

## МЕТОД СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ю.М. Смолин<sup>1</sup>, Б.Н. Кобцев<sup>2</sup>, Н.П. Новоселов<sup>1</sup>

*Кафедра «Теоретическая и прикладная химия», ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» (1);  
ustolin@mail.ru; ОАО «ГосНИИхиманалит», г. Санкт-Петербург (2)*

*Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой*

**Ключевые слова и фразы:** газосигнализатор; ионизационный метод; спектрометрия ионной подвижности; фосфорорганические отравляющие вещества.

**Аннотация:** Рассмотрена возможность использования метода спектрометрии ионной подвижности в портативных и быстродействующих газоаналитических приборах для контроля окружающей среды при химических загрязнениях. Разработан опытный образец газосигнализатора спектрометрии ионной подвижности. Проведены испытания газосигнализатора спектрометрии ионной подвижности по оценке чувствительности, времени быстродействия, времени последействия при различных концентрациях фосфорорганических отравляющих веществ, а также специфичности к примесям.

---

### Введение

Возможность использования токсичных химических веществ в качестве химического оружия массового поражения, например террористическими организациями до сих пор не исключается. В связи с этим необходимо разрабатывать портативные, надежные и быстродействующие приборы, позволяющие осуществлять химический контроль окружающей среды, в том числе и в период уничтожения запасов химического оружия [1, 2].

При разработке аналитических приборов необходимо выполнять следующие правила:

– выбирать метод анализа, пригодный для выполнения поставленной задачи.

При этом используется определенный физический или физико-химический процесс для получения аналитической информации о пробе;

– конструкция аналитического прибора должна быть максимально проста, при этом должна гарантировать надежность, механическую прочность и технологичность при серийном производстве. Кроме того, необходимо обеспечивать высокое быстродействие обнаружения паров отравляющих веществ (**ОВ**) в газовой фазе при атмосферном давлении [3].

Проведенный нами анализ имеющихся методов, позволил остановиться на использовании ионизационного принципа анализа газов, который основан на изменении физических свойств ионизированной газовой среды в присутствии анали-

зируемых молекул газа. В анализируемой среде должны быть заряженные частицы, возникающие под действием ионизирующего агента. Ионизационный метод характеризуется высоким быстродействием и чувствительностью, сигналом в электрической форме, возможностью автоматизации анализа и простотой аппаратного оформления. При реализации ионизационного метода, к сожалению, нет ясной картины элементарных физико-химических процессов, протекающих в ионизированной воздушной среде в присутствии молекул ОВ. При исследовании элементарных физико-химических процессов необходимо, по возможности, обеспечить их разделение во времени или в пространстве, не нарушая, естественно, их целостности. Удобнее разделять процессы трансформации ионов и процессы переноса ионов. Поскольку состав первичных и вторичных образующихся ионов представляет собой достаточно сложный набор ионных видов, экспериментальный метод должен обладать высокой разрешающей способностью, позволять варьировать экспериментальные параметры и обеспечивать достаточную точность измерений.

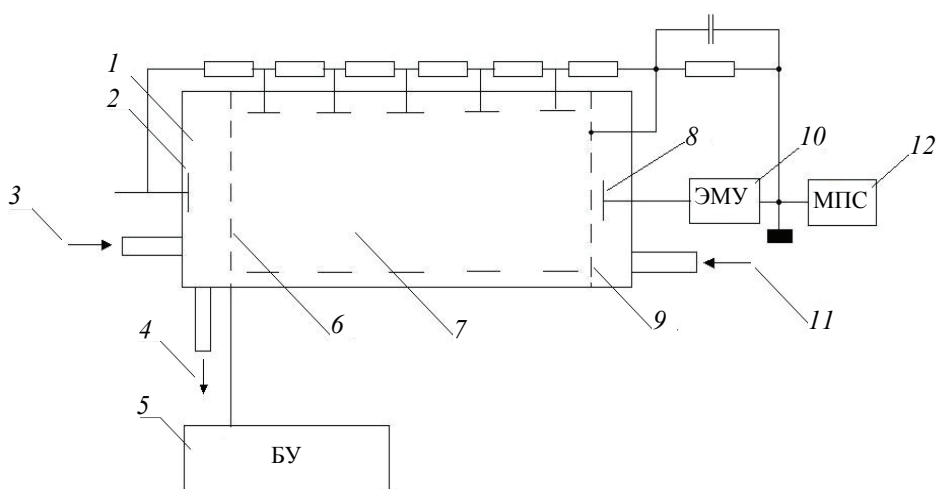
Перечень приведенных требований позволяет считать, что в этом случае возможно использование только метода спектрометрии ионной подвижности (СИП).

СИП-метод может быть успешно использован не только для детектирования паров ОВ в ионизационных газоанализаторах, но также и для создания приборов контроля токсичных соединений в воздухе, наркотических и взрывчатых веществ [4, 5]. Ионы разной подвижности, которая зависит от массы, заряда, размера и формы, детектируются в разное время.

Приборы, изготовленные с использованием СИП-метода, известны как спектрометры подвижности ионов [6, с. 47–49, 91–92], ион-дрейфовые спектрометры, плазменные хроматографы [7].

### Теория

Детектор представляет собой ионно-молекулярный реактор, совмещенный со спектрометром ионной подвижности (рис. 1). Ионно-молекулярный реактор и спектрометр выполнены в виде системы аксиальных цилиндрических электродов из нержавеющей стали, связанных высокоомным делителем напряжения. При подаче на первый диод высокого напряжения, выбранной полярности, вдоль детектора во внутреннем объеме формируется аксиальное электрическое поле. На входе ионно-молекулярного реактора расположен радиоактивный  $\beta$ -источник ионизации на основе изотопа  $^{63}\text{Ni}$ . Образующиеся под действием  $\beta$ -частиц ионы формируются в униполярный пучок и движутся вдоль реактора. В зоне ионно-молекулярного реактора происходит взаимодействие первичных ионов воздуха с молекулами анализируемых соединений. Вторичные ионы, образовавшиеся в ионно-молекулярном реакторе, и непрореагировавшие первичные ионы поступают в спектрометр ионной подвижности. Дрейфовая область спектрометра ограничена от ионно-молекулярного реактора электрическим сеточным затвором конструкции Брэдбери–Нильсена, который представляет собой два изолированных набора параллельных золоченых молибденовых проволочек, лежащих в одной плоскости и закрепленных на керамической подложке. Между соседними проволочками диаметром 0,1 мм, расположенными с шагом 0,75 мм, создается небольшая разность потенциалов ( $\pm 60$  В) относительно потенциала цилиндрического электрода, на который крепится сеточный затвор. Это поперечное электрическое поле практически не нарушает однородности поля внутри детектора и в то же время позволяет эффективно управлять ионным пучком. В нормальном состоянии электрический сеточный затвор закрыт. При подаче прямоугольного отпирающего импульса с блока управления на затворную сетку в спектрометр вводится узкий



**Рис. 1. Схема спектрометра ионной подвижности:**

1 – зона реакции; 2 – источник ионизации; 3 – проба; 4 – выброс воздуха; 5 – блок управления сеточным затвором; 6 – сеточный затвор; 7 – зона дрейфа; 8 – коллектор; 9 – коллекторная сетка; 10 – электрометрический усилитель; 11 – ввод воздуха противотока; 12 – микропроцессорная система

ионный слой, при движении которого происходит разделение ионов по различной скорости их дрейфа до второй коллекторной сетки. Перед приемным коллектором находится коллекторная сетка, которая служит для снятия наведенного заряда. Поступающий на коллектор ионный ток измеряется электрометрическим усилителем (ЭМУ), обрабатывается микропроцессорной системой, и спектр подвижности записывается в память прибора. Спектрометр ионной подвижности омывается встречным потоком осушенного и очищенного воздуха для предотвращения протекания ионно-молекулярных реакций в зоне дрейфа. Детектор помещен в герметичный корпус и нагревательную оболочку, соединенную со схемой термостатирования, которая позволяет поддерживать заданную температуру в диапазоне 25...250 °С. Перед началом экспериментов детектор для обезгаживания выдерживается при максимальной температуре в течение 2 ч [8].

Высокая чувствительность, быстрое действие, практическое отсутствие расходных материалов и способность функционировать при атмосферном давлении характеризуют приборы на основе СИП как наиболее подходящие для мониторинга ОБ в воздухе. К сожалению, имеющиеся серийные образцы – низкого разрешения, в них также ограничен комплекс ответных характеристик к смесям веществ.

Кроме того, необходимо учитывать, что пробы объектов природной среды включают комплексные матрицы, в которых разные взаимодействия ион/молекула могут создавать сложные, практически, неразрешимые спектры.

Некоторые вещества могут оказывать дополнительный маскирующий эффект. Данное обстоятельство особенно актуально при обнаружении вещества О-этил-S-(2диизопропиламиноэтил)-метилтиофосфоната (Vx) в присутствии примесей. Обнаружено, что техническая примесь N,N-диизопропиламиномеркаптан обладает маскирующим действием по отношению к основному веществу ввиду соизмеримого значения сродства к протону [9]. При содержании Vx менее 93 % в образце ОБ, обнаружение Vx становится, практически, невозможным. Это также справедливо и для обнаружения вещества О-изобутил-S-(2диэтиламиноэтил)-метилтиофосфоната в присутствии примеси N,N-диэтиламиноэтилмеркаптана [10].

При анализе воздуха изменения влажности могут привести к образованию кластеров, приводящих к погрешностям в идентификации целевых веществ. В зарубежных вариантах переносных систем СИП проблема влажности была устранена при использовании мембран на входе, которые пропускают органические вещества, представляющие интерес, исключая пары воды. К сожалению, использование мембранного входа снижает чувствительность и увеличивает время пребывания аналита в детекторе.

Другие методы уменьшения матричных помех в СИП включают использование ион-селективных реагентов. Например, применение ацетона как добавки в ионизационную область спектрометра приводит к образованию иона, реагирующего только с веществами, которые имеют более высокое протонное сродство. Использование ион-селективных реагентов в СИП пока подробно не исследовано, но они представляют интерес для повышения селективности анализа при мониторинге сложной смеси веществ.

Разработан универсальный «тандем-метод» для анализа комплексных проб, в котором СИП-метод совмещен с высокоразрешающим разделительным устройством типа капиллярного газового хроматографа [11]. Однако, в случае автоматического газосигнализатора необходимо учитывать потери неподвижной фазы газохроматографической колонки, которые приводят к постепенному уменьшению удерживаемых объемов, к повышенному фоновому току, который становится зависящим от температуры, к заметному дрейфу, определяющемуся экспоненциальным нарастанием при программировании температуры, к значительному ухудшению эффективности колонки. Все перечисленное усложняет эксплуатацию прибора, приводит к необходимости замены колонки и увеличению затрат на расходные материалы. Кроме этого, ухудшаются показатели быстродействия и последствия прибора, усложняется система подачи анализируемого воздуха.

Нами разработан опытный образец газосигнализатора на основе СИП.

В отличие от известных образцов, в сконструированном газосигнализаторе обеспечено термостатирование ион-дрейфовой трубки (ИДТ) при высоких температурах (до 250 °С), проба вводится непосредственно в зону реакции, создана система герметизации ИДТ. Прибор согласован с компьютером для обработки спектров, хранения баз данных, передачи информации на удаленное рабочее место. Информация по возможным неисправностям и обнаруживаемым веществам фиксируется на мониторе встроенного компьютера. Реализована газодинамическая система с полужамкнутым циклом для продления ресурса осушителя. Высокотемпературный режим уменьшает влияние влажности, ион-кластерных реакций и димеризации аналита, устраняет проблемы, связанные с загрязнением ИДТ, увеличивает эффективность процесса ионизации и повышает чувствительность детектора. Прямой ввод пробы в зону реакции ИДТ (без использования полупроницаемых мембран) улучшает показатели быстродействия и последствия. Герметичность ИДТ достигается применением вакуумплотных спаев между керамическими изоляторами и охранными кольцами, а также металлическими уплотнениями на фланцах

### Экспериментальная часть

Результаты испытаний газосигнализатора СИП по оценке чувствительности, времени быстродействия, времени последствия при различных концентрациях зарина, зомана и Vx, а также специфичности к примесям представлены в табл. 1 и табл. 2. Контроль концентрации осуществляли на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором при следующих технических условиях: температура 25,9...26,2 °С; относительная влажность 39,0...39,8 %; давление 99,6...99,9 кПа.

Таблица 1

**Оценка чувствительности, времени быстройдействия, времени  
последствия при различных концентрациях зарина, зомана и Vx**

Наименование ФОВ	Созданная концентрация, ПДК рабочая зона	Сигнал об обнаруже- нии ФОВ (кол-во опытов / кол-во по- ложит. срабатываний)	Время быстройдействия, с	Время последствия, с
Vx	98	3/3	4	9
	199	3/3	2...5	9...11
	1030	3/3	2	8...10
Зарин	115	3/3	5...9	5...7
	504	3/3	2	9...13
	996	3/3	3	3
	1704	3/3	6...8	3...5
	1,05	3/3	6...9	2...6
Зоман	1,07	3/0	–	–
	102	3/0	–	–
	524	3/0	–	–
	983	3/3	2...9	3...5
	1557	3/3	1...2	3...6
Vx	1,05	3/0	–	–
	9,6	3/3	4...8	35...38

Таблица 2

**Оценка специфичности к примесям**

Наименование технической примеси	Созданная концентра- ция, мг/м <sup>3</sup>	Сигнал об обна- ружении ФОВ (кол-во опытов / кол-во положит. срабатываний)	Время быстро- действия, с	Время послед- ствия, с
N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан	0,8	3/0	–	–
		3/3	6...7	10...15
О-изобутилметилфосфонат	$6,9 \times 10^{-2}$	3/0	–	–
О-изопропилметилфосфонат	$7,1 \times 10^{-2}$	3/0	–	–
О,О'-диизопропилметилфосфонат	$6,2 \times 10^{-2}$	3/0	–	–
О-пинаколилметилфосфонат	$6,6 \times 10^{-2}$	3/3	5	10
О,О'-дипинаколилметилфосфонат	$5,9 \times 10^{-2}$	3/0	–	–

## Обсуждение результатов

Видно, что разработанный нами газосигнализатор на основе СИП обладает следующими показателями по чувствительности: по Vx – на уровне 10 ПДК р.з.; по зарину – на уровне 1 ПДК р.з.; по зоману – на уровне 1000 ПДК р.з. При обнаружении Vx во всех опытах срабатывание происходило на пик N,N-диэтиламиноэтилмеркаптана, кроме опытов с концентрацией 10 ПДК р.з. Этим объясняется более длительное последствие при 10 ПДК р.з. Для зарина во всем диапазоне концентраций от 1 до 1704 ПДК р.з. быстрое действие составило до 10 с, и последствие – до 13 с, в случае зомана, наблюдался пик О-пинаколилметилфосфоната – продукта гидролиза зомана. Данный продукт, видимо, также обладает маскирующим эффектом по отношению к зоману. Кроме того, данное вещество является мешающим по отношению к зарину по времени дрейфа. При проведении испытаний на специфичность происходило ложное срабатывание на О-пинаколилметилфосфонат как на зарин. При настройке прибора для обнаружения зомана в производственных помещениях информация на обнаружение зарина будет отсутствовать.

Остается неясным вопрос о включении N,N-диэтиламиноэтилмеркаптана в таблицу базы данных прибора в случае присутствия Vx в воздухе рабочей зоны. Для аварийного контроля Vx в воздухе рабочей зоны на уровне 100 ПДК р.з., по видимому, N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан необходимо включить в базу данных наряду с целевым веществом на срабатывание прибора и сигнализацию о наличии Vx в воздухе рабочей зоны. Вещество N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан является сопутствующим веществом Vx. При уничтожении и хранении Vx N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан отдельно не хранится и не содержится в реакционной массе. Поэтому при появлении N,N-диэтиламиноэтилмеркаптана в воздухе можно судить об аварийной ситуации, связанной с выливом Vx. В связи с тем, что данное вещество имеет большую летучесть по сравнению с целевым, оно появится в воздухе намного раньше, и прибор выдаст сигнал опасности быстрее, чем на целевое вещество. Более быстрое оповещение обслуживающего персонала о возникновении аварийной ситуации позволит сократить время пребывания в аварийной зоне, локализации аварии и ликвидации ее последствий. При санитарно-гигиеническом контроле воздуха возникает необходимость выделения целевого вещества, и N,N-диэтиламиноэтилмеркаптан в этом случае является мешающей примесью.

## Заключение

1. По результатам предварительных испытаний показано, что газосигнализатор СИП имеет достаточную чувствительность, быстрое действие и последствие по отношению к фосфорорганическим отравляющим веществам.

2. Сопряжение газосигнализатора СИП с устройством концентрирования и термодесорбции позволит повысить чувствительность до необходимого уровня санитарно-гигиенического контроля воздуха с быстрым действием до 15 мин.

3. Разработанная конструкция на основе метода СИП может быть использована в системе технического мониторинга ОВ в воздухе на объектах по безопасному хранению и уничтожению химических отходов в качестве автоматических газосигнализаторов для аварийного контроля ОВ в воздухе рабочей зоны на уровне 100 ПДК р.з.

### *Список литературы*

1. Экспрессный газовый анализ в портативной технике антитеррора / В.М. Грузнов [и др.] // Материалы междунар. науч. конф. по военно-техн. про-

блемам, проблемам обороны и безопасности, использованию технологий двойного применения. – Минск, 2003. – С. 135–136.

2. Мацаев, В.Т. Разработка и создание современных газоаналитических методов и средств экспрессного обнаружения следовых количеств паров химических веществ / В.Т. Мацаев, Л.Л. Чилипенко, Н.Н. Козлов // «Аналитические приборы» : тез. докл. Всерос. конф., Санкт-Петербург 18–20 июня 2002 г. : СПб., 2002.

3. Газоаналитические и ядерно-физические приборы для обнаружения взрывчатых веществ и перспективы новых отечественных разработок / В.М. Грузнов [и др.] // «Актуальные проблемы защиты и безопасности» : тез. докл. 4-й Всерос. конф. : СПб., 2001. – С. 209–210.

4. Буряков, И.А. Обнаружение паров взрывчатых веществ в воздухе с помощью спектрометра нелинейности дрейфа ионов / И.А. Буряков, Ю.Н. Коломиец, В.Б. Луппу // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56. – С. 381–385.

5. Use IMS for access control application at Russia's nuclear power facilities International / V.T. Matsaev [and others] // Journal for Ion Mobility Spectrometry. – 5(2002)3 / – P. 115–118.

6. Eiceman, G.A. Ion Mobility Spectrometry CRC Press / G.A. Eiceman, Z. Karpas. – Boca Raton, 1994. – P. 47–92.

7. Carr, T.W. Plasma Chromatography / T.W. Carr. – New York, 1984. – 274 p.

8. Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds / F. Li [and others] // Spectrochimica Acta. – 2002. – Part B 57. – P. 1563–1574.

9. Nyholm, S. IMS – detection problems related to Vx impurities / S. Nyholm // International Journal for Ion Mobility Spectrometry. – 1998. – Vol. 1. – P. 54–57.

10. Epstein, J., The Kinetics and Mechanisms of Hydrolysis of Phosphonothiolates in Dilute Aqueous Solution, Phosphorous / J. Epstein, J. Callahan, V.E. Bauer. – 1974. – Vol. 4. – P. 157–163.

11. Karasek, F.W. The plasma chromatograph as a qualitative detector for gas chromatography / F.W. Karasek, S.H. Kim // Journal of Chromatography. – 1974. – Vol. 99, № 2. – P. 257–266.

---

## Ion Mobility Spectrometry Technique for Chemical Environmental Contamination Detection

Yu.M. Smolin<sup>1</sup>, B.N. Kobtsev<sup>2</sup>, N.P. Novoselov<sup>1</sup>

*Department “Theoretical and Applied Chemistry”, SUTD (1); usmolin@mail.ru;  
Joint Stock Company “GosNIIhimanalit”, St. Petersburg (2)*

**Key words and phrases:** gas analyzer; ionization technique; ion mobility spectrometry; organophosphorus chemical agent.

**Abstract:** The paper studies the possibility of using the ion mobility spectrometry technique in portable and high speed gas analyzers for the environmental control of chemical contamination. The experimental model of IMS gas analyzer is constructed. The results of the testing of IMS gas analyzer’s sensibility, operation time, aftereffect time at various concentration of organophosphorus chemical agent as well as contaminant specificity are presented.



## **Methode der Spektrometrie der Ionenbeweglichkeit für das Auffinden der chemischen Umweltverschmutzung**

**Zusammenfassung:** Es ist die Möglichkeit der Benutzung der Methode der Spektrometrie der Ionenbeweglichkeit (SIB) in den portativen und intensiven gasanalytischen Geräten für die Umweltkontrolle bei den chemischen Verschmutzungen betrachtet. Es ist das Experimentalmuster des SIB-Gasanzeigers erarbeitet. Es sind die Versuche des SIB-Gasanzeigers nach der Einschätzung der Empfindlichkeit, der Schnelligkeit, des Nacheffektes bei den verschiedenen Konzentrationen der Organophosphorgifstoffe und auch der Spezifität zu den Beimischungen durchgeführt.

---

## **Méthode de la spectrométrie de la mobilité d'ions pour la détection des contaminations chimiques de l'environnement**

**Résumé:** Est examinée la possibilité de l'utilisation de la spectrométrie de la mobilité d'ions dans les appareils gaz-analytiques portatifs et agissant vite pour le contrôle de l'environnement lors des contaminations chimiques. Est élaboré un modèle d'essai du gaz-analyseur de la spectrométrie de la mobilité d'ions pour Sont cités les essais du gaz-analyseur de la spectrométrie de la mobilité d'ions pour par l'évaluation de la sensibilité, du temps de l'action vite, du temps de l'effet après l'action lors de différentes concentrations d'organophosphores ainsi que la spécificité envers les additions.

---

**Авторы:** *Смолин Юрий Михайлович* – аспирант кафедры «Теоретическая и прикладная химия», ГОУ ВПО СПбГУТД; *Кобцев Борис Николаевич* – доктор технических наук, заместитель директора по науке ОАО «ГосНИИхиманалит»; *Новоселов Николай Петрович* – доктор химических наук, заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная химия», ГОУ ВПО СПбГУТД.

**Рецензент:** *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

---