ионных пучков. Показано, что дрейф-спектрометр такого типа позволяет одновременно определять несколько физико-химических характеристик органических молекул — полный набор параметров дрейфовой подвижности ионов, энергию активации ионизации органических молекул, энергию активации десорбции органических молекул с поверхности носителя проб, что эквивалентно резкому повышению эффективной разрешающей способности прибора.

PACS: 05.20.Dd, 51.10.+y

Введение

Традиционно для идентификации органических соединений в области биофизики, физической и аналитической химии при решении задач обнаружения наркотических, взрывчатых и отравляющих веществ используются газовые или жидкостные хроматографы, а также масс-спектрометры. Однако приборы данных типов, обладая высокой чувствительностью и высокой разрешающей способностью, имеют значительные габариты, требуют специальных методов пробоподготовки, а хроматографы характеризуются относительно высокой длительностью времени анализа проб.

В последние годы большое развитие получили дрейф-спектрометрические методы идентификации органических соединений, в основе которых лежит известное соотношение [1] для зависимости подвижности μ ионов органических соединений в воздухе при атмосферном давлении от величины напряженности электрического поля E :

$$\mu = \mu_0(1 + \alpha E^2 + \beta E^4 + \gamma E^6 + \dots). \quad (1)$$

Разработаны два типа малогабаритных дрейф-спектрометров — спектрометр „продольной“ [2], и спектрометр „поперечной“ подвижности ионов [1], первый из которых позволяет определять величину μ_0 , а второй — величины α, β, γ и т.д. Считается, что значения $\mu_0, \alpha, \beta, \gamma$ индивидуальны для органических молекул, что и позволяет использовать их экспериментально измеренные значения для идентификации органических соединений.

Для ионизации органических соединений в дрейф-спектрометрах обычно используются радиоизотопные источники, коронный разряд, лазерное излучение, при этом образуются отрицательно заряженные ионы органических молекул и положительно заряженные ионы фонового тока. Однако данные типы ионизаторов

неселективны по отношению к определенным классам органических соединений, а величина тока ионов органических молекул, величина фонового тока, а также скорость рекомбинации ионов органических молекул и ионов фонового тока существенно зависят от влажности воздуха, прокачиваемого через прибор. Это приводит к нестабильным значениям чувствительности и разрешающей способности дрейф-спектрометров с ионизаторами таких типов.

Сравнительно недавно был сформулирован новый подход к дрейф-спектрометрии „поперечной“ подвижности ионов [3]. Была выявлена физико-химическая природа поверхностной ионизации органических соединений в условиях воздуха атмосферного давления и теоретически рассмотрено влияние объемного заряда нескомпенсированных ионных пучков на характер движения ионов в различных областях дрейф-спектрометра [3].

Разработаны новые материалы для селективных поверхностно-ионизационных термо-эмиттеров ионов органических соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка [4], а также нитросоединений [5]. Предложенные материалы термоэмиттеров нечувствительны к колебаниям влажности воздуха и обладают высокими и стабильными значениями эффективности поверхностной ионизации органических соединений. Разработана новая конструкция дрейф-спектрометра [6–8], в которой учтено влияние объемного заряда нескомпенсированных ионных пучков, образующихся на поверхности термоэмиттеров при ионизации молекул органических соединений, на разрешающую способность прибора.

Вместе с тем теоретические оценки и результаты экспериментального тестирования дрейф-спектрометров, в частности дрейф-спектрометров „поперечного“ типа, показывают, что их разрешающая способность в рамках известных конструктивных решений не превышает

50–70 и ограничена в первую очередь диффузионным „распльванием“ ионных пучков, рекомбинацией ионов, действием объемного заряда ионных пучков. Таких значений разрешающей способности недостаточно для достоверной идентификации органических соединений даже при использовании селективных поверхностно-ионизационных источников ионов.

Задачи работы и аппаратура

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию и теоретическому обоснованию возможности использования поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра „поперечного“ типа для одновременного определения нескольких независимых физико-химических характеристик органических молекул, что позволило бы повысить достоверность идентификации органических соединений и по существу означало бы возможность резкого повышения эффективной разрешающей способности дрейф-спектрометров такого типа.

На рис. 1 приведена конструктивная схема „поперечного“ дрейф-спектрометра с селективным поверхностно-ионизационным источником ионов [6–8]. Дрейф-спектрометр содержит: 1 — термоэмиттер ионов; 2 — активный элемент термоэмиттера; 3 — первый коллектор; 4 — экран; 5, 7, 10 — фокусирующие электроды; 6, 8 — внешний и внутренний электроды дрейф-камеры; 9 — второй коллектор; 11 — узел ввода пробы; 12 — спираль нагревателя пробы; 13, 14 — узлы подачи и сброса воздуха.

Для ионизации аминов, органических соединений на основе серы, фосфора и мышьяка использовался активный элемент на основе окисленного молибдена, легированного цирконием, рением и рутением [4], для ионизации нитросоединений и аминов — на основе оксидной бронзы щелочного металла [5].

Данный тип спектрометра может быть использован для одновременного определения нескольких физико-химических характеристик органических молекул. Входная часть прибора — „термоэмиттер—первый коллектор—узел ввода пробы“ — позволяет определять подвижность $\mu_{0,1}$ ионов в области термоэмиттера ионов, величину энергии активации ионизации органических молекул на поверхности термоэмиттера ΔE_{act} , а при вводе проб с программно нагреваемого носителя пробы —

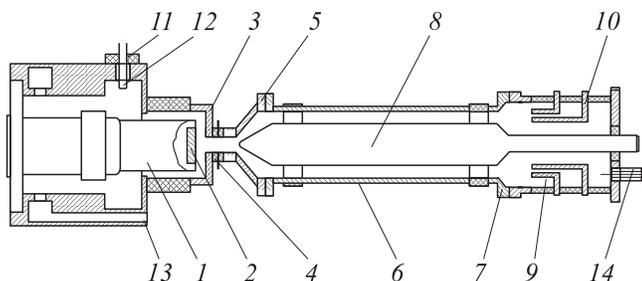


Рис. 1. Конструктивная схема поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра.

и величину энергии активации десорбции органических молекул с поверхности носителя пробы E_{des} . Прибор в целом — „термоэмиттер—дрейф-камера—второй коллектор“ — позволяет определять подвижность $\mu_{0,2}$ ионов в области дрейф-камеры, параметры α , β и γ , а также идентифицировать тип органических молекул (амин, нитросоединение и т.д.) по характеру распределения в их ионах электрического заряда (дипольного, квадрупольного и октупольного моментов).

Отметим, что в общем случае при поверхностной ионизации органических молекул величины $\mu_{0,1}$ (ионов органических молекул в области малой напряженности электрического поля) и $\mu_{0,2}$ (ионов органических молекул в области большой напряженности электрического поля) могут быть не равны. Это связано с возможной деструкцией или трансформацией ионов, первоначально образовавшихся в результате ионизации органических молекул на поверхности термоэмиттера, при попадании их в сильное электрическое поле дрейф-камеры. О возможности протекания такого процесса свидетельствуют предварительные данные, полученные нами совместно с Е.Н. Николаевым и О.Н. Харыбиным с использованием масс-спектрометра высокого разрешения, которые будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Если на поверхность спирали нагревателя пробы нанести слой органических молекул на основе азота, фосфора, серы или мышьяка, например из их раствора, то при нагреве спирали с постоянной скоростью нагрева в результате процесса термической десорбции органические молекулы с поверхности спирали с потоком воздуха, прокачиваемого через спектрометр, попадают на поверхность термоэмиттера ионов. В результате их ионизации на поверхности активного элемента термоэмиттера ток первого коллектора будет иметь вид пика, причем значение E_{des} , температура максимума пика T_0 и скорость нагрева пробы dT/dt будут связаны известным соотношением [9]:

$$\frac{E_{\text{des}}}{kT_0} e^{\frac{E_{\text{des}}}{kT_0}} = \frac{\nu T_0}{dT/dt}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, $\nu \approx 10^{12}$ Hz — частота тепловых колебаний органических молекул на поверхности материала носителя пробы.

Данная методика по существу представляет собой новую модификацию известного метода „термической вспышки“ в вакууме [9], но при детектировании продуктов десорбции с помощью селективного поверхностного ионизатора органических молекул в условиях воздуха атмосферного давления.

На рис. 2 приведен пик ионного тока при термодесорбции новокаина 1, содержащего органическую примесь 2 с поверхности нихромовой спирали. Дозу спиртового раствора новокаина объемом $1 \mu\text{l}$ с концентрацией

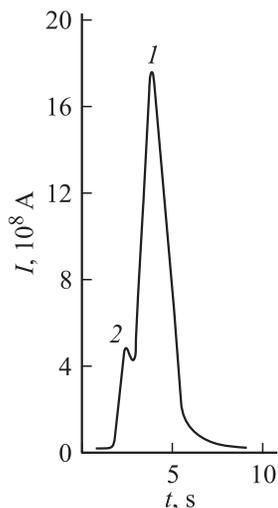


Рис. 2. Пики ионного тока I термоэмиттера ионов при термодесорбции с носителя пробы новокаина 1, содержащего примесь 2.

новокаина $50 \mu\text{g/ml}$ наносили на поверхность спирали, выдерживали на воздухе до испарения растворителя, помещали в узел ввода проб дрейф-спектрометра и нагревали со скоростью 9.3°C/s . Ионный ток термоэмиттера регистрировали в цепи первого коллектора дрейф-спектрометра с использованием аналогового усилителя тока. Величина напряжения „термоэмиттер–первый коллектор“, формирующего ток положительных ионов с термоэмиттера, составляла 300 V . Отметим, что при термодесорбции растворов чистых аминов или нитро-соединений (новокаина, бенкаина, хинина, димедрола, тринитротолуола, гексогена, октогена и т. д.) ионный ток коллектора имел вид единичного пика. Рассчитанные по результатам измерений значения E_{des} для новокаина и примеси в новокаине приведены в табл. 1.

Если при подаче фиксированных доз тестовых веществ изменять величину напряжения „термоэмиттер–первый коллектор“, то в соответствии с нашими расчетами в области ограничения тока первого коллектора объемным зарядом вольт-амперная характеристика для плоского зазора будет иметь вид

$$J(U) = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \mu_{0,1}}{(d - d_0)^3} (U - U_0)^2. \quad (3)$$

Здесь J — плотность ионного тока термоэмиттера в максимумах соответствующих пиков ионного тока, A/m^2 .

Таблица 1. Энергия активации десорбции новокаина и примеси, а также подвижность их ионов в области малых значений напряженности электрического поля

| Вещество | Подвижность $\mu_{0,1}$, $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ | Энергия активации десорбции E_{des} , eV |
|----------|---|---|
| Новокаин | 0.36 ± 0.02 | 0.736 ± 0.002 |
| Примесь | 0.040 ± 0.005 | 0.706 ± 0.002 |

Расчеты в рамках теории абсолютных реакций показывают, что в области насыщения тока первого коллектора величина плотности ионного тока составит [3]:

$$J(T, E) = A \frac{P^n}{T^{5/4}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{act}} - e(eE)^{1/2}}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь d — расстояние „термоэмиттер–первый коллектор“, e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля у поверхности термоэмиттера, U — напряжение „термоэмиттер–первый коллектор“, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, P — парциальное давление органических молекул у поверхности термоэмиттера, U_0 и d_0 — соответственно величина минимума потенциала, создаваемого объемным зарядом ионов в зазоре „термоэмиттер–первый коллектор“, и расстояние от минимума потенциала до термоэмиттера.

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики пиков термодесорбции новокаина 1 и примеси в новокаине 2 при фиксированном значении температуры термоэмиттера, представленные в координатах $\sqrt{J}-U$, причем обе зависимости имеют линейные участки, описываемые уравнением (3). Линейные участки данных зависимостей позволили определить значения $\mu_{0,1}$, приведенные в табл. 1.

На рис. 4 приведена температурная зависимость интенсивности пиков ионного тока для чистого димедрола в области насыщения ионного тока при температуре термоэмиттера $T < 467^\circ\text{C}$ (1) и $T > 467^\circ\text{C}$ (2). Оба участка в выбранной системе координат линейны, описываются уравнением (4), а тангенсы углов их наклона численно равны энергии активации ионизации, выраженной в eV. Значения энергии активации ионизации в указанных областях температуры термоэмиттера для чистого димедрола, а также для другого тестового амина — чистого бенкаина — приведены в табл. 2. Отметим, что температура термоэмиттера 467°C соответствует фазовый переход в слое оксида молибдена, сформированного на поверхности термоэмиттера при его активировании, так что представленные данные свидетельствуют об изменении величины энергии активации ионизации аминов при фазовом переходе в материале термоэмиттера ионов.

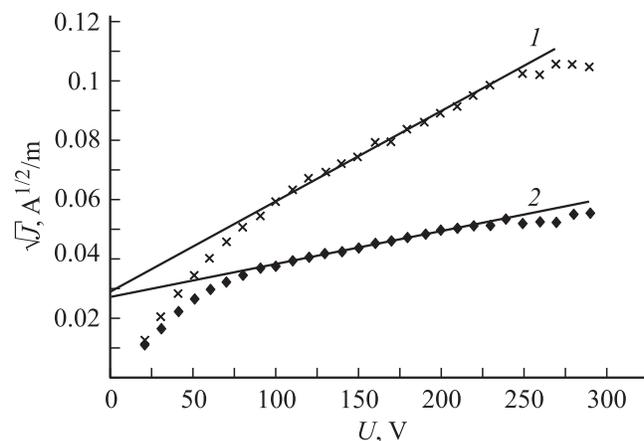


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики новокаина 1 и примеси 2, представленные в координатах $\sqrt{J}-U$.

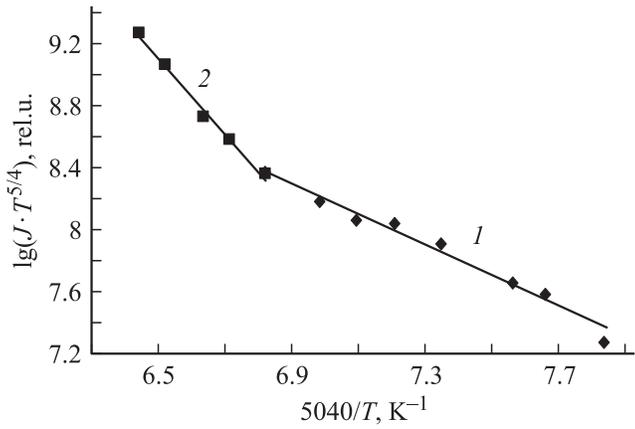


Рис. 4. Температурная зависимость плотности ионного тока J димедрола, представленная в координатах $\lg(JT^{5/4})-5040/T$, при температуре термоэмиттера $T < 467^\circ\text{C}$ (1) и $T > 467^\circ\text{C}$ (2).

Таблица 2. Энергия активации поверхностной ионизации димедрола и бенкаина в различных областях температуры термоэмиттера

| Тип амина | Энергия активации поверхностной ионизации ΔE_{act} , eV | |
|-----------|--|-------------------------|
| | $T < 467^\circ\text{C}$ | $T > 467^\circ\text{C}$ |
| Димедрол | 1 ± 0.04 | 2.42 ± 0.09 |
| Бенкаин | 0.78 ± 0.04 | 2.27 ± 0.07 |

Если ионы, образовавшиеся на поверхности термоэмиттера в результате поверхностной ионизации, поступают в область дрейф-камеры, то при стандартной подаче на один из электродов дрейф-камеры сумм несимметричного высоковольтного периодического напряжения с амплитудой U_{gen} и низковольтного напряжения развертки спектра U_{disp} [1] часть ионов будет оседать на поверхности электродов дрейф-камеры. Проведенные нами расчеты показали, что для каждого из типов ионов величина их ионного тока I_k , прошедшего через дрейф-камеру и достигшего второго коллектора, будет равна:

$$I_k = I_0 - A\mu_{0,2}I_0TU_{\text{gen}}, \quad (5)$$

где T и U_{gen} — соответственно период и амплитуда высоковольтного напряжения, I_0 — величина ионного тока при $U_{\text{gen}} = 0\text{ V}$, A — константа, определяемая геометрией дрейф-камеры и формой высоковольтного напряжения. При форме импульсов используемого нами высоковольтного генератора при $0 \leq t < T/3$

$$U = U_{\text{gen}} \sin\left(\frac{3\pi t}{T}\right)$$

при $T/3 \leq t < T$

$$U = -\frac{U_{\text{gen}}}{3} + \frac{U_{\text{gen}}(\pi - 3)t}{2\pi T} \quad (6)$$

константа A для дрейф-камеры коаксиального типа будет равна

$$A = \frac{8}{3\pi(r_2^2 - r_1^2) \ln \frac{r_2}{r_1}}. \quad (7)$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы внутреннего и внешнего электродов коаксиальной дрейф-камеры.

На рис. 5 приведен дрейф-спектр димедрола при напряжении $U_{\text{gen}} = 2000\text{ V}$, величины которого недостаточно для разделения ионов в дрейф-спектре, а на рис. 6 представлена зависимость интенсивности данного пика от величины U_{gen} . Данная зависимость имеет несколько линейных участков, что в соответствии с уравнением (5) свидетельствует о наличии в составе ионного тока нескольких типов ионов, причем участки с последовательно уменьшающимися тангенсами угла наклона, как следует из соотношения (5), могут быть использованы для определения значений $\mu_{0,2}$ компонентов ионного тока. Результаты обработки данных рис. 6 в соответствии

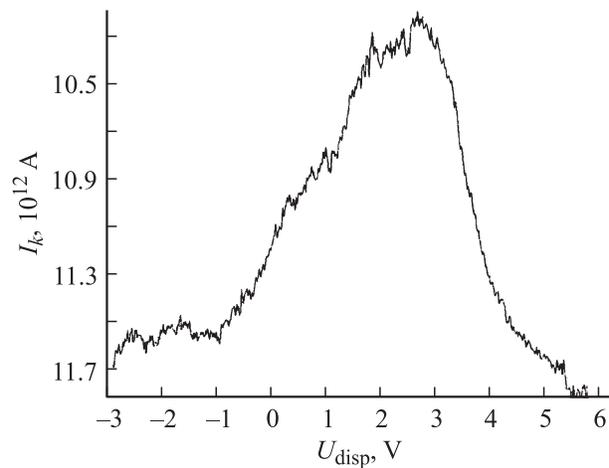


Рис. 5. Дрейф-спектр димедрола при напряжении генератора $U_{\text{gen}} = 2000\text{ V}$.

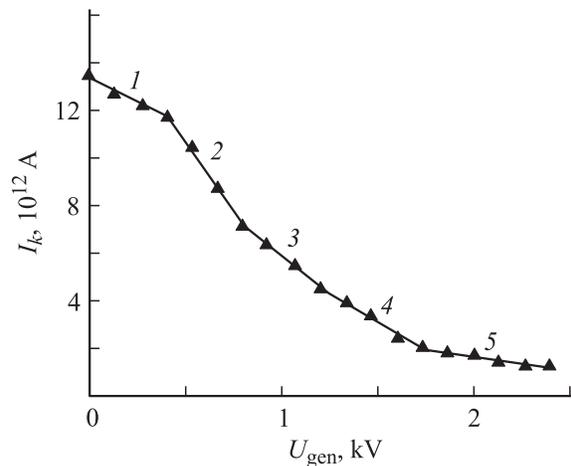


Рис. 6. Зависимость интенсивности пика димедрола от величины амплитуды высоковольтного напряжения.

Таблица 3. Подвижность компонентов ионного тока димедрола в области больших значений напряженности электрического поля

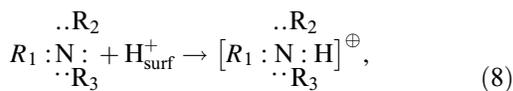
| Параметр / вещество | Подвижность ионов $\mu_{0,2}$, $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ | | | |
|---------------------|---|---------------|---------------|-------------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Димедрол | 12.6 ± 0.5 | 9.5 ± 0.5 | 8.2 ± 0.6 | 5 ± 0.3 |

с уравнениями (5)–(7) приведены в табл. 3. Отметим, что участок 1 на рис. 6 связан с действием объемного заряда ионного пучка в дрейф-камере и его не следует учитывать при обработке результатов измерений.

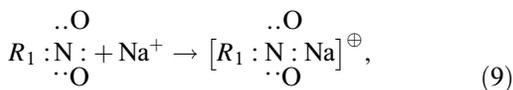
При увеличении амплитуды импульсов высоковольтного генератора ионы с последовательно увеличивающимися значениями $\mu_{0,2}$ оседают на электродах дрейф-камеры, а сам дрейф-спектр приобретает характерный вид, представленный на рис. 7 для $U_{\text{gen}} = 3000 \text{ V}$. При этом характер смещения для разных пиков в дрейф-спектре в зависимости от величины амплитуды высоковольтных импульсов, как видно из рис. 8, различен. Это свидетельствует о различном характере распределения заряда в различных типах ионов, образовавшихся на поверхности термоэммитера.

Для обработки дрейф-спектров с „разделившимися“ пиками обычно [1] применяется соотношение (1), которое фактически предполагает, что некое физическое явление описывается математическим рядом, что трудно согласуется с физическими представлениями о законах природы. Само выражение (1) по существу является приближенным разложением в ряд силы, действующей на классический диполь в электрическом поле, хотя распределение заряда в сложном ионе трудно себе представить в виде классического диполя.

Ранее в работе [3] было показано, что образование ионов аминов при поверхностной ионизации на окисленных сплавах молибдена происходит по схеме



где H_{surf}^+ — протон на поверхности термоэммитера ионов, а образование ионов нитросоединений на поверхности оксидной бронзы щелочного металла — по схеме [10]



где Na^+ — ион щелочного металла на поверхности термоэммитера ионов.

Из квазихимических реакций (8) и (9), протекающих на поверхности термоэммитера при образовании ионов органических молекул, видно, что при поверхностной ионизации как аминов, так и нитросоединений образовавшийся ион в обоих случаях приобретает единичный

положительный заряд. При этом в реакции (9) симметричная нитрогруппа NO_2 , имеющая значительный дипольный момент [11], при симметричном присоединении иона натрия изменяет свой дипольный момент, но не приобретает электрических моментов более высоких порядков. В то же время несимметричная в общем случае молекула амина, участвующая в реакции (8), при присоединении протона не только приобретает дипольный момент, но именно в силу своей пространственной несимметрии приобретает также и электрические моменты более высоких порядков (квадрупольный, октупольный), что принципиально отличает молекулы аминов и нитросоединений при их ионизации по реакциям (8) и (9). Поэтому с учетом суперпозиции действия внешнего электрического поля на суммарный заряд и распределение моментов зарядов в ионе, обработку дрейф-спектров при значении напряжения U_{gen} , достаточном для разделения пиков, на наш взгляд, следует проводить

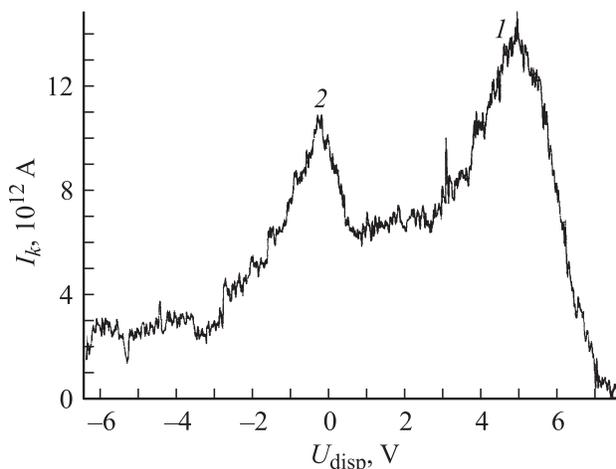


Рис. 7. Дрейф-спектр димедрола при $U_{\text{gen}} = 3000 \text{ V}$.

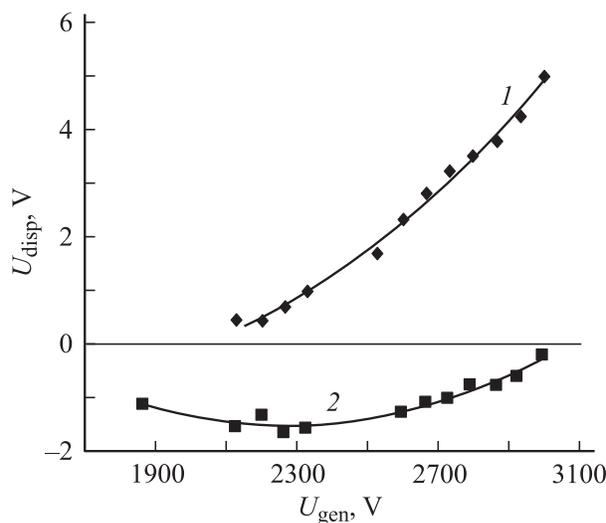


Рис. 8. Зависимости смещения пиков 1 и 2 в дрейф-спектре димедрола от величины U_{gen} .

Таблица 4. Параметры дрейфовой подвижности ионов в дрейф-спектре димедрола

| Вещество, № пика | Параметры дрейфовой подвижности ионов в интервале $U_{\text{gen}} = 2500\text{--}3000\text{ V}$ | | | |
|---------------------|---|---|---|---|
| | $\mu_{0,2}, \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ | $\frac{\alpha_{\text{dip}}}{\mu_{0,2}}, 10^{10} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}^2}$ | $\beta_{\text{quad}}, 10^{20} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}^2}$ | $\frac{\gamma_{\text{okt}}}{\mu_{0,2}}$ |
| Димедрол, пик 1 | 4.27 ± 0.10 | -0.37 | — | — |
| Димедрол, пик 2 | 4.27 ± 0.10 | -9.1 | 1.95 | — |

в соответствии с выражением для подвижности ионов:

$$\mu = \mu_{0,2} + \alpha_{\text{dip}}E^2 + \beta_{\text{quad}}E^4 + \gamma_{\text{okt}}E^6, \quad (10)$$

где параметры $\mu_{0,2}$, α_{dip} , β_{quad} , γ_{okt} в явном виде отражают наличие у иона суммарного электрического заряда, дипольного, квадрупольного и октупольного моментов. В этом случае положения пиков на дрейф-спектре в первом приближении связаны с формой электрического поля и геометрическими параметрами дрейф-камеры соотношением

$$\frac{\mu_{0,2}U_{\text{disp}}}{d} + \alpha_{\text{dip}}\frac{U_{\text{gen}}^3}{d^3}F_3 + \beta_{\text{quad}}\frac{U_{\text{gen}}^5}{d^5}F_5 + \gamma_{\text{okt}}\frac{U_{\text{gen}}^7}{d^7}F_7 = 0, \quad (11)$$

где $d = r_2 - r_1$ — зазор между электродами дрейф-камеры, а моменты поля F_i равны

$$F_i = \frac{\int_0^T U^i dt}{TU_{\text{gen}}^i}, \quad (12)$$

причем величина U определяется соотношениями (6). Значения параметров дрейфовой подвижности ионов $\mu_{0,2}$, α_{dip} , β_{quad} , γ_{okt} для пиков 1 и 2 дрейф-спектра рис. 7 приведены в табл. 4.

С учетом соотношения (10) для ионов, образовавшихся в результате поверхностной ионизации димедрола на окисленном сплаве молибдена, пику 1 на рис. 7 соответствуют ионы фонового тока термоэммиттера, имеющие заряд и дипольный момент, а пику 2 — ионы димедрола, имеющие заряд дипольный и квадрупольный моменты.

Обсуждение результатов

Принципиальным отличием поверхностной ионизации органических молекул от ионизации с использованием радиоизотопного излучения, коронного разряда, лазерной объемной ионизации является четкая пространственная локализация области ионизации. Принципиальным отличием термической поверхностной ионизации от ионизации на поверхности с использованием других методов, например лазерной десорбции ионов, является возможность „мягкого“ управления процессом выхода ионов с поверхности термоэммиттера. В этом случае появляется возможность, изменяя условия выхода

ионов с поверхности термоэммиттера, например путем изменения температуры термоэммиттера или разности потенциалов зазора „термоэммиттер—первый коллектор“, использовать уравнения (3) и (4) для нахождения новых идентификационных физико-химических характеристик органических молекул, дополняющих стандартный набор идентификационных характеристик при дрейф-спектрометрическом анализе органических молекул. Кроме того, сам факт ионизации органической молекулы на поверхности селективного термоэммиттера свидетельствует о принадлежности органической молекулы к определенному классу органических соединений, в частности, соединений на основе серы, азота, фосфора и мышьяка.

Для корректного определения относительных величин $\mu_{0,1}$ различных органических молекул в соответствии с выражением (3) необходимо учитывать поправку на температуру воздуха в зазоре „термоэммиттер—первый коллектор“. Кроме того, выражение (3) было получено в приближении плоского зазора „термоэммиттер—первый коллектор“, что в реальном случае трудно реализуемо. Однако геометрический фактор приводит лишь к некоторому изменению числового коэффициента в выражении (3) без изменения его формы. Поэтому для измерения абсолютных значений $\mu_{0,1}$ с использованием предложенной методики необходимо провести измерение данного параметра независимым методом, по крайней мере, для одного типа ионов органических молекул, образовавшихся в результате ионизации на поверхности окисленного сплава молибдена или оксидной бронзы.

Методы „термической вспышки“ в сочетании с поверхностно-ионизационным детектором ионов обладает достаточно высокой разрешающей способностью. В частности, она позволила нам выделить по крайней мере десять компонентов из смеси гептила с продуктами его неполного разложения в присутствии света и воздуха и для каждого компонента определить идентификационный параметр — энергию активации термической десорбции. Кроме того, данная методика позволяет разделить компоненты смеси на этапе подачи анализируемой пробы в дрейф-спектрометр и для каждого компонента определить другие идентификационные параметры — полный набор параметров дрейфовой подвижности ионов и энергию активации ионизации компонентов смеси.

Другим принципиальным отличием поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра от дрейф-спектрометров с иными типами ионизатора органических молекул является отсутствие в составе ионного пучка ионов в другом по знаку зарядовом состоянии. С одной стороны, это требует применения специальной конструкции дрейф-спектрометра для устранения эффекта расхождения ионных пучков, нескомпенсированных ионами с зарядом другого знака [6–8]. Однако, с другой стороны, в данном типе дрейф-спектрометров отсутствует рекомбинация ионов, прежде всего в зазоре „термоэммиттер—первый коллектор“ и в дрейф-камере.

Это позволяет использовать уравнения (3)–(5) для определения величин $\mu_{0,2}$, $\mu_{0,1}$ и ΔE_{act} . Для сравнения, в классических дрейф-спектрометрах [1] при увеличении амплитуды импульсов высоковольтного генератора начинается осаждение более легких и подвижных ионов фонового тока на электродах дрейф-камеры, при этом снижается скорость рекомбинации ионов. В итоге зависимость интенсивности пика ионов от величины амплитуды импульсов высоковольтного генератора имеет вид колокола [1], что не позволяет использовать данную зависимость для определения параметра $\mu_{0,2}$.

Учет механизма образования ионов органических молекул на поверхности термоэмиттеров ионов в соответствии с квазихимическими реакциями (8) и (9) позволяет обобщить представления о характере распределения заряда в ионах органических соединений различных типов и представить выражение для подвижности ионов в виде соотношения (10), имеющего, в отличие от соотношения (1), понятный физический смысл. В частности, в соответствии с реакцией (9) нитросоединение при поверхностной ионизации может приобрести только дипольный момент, а амин в соответствии с реакцией (8) — дипольный и квадрупольный моменты. Это подтверждается результатами обработки дрейф-спектров, полученных нами для различных типов органических соединений (димедрол, тринитротолуол, гексоген и т.д.), и значениями измеренных для этих соединений величин $\mu_{0,2}$, α_{dip} , β_{quad} , γ_{okt} .

Заключение

1. Предложены, экспериментально апробированы и теоретически обоснованы новые методики идентификации органических соединений, которые могут быть реализованы исключительно с использованием поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра. Указанные методики позволяют одновременно определять полный набор параметров дрейфовой подвижности ионов, а также величину энергии активации ионизации органических молекул и величину энергии активации десорбции органических молекул с материала носителя проб.

2. Показано, что при ионизации аминов на поверхности окисленного сплава молибдена образуется несколько типов ионов, характеризующихся различными значениями дрейфовой подвижности, при этом эффективная величина энергии активации поверхностной ионизации аминов изменяется при фазовом переходе в оксиде молибдена.

3. Показана целесообразность представления дрейфовой подвижности ионов органических молекул в форме, в явном виде отражающей заряд иона и его электрические моменты — дипольный, квадрупольный, октупольный. Это позволяет по характеру экспериментально измеренных значений указанных параметров идентифицировать класс соединения, к которому относится органическая молекула.

4. Предложенный подход позволяет существенно повысить идентификационную разрешающую способность

поверхностно-ионизационного дрейф-спектрометра по сравнению с дрейф-спектрометрами классических типов и использовать прибор такого типа в качестве высокоэффективного аналитического инструмента в области биофизики, физической и аналитической химии, при решении задач обнаружения наркотических, взрывчатых и отравляющих веществ.

Список литературы

- [1] Буряков И.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 109–113.
- [2] Matsaev V., Gumerov M., Krasnobaev L. et al. // Int. J. for Ion Mobility Spectrometry. 2002. Vol. 5. N 3. P. 112–114.
- [3] Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 88–93.
- [4] Капустин В.И. Патент РФ № 2260869, МПК P01J1/146/2004.
- [5] Капустин В.И. Патент РФ № 2265835, МПК G01N 30/64, 27/62/2004.
- [6] Капустин В.И. Патент РФ № 2293975, МПК G01N 27/64, H01J49/26/2005.
- [7] Капустин В.И. Патент РФ № 2293976, МПК G01N 27/64, H01J49/26/2005.
- [8] Капустин В.И. Патент РФ № 2293977, МПК G01N 27/64, H01J49/26/2005.
- [9] Новое в исследовании поверхности твердого тела / Под ред. Т. Джайядевайя, Р. Ванселова. М.: Мир, 1977. Вып. 2. С. 376.
- [10] Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И. и др. // ДАН. 2002. Т. 385. Вып. 2. С. 200–204.
- [11] Потапов В.М. Органическая химия. М.: Просвещение, 1970. 390 с.