

УДК 543.54

ЛАЗЕРНЫЙ ДЕСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР ПРИРАЩЕНИЯ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СВЕРХМАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

© 2013 г. А. Э. Акмалов, А. С. Богданов*, Г. Е. Котковский, Е. М. Спицын**,
А. В. Сычев, А. Н. Передерий*, А. А. Чистяков

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”

Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31

**Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики*

Россия, 117454, Москва, просп. Вернадского, 78

*** НИИ “Полус” им. М.Ф. Стельмаха*

Россия, 117342, Москва, ул. Введенского, 3

E-mail: geko@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2012 г.

Описан компактный прибор, впервые реализующий метод анализа вещества, который объединяет лазерную десорбцию молекул аналита и лазерную ионизацию воздушной пробы со спектрометрией приращения ионной подвижности. Используется импульсное излучение 4-й гармоники портативного (2.6 кг) лазера GSGG: Cr³⁺:Nd³⁺, $\lambda = 266$ нм. Предел обнаружения созданного лазерного десорбционного спектрометра приращения ионной подвижности составляет 40 пг по тринитротолуолу (ТНТ), линейный динамический диапазон по ТНТ – 0.1–20 нг. Представлены результаты детектирования нитросоединений: тринитротолуола, циклотриметилентринитрамина (гексогена), октогена. Показано, что лазерная десорбция нитросоединений с металла сопровождается их разложением на поверхности и выходом фрагментов. Получен ионный сигнал при ионизации нитросоединений вне спектрометра.

DOI: 10.7868/S003281621303018X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка методов, обеспечивающих повышение чувствительности газоанализаторов для регистрации сверхмалых концентраций органических соединений в воздухе, является востребованной и актуальной задачей. Такие приборы могут входить в состав комплексных систем транспортной и общественной безопасности в качестве детекторов взрывчатых (в.в.), отравляющих и наркотических веществ.

Существующие портативные детекторы паров и следов в.в. в качестве способа регистрации используют в основном спектрометрию ионной подвижности (с.и.п.) (традиционную или нелинейную (спектрометрию приращения ионной подвижности (с.п.и.п.)) [1–4] и хроматографию. Приборы на основе с.п.и.п. обеспечивают высокую скорость анализа (1–10 с), не требуют подготовки пробы или ее предварительного концентрирования, портативны и имеют пределы обнаружения в несколько раз ниже, чем детекторы на основе с.и.п. [5].

Традиционные источники ионов для современных спектрометров ионной подвижности разрабатываются на основе коронного разряда или

β -излучения и при малых размерах и низком энергопотреблении (либо его отсутствии в случае β -источника) имеют низкую селективность ионизации, сопровождающуюся сильной фрагментацией молекул пробы и сложными ионно-молекулярными реакциями, ведущими к образованию побочных ионных пиков.

Декларируемый предел обнаружения детекторов в.в. на основе с.и.п. и с.п.и.п. с традиционными ионными источниками составляет 10^{-13} – 10^{-14} г/см³ для воздушной фазы и ~100 пг для следовых количеств и сохраняется неизменным на протяжении длительного времени.

В работах [6, 7] сообщалось о создании с использованием методов лазерной ионизации и с.п.и.п. высокочувствительного спектрометра с пределом обнаружения на уровне $3 \cdot 10^{-15}$ г/см³ по тринитротолуолу (ТНТ) для эффективного детектирования сверхмалых концентраций молекул нитросоединений.

Целью данной работы является разработка метода анализа вещества, объединяющего лазерную десорбцию следовых количеств аналита с широкого класса поверхностей и лазерную ионизацию воздушной пробы с методикой с.п.и.п. для детек-

тирования нитросоединений с низким пределом обнаружения, а также создание портативного высокочувствительного лазерного десорбционного спектрометра приращения ионной подвижности.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Эффективность и селективность лазерного излучения у.ф.-диапазона для многоступенчатой ионизации ароматических соединений, в том числе нитросодержащих, известна давно [8, 9]. Такие соединения благодаря большим сечениям поглощения в диапазоне 220–270 нм могут быть легко ионизованы у.ф.-излучением через промежуточные возбужденные синглетные и триплетные состояния. В [10] показано, что, если разность между двойной энергией кванта возбуждения $2E_{ph}$ и энергией ионизации E_i составляет более 1 эВ, процессы переноса заряда с образованием отрицательных ионов некоторых ароматических соединений протекают максимально эффективно, а спектры ионной подвижности представляют собой нефрагментированные монопики однозарядных ионов исходных веществ. В работе [11] получена селективная регистрация ТНТ без фрагментационных пиков в спектре приращения ионной подвижности для отрицательных ионов в воздухе.

Широко известны MALDI и SALDI ионные источники, в которых лазерное излучение используется для возбуждения матрицы (поверхности) с последующей эффективной ионизацией исследуемого вещества на поверхности или в газовой фазе [12–14].

Тем не менее, применение лазерных ионных источников для создания портативных переносных детекторов в.в. на основе с.и.п. и с.п.и.п. было до последнего времени проблематичным из-за высокого энергопотребления, массы и габаритов у.ф.-лазеров, а также из-за специальных требований к подготовке пробы источников матричной и поверхностной лазерной ионизации.

По этой же причине до настоящего времени мало обсуждалось использование лазерного луча для сканирования поверхности с целью детектирования на ней следовых количеств нитросоединений на сверхнизком уровне. Между тем, именно лазерная десорбция вещества с поверхности приводит к резкому увеличению его концентрации n в воздушной пробе, приближая значение n к пределу обнаружения прибора.

Стремительный прогресс в лазерной технике обусловил возможность разработки методики, объединяющей лазерную ионизацию и десорбцию с регистрацией ионов по методу с.п.и.п., и создания высокочувствительных портативных детекторов в.в. на основе этой методики.

В методе с.п.и.п. разделение ионов происходит по зависимой от величины поля компоненте подвижности. При сильных электрических полях (>10000 В/см) связь скорости ионного дрейфа с величиной поля перестает быть линейной. В этом случае для дрейфовой скорости v учитывается значение k второй поправки к подвижности:

$$v = \mu E \oplus kE^3,$$

где μ — подвижность в слабых полях.

Это свойство дает возможность разделения ионов по различию их подвижности в сильных и слабых полях. Изменение подвижности в сильном электрическом поле отражает размер иона, его взаимодействие со средой и структурную жесткость.

Для такого разделения используется несимметричное по полярности высокочастотное электрическое поле, в котором ионы, совершая быстрые осцилляции с полем, разделяются по значению k в плоскости, ортогональной направлению потока газа-носителя. Экспериментальной величиной, отражающей изменение ионной подвижности, вызванное воздействием сильного электрического поля, является компенсирующее напряжение U_c .

Подробно принцип работы с.п.и.п. описан в других публикациях, например [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА

Общая схема созданного лазерного десорбционного спектрометра приращения ионной подвижности представлена на рис. 1.

Источником лазерного излучения служит портативный ($290 \times 143 \times 95$ мм) импульсный твердотельный лазер (масса 2.6 кг) с генерацией гармоник на основе элемента GSGG : Cr^{3+} : Nd^{3+} . Размеры лазера указаны вместе с блоком питания и управления. Длина волны излучения 266 нм, частота следования импульсов 10 Пц, длительность импульса 5 нс, энергия в импульсе — переменная, от 60 до 4000 мкДж. Потребляемая мощность лазера 40 Вт.

Плоскополяризованное в горизонтальной плоскости излучение двумя поворотными призмами 3 с диэлектрическим просветлением направляется в спектрометр ионной подвижности со стороны цилиндрической разделительной камеры 6 через ее внутренний электрод 7. Параметры разделяющего напряжения: частота 160 кГц, амплитуда 3600 В.

Ввод пробы осуществляется через прогреваемый канал, соосный с лазерным лучом. Проба ионизируется в ионном источнике 9, который представляет собой совокупность входной диафрагмы и дрейфовых колец, с напряженностью поля 100 В/см. Физиче-

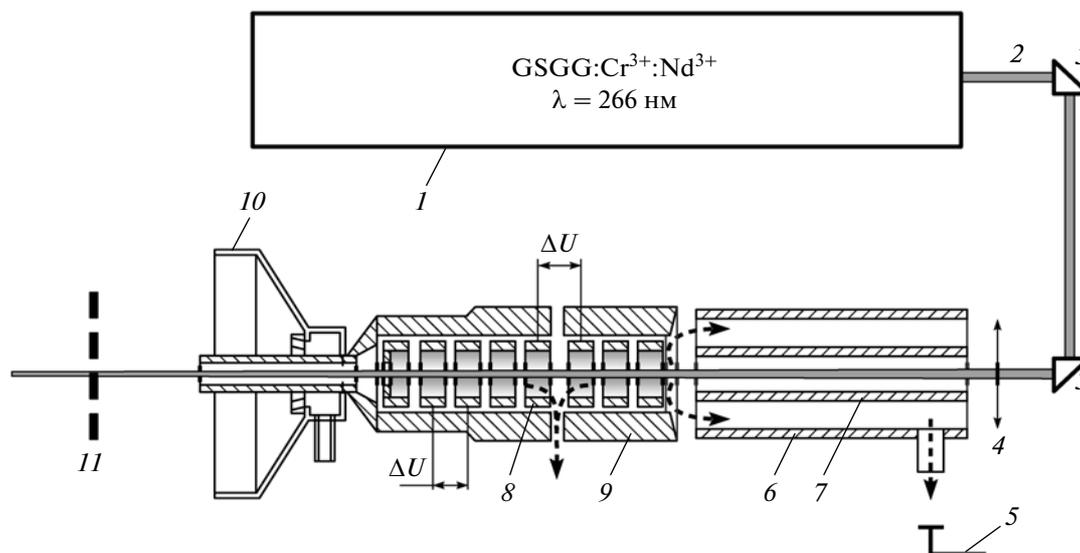


Рис. 1. Схема лазерного спектрометра ионной подвижности. 1 – лазер; 2 – лазерный луч; 3 – поворотная призма; 4 – линза; 5 – коллектор электрометрического усилителя; 6 – цилиндрическая разделительная камера с.п.и.п.; 7 – внутренний электрод разделительной камеры с.п.и.п.; 8 – дрейфовое кольцо; 9 – лазерный ионный источник; 10 – устройство отбора пробы; 11 – схематическое изображение исследуемой поверхности.

ские параметры ионного источника выбраны из условия квазинепрерывности ионного потока. Это означает, что образованный лазерным импульсом ионный сгусток за время между лазерными импульсами проходит расстояние меньше собственной длины. Тогда при частотно-периодической работе лазера, необходимой для создания ионизирующей плотности мощности излучения $\geq 10^5$ Вт/см², совокупность движущихся ионных сгустков будет представлять собой практически непрерывный поток ионов [7].

Лазерный луч на входе в разделительную камеру фокусируется линзой таким образом, чтобы перетяжка пучка располагалась за границей области эффективного отбора пробы. Размер этой области примерно совпадает с диаметром устройства отбора пробы.

Важно, что в процессе ионизации нитросоединений в требуемом диапазоне концентраций в ионном источнике лазерный луч практически не поглощается и в описанной конструкции прибора может быть использован для получения лазерной десорбции при выводе излучения из спектрометра.

Режим лазерной десорбции реализован в области до 20 см от края устройства отбора пробы спектрометра выходящим из него фокусированным лазерным лучом с плотностью мощности 10^6 – 10^8 Вт/см². Изменение плотности мощности излучения на образце, осуществляемое изменением расстояния между образцом и прибором, необходимо для оптимизации режима десорбции

в зависимости от коэффициента поглощения исследуемой поверхности.

Режим работы спектрометра без лазерной десорбции реализуется посредством установки в торец канала отбора пробы съемной заглушки. Заглушка препятствует выходу лазерного луча наружу и, как показали проведенные эксперименты, не мешает отбору пробы.

Регистрация данных спектрометром может осуществляться двумя способами. Первый способ – получение спектров ионной подвижности – реализуется путем изменения компенсирующего напряжения в требуемом диапазоне. Время получения спектров составляет от нескольких секунд до минуты и более. При втором способе – получении пиковых значений ионного тока – прибор работает как ионный фильтр для ионов одного типа: величина компенсирующего напряжения устанавливается в узком диапазоне ($\Delta U \sim 0.1$ В), соответствующем амплитуде пика анализируемого вещества.

Результаты измерений представляют собой набор фрагментов спектров, последовательность которых описывает изменение со временем концентрации исследуемого вещества в ионном источнике. На рис. 2а приведена полученная этим способом типичная зависимость для десорбции ТНТ одним лазерным импульсом с поверхности алюминиевой фольги.

Нами использовались образцы нитросоединений, которые являются основой большинства взрывчатых веществ: тринитротолуол (ТНТ), циклотриметилентринитрамин (гексоген), циклотетра-

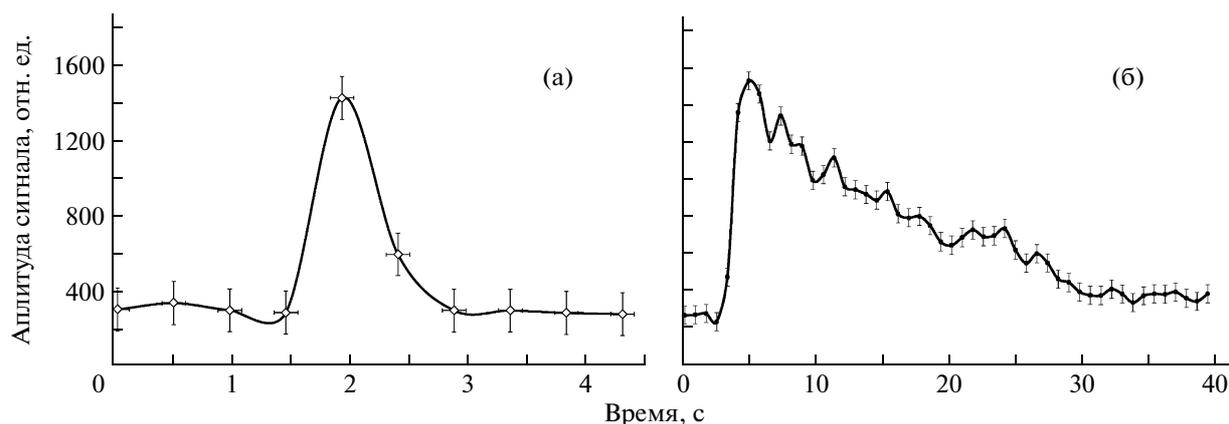


Рис. 2. Кинетика десорбции молекул ТНТ от одного лазерного импульса (а) и термодесорбции 10 нг ТНТ (б).

метилентетранитрамин (октоген). Для определения предела обнаружения и динамического диапазона применялась подложка из алюминиевой фольги или кварцевого стекла с высаженным на ней раствором ТНТ в ацетонитриле.

Были изготовлены растворы с концентрациями ν от 1 мг/мл до 0.005 мкг/мл. На чистую подложку высаживался раствор ТНТ объемом $V = 10$ мкл, образующий пятно площадью $S = 0.6-0.7$ см². Расчет массы ТНТ, десорбированного лазерным у.ф.-излучением за 1 импульс, проводился по формуле $M = V\nu\sigma/S$, где $\sigma = \pi D^2/4$ – площадь сечения лазерного пучка, D – его диаметр, определяемый из условия падения интенсивности излучения в e раз по сравнению с максимальным значением. Предварительно было показано, что в границах эффективной области десорбции, совпадающей с σ , при плотности мощности $\geq 10^6$ Вт/см² вся масса ТНТ при поверхностных концентрациях < 10 монослоев десорбируется за один лазерный импульс. Для определения диаметра D проводилось фотометрирование пучка.

Отдельно исследовался процесс термодесорбции ТНТ. Для этого образцы на фольге помещались в термодесорбционный нагревательный модуль, где нагревались в течение ~ 1 с до 80°C. Модуль устанавливался на входе канала отбора пробы спектрометра. На рис. 2б приведена временная зависимость сигнала при термодесорбции 10 нг ТНТ. Из сравнения с рис. 2а видно, что термодесорбция протекает на порядок медленнее лазерной.

Спектрометр имеет встроенный микрокомпьютер под управлением операционной системы LINUX, жидкокристаллический экран размером 4.3" с возможностью отображения спектров, блок автономного электропитания на 4 ч непрерывной работы. Масса прибора 6.8 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены спектры приращения ионной подвижности для отрицательных ионов при регистрации паров нитросоединений, полученные в режиме без выхода лазерного излучения из спектрометра (с использованием нагревательного модуля либо без него). Видно, что спектр ТНТ представлен несколькими пиками. Основной пик при напряжении 4–6 В, как показано в [15], соответствует иону (ТНТ-Н)⁻. В режиме лазерного воздействия на молекулы, сорбированные на поверхности алюминиевой фольги, ион (ТНТ-Н)⁻ также регистрируется (рис. 4). Вместе с тем, при десорбции ТНТ получен еще один интенсивный ионный пик с малой величиной второй поправки k к подвижности, находящийся в диапазоне компенсирующего напряжения 0–2 В. При сравнении с результатами масс-спектрометрических исследований [16] определено, что этот ионный пик соответствует окиси азота. Образование NO при воздействии на нитросоединения лазерного излучения с плотностью мощности 10^6-10^7 Вт/см² является результатом диссоциации молекул в нижнем триплетном состоянии [17].

Схожая картина наблюдается для гексогена: основной ионный пик при регистрации в режиме лазерного воздействия на сорбированные на поверхности алюминиевой фольги молекулы (рис. 4) в основном совпадает с пиком гексогена в режиме без выхода лазерного излучения (рис. 3), т.е. имеет место лазерно-стимулированная десорбция молекул. Регистрация в спектре NO, как и для ТНТ, указывает на диссоциацию молекул гексогена. Вместе с тем видно, что спектр образован более сложным составом фрагментов в сравнении с ТНТ. Можно предположить, что в данном случае диссоциация протекает с образованием нескольких молекулярных фрагментов.

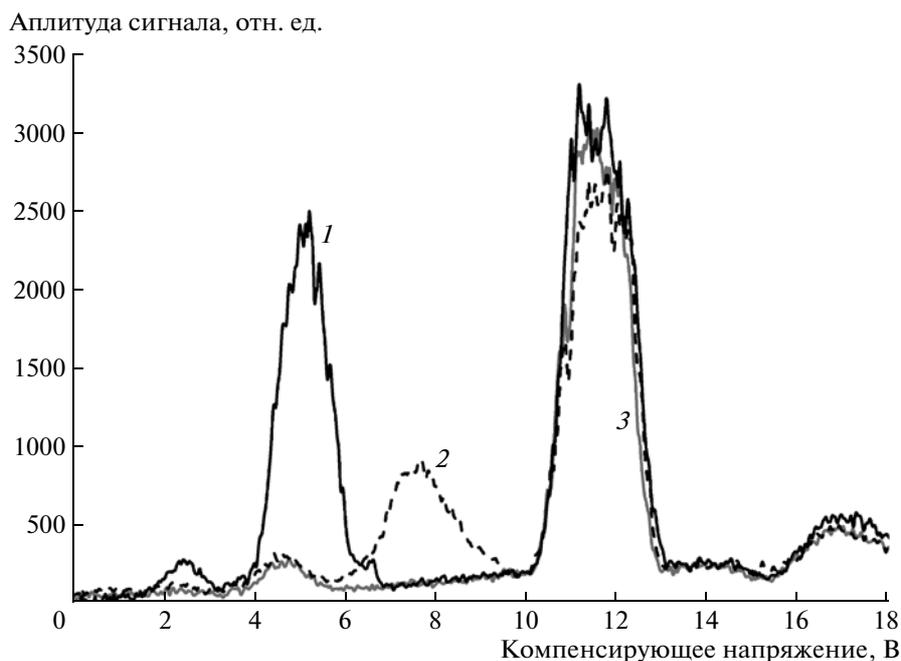


Рис. 3. Спектры приращения ионной подвижности отрицательных ионов при регистрации паров нитросоединений. 1 – TNT; 2 – гексоген; 3 – фоновый сигнал. Октоген не зарегистрирован.

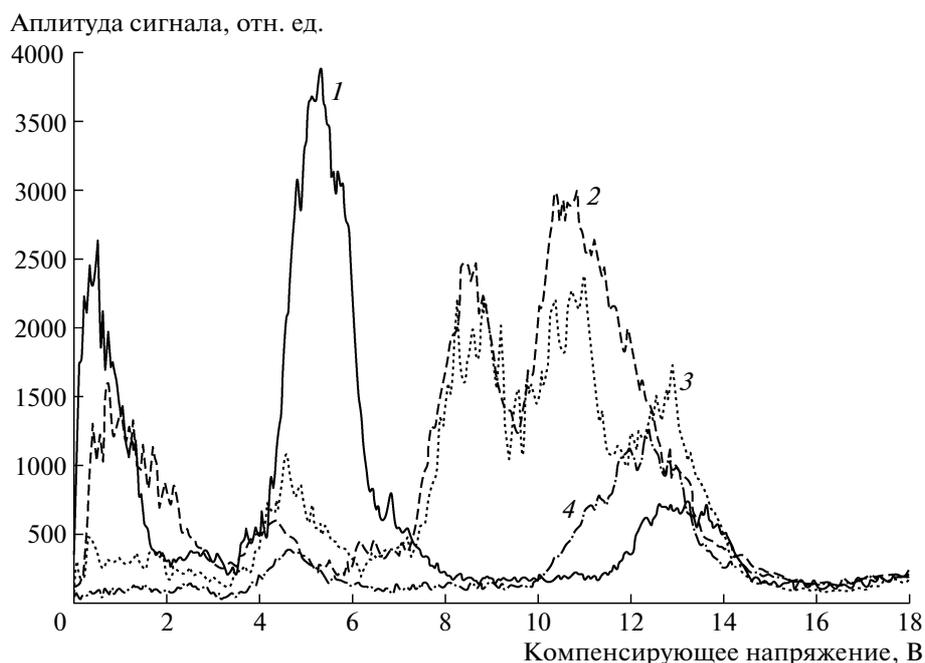


Рис. 4. Спектры приращения ионной подвижности отрицательных ионов при регистрации в режиме лазерного воздействия на молекулы, сорбированные на поверхности алюминиевой фольги. 1 – TNT; 2 – гексоген; 3 – октоген; 4 – фоновый сигнал.

Следует отдельно подчеркнуть, что спектры для TNT и гексогена, приведенные на рис. 4, получены в режиме лазерного воздействия на по-

верхность образцов. Регистрация сигналов от этих образцов в режиме без лазерного воздействия на поверхность в силу малости concentra-

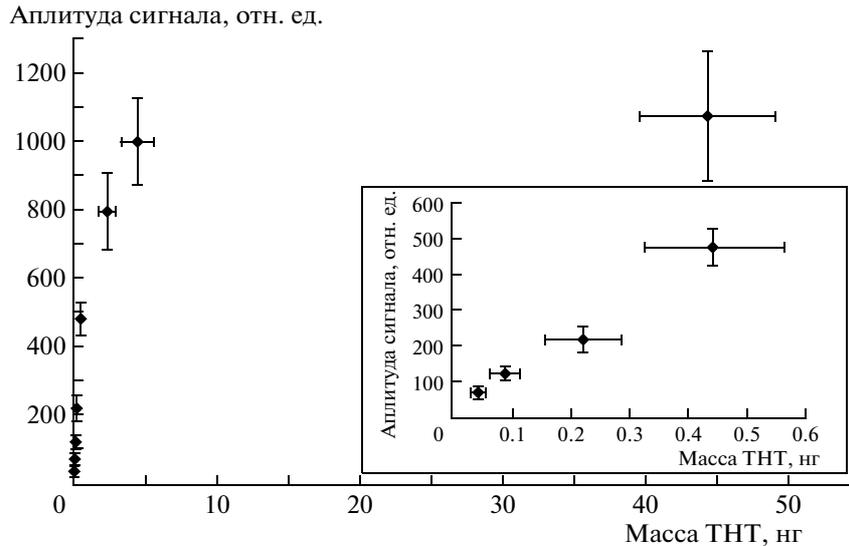


Рис. 5. Зависимость сигнала от массы ТНТ, десорбированного с алюминиевой фольги одним лазерным импульсом.

ции паров ТНТ и гексогена возможна только с использованием термодесорбционного нагревательного модуля.

Полное отсутствие регистрации октогена в режиме без лазерного воздействия на поверхность (см. рис. 3) объясняется чрезвычайно низким давлением насыщенных паров этого вещества ($\sim 10^{-15}$ г/см³). Более того, энергия активации десорбции октогена настолько велика, что даже использование нагревательного модуля не обеспечивает пороговой концентрации молекул, достаточной для регистрации. Картина существенно меняется при переходе к режиму лазерной десорбции (см. рис. 4): в этом режиме октоген устойчиво регистрируется в виде ионного пика NO, пика при напряжении 4–6 В и пика, совпадающего с пиком гексогена.

Известно, что термическое разложение ряда нитросоединений при температурах выше 200°С сопровождается отрывом NO₂-групп. Анализ спектров ионной подвижности и масс-спектров при прямом детектировании NO₂ не указывает на конечное образование NO₂ в нашем случае. С другой стороны, известно, что октоген — одно из самых стойких к нагреву в.в. — начинает разлагаться при температуре 276–280°С [18].

Можно предположить, что в нашем случае одним из результатов лазерного воздействия на сорбированные на алюминиевой фольге молекулы нитросоединений является термическая десорбция молекул и (или) их фрагментов, протекающая по механизму локального нагрева, сопровождающаяся достижением высоких, $\sim 300^\circ\text{C}$, локальных температур и образованием фрагмента с малой величиной второй поправки k к подвижно-

сти — окиси азота, который проявляется для всех регистрируемых веществ в диапазоне компенсирующего напряжения 0–2 В.

Следует отдельно отметить, что для нитроароматических соединений (ТНТ, динитротолуол (ДНТ), паранитротолуол (ПНТ)) энергия отрыва NO составляет 2 эВ, поэтому отрыв NO происходит в возбужденном триплетном состоянии [16, 17].

Насыщение зависимости амплитуды ионного пика ТНТ (4–6 эВ) от массы высаженного на алюминий ТНТ при лазерном воздействии на поверхность (рис. 5), вероятно, связано с тем, что при большом количестве слоев молекул ТНТ масса десорбированного за 1 импульс вещества перестает зависеть от массы вещества, сорбированного на подложку. Из зависимости видно, что насыщение достигается при массе 2–4 нг, что соответствует 100–200 слоям. Поэтому относительно небольшой диапазон линейности сигнала на рис. 5 (40–440 пг) не связан с линейным динамическим диапазоном спектрометра, а обусловлен особенностью методики получения сигнала одним лазерным импульсом.

На вставке к рис. 5 приведен фрагмент зависимости для субнанограммовых покрытий ТНТ. Согласно этому фрагменту, предел обнаружения прибора по ТНТ равен 40 пг.

Интересным представляется сравнение результатов по лазерной десорбции молекул ТНТ с результатами по десорбции с использованием нагревательного модуля.

На рис. 6 приведены зависимости амплитуд сигнала от массы сорбированного на алюминии ТНТ, полученные при нагреве подложки. Видно, что зависимость в широком диапазоне concentra-

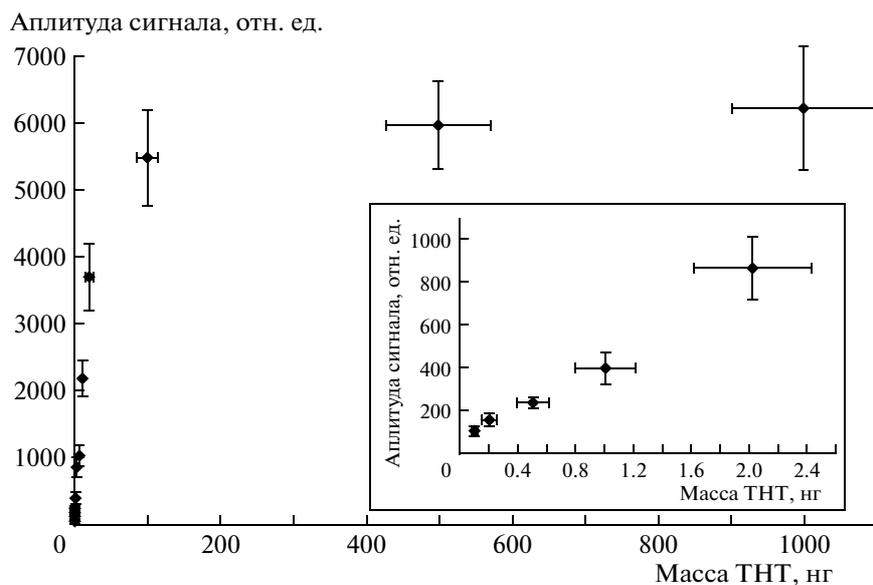


Рис. 6. Зависимость сигнала от массы ТНТ на подложке. Использован нагревательный модуль.

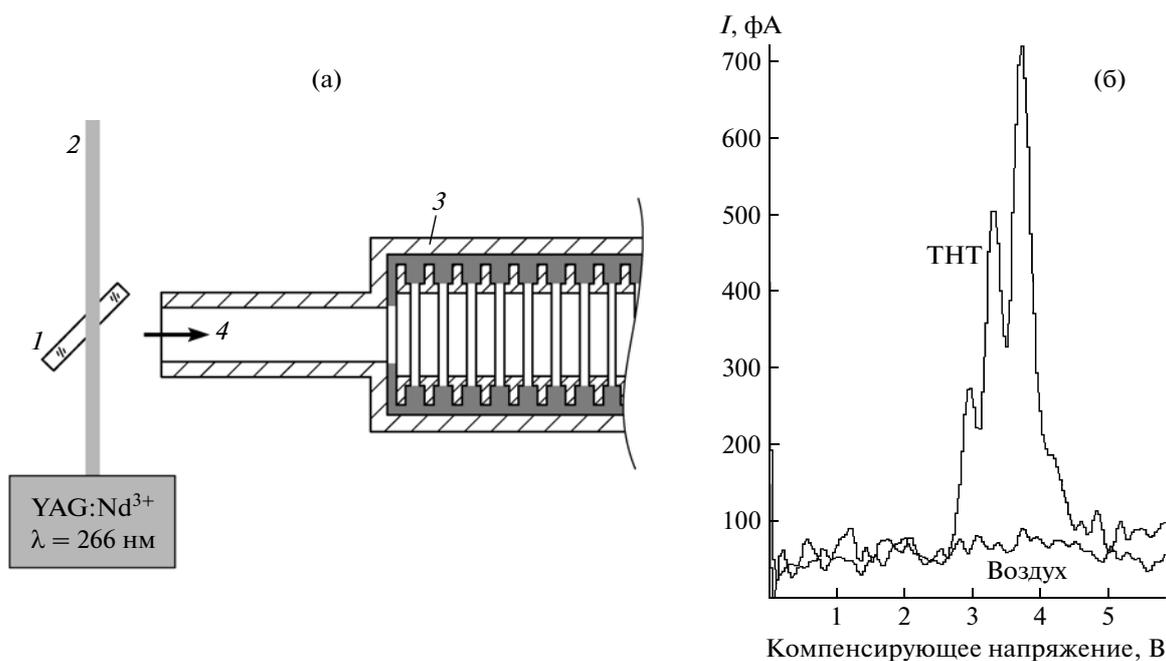


Рис. 7. а – схема регистрации сигнала аналита при его ионизации вне ионного источника (1 – кварцевое стекло с ТНТ, 2 – лазерный луч, 3 – спектрометр, 4 – направление отбора пробы); б – спектры приращения ионной подвижности для ТНТ и лабораторного воздуха.

ций имеет линейный характер. При массе ТНТ, превышающей 20 нг, наблюдается насыщение, которое может быть обусловлено как особенностями образования отрицательных ионов при лазерной ионизации, так и осаждением ТНТ на внутренних частях спектрометра.

Анализ рис. 6 позволяет сделать вывод, что предел обнаружения в режиме с использованием нагревательного модуля составляет 100 пг. Амплитуда шумовой дорожки в нашем случае 50 фА.

Таким образом, режим лазерной десорбции позволяет за счет малой длительности временно-

го интервала по сравнению с термодесорбцией (см. рис. 2) сформировать большой ионный ток, что обеспечивает снижение предела обнаружения от 100 до 40 пг при одинаковой массе десорбируемого вещества.

Согласно рис. 6, линейный динамический диапазон спектрометра по ТНТ составил 0.1–20 нг.

Было проведено исследование возможности регистрации сигнала аналита при его ионизации вне ионного источника. Схема эксперимента представлена на рис. 7а. Лазерный луч проходил вблизи отверстия для забора пробы перпендикулярно оси спектрометра. В качестве подложки использовалось кварцевое стекло. Десорбция и ионизация проходили с использованием многих импульсов. Спектр регистрировался в широком диапазоне напряжения смещения. На рис. 7б представлены спектры приращения ионной подвижности для лабораторного воздуха и ТНТ.

Регистрация ионного пика ТНТ при ионизации вне спектрометра говорит о возможности принципиально иного подхода к разработке лазерных ионных источников — для ионизации пробы можно использовать область вне самого спектрометра. В таком варианте с учетом того, что лазерный луч практически не теряет свою энергию, величина ионного сигнала будет ограничена только размерами области эффективного отбора пробы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен компактный прибор, реализующий метод анализа вещества, объединяющий лазерную десорбцию сорбированных молекул и лазерную ионизацию воздушной пробы со спектрометрией приращения ионной подвижности. Предел обнаружения созданного лазерного десорбционного спектрометра приращения ионной подвижности 40 пг по тринитротолуолу, динамический диапазон 0.1–20 нг, масса 6.8 кг. В режиме лазерной десорбции зарегистрированы сигналы в.в. с низким давлением насыщенных паров — гексогена и октогена. Обнаружено существенное влияние лазерной десорбции нитросоединений на характер их спектров ионной подвижности при регистрации в воздушной фазе. Зарегистри-

рован сигнал ТНТ при ионизации вне ионного источника.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.” (контракты П989 и П624).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blanchard W.C., Bacon A.T.* US Patent № 4797554. H01J 4940.1989.
2. *Cohen M.J., Wernlund R.F., Stimac R.M.* // Nucl. Mater. Manage. 1984. V. 13 (Proc. Issue). P. 220.
3. *Горшков М.П.* А.с. № 966583 СССР // БИ. 1982. № 38. (*Gorshkov M.P.* Patent of USSR. № 966583, 1982)
4. *Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л. и др.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 12. С. 60.
5. *Буряков И.А.* Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: КТИ ГЭП СО РАН, 2005.
6. *Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.* // Инженерная физика. 2009. № 12. С. 13.
7. *Тугаенко А.В.* Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 2010.
8. *Абакумов Г.А., Подольская Л.С., Поляков Б.И. и др.* // Журнал прикладной спектроскопии. 1977. Т. 27. С. 708.
9. *Абакумов Г.А., Поляков Б.И., Симонов А.П. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 2. С. 258.
10. *Oberhuttinger C., Langmeier A. et al.* // Int. J. Ion Mobil. Spec. DOI 10.1007/s12127-009-0015-z.
11. *Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 6. С. 60.
12. *Sunner J., Dratz E., Chen Y.C.* // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 4335.
13. *Kraft P., Alimpiev S., Dratz E., Sunner J.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1998. V. 9. № 9. P. 912.
14. *Wei J., Buriak J. M., Siuzdak G.* // Letters to nature. 1999. V. 399. P. 243.
15. *Вебер А.А., Котковский Г.Е., Мартынов И.Л., Чистяков А.А.* // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 8. С. 20.
16. *Artsyukhovich A.N., Bykovsky Yu.A., Chistyakov A.A., Potapov M.M.* // Laser Physics. 1992. V. 3. P. 456.
17. *Чистяков А.А.* Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 1998.
18. *Yinon J., Zitrin S.* Modern methods in analyses of explosives. England, Chichester, West Sussex PO19 1UD: John Wiley & Sons Ltd., 1993.