

УДК 543.51

*Е. Н. Кукаев*<sup>1,2</sup>, *И. А. Попов*<sup>1,2</sup>, *А. С. Кононихин*<sup>1,2</sup>, *Н. Л. Стародубцева*<sup>1,2</sup>,  
*Дж. Шиеа*<sup>3</sup>, *Е. Н. Николаев*<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup>Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В. Л. Тальрозе

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

<sup>3</sup>Национальный университет Сунь Ят-сена, Гаосюн, Тайвань

<sup>4</sup>Сколковский институт науки и технологий

## Высокоселективный метод детектирования нитросоединений при атмосферном давлении на основе лазерной ионизации

Предложен способ масс-спектрометрического детектирования паров нитросоединений с ионизацией импульсно-периодическим лазерным излучением с импульсами наносекундной длительности в условиях атмосферного давления. Сконструирован комбинированный атмосферный ионный источник с двумя способами ионизации: импульсно-периодическим лазерным излучением с импульсами наносекундной длительности и коронным разрядом. Показано, что в режиме ионизации коронным разрядом при достаточно большом значении тока разряда возможна последующая фрагментация по механизмам, схожим с ионизацией классическим электронным ударом в условиях среднего вакуума. Ионизация лазером с диодной накачкой (частота следования импульсов 300 Гц) по сравнению с лазером с ламповой накачкой (частота следования импульсов 10 Гц) производит большее количество, но меньшее разнообразие ионов в отрицательной моде. Порог обнаружения ТНТ не превышает  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>, что позволяет использовать данный подход для создания быстрого портативного устройства, позволяющего с высокой чувствительностью и достоверностью обнаруживать следовые количества взрывчатых веществ в атмосферном воздухе. Продемонстрировано, что использование лазерного излучения с более короткими импульсами и более высокой частотой следования импульсов повышает эффективность ионизации, чувствительность и предел детектирования нитросоединений.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия; ионизация при атмосферном давлении; ионизация коронным разрядом; ионизация лазерным излучением; детектирование нитросоединений.

*Е. Н. Кукаев*<sup>1,2</sup>, *И. А. Попов*<sup>1,2</sup>, *А. С. Кононихин*<sup>1,2</sup>, *Н. Л. Стародубцева*<sup>1,2</sup>, *Дж. Шиеа*<sup>3</sup>,  
*Е. Н. Николаев*<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup>Talroze Institute of Energy Problems of Chemical Physics, RAS

<sup>2</sup>Moscow Institute of Physics and Technology

<sup>3</sup>National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung, Taiwan

<sup>4</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology

## High selective mass spectrometry analysis of nitro compounds by laser ionization under environmental conditions

A method for mass spectrometric detection of nitrocompounds vapor with pulsed-periodic laser ionization with pulses of nanosecond duration under atmospheric pressure is proposed. A pulsed-periodic laser with pulses of nanosecond duration and a corona discharge combined ion source is constructed. In the corona discharge ionization mode with

© Кукаев Е. Н., Попов И. А., Кононихин А. С., Стародубцева Н. Л., Шиеа Дж., Николаев Е. Н., 2017

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2017

a sufficiently high discharge current, the subsequent fragmentation is shown to be similar to ionization by classical electron impact in the medium vacuum conditions. Ionization with a diode-pumped laser (300 Hz) produces more ions with a less variety in the negative mode as compared to a lamp-pumped laser (10 Hz). TNT detection threshold does not exceed  $10^{-13}$  g/cm<sup>3</sup>. Thus, the method developed can be used to create a fast portable device for detection of explosives trace amounts in the atmospheric air with high sensitivity and reliability. The use of a laser with shorter pulses and higher frequency pulses is demonstrated to increase the ionization efficiency, sensitivity and detection limit for nitrocompounds.

**Key words:** mass-spectrometry; ambient ionization; atmospheric pressure chemical ionization; laser ionization; nitrocompounds detection.

## 1. Введение

В развитии методов обнаружения взрывчатых соединений критически важной задачей является разработка стационарных и мобильных устройств, позволяющих детектировать взрывчатые вещества в концентрациях не более 10–100 ppt [1–5]. Применение методов спектроскопии приращенной ионной подвижности и прямой масс-спектрометрии требуют наличия эффективного ионного источника, работающего в условиях атмосферного давления и обладающего достаточно высокой селективностью по отношению к ионизации целевого компонента — следовых количеств взрывчатых веществ в атмосферном воздухе [6].

Лазерная ионизация нитроароматических соединений имеет ряд особенностей для образования положительных и отрицательных ионов. Высокая эффективность ионизации ароматических нитросоединений объясняется большими сечениями поглощения излучения в ультрафиолетовой области [7, 8]. Генерацию положительных ионов можно представить ступенчатой схемой: переход из основного синглетного состояния ( $S_0$ ) в первое ( $S_1$ ) и второе ( $S_2$ ) возбужденные синглетные состояния, затем переход большинства молекул на долгоживущий ( $T_1$ ) триплетный уровень с последующим прохождением через систему триплетных и синглетных состояний. Эффективное накопление триплетных состояний может быть причиной высокой фрагментации, поскольку в триплетном состоянии электронная плотность в нитроароматических молекулах смещается в сторону нитрогрупп, что способствует диссоциации молекул [5]. При этом уменьшение длины волны и использование коротких лазерных импульсов (менее пикосекунды) снижает степень фрагментации, повышая процент выхода родительских ионов [9–11].

Отрицательные ионы тринитротолуола (далее — ТНТ) в отличие от положительных образуются не при прямом воздействии лазерного излучения на молекулы ТНТ, а вследствие многофотонной ионизации органических примесей с последующим захватом образовавшихся электронов и серией ионно-молекулярных реакций между молекулами-мишенями, водой, кислородом [12]. Дополнительное введение паров нафталина, эффективного источника электронов при лазерной ионизации, приводит к значительному увеличению концентрации отрицательных ионов ТНТ [12, 13]. Лазерная ионизация ароматических нитросоединений с детектированием в отрицательной моде предпочтительнее положительной, так как наличие примесей значительно повышает выход отрицательных ионов, а положительные ионы ТНТ отсутствуют уже при концентрациях ниже  $10^{-11}$  г/см<sup>3</sup> [5, 14].

Спектрометры приращенной ионной подвижности более предпочтительны для портативных устройств детектирования нитросоединений в сравнении с масс-спектрометрами вследствие более высокой чувствительности [13, 15]. Однако точность идентификации с помощью масс-спектрометров значительно выше, следовательно, для получения достоверных результатов идентификации взрывчатых веществ требуется дополнительный мониторинг, например, с использованием масс-спектрометрического анализа ароматических нитросоединений с лазерной ионизацией. Таким образом, целью данной работы являлось создание способа масс-спектрометрического детектирования паров нитросоединений с ионизацией

импульсно-периодическим лазерным излучением с импульсами наносекундой длительности в условиях атмосферного давления.

## 2. Методика экспериментов

Для оптимизации параметров работы создаваемого источника ионов были проведены измерения масс-спектра фона (атмосферного воздуха лаборатории) и паров ТНТ посредством химической ионизации при атмосферном давлении (atmospheric pressure chemical ionization, далее — АРСИ) с помощью анодо направленной стримерной короны. Для детектирования ионов использовался масс-спектрометр (MS) — трехмерная квадрупольная ионная ловушка LCQ Classic производства Thermo Finnigan. Такая ловушка оснащена интерфейсом для ввода в вакуумную камеру ионов, образуемых при атмосферном давлении (atmospheric pressure interface, далее — АРІ). Основным элементом атмосферного интерфейса является узкий (внутренний диаметр  $\sim 0,1-0,5$  мм) длинный ( $\sim 150$  мм) нагреваемый капилляр ( $\sim 200-350^\circ$ ), соединяющий области внешней воздушной среды ( $\sim 760$  Торр) и первой ступени откачки вакуумной камеры масс-спектрометра ( $\sim 1$  Торр). Для создания коронного разряда в качестве высоковольтного электрода использовалась острая игла, которая размещалась на расстоянии 10 мм от среза входного капилляра АРІ, соединенного с заземленным корпусом масс-спектрометра. На иглу подавалось напряжение 2–8 кВ относительно заземленного корпуса MS. На нагреваемую подложку, расположенную вблизи разрядного промежутка, наносился образец ТНТ в сухом виде либо в виде раствора в ацетонитриле (концентрация 1 мг/мл). Нагреватель позволял контролируемо изменять концентрацию паров над поверхностью подложки. Масс-спектр отрицательных ионов ТНТ достаточно хорошо изучен [15–18], что позволило произвести положительный контроль и оптимизировать геометрию ионного источника и рабочие параметры масс-анализатора. Температура нагревателя измерялась с помощью термопары, позволяющей задавать определенную температуру нагревателя и, следовательно, поддерживать определенный уровень концентрации паров ТНТ над подложкой (вблизи поверхности подложки устанавливается давление насыщенных паров ТНТ при заданной температуре).

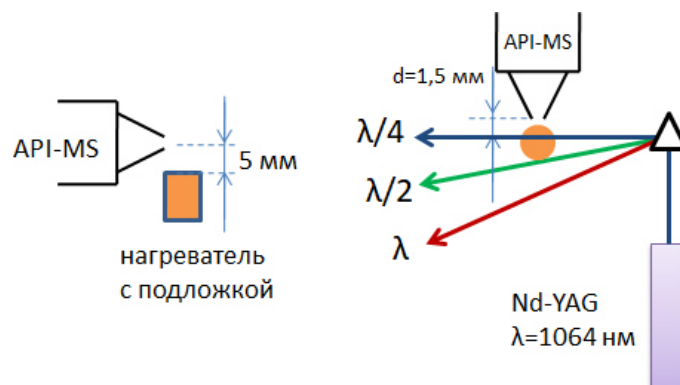


Рис. 1. Схема эксперимента при ионизации паров ТНТ лазерным излучением

Модификация данного ионного источника, представленная на рис. 1, применялась для исследования ионного состава, полученного в результате лазерной ионизации нитросоединений при атмосферном давлении. Лазерный пучок проходил на расстоянии  $d = 0,5-1$  мм от среза капилляра АРІ и на одном уровне со срезом капилляра АРІ. В работе применялся лазер с активной средой на основе кристалла Nd:YAG. В данном ионном источнике для ионизации паров использовалась только четвертая гармоника лазерного излучения  $\lambda = 266$  нм. В экспериментах использовались два экспериментальных образца лазеров, предоставленных ФГУП «НИИ Полюс», со следующими характеристиками: лазер с ламповой накачкой (средняя мощность излучения — 12 мВт, частота следования импульсов — 10 Гц, длительность импульса — 5 нс, предусмотрена возможность регулировки энергии

импульса в пределах 0,4–2,1 мДж/имп) и лазер с диодной накачкой (средняя мощность излучения — 17 мВт, частота следования импульсов — 300 Гц, длительность импульса — 0,5 нс).

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Исследование масс-спектра паров ТНТ с помощью стримерной короны

Для осуществления положительного контроля и оптимизации параметров ионной оптики масс-анализатора была проведена серия экспериментов по ионизации паров ТНТ с помощью коронного разряда. ТНТ подносился в сухом виде на подложке, температура которой изменялась от 20 до 60 °С. Напряжение на игле коронного разряда составляло 3–3,5 кВ относительно корпуса масс-анализатора. На рис. 2 представлен масс-спектр окружающего воздуха. Видно, что основная часть пиков фонового масс-спектра расположена за пределами ожидаемой области расположения пиков, соответствующих ионам ТНТ.

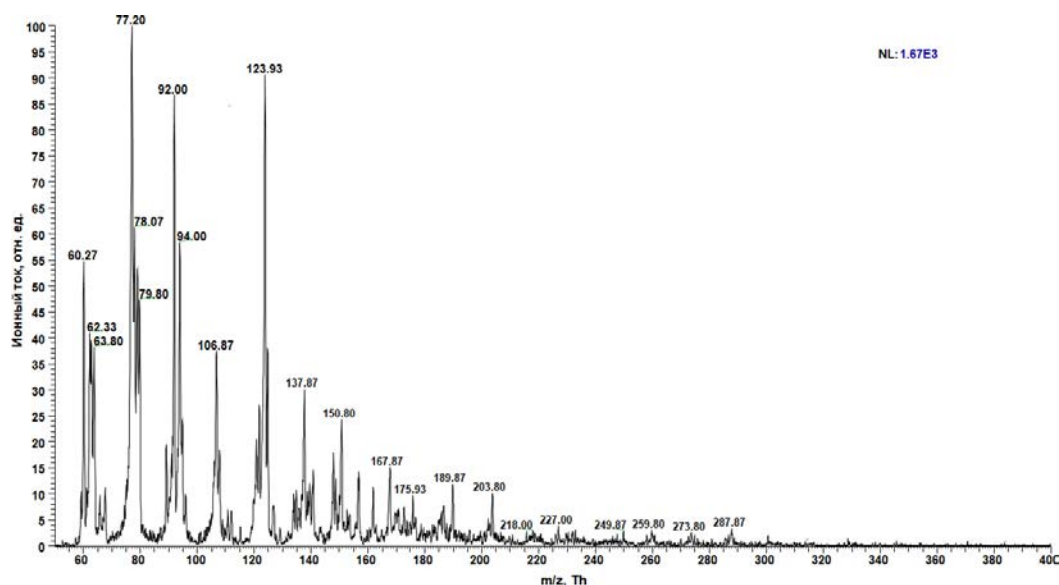


Рис. 2. Фоновый масс-спектр, полученный при ионизации лабораторного воздуха с помощью стримерной короны

На масс-спектре, полученном при ионизации паров ТНТ с помощью коронного разряда (рис. 3а), основными пиками, соответствующими отрицательным ионам ТНТ, являлись:  $[M]^-$  ( $m/z = 227$  Th),  $[M - H]^-$  ( $m/z = 226$  Th),  $[M - H + O]^-$  ( $m/z = 242$  Th),  $[M - NO]^-$  ( $m/z = 197$  Th). Ионы  $[M]^-$ ,  $[M - H]^-$  и  $[M - NO]^-$  характерны для химической ионизации при атмосферном давлении [12, 15, 19–21], в том числе в случае ионизации с помощью источников  $\beta^-$ -распада, например, таких как  $^3\text{H}$  и  $^{63}\text{Ni}$ . Кроме того, часто при атмосферной ионизации в отрицательной моде встречаются ионы  $[M - OH]^-$  ( $m/z = 210$  Th) и  $[M - O]^-$  ( $m/z = 211$  Th), однако в наших экспериментах интенсивность пиков, соответствующих указанным анионам, относительно низка.

При разности потенциалов между заземленным электродом и иглой коронного разряда более 5 кВ в масс-спектре появляются пики, соответствующие другим видам ионов (рис. 3б):  $[M - \text{H}_2\text{O} - \text{NO}]^-$  ( $m/z = 179$  Th),  $[M - 2\text{OH} - \text{NO}]^-$  ( $m/z = 163$  Th) и  $[M - \text{OH} - \text{NO}]^-$  ( $m/z = 150$  Th). Образование положительных ионов  $[M - \text{H}_2\text{O} - \text{NO}]^+$ ,  $[M - 2\text{OH} - \text{NO}]^+$  и  $[M - \text{OH} - \text{NO}]^+$  при ионизации в условиях среднего вакуума было показано ранее [22]: в ионном источнике — в случае электронного удара, в столкновительной ячейке масс-спектрометра — в режиме столкновительной фрагментации с нейтралями (collision-induced dissociation, далее — CID). Сравнение масс-спектра ТНТ, полученного при

химической ионизации при атмосферном давлении, с масс-спектром, полученном при электронном ударе и/или в результате CID-фрагментации, показало, что во всех трех случаях образуются ионы, сходные по составу, но различающиеся по знаку заряда и по массе не более, чем на 1 Да. Такой механизм образования фрагментов возможен только в случае диссоциации ионов через электронно-возбужденные состояния, причем энергии, приобретаемой электроном на длине свободного пробега, должно быть достаточно для осуществления электронного возбуждения атомной частицы, что, как правило, затруднительно в условиях атмосферного давления [23]. Тем не менее известно, что при значительных перенапряжениях разрядного промежутка область ионизации в режиме коронного разряда делокализуется, разряд становится более однородным [24, 25]. Это, по всей видимости, приводит к тому, что образованные в результате ионно-молекулярных реакций отрицательные ионы могут подвергаться на следующем этапе электронному возбуждению неупругим электронным ударом с последующей диссоциацией с образованием отрицательного иона и нейтрального осколка.

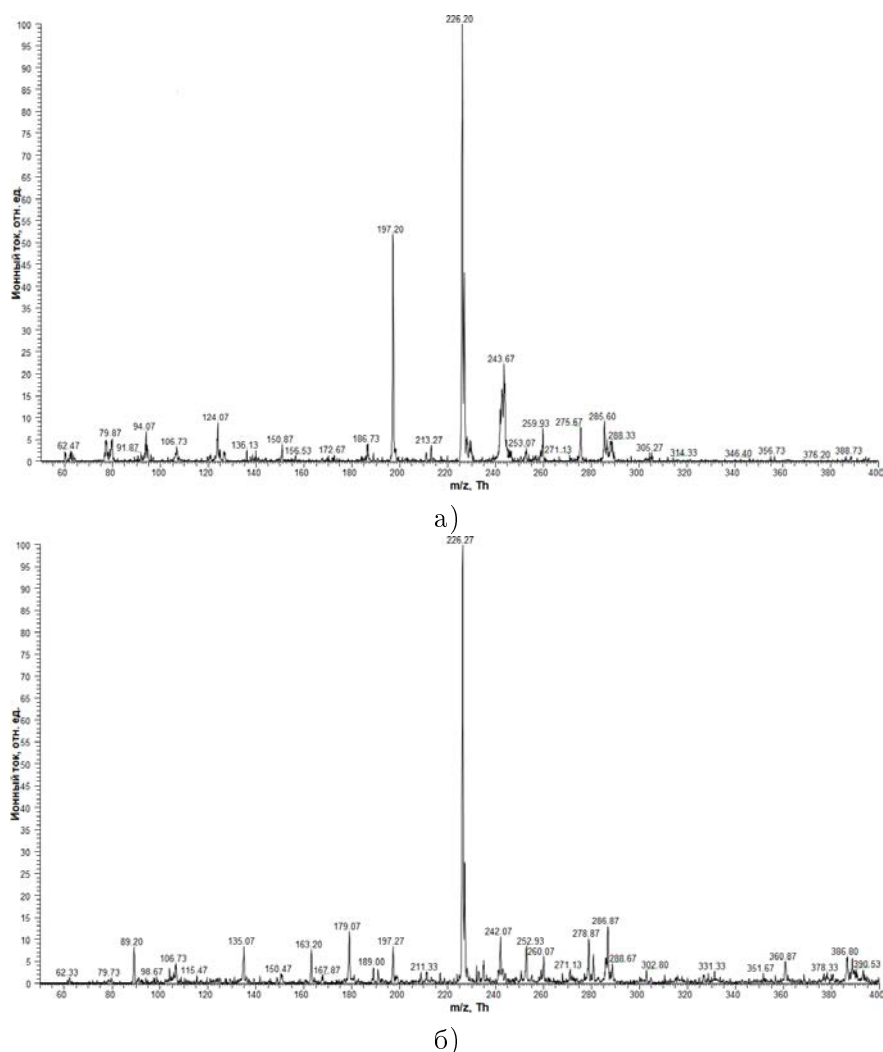


Рис. 3. Масс-спектр паров ТНТ, ионизация с помощью отрицательной стримерной короны при различной разности потенциалов разрядного промежутка: а) — напряжение на игле коронного разряда — менее 3,5 кВ, б) — более 5 кВ

Пример ионизации паров ТНТ коронным разрядом демонстрирует, что при атмосферном давлении в области отрицательных ионов возможен вариант образования дочерних ионов, подобный механизму ионизации электронным ударом. В случае, когда ионизация классическим электронным ударом технически невозможна, представляется перспективным применение ионизации коронным разрядом. Это позволит при определенных пара-

метрах разряда получить сходные аналитические результаты в случае ионизации при атмосферном давлении — идентификация вещества по фрагментам и зависимость полного ионного тока от концентрации. Однако проверка данного предположения требует проведения более подробного экспериментального исследования на различных объектах ионизации в разных геометрических и электрических условиях существования коронного разряда.

### 3.2. Ионизация паров ТНТ с помощью лазера ND:YAG с ламповой накачкой

При лазерной ионизации паров ТНТ в масс-спектре (рис. 4) присутствуют пики, соответствующие ионам  $[M]^-$  ( $m/z = 227$  Th),  $[M - H]^-$  ( $m/z = 226$  Th),  $[M - NO]^-$  ( $m/z = 197$  Th) и  $[M + O]^-$  ( $m/z = 243$  Th). Образование основного характерного иона  $[M]^-$  соответствует данным, полученным в работах по детектированию паров ТНТ с помощью спектрометров приращения ионной подвижности с лазерной ионизацией [2,4,5,12,14]. Этот пример демонстрирует возможность дополнительного масс-спектрометрического контроля данных, полученных при дрейф-спектрометрических измерениях паров нитросоединений в случае ионизации лазерным УФ-излучением.

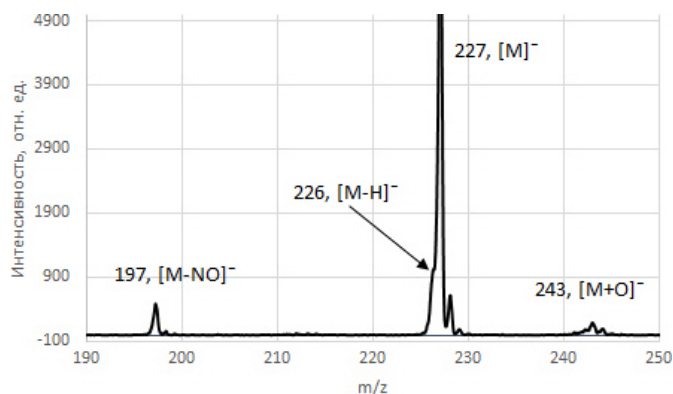


Рис. 4. Масс-спектр ТНТ при ионизации паров лазерным излучением (средняя мощность излучения — 12 мВт, частота следования импульсов — 10 Гц, длительность импульса — 5 нс)

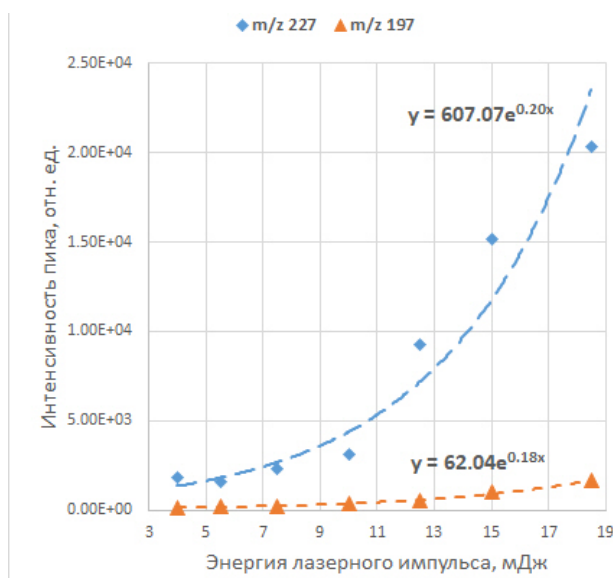


Рис. 5. Зависимость интенсивности пиков  $m/z = 227$  Th и  $m/z = 197$  Th от мощности лазерного излучения от 21 мДж (2,1 Вт/имп) до 4 мДж (0,4 Вт/имп)

Снижение мощности излучения лазера уменьшает величину полного ионного тока, однако относительная интенсивность пиков почти не изменяется. Рисунок 5 демонстрирует экспоненциальную зависимость интенсивности пиков  $m/z = 227$  Th и  $m/z = 197$  Th, причем скорости роста их интенсивности в зависимости от энерговклада, вносимого лазерным излучением, совпадают в пределах точности измерений. Таким образом, увеличение мощности лазера позволяет увеличить чувствительность метода детектирования нитросоединений в условиях атмосферного давления без значительного увеличения фонового сигнала.

Для определения порога обнаружения данной измерительной системы применялся калиброванный генератор паров, который обеспечивал в исследуемом воздухе концентрацию паров ТНТ на уровне  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>. Видно, что на спектре (рис. 6) присутствуют пики, соответствующие ионам  $[M]^-$  ( $m/z = 227$  Th) и  $[M - NO]^-$  ( $m/z = 197$  Th). Для верификации данных дополнительно был получен спектр фрагментации (CID) иона  $m/z = 227$  Th. Таким образом, мощности лазера и чувствительности масс-селективного детектора достаточно для того, чтобы измерительная система позволила достичь порога детектирования ТНТ с концентрацией паров не более  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>.

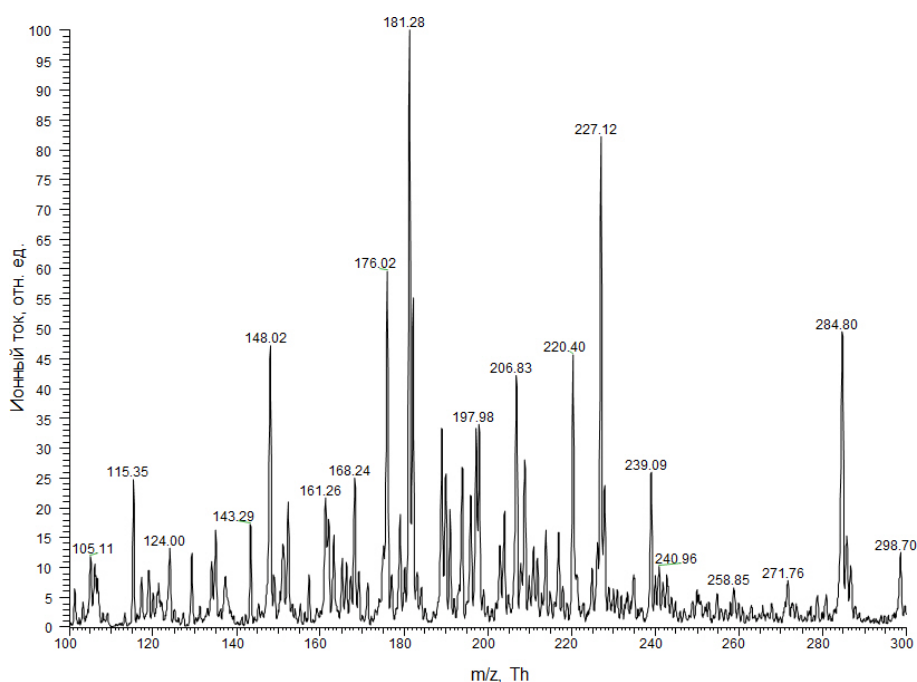


Рис. 6. Масс-спектр паров ТНТ из калиброванного парогенератора  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>

### 3.3. Сравнение аналитических характеристик лазерного ионного источника при использовании лазеров с разными временными характеристиками

С помощью калиброванного генератора паров ТНТ на  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup> проведено измерение порога обнаружения аналогично процедуре, описанной выше, для лазера с диодной накачкой (рис. 7). Оказалось, что при использовании для ионизации лазера с более быстрыми временными характеристиками достигается большая эффективность ионизации, большая чувствительность, следовательно, предел детектирования в данном случае должен быть ниже.

Для оценки чувствительности системы к парам ТНТ в качестве генератора паров ТНТ использовался нагреватель с подложкой, на которую наносился и высушивался раствор ТНТ в ацетонитриле с концентрацией ТНТ  $10^{-2}$  г/мл (рис. 1). Исходя из предположения, что непосредственно над поверхностью, где происходит сублимация ТНТ, устанавливается давление насыщенного пара ТНТ, для определения концентрации паров над подложкой

использовались данные, представленные в работах [26–28]. Были измерены масс-спектры. Интенсивность пика  $m/z = 227$  Th при ионизации паров лазером с ламповой и диодной накачкой в зависимости от концентрации паров ТНТ представлена на рис. 8. Видно, что при использовании для ионизации излучения с более короткими импульсами и с большей частотой повторения чувствительность (тангенс угла наклона графика) возрастает на полтора порядка.

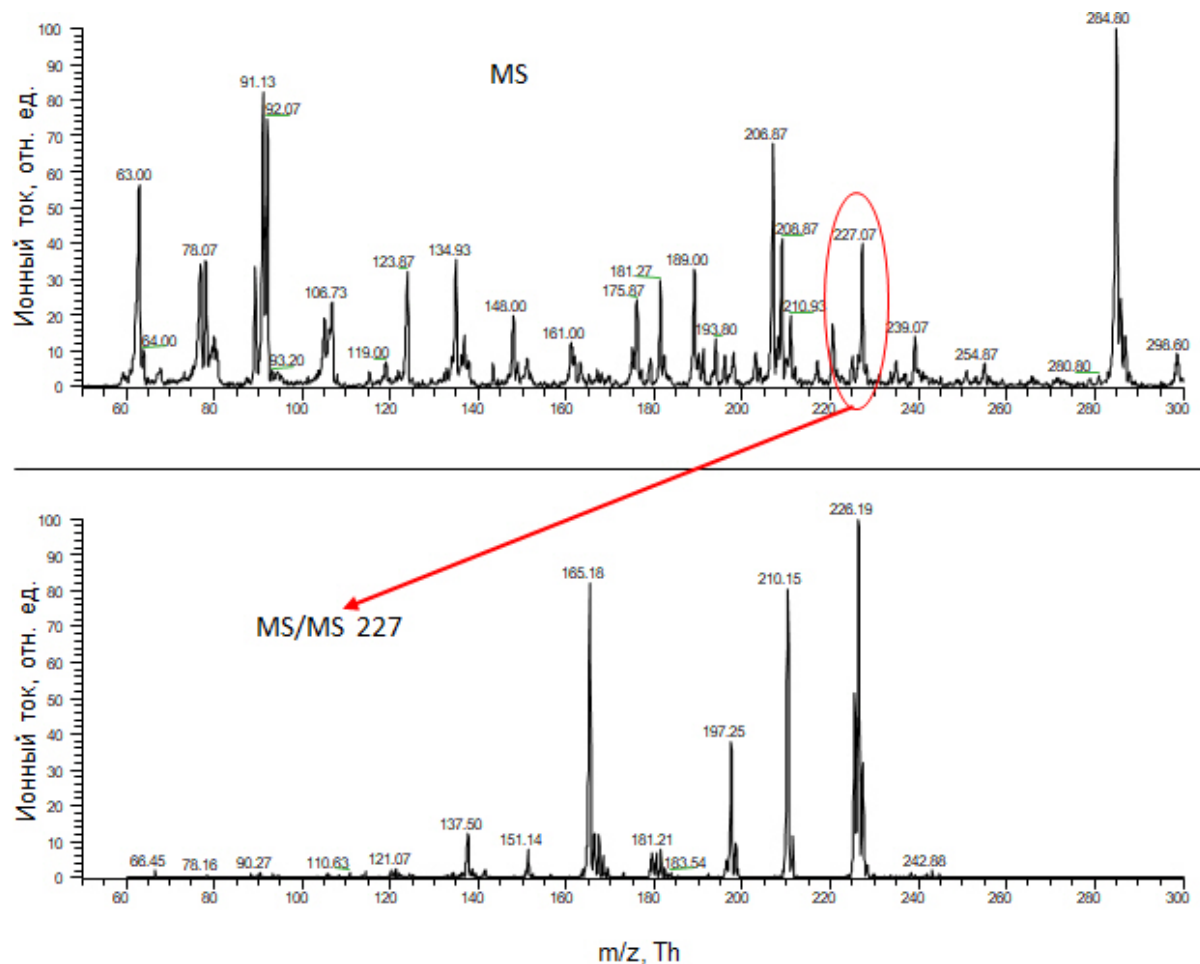


Рис. 7. Масс-спектр и MS/MS спектр ТНТ из парогенератора  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup> при ионизации лазером с диодной накачкой (частота повторения импульсов — 300 Гц, длительность импульса — 5 нс)

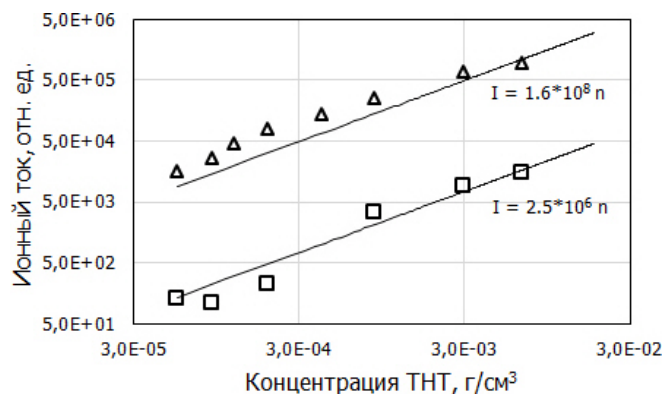


Рис. 8. Интенсивность пика  $m/z = 227$  в масс-спектре ТНТ в зависимости от концентрации паров ТНТ: квадраты — ионизация лазером с ламповой накачкой (длительность импульса — 5 нс, частота повторения импульсов 10 Гц), треугольники — лазером с диодной накачкой (длительность импульса — 0,5 нс, частота повторения импульсов — 300 Гц)



#### 4. Заключение

В данной работе был предложен новый способ масс-спектрометрического детектирования паров нитросоединений с ионизацией импульсно-периодическим лазерным излучением с импульсами наносекундой длительности в условиях атмосферного давления. На базе данного метода сконструирован комбинированный атмосферный ионный источник с двумя способами ионизации: импульсно-периодическим лазерным излучением с импульсами наносекундой длительности и коронным разрядом. Масс-спектрометрические исследования ароматических нитросоединений на примере паров ТНТ в режиме ионизации коронным разрядом показали, что образование отрицательных ионов в основном проходит вследствие ионно-молекулярных реакций. Увеличение разности потенциалов разрядного промежутка приводит к вторичной диссоциации образовавшихся ионов, причем фрагментация осуществляется по механизмам, схожим с ионизацией классическим электронным ударом в условиях среднего вакуума. Лазер с диодной накачкой (частота следования импульсов 300 Гц) по сравнению с лазером с ламповой накачкой (частота следования импульсов 10 Гц) при ионизации дает больший ионный ток, но создает меньшее разнообразие ионов в отрицательной моде. Показано, что порог обнаружения ТНТ с помощью данного метода составляет не более  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>, что позволяет использовать данный подход для создания быстрого портативного устройства, позволяющего с высокой чувствительностью и достоверностью обнаруживать следовые количества взрывчатых веществ в атмосферном воздухе. Продемонстрировано, что использование лазерного излучения с более короткими импульсами и более высокой частотой следования импульсов повышает эффективность ионизации, чувствительность и следовательно, предел детектирования ТНТ.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-58-52041\_ННС\_а, проводимого совместно с Национальным Научным комитетом в Тайбэе.

#### Литература

1. *Kostyukevich Y., Efremov D., Ionov V., Kukaev E., Nikolaev E.* Remote detection of explosives using Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometer installed on multicopter // *Journal of Mass Spectrometry*. 2017. V. 52, N 11. P. 777–782.
2. *Akmalov A.E., Bogdanov A.S., Kotkovskii G.E., Spitsyn E.M., Sychev A.V., Perederii A.N., Chistyakov A.A.* A laser desorption ion-mobility increment spectrometer for detection of ultralow concentrations of nitro compounds // *Instruments and experimental techniques*. 2013. V. 56, N 3. P. 309–316.
3. *Ewing R.G., Atkinson D.A., Clowers B.H.* Method for selective detection of explosives in mass spectrometer or ion mobility spectrometer at parts-per-quadrillion level // пат. 9123520 США. 2015.
4. *Chistyakov A.A., Kotkovskii G.E., Sychev A.V., Tugaenko A.V., Bogdanov A.S., Perederiy A.N., Spitsyn E.M.* Intracavity laser field asymmetric ion mobility spectrometer for highly efficient detection of organics // *Laser Physics Letters*. 2014. V. 11, N 6. 065605.
5. *Chistyakov A.A., Kotkovskii G.E., Odulo I.P., Sychev A.V., Bogdanov A.S., Perederiy A.N., Spitsyn E.M., Shestakov A.V.* A method for detecting ultra-low quantities of explosives with use a picosecond laser FAIMS analyzer // *SPIE Defense + Security. International Society for Optics and Photonics*. 2015. P. 94540S–94540S.
6. *Takats Z., Cotte-Rodriguez I., Talaty N., Chen H., Cooks R.G.* Direct, trace level detection of explosives on ambient surfaces by desorption electrospray ionization mass spectrometry // *Chemical Communications*. 2005. N 15. P. 1950–1952.
7. *Abakumov G.A., Podol'skaya L.S., Polyakov B.I., Simonov A.P., Fadeev V.V., Fadeeva N.A.* Effectiveness of two-stage photoionization of aromatic and heteroaromatic molecules

- in solutions under the action of UV laser radiation *Journal of Applied Spectroscopy* // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1977. V. 27, N 4. P. 1330–1333.
8. *Abakumov G.A., Polyakov B.I., Simonov A.P., Chuiko L.S., Yaroslavtsev V.T.* Stepwise photoionization of anthracene in the gas phase by ultraviolet laser pulses. *Optics and Spectroscopy* // *Optics and Spectroscopy*. 1982. V. 53. P. 151–153.
  9. *Ledingham K.W.D., Singhal R.P.* High intensity laser mass spectrometry — a review // *International journal of mass spectrometry and ion processes*. 1997. V. 163, N 3. P. 149–168.
  10. *Marshall A., Clark A., Ledingham K.W.D., Sander J., Singhal R.P.* Laser ionisation studies of nitroaromatic and  $\text{NO}_x$  ( $x = 1$  or  $2$ ) molecules in the region 224–238 nm // *International journal of mass spectrometry and ion processes*. 1993. V. 125, N 2–3. P. R21–R26.
  11. *Tönnies K., Schmid R.P., Weickhardt C., Reif J., Grottemeyer J.* Multiphoton ionization of nitrotoluenes by means of ultrashort laser pulses // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2001. V. 206, N 3. P. 245–250.
  12. *Вебер А.А., Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Чистяков А.А.* Образование отрицательных ионов нитроароматических соединений в газах при лазерном УФ-облучении // *Химическая физика*. 2010. Т. 29, № 8. С. 20–28.
  13. *Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Новикова В.В., Чистяков А.А.* Лазерный спектрометр ионной подвижности // *Приборы и техника эксперимента*. 2009. № 2. С. 110–116.
  14. *Akmalov A.E., Chistyakov A.A., Kotkovskii G.E., Martynov I.L., Spitsin E.M.* Laser ion mobility spectrometry in the detection of ultra-low quantities of explosives // *European Journal of Mass Spectrometry*. 2017. V. 23, N 4. P. 140–145.
  15. *Ewing R.G., Atkinson D.A., Eiceman G.A., Ewing G.J.* A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds // *Talanta*. 2001. V. 54, N 3. P. 515–529.
  16. *Kojima K., Sakairi M., Takada Y., Nakamura J.* Vapor detection of TNT and RDX using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry with counter-flow introduction (CFI) // *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*. 2000. V. 48, N 5. P. 360–362.
  17. *Spangler G.E., Lawless P.A.* Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography // *Analytical Chemistry*. 1978. V. 50, N 7. P. 884–892.
  18. *Huang S.D., Kolaitis L., Lubman D.M.* Detection of explosives using laser desorption in ion mobility spectrometry/mass spectrometry // *Applied spectroscopy*. 1987. V. 41, N 8. P. 1371–1376.
  19. *Karasek F.W.* Detection of TNT in air // *RESEARCH-DEVELOPMENT*. 1974. V. 25, N 5. P. 32–36.
  20. *Karasek F.W., Denney D.W.* Detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene vapours in air by plasma chromatography // *Journal of Chromatography A*. 1974. V. 93, N 1. P. 141–147.
  21. *Popov I.A., Chen H., Kharybin O.N., Nikolaev E.N., Cooks R.G.* Detection of explosives on solid surfaces by thermal desorption and ambient ion/molecule reactions // *Chemical Communications*. 2005. N 15. P. 1953–1955.
  22. *Carper W.R., Dorey R.C., Tomer K.B., Crow F.W.* Mass spectral fragmentation pathways in 2-, 4-, 6-trinitrotoluene derived from a MS/MS unimolecular and collisionally activated dissociation study // *Journal of Mass Spectrometry*. 1984. V. 19, N 12. P. 623–626.
  23. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. С. 486–530.
  24. *Starikovskaia S.M., Kukaev E.N., Kuksin A.Y., Nudnova M.M., Starikovskii A.Y.* Analysis of the spatial uniformity of the combustion of a gaseous mixture initiated by a nanosecond discharge // *Combustion and flame*. 2004. V. 139, N 3. P. 177–187.

25. Александров Н.Л., Киндышева С.В., Кукаев Е.Н., Стариковская С.М., Стариковский А.Ю. Моделирование динамики воспламенения метано-воздушной смеси высоковольтным наносекундным разрядом // Физика плазмы. 2009. Т. 35, № 10. С. 941–956.
26. Lenchitz C., Velicky R.W. Vapor pressure and heat of sublimation of three nitrotoluenes // Journal of Chemical and Engineering Data. 1970. V. 15, N 3. P. 401–403.
27. Leggett D.C., Jenkins T.F., Murrmann R.P. Composition of vapors evolved from military TNT as influenced by temperature, solid composition, age, and source // Cold Regions Research and Engineering Lab Hanover NH. 1977. N CRREL-SR-77-16.
28. Alnemrat S., Hooper J.P. Predicting Temperature-Dependent Solid Vapor Pressures of Explosives and Related Compounds Using a Quantum Mechanical Continuum Solvation Model // Physical Chemistry A. 2013. V. 117, N 9. P. 2035–2043.

## References

1. Kostyukevich Y., Efremov D., Ionov V., Kukaev E., Nikolaev E. Remote detection of explosives using Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometer installed on multicopter. Journal of Mass Spectrometry. 2017. V. 52, N 11. P. 777–782.
2. Akmalov A.E., Bogdanov A.S., Kotkovskii G.E., Spitsyn E.M., Sychev A.V., Perederii A.N., Chistyakov A.A. A laser desorption ion-mobility increment spectrometer for detection of ultralow concentrations of nitro compounds. Instruments and experimental techniques. 2013. V. 56, N 3. P. 309–316.
3. Ewing R.G., Atkinson D.A., Clowers B.H. Method for selective detection of explosives in mass spectrometer or ion mobility spectrometer at parts-per-quadrillion level. pat. 9123520 USA. 2015.
4. Chistyakov A.A., Kotkovskii G.E., Sychev A.V., Tugaenko A.V., Bogdanov A.S., Perederiy A.N., Spitsyn E.M. Intracavity laser field asymmetric ion mobility spectrometer for highly efficient detection of organics. Laser Physics Letters. 2014. V. 11, N 6. 065605.
5. Chistyakov A.A., Kotkovskii G.E., Odulo I.P., Sychev A.V., Bogdanov A.S., Perederiy A.N., Spitsyn E.M., Shestakov A.V. A method for detecting ultra-low quantities of explosives with use a picosecond laser FAIMS analyzer. SPIE Defense+ Security. International Society for Optics and Photonics. 2015. P. 94540S–94540S.
6. Takats Z., Cotte-Rodriguez I., Talaty N., Chen H., Cooks R.G. Direct, trace level detection of explosives on ambient surfaces by desorption electrospray ionization mass spectrometry. Chemical Communications. 2005. N 15. P. 1950–1952.
7. Abakumov G.A., Podol'skaya L.S., Polyakov B.I., Simonov A.P., Fadeev V.V., Fadeeva N.A. Effectiveness of two-stage photoionization of aromatic and heteroaromatic molecules in solutions under the action of UV laser radiation Journal of Applied Spectroscopy. Journal of Applied Spectroscopy. 1977. V. 27, N 4. P. 1330–1333.
8. Abakumov G.A., Polyakov B.I., Simonov A.P., Chuiko L.S., Yaroslavtsev V.T. Stepwise photoionization of anthracene in the gas phase by ultraviolet laser pulses. Optics and Spectroscopy. Optics and Spectroscopy. 1982. V. 53. P. 151–153.
9. Ledingham K.W.D., Singhal R.P. High intensity laser mass spectrometry — a review. International journal of mass spectrometry and ion processes. 1997. V. 163, N 3. P. 149–168.
10. Marshall A., Clark A., Ledingham K.W.D., Sander J., Singhal R.P. Laser ionisation studies of nitroaromatic and NO<sub>x</sub> (x = 1 or 2) molecules in the region 224–238 nm. International journal of mass spectrometry and ion processes. 1993. V. 125, N 2–3. P. R21–R26.
11. Tönnies K., Schmid R.P., Weickhardt C., Reif J., Grottemeyer J. Multiphoton ionization of nitrotoluenes by means of ultrashort laser pulses. International Journal of Mass Spectrometry. 2001. V. 206, N 3. P. 245–250.

12. *Veber A.A., Kotkovskii G.E., Martynov I.L., Chistyakov A.A.* Formation of anions of nitroaromatic compounds in gases during UV laser irradiation. *Russian Journal of Physical Chemistry B, Focus on Physics*. 2010. V. 4, N 4. P. 548–556.
13. *Kotkovskii G.E., Martynov I.L., Novikova V.V., Chistyakov A.A.* A laser ion-mobility spectrometer. *Instruments and Experimental Techniques*. 2009. V. 52, N 2. P. 253–259.
14. *Akmalov A.E., Chistyakov A.A., Kotkovskii G.E., Martynov I.L., Spitsin E.M.* Laser ion mobility spectrometry in the detection of ultra-low quantities of explosives. *European Journal of Mass Spectrometry*. 2017. V. 23, N 4. P. 140–145.
15. *Ewing R.G., Atkinson D.A., Eiceman G.A., Ewing G.J.* A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. *Talanta*. 2001. V. 54, N 3. P. 515–529.
16. *Kojima K., Sakairi M., Takada Y., Nakamura J.* Vapor detection of TNT and RDX using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry with counter-flow introduction (CFI). *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*. 2000. V. 48, N 5. P. 360–362.
17. *Spangler G.E., Lawless P.A.* Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography. *Analytical Chemistry*. 1978. V. 50, N 7. P. 884–892.
18. *Huang S.D., Kolaitis L., Lubman D.M.* Detection of explosives using laser desorption in ion mobility spectrometry/mass spectrometry. *Applied spectroscopy*. 1987. V. 41, N 8. P. 1371–1376.
19. *Karasek F.W.* Detection of TNT in air. *RESEARCH-DEVELOPMENT*. 1974. V. 25, N 5. P. 32–36.
20. *Karasek F.W., Denney D.W.* Detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene vapours in air by plasma chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1974. V. 93, N 1. P. 141–147.
21. *Popov I.A., Chen H., Kharybin O.N., Nikolaev E.N., Cooks R.G.* Detection of explosives on solid surfaces by thermal desorption and ambient ion/molecule reactions. *Chemical Communications*. 2005. N 15. P. 1953–1955.
22. *Carper W.R., Dorey R.C., Tomer K.B., Crow F.W.* Mass spectral fragmentation pathways in 2-, 4-, 6-trinitrotoluene derived from a MS/MS unimolecular and collisionally activated dissociation study. *Journal of Mass Spectrometry*. 1984. V. 19, N 12. P. 623–626.
23. *Rayzer U.P.* *Physics of Gas Discharge*. Moscow.: Nauka, 1987. P. 486–530.
24. *Starikovskaya S.M., Kukaev E.N., Kuksin A.Y., Nudnova M.M., Starikovskii A.Y.* Analysis of the spatial uniformity of the combustion of a gaseous mixture initiated by a nanosecond discharge. *Combustion and flame*. 2004. V. 139, N 3. P. 177–187.
25. *Aleksandrov N.L., Kindysheva S.V., Kukaev E.N., Starikovskaya S.M., Starikovskii A.Y.* Simulation of the ignition of a methane-air mixture by a high-voltage nanosecond discharge. *Plasma Physics Reports*. 2009. V. 35, N 10. P. 941–956.
26. *Lenchitz C., Velicky R.W.* Vapor pressure and heat of sublimation of three nitrotoluenes. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1970. V. 15, N 3. P. 401–403.
27. *Leggett D.C., Jenkins T.F., Murrmann R.P.* Composition of vapors evolved from military TNT as influenced by temperature, solid composition, age, and source. *Cold Regions Research and Engineering Lab Hanover NH*. 1977. N CRREL-SR-77-16.
28. *Alnemrat S., Hooper J.P.* Predicting Temperature-Dependent Solid Vapor Pressures of Explosives and Related Compounds Using a Quantum Mechanical Continuum Solvation Model. *Physical Chemistry A*. 2013. V. 117, N 9. P. 2035–2043.

Поступила в редакцию 30.11.2017