

УДК 535.33/34:547.77

## ОБНАРУЖЕНИЕ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

© 2024 г. Д. А. Александрова<sup>1</sup>, Е. П. Баберкина<sup>1</sup>, Р. В. Якушин<sup>1</sup>, Е. С. Осина<sup>1</sup>, Т. Б. Меламед<sup>1</sup>, Л. А. Лузенина<sup>1,\*</sup>, Г. В. Цаплин<sup>1</sup>, В. В. Беляков<sup>2</sup>, Ю. Р. Шалтаева<sup>2</sup>, А. В. Головин<sup>3</sup>

Поступило 25.10.2023 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принято к публикации 19.07.2024 г.

Проведено сравнение детекторов химических веществ, работающих на основе спектрометрии ионной подвижности и используемых службами быстрого реагирования для оперативного обнаружения и идентификации широкого спектра аварийно химически опасных веществ. Представлены физические основы метода регистрации, методика математической обработки спектров и определения ионной подвижности веществ. Разработана процедура приготовления тестовых образцов паров летучих органических соединений в широком диапазоне концентраций. Для идентификации соединений использованы приборы отечественного производства – ионно-дрейфовый детектор “Кербер-Т” и стационарный автоматический газосигнализатор “Сегмент”. Проведено сравнение их чувствительности и диапазона обнаружения при идентификации соединений. Исследования проводились на наборе веществ, стандартизированных для обеспечения безопасности при террористических актах. В результате работы получены спектры ионной подвижности для бромциана, сероуглерода, хлорацетона. Определены пределы обнаружения и значения ионной подвижности этих соединений, исследованы зависимости спектров их ионной подвижности от концентрации в воздушной среде. На основании данных спектроскопии ионной подвижности предложены возможные механизмы ионизации молекул бромциана, сероуглерода, хлорацетона. Показаны схемы возможного образования мономерных и димерных ионов соединений. Обобщены результаты экспериментальных исследований, особенности идентификации соединений с учетом вида спектров, концентраций веществ и условий измерений.

*Ключевые слова:* спектрометрия ионной подвижности, бромциан, сероуглерод, хлорацетон, ионизация

DOI: 10.31857/S2686953524040052, EDN: YDTJWA

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всем мире приборы, принцип работы которых основан на измерении величины ионной подвижности, используют в основном для обнаружения боевых отравляющих веществ, наркотиков и взрывчатых веществ. Кроме того, детекторы, работающие по методу спектрометрии ионной подвижности, успешно адаптированы для промышленных, технологических и экологических исследований, включая, например, такие, как анализ качества пищевых продуктов и контроль состава воздуха [1–4].

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

\*E-mail: kittenlid@mail.ru

Главным преимуществом приборов, работающих по принципу спектрометрии ионной подвижности, перед такими методами, как хроматография и масс-спектрометрия, является быстрота проведения анализа [5]: время отклика составляет от 3 до 10 с. Спектрометры ионной подвижности портативны и работают при атмосферном давлении, не требуя громоздких систем для создания вакуума.

В литературе описано детектирование веществ ряда аварийно химически опасных веществ (АХОВ), однако основное внимание исследователей приковано к фосфорорганическим соединениям, ипритам [6]. В последнее время предъявляются повышенные требования к контролю состава воздуха рабочей зоны и в местах массового скопления людей для обеспечения безопасности на промышленных объектах, при этом наблюдается тенденция детектирования более широкого круга соединений [7].

Ряд соединений, наличие которых необходимо контролировать, обладает высокотоксичными свойствами. Так, сероуглерод  $\text{CS}_2$  по степени воздействия относится ко второму классу опасности (вещества высокоопасного класса), хлорацетон  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$  относится к группе сильных раздражителей – лакриматоров [8]. Бромциан  $\text{BrCN}$ , действуя подобно  $\text{HCN}$ , обладает раздражающим общеядовитым действием. Указанные вещества широко применяются в промышленности и на производствах и, следовательно, их более тщательное изучение и детектирование необходимо для своевременного обнаружения и устранения последствий попадания в воздух этих соединений [9].

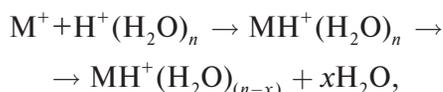
В приборах, тестируемых в данном исследовании, ионы образуются под действием коронного разряда при атмосферном давлении. Реактант-ионы, образующиеся из молекул окружающего воздуха, передают молекулам аналита заряд по механизму химической ионизации [10]. Образование реактант-ионов в отрицательной полярности при воздействии коронного разряда происходит в результате резонансного захвата электрона нейтральными молекулами, например, молекулами кислорода. Ион-молекулярные реакции с молекулами образца, приводящие к образованию кластерных аддукт-ионов, могут протекать по следующей схеме:



где  $\text{M}$  – молекула исследуемого соединения,  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$  – реактант-ион,  $\text{MO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{(n-x)}$  – аддукт-ион,  $x\text{H}_2\text{O}$  – кластер молекул воды.

Аддукт-ион  $\text{MO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{(n-x)}$  может жить достаточно долго, чтобы соответствующий ему пик проявился в спектре ионной подвижности, а может и претерпеть дальнейшие превращения, с образованием, например, иона  $\text{M}^-$ .

Молекулы исследуемого вещества при столкновении с реактант-ионами в положительной полярности образуют кластерные гидратированные ионы, которые превращаются в более стабильные продукт-ионы, отщепляя молекулы воды:



где  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  – реактант-ион,  $\text{MH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  – аддукт-ион исследуемого соединения,  $\text{MH}^+(\text{H}_2\text{O})_{(n-x)}$  – продукт-ион исследуемого соединения.

Образующийся в этом процессе продукт-ион  $\text{MH}^+(\text{H}_2\text{O})_{(n-x)}$  называют “протонированным мономером”. Возможно также образование протонированного димера  $\text{M}_2\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  и других молекулярных ионов. Количество молекул воды  $n$  в кластере варьируется от 1 до 3 в зависимости от природы соединения [11].

Ионизированные молекулы различных веществ имеют разную скорость движения в дрейфовой камере в зависимости от их заряда, массы и эффективного сечения образовавшегося иона. Молекулярные ионы разных соединений отличаются временем дрейфа  $\tau_d$  к коллектору, что позволяет определить их природу [12]. Это время пропорционально длине дрейфовой камеры  $L$  (см) и обратно пропорционально напряженности электрического поля  $E$  и рассчитывается по формуле (1):

$$\tau_d = \frac{L_d}{(K_i E)} = \frac{L_d^2}{(K_i U)}, \quad (1)$$

где  $K_i$  – ионная подвижность ионов  $i$ -го типа,  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Ионная подвижность зависит от температуры и колебаний атмосферного давления. Для сравнения значений ионной подвижности, полученных в разных условиях, величины  $K_i$  приводят к нормальным условиям:

$$K_{0i} = K_i \left( \frac{273.15}{T} \right) \left( \frac{P}{760} \right), \quad (2)$$

где  $T$  – температура,  $K_i$  и  $P$  – давление в газовой атмосфере, в которой движутся ионы, мм рт. ст.;  $K_{0i}$  – приведенная подвижность ионов  $i$ -го типа,  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [10].

Целью исследования являлась разработка методик детектирования АХОВ в зависимости от физико-химических свойств соединений на спектрометрах ионной подвижности.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

*Химические реактивы.* Хлорацетон (CAS 78-95-5) с массовой долей примесей не более 4%, бромциан (CAS 506-68-3, “ч.”), сероуглерод (CAS 75-15-0) с массовой долей примесей не более 0.1%. Смесь сухого воздуха и диоксида серы (CAS 7446-09-5) в газовом баллоне, концентрация  $\text{SO}_2$  9.3 мг  $\text{m}^{-3}$ . Изопропилбромид (CAS 75-26-3) синтезирован из изопропанола и бромида калия в соответствии с методикой [13].

*Аппаратура.* Ионно-дрейфовый детектор (ИДД) “Кербер-Т” (Россия) и газосигнализатор автоматический стационарный (ГАС) “Сегмент” (Россия) со следующими характеристиками: источник ионизации – коронный разряд; дрейфовый газ – воздух; температура в ионизационной и дрейфовой камерах – 100°C; скорость входного потока – 500 мл мин<sup>-1</sup>; скорость дрейфового потока – 100 мл мин<sup>-1</sup>; уровень относительной влажности воздуха в ионизационной и дрейфовой камерах контролируется датчиками, регулируется молекулярными ситами в пределах от 0.5 до 3.8%; уровень шума ионного тока варьируется в диапазоне 20–25 отн. ед., в приборах предусмотрена процедура аппаратного сглаживания, спектры представлены без сглаживания.

Весы лабораторные XS 205 DU (Mettler Toledo, Швейцария) с дискретностью  $1 \times 10^{-5}$  г. Пробоотборная салфетка для нанесения конденсированной пробы – фольга алюминиевая толщиной 14 мкм. Микрошприц М-10Н ( $10.0 \pm 0.1$  мкл) (Агат, Россия) для нанесения растворов на пробоотборную салфетку.

*Методика эксперимента.* Спектры ионной подвижности регистрировали при атмосферном давлении, в качестве дрейфового газа использовали окружающий воздух.

Выбранные для исследования соединения при комнатной температуре имеют достаточно высокое давление насыщенных паров (1.5–20 кПа). Пробы газовых смесей необходимой концентрации для анализа получали последовательным смешением от 1 до 50 мкл насыщенных паров исследуемого образца с воздухом в стеклянных колбах объемом 125 или 300 мл. Измерения проводили при изменении концентрации аналита от 1 мг м<sup>-3</sup> до концентрации, соответствующей давлению насыщенного пара аналита при комнатной температуре. Концентрация насыщенного пара в газовой фазе рассчитывалась по уравнению Менделеева–Клапейрона [14]. После испарения вещества со стенок стеклянную колбу на 5 с помещали у пробоотборного канала спектрометра ионной подвижности. В режиме анализа газовой фазы прибор автоматически отбирал содержимое колбы.

При детектировании веществ непрерывно проводился анализ спектров окружающего воздуха для поддержания рабочего режима работы прибора, а также для определения влияния загрязнений атмосферного воздуха на спектры анализируемых веществ. Здесь и далее спектр окружающего воздуха будет обозначаться как

фоновый спектр ионной подвижности. Во время измерения записывали изменения спектра ионной подвижности во времени, а также фиксировали спектр ионной подвижности веществ с периодом  $T = 1$  с с обязательной фиксацией фонового спектра ионной подвижности.

Для оценки динамики изменения профиля спектра ионной подвижности его регистрировали каждую секунду после ввода пробы до исчезновения сигнала, в том числе исходный фоновый спектр. Такой способ измерения позволяет оператору увидеть количество возможных типов ионов, отметить сигнал и зафиксировать его приведенную подвижность.

*Математическую обработку данных* проводили с использованием ранее разработанной программы [16], позволяющей обработать большое количество спектров ионной подвижности и получить данные с целью их последующего исследования и анализа. В результате обработки вычитается фоновый спектр. Все спектры ионной подвижности, представленные в статье, показаны после математической обработки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получена серия спектров ионной подвижности бромциана при различных концентрациях в воздухе и проведена математическая обработка этих спектров с целью удаления сигналов фона (см. раздел *Математическая обработка данных*). Индексами  $K_{0C}$  обозначены приведенные ионные подвижности, полученные на ГАС “Сегмент”, индексами  $K_{0K}$  – на ИДД “Кербер-Т”, цифровой индекс обозначает номер измерения. Спектры бромциана, полученные на ИДД “Кербер-Т” и ГАС “Сегмент” представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

На рис. 3 и 4 представлены графики зависимости ионного тока от концентрации бромциана в исследованных образцах. Установлено, что увеличение ионного тока при увеличении концентрации паров характерно для всех пиков, представленных на рис. 2. Отмечается, что на спектрах ионной подвижности, полученных с помощью ИДД “Кербер-Т”, с ростом концентрации паров бромциана до  $C(\text{BrCN}) = 10$  мг м<sup>-3</sup> максимальное значение ионного тока возрастает до 2750 отн. ед. с приведенной подвижностью  $K_0(\text{BrCN}) = 2.48 \pm 0.05$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, затем рост замедляется (рис. 3). Концентрация  $C(\text{BrCN}) = 5$  мг м<sup>-3</sup> является пределом обнаружения, так как

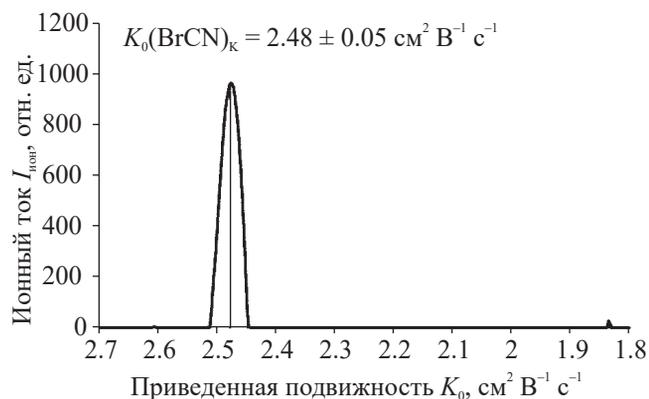


Рис. 1. Спектр ионной подвижности паров бромциана BrCN концентрацией  $5 \text{ mg m}^{-3}$ , полученный с помощью ИДД “Кербер-Т” в отрицательной полярности.

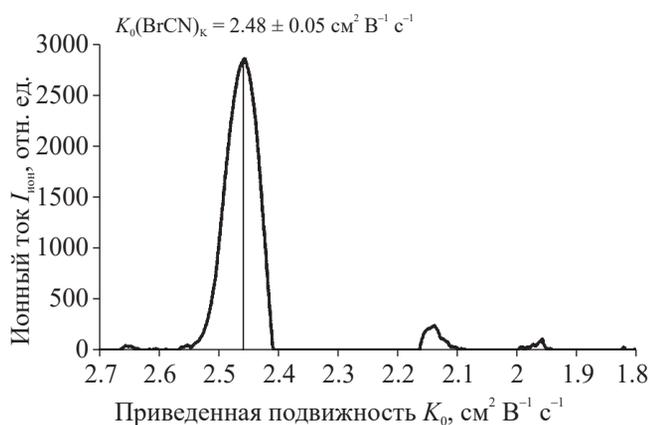


Рис. 2. Спектр ионной подвижности образца бромциана BrCN концентрацией  $5 \text{ mg m}^{-3}$ , полученный с помощью ГАС “Сегмент” в отрицательной полярности.

для концентраций меньше  $5 \text{ mg m}^{-3}$  сигнал с амплитудой выше уровня шума не детектируется.

Для спектров, полученных с помощью ГАС “Сегмент” (рис. 4), значение величины ионного тока несколько выше при тех же концентрациях, чем на ИДД “Кербер-Т”, что связано с особенностями конструкции прибора. В частности, на чувствительность влияет меньшая длина пробоотборного тракта.

Особенностью распределения электронной плотности в молекуле бромциана BrCN является наличие двух электроноакцепторных групп (бром и цианогруппа), что определяет низкое сродство к протону и высокое сродство к электрону. Атом азота с электронной парой в *sp*-гибридном состоянии, обладает низкой протонной афинностью (низким сродством к протону) [15]. Возможны два варианта ионизации молекулы бромциана с образованием бромид-иона (схемы 1 и 2).

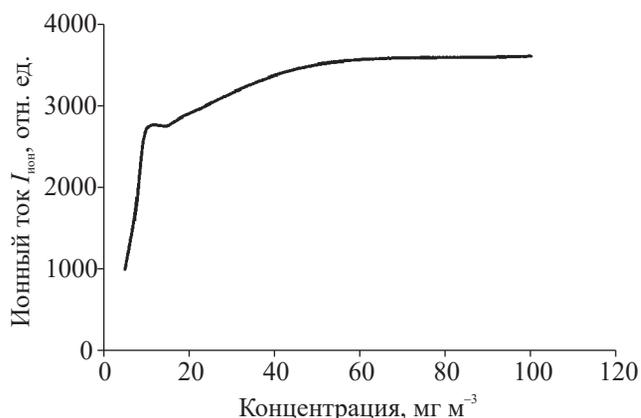


Рис. 3. График зависимости величины ионного тока от концентрации бромциана BrCN для ИДД “Кербер-Т”.

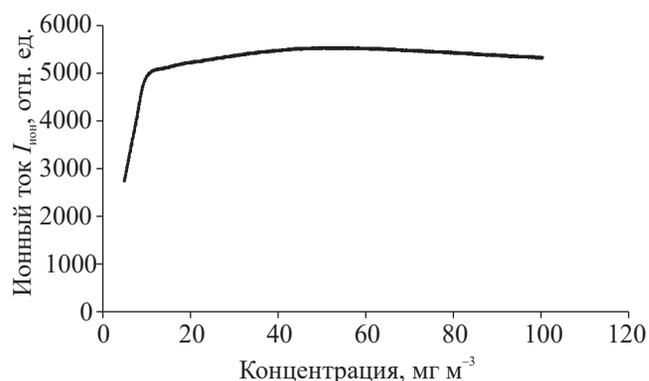


Рис. 4. График зависимости ионного тока от концентрации бромциана BrCN для ГАС “Сегмент”.

Установлено, что значение приведенной ионной подвижности бромциана  $K_0 = 2.48 \pm 0.05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  в отрицательной полярности идентично значению подвижности ионов, образуемых другими бромсодержащими соединениями, в том числе изопропилбромидом (рис. 5). Гетеролитический разрыв ковалентной полярной связи происходит для обоих веществ с отщеплением бромид-иона.

Отличить спектр бромциана от изопропилбромидом можно по наличию пика изопропилбромидом с подвижностью  $1.79 \pm 0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (рис. 5).

Спектры образцов хлорацетона на ИДД “Кербер-Т” и ГАС “Сегмент” в отрицательной полярности представлены на рис. 6 и 7.

На спектрах хлорацетона  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$ , полученных с помощью ГАС “Сегмент”, зарегистрирован пик с подвижностью  $K_0 = 2.65 \pm 0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

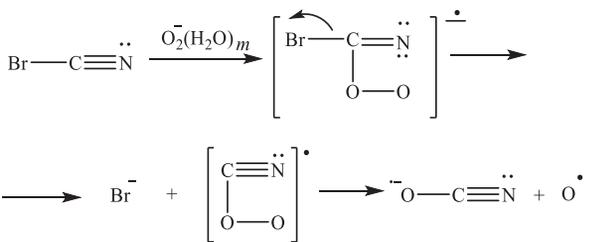


Схема 1

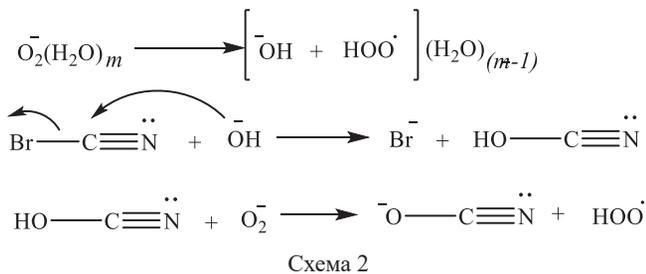


Схема 2

в отрицательной полярности, также наблюдалось появление других пиков, однако из-за их неустойчивости в области детектирования при необходимой концентрации они являются неинформативными для исследования и идентифицировать их не представляется возможным.

При увеличении концентрации хлорацетона значение ионного тока хлорид-иона возрастает (рис. 8, 9).

Концентрация  $C(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}) = 0.4 \text{ мг м}^{-3}$  является пределом обнаружения, так как для концен-

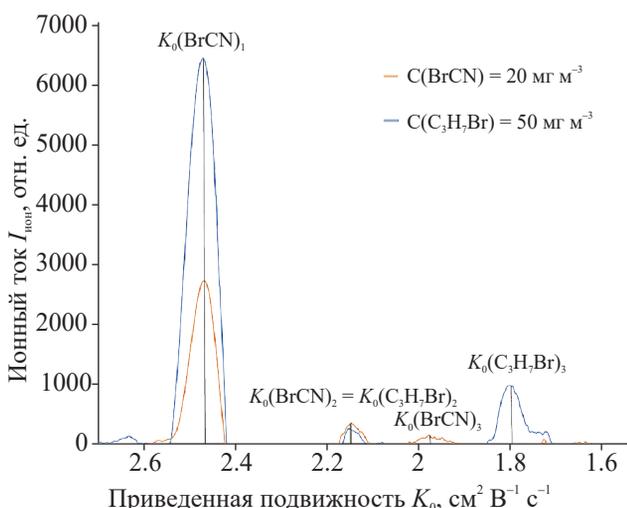


Рис. 5. Спектры ионной подвижности бромидана (значения приведенной подвижности,  $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ :  $K_0(\text{BrCN})_1 = 2.48 \pm 0.05$ ,  $K_0(\text{BrCN})_2 = 2.15 \pm 0.02$  и  $K_0(\text{BrCN})_3 = 2.95 \pm 0.05$ ) и изопропилбромида (значения приведенной подвижности,  $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ :  $K_0(\text{C}_3\text{H}_7\text{Br})_2 = 2.15 \pm 0.02$  и  $K_0(\text{C}_3\text{H}_7\text{Br})_3 = 1.79 \pm 0.02$ ), полученные с помощью ИДД “Кербер-Т” в отрицательной полярности.

траций меньше  $0.4 \text{ мг м}^{-3}$  сигнал с амплитудой выше уровня шума не детектируется.

Особенностью распределения электронной плотности в молекуле хлорацетона  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$  является наличие двух электроноакцепторных групп (хлор и карбонильная группа), что определяет низкое сродство к протону и способность к образованию отрицательно заряженных ионов. Связь С–Н у атома углерода, связанного с галогеном, проявляет заметную СН-кислотность [16]. Это определяет легкость депротонирования с образованием аниона (схема 3).

Другой вариант ионизации может быть связан с нуклеофильной атакой гидроксид-иона по связи углерод–хлор, генерируемого при ионизации [15] (схема 4).

Приведенная ионная подвижность  $K_0(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}) = 2.65 \pm 0.08 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  незначительно отличается от значения  $K_0$  ионов хлорсо-

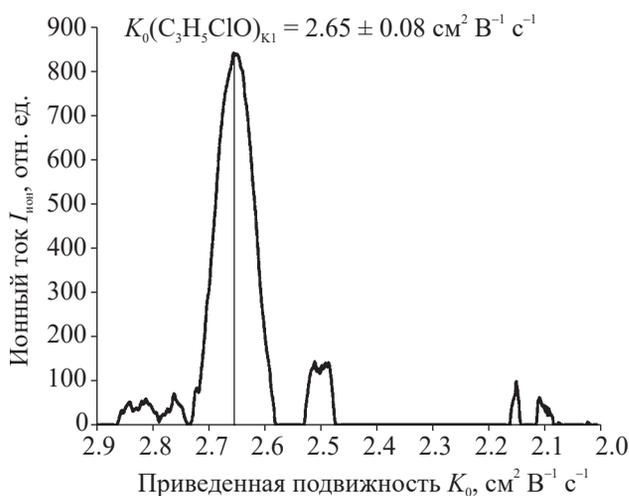


Рис. 6. Спектр ионной подвижности хлорацетона концентрацией  $3 \text{ мг м}^{-3}$ , полученный с помощью ИДД “Кербер-Т” в отрицательной полярности.

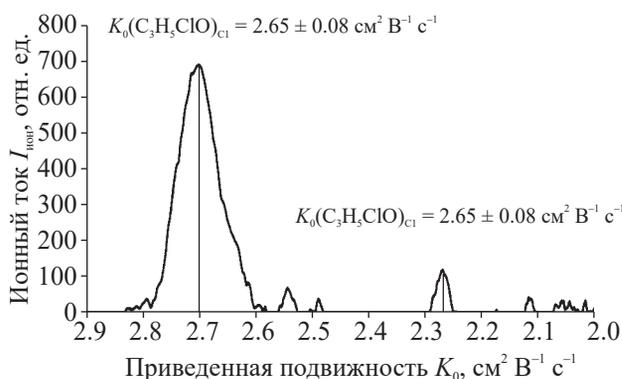


Рис. 7. Спектр ионной подвижности хлорацетона концентрацией  $1 \text{ мг м}^{-3}$ , полученный с помощью ГАС “Сегмент” в отрицательной полярности.

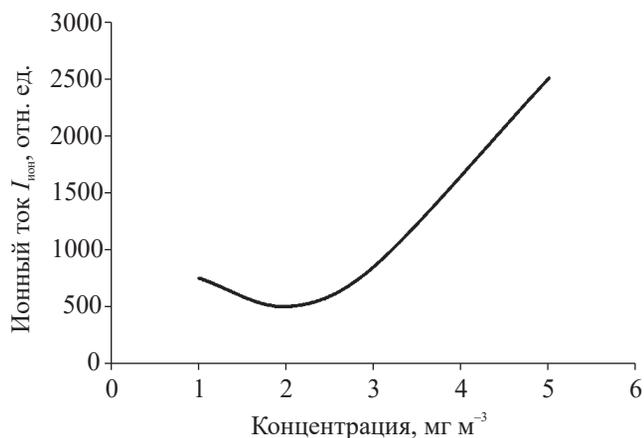


Рис. 8. График зависимости ионного тока от концентрации хлорацетона, полученных с помощью ИДД “Кербер-Т”.

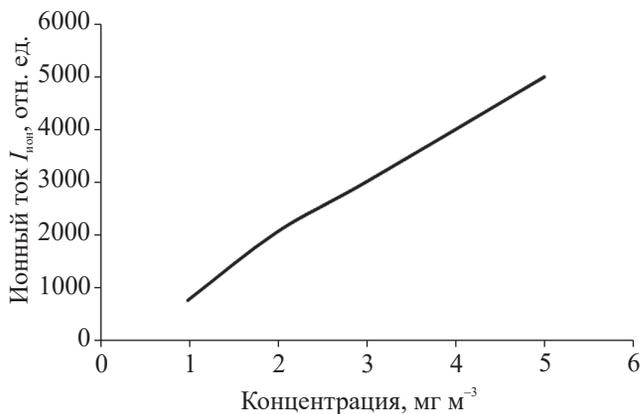


Рис. 9. График зависимости ионного тока от концентрации хлорацетона, полученных с помощью ГАС “Сегмент”.

держащих соединений, в том числе ионов хлороводорода  $\text{HCl}$  (рис. 10).

Спектры образцов сероуглерода  $\text{CS}_2$  в отрицательной полярности, полученные с помощью ИДД “Кербер-Т” и ГАС “Сегмент”, представлены на рис. 11 и 12.

Отмечается, что сигнал с подвижностью  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{C1}} = 2.41 \pm 0.05 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  находится в области фоновых сигналов (рис. 11, 12). Пики с приведенными подвижностями  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{C2}} = 2.15 \pm 0.030 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{C3}} = 2.07 \pm 0.030 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  являются устойчивыми и зна-

чения ионного тока для них увеличиваются с увеличением концентрации (рис. 13, 14).

Особенностью распределения электронной плотности в молекуле сероуглерода является наличие двух ковалентных полярных связей углерод–сера, способных к присоединению отрицательно заряженных ионов кислорода. Это приводит к окислению сероуглерода и образованию углекислого газа и оксидов серы. Содержание углекислого газа в атмосферном воздухе в среднем составляет 0.04 об. %, и, соответственно, он входит в состав фоновых сигналов на

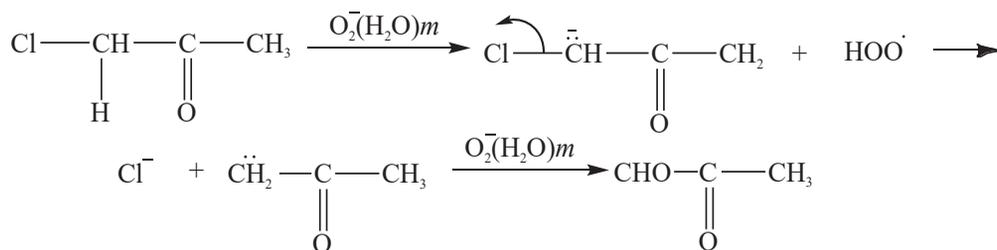


Схема 3

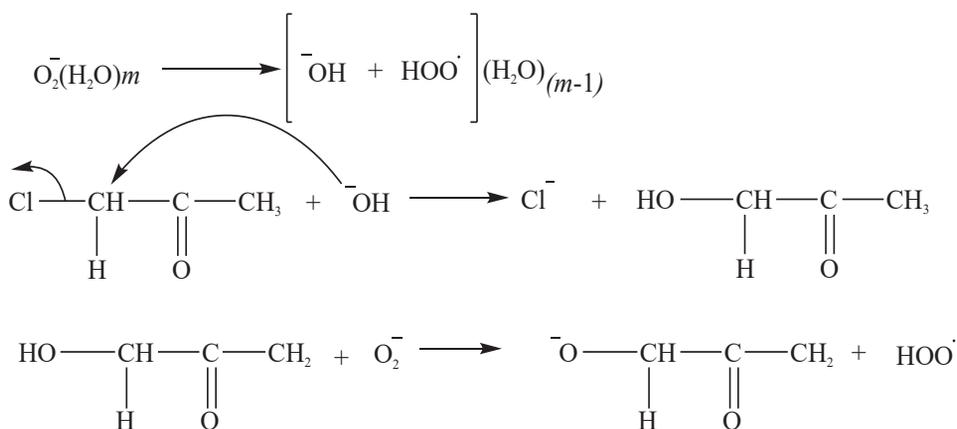


Схема 4

спектре ионной подвижности [12]. Показателем повышения содержания углекислого газа может служить увеличение ионного тока фонового сигнала, который соответствует подвижности  $2.430 \pm 0.03 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Приведенные подвижности  $K_{02}(\text{CS}_2) = 2.15 \pm 0.030 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $K_{03}(\text{CS}_2) = 2.07 \pm 0.030 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  соответствуют значениям приведенной подвижности ионов диоксида и триоксида серы соответственно (рис. 15).

Возможные схемы образования ионов диоксида и триоксида серы представлены на схеме 5.

Сигналы достоверно не интерпретируются для концентраций паров меньше  $10 \text{ мг м}^{-3}$ , поэтому указанная концентрация является минимальным пределом обнаружения. На основании данных, полученных при детектировании бромциана, сероуглерода и хлорацетона, установлено, что для достоверной идентификации сигналов приведенной ионной подвижности и значений ионного тока, используемых при формировании базы данных приборов ИДД “Кербер-Т” и ГАС “Сегмент”, рекомендованы концентрации не меньше чем: бромциана  $C(\text{BrCN}) = 10 \text{ мг м}^{-3}$ , хлорацетона  $C(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}) = 5 \text{ мг м}^{-3}$ , сероуглерода  $C(\text{CS}_2) = 100 \text{ мг м}^{-3}$ . Данные значения выбраны исходя из наименьшей концентрации, необходимой для регистрации ионов вещества по ионному току, превышающему уровень шума.

Пределы и диапазоны обнаружения исследуемых веществ представлены в табл. 1. Предел обнаружения рассчитывали по уравнению, предложенному Кайзером [17]. Установлено, что предел обнаружения для всех исследуемых веществ несколько превышает предельно допустимую концентрацию рабочей зоны (ПДК<sub>р.з.</sub>), согласно Методическим рекомендациям МР № 2510/13132-01-34 от 2001 г. Но учитывая, что в аварийных ситуациях происходит выброс, существенно превышающий ПДК, ГАС “Сегмент” может использоваться в качестве системы непрерывного контроля аварийно химически опасных веществ в случае нештатных ситуаций.

Предел обнаружений для объектов исследования на ИДД “Кербер-Т” не определялся, поскольку работа ГАС “Сегмент” и ИДД “Кербер-Т” основана на одном и том же принципе СИП, и ИДД “Кербер-Т” использовался в качестве прибора сравнения. Кроме того, ИДД “Кербер-Т” в основном используется для досмотра

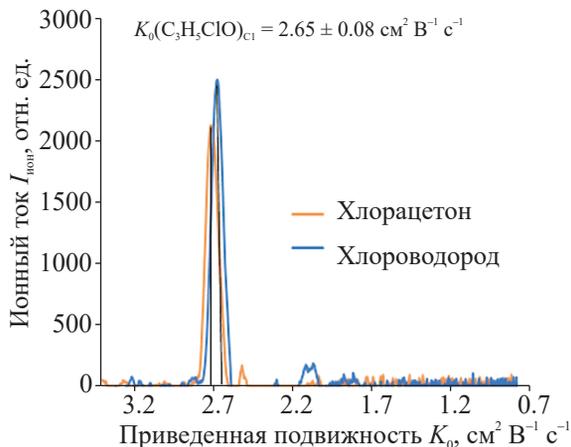


Рис. 10. Спектры ионной подвижности хлорацетона и хлороводорода, полученные с помощью ГАС “Сегмент” в отрицательной полярности.

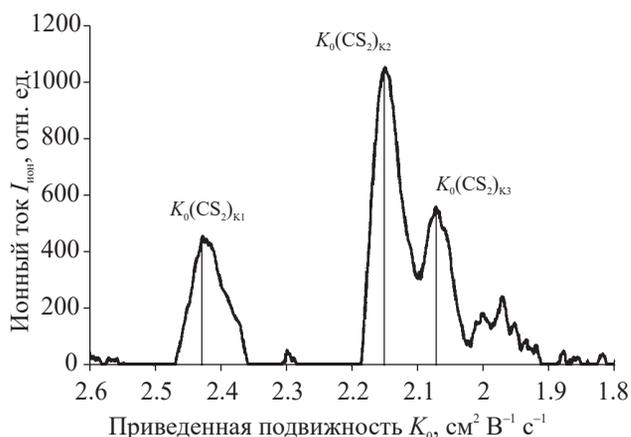


Рис. 11. Спектр ионной подвижности сероуглерода концентрацией  $75 \text{ мг м}^{-3}$ , полученный с помощью ИДД “Кербер-Т” в отрицательной полярности. Значения приведенной подвижности,  $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ :  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{K1}} = 2.41 \pm 0.05$ ,  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{K2}} = 2.15 \pm 0.03$  и  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{K3}} = 2.07 \pm 0.03$ .

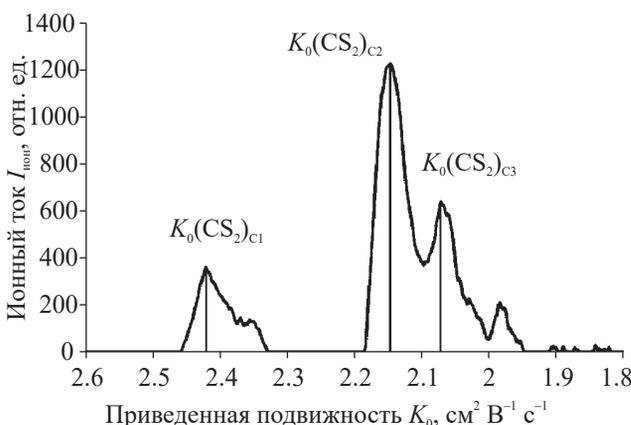


Рис. 12. Спектр ионной подвижности сероуглерода концентрацией  $75 \text{ мг м}^{-3}$ , полученный с помощью ГАС “Сегмент” в отрицательной полярности. Значения приведенной подвижности,  $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ :  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{C1}} = 2.41 \pm 0.05$ ,  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{C2}} = 2.15 \pm 0.03$  и  $K_0(\text{CS}_2)_{\text{C3}} = 2.07 \pm 0.03$ .

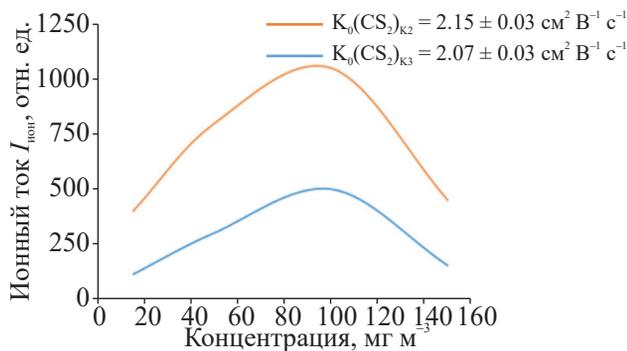


Рис. 13. Графики зависимости ионного тока от концентрации для приведенных подвижностей сероуглерода, полученных с помощью ИДД “Кербер-Т”.

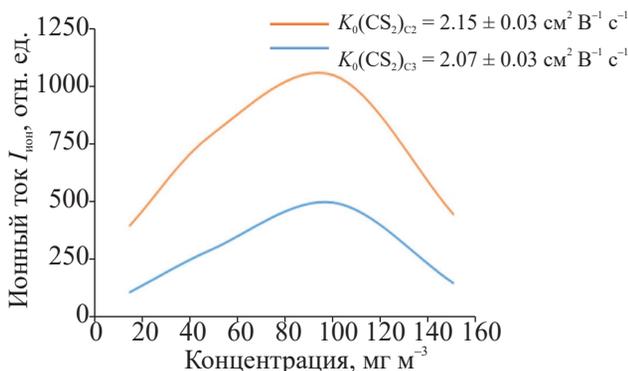


Рис. 14. Графики зависимости ионного тока от концентрации для приведенных подвижностей сероуглерода, полученных с помощью ГАС “Сегмент”.

при детектировании наркотических и взрывчатых веществ.

Смещение сигнала приведенной подвижности хлорацетона зависит от относительной влажности в области зоны дрейфа. Уровень относительной влажности в дрейфовой камере задается осушающим картриджем с молекуляр-

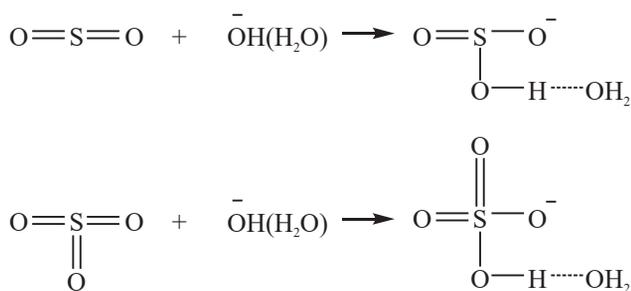


Схема 5

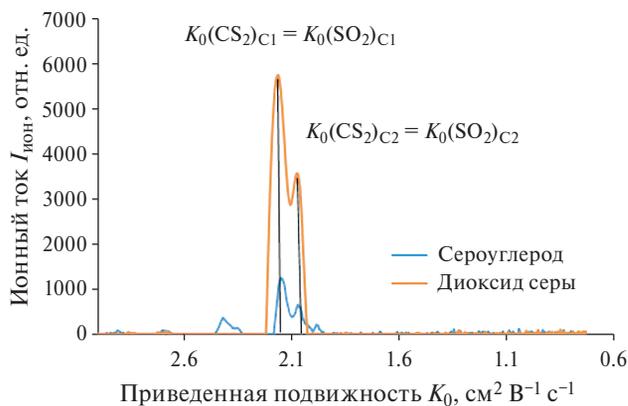


Рис. 15. Спектры ионной подвижности сероуглерода и диоксида серы, полученные с использованием ГАС “Сегмент” в отрицательной полярности. Величины приведенной ионной подвижности сероуглерода и диоксида серы полностью идентичны:  $K_{01} = 2.15 \pm 0.03 \text{ cm}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $K_{02} = 2.07 \pm 0.03 \text{ cm}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ .

ными ситами. Поэтому при работе с хлорсодержащими соединениями необходимо тщательно следить за состоянием молекулярных сит. Детектирование сероуглерода можно однозначно провести по присутствию на спектре одновременно двух сигналов с приведенными подвижностями  $K_0(\text{CS}_2) = 2.15$  и  $2.07 \text{ cm}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ , и это может служить надежным фильтром для ложноположительных срабатываний прибора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были получены спектры ионной подвижности при различных концентрациях паров бромциана, сероуглерода, хлорацетона. Все исследованные вещества группы АХОВ могут быть детектированы спектрометрами ионной подвижности при концентрациях на уровне от  $1 \text{ mg m}^{-3}$ .

Исследование соединений на ГАС “Сегмент” при различных концентрациях показало, что подвижность сигналов сохраняется со среднеквадратичным отклонением не более 0.032, однако ионный ток сигналов возрастает в 2–3 раза, по сравнению с ИДД “Кербер-Т”. Это связано с особенностью конструкции воздухозаборного тракта.

Полученные данные могут иметь практическое значение при проведении мероприятий по предотвращению террористических актов, для контроля воздуха рабочей зоны на производстве и иных ситуациях при возникновении угрозы жизни и здоровью людей.

**Таблица 1.** Пределы и диапазоны обнаружения образцов на ГАС “Сегмент”

Вещество	Предел обнаружения, мг м <sup>-3</sup>	Диапазон обнаружения, мг м <sup>-3</sup>	ПДК <sub>р.з.</sub> [19], мг м <sup>-3</sup>
Бромциан	2.00	7.5–100	0.1 <sup>a</sup>
Хлорацетон	0.4	1–5	0.1 <sup>a</sup>
Сероуглерод	14.00	50–500	0.03

<sup>a</sup> Приведены среднесуточные ПДК в атмосферном воздухе населенных пунктов в связи с отсутствием максимальных разовых ПДК.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность генеральному директору ООО “Модус” Андрею Гавриловичу Сазонову и заместителю генерального директора ООО “Модус” Алексею Олеговичу Шабле за помощь в проведении исследования и предоставлении приборной базы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смолин Ю.М., Кобцев Б.Н., Новоселов Н.П.* // Вестник ТГТУ. 2009. Т. 15. № 3. С. 620–628.
2. *Hernandez-Mesa M., Ropartz D., Garcia-Campana A.M., Rogniaux H., Dervilly-Pinel G., Le Bizec B.* // *Molecules*. 2019. V. 30. № 11. P. 2185–2195. <https://doi.org/10.3390/molecules24152706>
3. *Tabrizchi M., Maki Abadi E., Parchami R., Fadaei E.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2022. V. 33. № 7. P. 1148–1160. <https://doi.org/10.1021/jasms.2c00010>
4. *Li J., Li L., Gao W., Shi Sh., Yu J., Tang K.* // *Anal. Chem.* 2022. V. 94. № 16. P. 6363–6370. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c00805>
5. *Жалкиев В.Т., Енин В.Г.* // *Общество и право*. 2006. № 2 (12). С. 141–145.
6. *Krylova N., Krylov E., Eiceman G.A., Stone J.A.* // *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. № 19. P. 3648–3654. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0221136>
7. *Лобачева Г.К., Кайргалиев Д.В.* // *Вестник ВолГУ*. Сер. 10. 2015. № 47. С. 59–68. <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2015.4.9>
8. *Kanu A.B., Hill H.H. Jr., Gribb M.M., Walters R.N.* // *J. Environ. Monit.* 2007. V. 9. № 1. P. 51–60. <https://doi.org/10.1039/b610493b>
9. *Пушкин И.А., Валуев Н.П.* // *Научные и образовательные проблемы гражданской защиты*. 2010. № 4. С. 53–57.
10. *Eiceman G.A., Karpas Z., Hill H.H. Jr.* *Ion Mobility Spectrometry*, 3rd ed. Raton B. (Ed.). Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2013, p. 444.
11. *Буряков И.А.* // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 8. С. 788–809. <https://doi.org/10.1134/S1061934811080077>
12. *The portable ion mobility spectrometry (IMS). Chemical agent detectors. Market survey report.* National Urban Security Technology Laboratory for the U.S. Department of Homeland Security, Science and Technology Directorate. Washington, DC, 2013. 20 p.
13. *Травень В.Ф., Щекотихин А.Е.* *Практикум по органической химии: учебное пособие*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. С. 210.
14. *Allers M., Schaefer Ch., Ahrens A., Schlottmann F., Hitzemann M., Kobelt T., Zimmermann S., Hetzer R.* // *Anal. Chem.* 2022. V. 94. P. 1211–1220. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04397>
15. *Семиохин И.А.* *Физическая химия*. М.: МГУ, 2001. 272 с.
16. *Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Баберкина Е.П., Фенин А.А., Осина Е.С., Коваленко А.Е., Якушин Р.В., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В., Зыкова Д.И.* // *Тонкие химические технологии*. 2021. Т. 16. № 6. С. 512–525. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-512-525>
17. *Франке З.* *Химия отравляющих веществ*. Пер. с нем. М.: Химия. 1973. 437 с.
18. *Гармаш А.В., Сорокина Н.М.* *Метрологические основы аналитической химии: учеб. пособие по курсу “Аналитическая химия”*. Шеховцова Т.Н. (ред.). М.: МГУ, 2017. 52 с.
19. *Организация медико-санитарного обеспечения при террористических актах с использованием опасных химических и отравляющих веществ: Методические рекомендации МР № 2510/13132-01-34: утв. М-во здравоохранения РФ, Гл. сан. врачом 27.10.2001 г. / Всероссийский центр медицины катастроф “Защита” Федерального медико-биологического агентства, Министерство здравоохранения Российской Федерации. М.: ВЦМК “Защита”. 2003. 35 с.*

## DETECTION OF CHEMICALLY HAZARDOUS SUBSTANCES BY ION MOBILITY SPECTROMETRY

**D. A. Aleksandrova<sup>a</sup>, E. P. Baberkina<sup>a</sup>, R. V. Yakushin<sup>a</sup>, E. S. Osinova<sup>a</sup>, T. B. Melamed<sup>a</sup>,  
L. A. Luzenina<sup>a,#</sup>, G. V. Tsaplin<sup>a</sup>, V. V. Belyakov<sup>b</sup>, Yu. R. Shaltayeva<sup>b</sup>, A. V. Golovin<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*National Research Nuclear University MEPHI, 115409 Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup>*The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,  
119071 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: kittenlid@mail.ru*

A comparison of chemical detectors based on ion mobility spectrometry used by rapid response services for the rapid detection and identification of a wide range of chemically hazardous substances has been carried out. The physical foundations of the registration method, the method of mathematical processing of spectra and determination of the ionic mobility of substances are presented. A procedure for the preparation of test samples of vapors of volatile organic compounds in a wide range of concentrations has been developed. To identify the compounds, domestic devices were used – the Kerber-T ion drift detector and the Segment stationary automatic gas detector. Their comparison in sensitivity and detection range in the identification of compounds was carried out. The research was conducted on a set of substances standardized to ensure safety in terrorist attacks. As a result of the work, ion mobility spectra for bromocyanum, carbon disulfide, and chloroacetone were obtained. The values of ionic mobility were determined, the dependences of the spectra of these compounds on the concentration in the air were investigated, as well as the limits of detection of substances. Possible mechanisms for the formation of the observed ion mobility spectra are proposed in accordance with the ionization characteristics of bromocyanate, carbon disulfide, and chloroacetone. Schemes of possible formation of monomeric and dimeric ions of compounds are shown. The generalized results of experimental studies, the peculiarities of the identification of compounds, taking into account the type of spectra, concentrations of substances and measurement conditions, are obtained.

*Keywords:* ion mobility spectrometry, cyanogen bromide, carbon disulfide, chloroacetone, ionization