

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ

УДК 537.562+537.563.5

ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ПРИРАЩЕНИЯ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

© 2011 г. Г. Е. Котковский, А. В. Сычев*, А. В. Тугаенко, А. А. Чистяков

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”

Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31

**Автономная некоммерческая организация*

“Институт экологических, геофизических и радиационных технологий”

Россия, 129344, Москва, ул. Летчика Бабушкина, 3, к. 8

Поступила в редакцию 22.09.2010 г.

После доработки 03.11.2010 г.

Экспериментально испытан метод анализа вещества, объединяющий спектрометрию приращения ионной подвижности и лазерную ионизацию молекул при атмосферном давлении. Использовались импульсное излучение 4-й гармоники лазера YAG:Nd³⁺ ($\lambda = 266$ нм) и спектрометр с цилиндрической разделительной камерой. Представлены результаты детектирования нитросоединений – тринитротолуола (TNT), циклотриметилентринитрамина (гексоген, RDX) и др. Экспериментальные пределы обнаружения спектрометра составили: по циклотриметилентринитрамину $5 \cdot 10^{-15}$ г/см³, по тринитротолуолу $\leq 3 \cdot 10^{-15}$ г/см³.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка газоанализаторов, способных регистрировать сверхмалые ($\leq 10^{-14}$ г/см³) концентрации органических соединений в воздухе, является востребованной актуальной задачей. Такие приборы могут применяться как для решения лабораторных задач газоанализа, так и для создания портативных систем детектирования отравляющих, взрывчатых (в.в.) и наркотических веществ.

Существует не так много современных методов, обладающих требуемой высокой чувствительностью. Это масс-спектрометрия, хроматография, традиционная спектрометрия ионной подвижности и спектрометрия приращения ионной подвижности (с.п.и.п.).

Метод с.п.и.п. представляет особый интерес, поскольку обеспечивает высокую скорость анализа (1–10 с), не требует громоздкого вакуумного оборудования либо разделительных колонок и может быть легко реализован в портативном приборе. От традиционной спектрометрии ионной подвижности с.п.и.п. отличается более высокими чувствительностью и степенью разделения веществ.

Суть с.п.и.п. состоит в разделении ионов по зависимости от величины поля компоненте подвижности [1]. Метод позволяет отбирать пробы непосредственно из окружающей среды и не требует таких предварительных операций, как подготовка пробы либо концентрирование.

Для ионизации молекул пробы в с.п.и.п. традиционно используются коронный разряд и радиоактивные источники на основе β -распада.

Такие источники имеют очевидные преимущества: малые размеры, низкое потребление энергии, а в случае β -распада не требуют дополнительного питания. Основным недостатком традиционных ионных источников является неселективность процесса ионизации молекул. В воздухе это сопровождается сильной фрагментацией молекул пробы и целым комплексом сложных ионно-молекулярных реакций, ведущих к образованию побочных ионных пиков.

В связи с этим следует обратить внимание на возможность использования в методе с.п.и.п. лазерного излучения как высокоселективного эффективного и безопасного способа ионизации пробы, уже применяемого в традиционных спектрометрах ионной подвижности [2].

Цель данной работы – создание с использованием методов лазерной ионизации и с.п.и.п. высокочувствительного прибора с пределом обнаружения на уровне 10^{-14} – 10^{-15} г/см³ для эффективного детектирования сверхмалых концентраций молекул нитросоединений.

СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРИРАЩЕНИЯ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ЛАЗЕРНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В методе с.п.и.п. разделение ионов происходит по величине зависимой от напряженности электрического поля компоненте подвижности. В сильных полях (>10 кВ/см) связь скорости ионного дрейфа с напряженностью поля перестает быть линейной. В этом случае для дрейфовой скорости

$v_{др}$ необходимо учитывать поправку $\alpha(E)$ к подвижности k :

$$v_{др} = k(E)E,$$

$$k(E) = k_0(1 + \alpha(E)),$$

где k_0 — подвижность иона в слабом поле $E \sim 100$ В/см.

Изменение подвижности в сильном электрическом поле определяется размером иона, его взаимодействием со средой и структурной жесткостью. Это дает возможность разделить ионы, используя различие их подвижности в сильных и в слабых полях [1, 3].

Для такого разделения используется высокочастотное несимметричное по полярности 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 под воздействием сильного электрического поля, является компенсирующее напряжение U_c . Подробно принцип работы с.п.и.п. описан в публикациях [1, 3, 4].

Объектом исследований были нитросоединения, составляющие основу большинства в.в. Такие соединения имеют интенсивную полосу поглощения в области 220–270 нм и могут быть легко ионизованы у.ф.-излучением через промежуточные возбужденные синглетные и триплетные состояния [5]. С практической точки зрения представляет интерес регистрация отрицательных ионов в.в., поскольку именно они являются основным продуктом реакций ионизации взрывчатых веществ.

Отрицательные ионы в.в. формируются в результате ионно-молекулярных реакций с участием электрона. Причиной образования электрона может быть непосредственно β -распад, коронный разряд, воздействие ионизирующего излучения на поверхность или многофотонная ионизация органических примесей в воздухе. Электрон может присоединяться непосредственно к молекуле либо вызывать диссоциативную ионизацию. Также электрон может реагировать с кислородом и молекулами примесей, образуя так называемые “реактант-ионы”, которые в свою очередь ведут к реакциям ассоциации с молекулами пробы [6].

При ионизации в коронном разряде (энергия электрона 1–50 эВ [7]) либо с использованием радиоактивного источника (для источника ^{63}Ni активностью 10 мКи энергия электронов достигает 67 кэВ [6]) образуются электроны, обладающие сильным “разрушительным” действием, — их энергии достаточно для диссоциации не только молекул примесей и анализируемых веществ, но и N_2 и O_2 . При этом в связи с сильной фрагментацией образуется большое количество реактант-ионов, что приводит к образованию множества

соединений и существенно затрудняет расшифровку спектра. Механизмы этих реакций до конца не изучены.

Лазерная ионизация является “мягкой” — образующиеся электроны обладают энергиями < 5 эВ, и в этом случае вероятность диссоциативной ионизации крайне мала. Особенно сильно это проявляется при низких интенсивностях лазерного излучения. Основным продуктом при этом является, вероятно, M^- , и образования многочисленных реактант-ионов не происходит. Следовательно, можно ожидать, что использование лазерного излучения для получения отрицательных ионов в.в. обеспечит высокую селективность регистрации [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА

При разработке лазерного спектрометра приращения ионной подвижности в качестве базовой модели использовался спектрометр с цилиндрической разделительной камерой [9] (диаметры электродов 9.7 мм и 15 мм). Общая схема лазерного спектрометра представлена на рис. 1. Амплитуда высокочастотного (160 кГц) разделяющего напряжения составляла 3.6 кВ.

Важнейшей частью спектрометра является лазерный ионный источник. Лазерный метод ионизации — принципиально импульсный; требуемая для эффективной ионизации интенсивность лазерного излучения $\geq 10^5$ Вт/см² может быть реализована только в импульсном режиме с длительностью импульса $\sim 10^{-8}$ с.

При работе лазера в частотном режиме на вход аналитической части прибора поступает система отдельных ионных сгустков, размеры которых определяются характеристиками фокусирующей системы, кулоновским расталкиванием и процессами диффузии ионов в воздухе. В ионном источнике использован принцип квазинепрерывного ионного потока: образованный лазерным импульсом ионный сгусток за время между лазерными импульсами проходит расстояние меньше собственной длины. В этом случае совокупность движущихся ионных сгустков будет представлять собой квазинепрерывный поток ионов, воспринимаемый усилителем как непрерывный.

Лазерное излучение у.ф.-диапазона фокусируется сферической линзой 1 в ионизационную камеру источника через торцевое кварцевое стекло 2. Ионы образуются в ионизационной камере, которая представляет собой совокупность входной диафрагмы и системы дрейфовых колец с напряженностью поля 100 В/см.

Ввод пробы осуществляется через канал, расположенный под углом к оптической оси. Во избежание осаждения паров пробы на внутреннюю

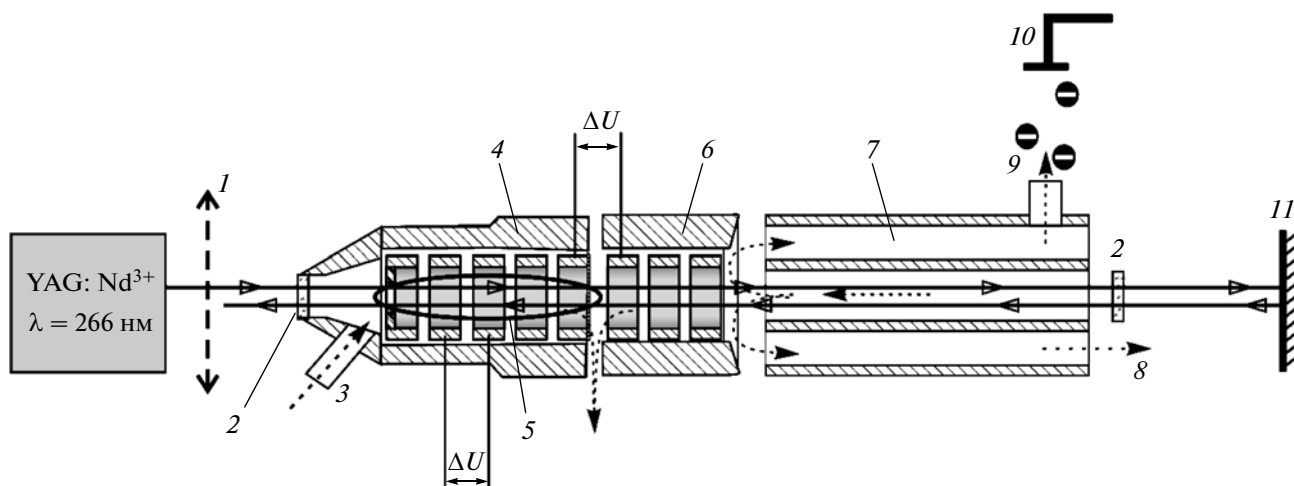


Рис. 1. Схема лазерного спектрометра приращения ионной подвижности. 1 – линза, 2 – кварцевые окна для ввода/вывода у.ф. лазерного излучения, 3 – канал для ввода пробы, 4 – ионный источник, 5 – область наиболее эффективного образования ионов, 6 – дрейфовый промежуток, 7 – коаксиальная разделительная камера, 8 – вывод буферного газа, 9 – вывод ионов, 10 – коллектор, 11 – зеркало. Пунктирными стрелками указаны направления газовых потоков. ΔU – напряжение на каждом зазоре дрейфовой трубки.

поверхность канала предусмотрен нагрев всей конструкции.

Органические молекулы пробы ионизировались излучением четвертой гармоники ($\lambda = 266$ нм) лазерной системы на основе $YAG:Nd^{3+}$ ($\lambda = 1064$ нм), работающей в режиме модуляции добротности. Частота следования импульсов 25 Гц, энергия в импульсе у.ф.-излучения составляла от 60 мкДж до 1.5 мДж.

Исследовалось два режима ионизации лазерным излучением: с фокусировкой (интенсивность $q = 10^6 - 10^7$ Вт/см²) и без ($q = 5 \cdot 10^5 - 10^6$ Вт/см²) при одинаковой энергии в импульсе. Было показано, что в режиме несфокусированного пучка сигналы ионного тока более чем в 1.5 раза превышают сигналы, полученные в режиме фокусировки. Это происходит за счет периферийного увеличения области ионизации [8].

Эффективное использование энергии лазерного пучка в ионном источнике достигалось при помощи его двукратного прохода через область ионизации. Конструкция спектрометра обеспечивала сквозной проход лазерного пучка через спектрометр (см. рис. 1) и отражение его зеркалом 11 в обратном направлении. Длина оптического пути между кварцевыми окнами 2 составила 19 см. Возврат пучка позволил увеличить количество образуемых ионов анализируемого вещества (а соответственно и ионный сигнал) в 2 раза (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанный лазерный спектрометр приращения ионной подвижности был апробирован применительно к задаче детектирования нитро-

соединений на примере некоторых промышленных в.в.

Для регистрации тринитротолуола использовались источники паров на основе пленок, высаженных из раствора тринитротолуола в ацетоне на внутренней поверхности открытой кюветы таким образом, что расчетная концентрация на срезе кюветы составляла ~ 100 трлн⁻¹. Для регистрации циклотриметилентринитрамина (RDX, гексоген), этиленгликольдинитрата (EGDN) и пластин использовались герметичные кюветы с веществом, в которых на момент открытия давление паров вещества соответствовало давлению насыщенных паров. Детектирование всех веществ проходило при атмосферном давлении и температуре $21 \pm 2^\circ\text{C}$.

На рис. 3 представлены спектры приращения ионной подвижности отрицательных ионов атмосферной воздушной смеси с содержанием паров тринитротолуола и циклотриметилентринитрамина в режиме регистрации отрицательных ионов при лазерной ионизации.

Видно, что пики, соответствующие тринитротолуолу с максимумом при $U_c = 6.5$ В и циклотриметилентринитрамину ($U_c = 7.5$ В), хорошо разделяются спектрометром. Ионный пик в фоновом спектре ($U_c = 5$ В) отвечает примесным органическим молекулам в лабораторном воздухе.

Помимо TNT и RDX были получены спектры приращения ионной подвижности следующих нитросоединений (см. рис. 4): этиленгликольдинитрата (EGDN) и промышленных взрывчатых веществ-пластиков ЭВВ-34, СЗ-1Э, ПВВ-1, А-IX-1 на основе пентаэритриттетранитрата (PETN) и RDX.

Важно, что большинство веществ характеризуется несколькими пиками, которые хорошо раз-

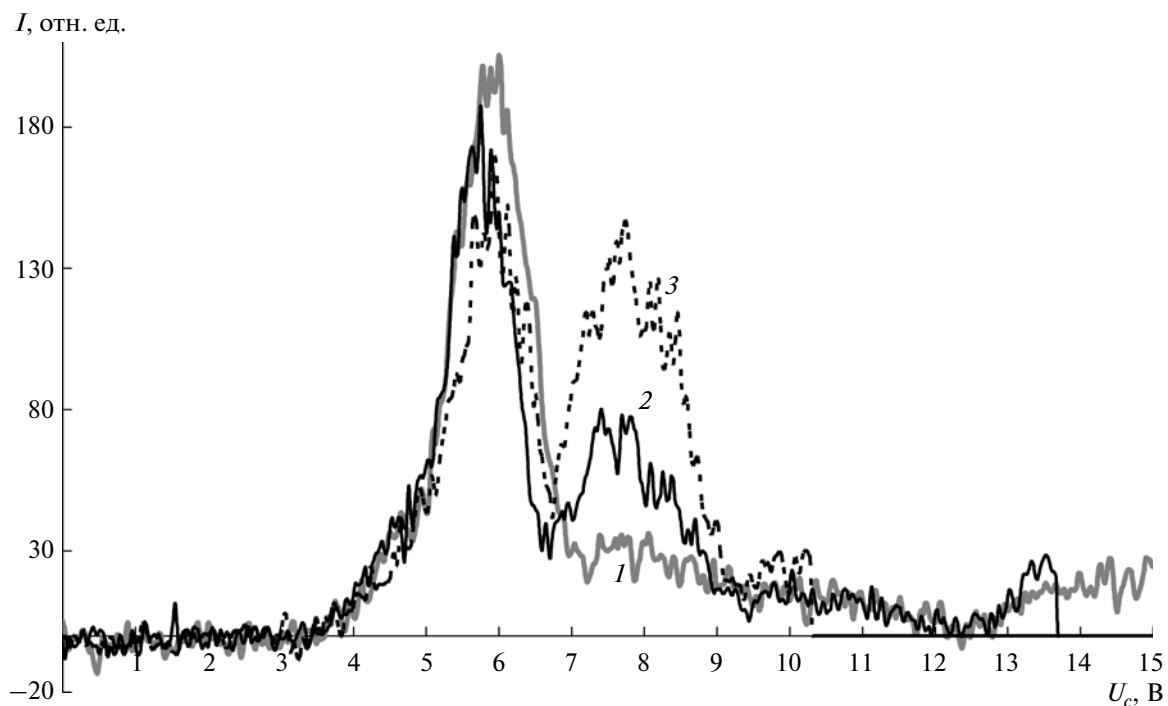


Рис. 2. Спектры приращения ионной подвижности тринитротолуола: 1 – фоновый сигнал (1 проход луча), 2 – сигнал тринитротолуола (1 проход луча), 3 – сигнал тринитротолуола (2 прохода луча).

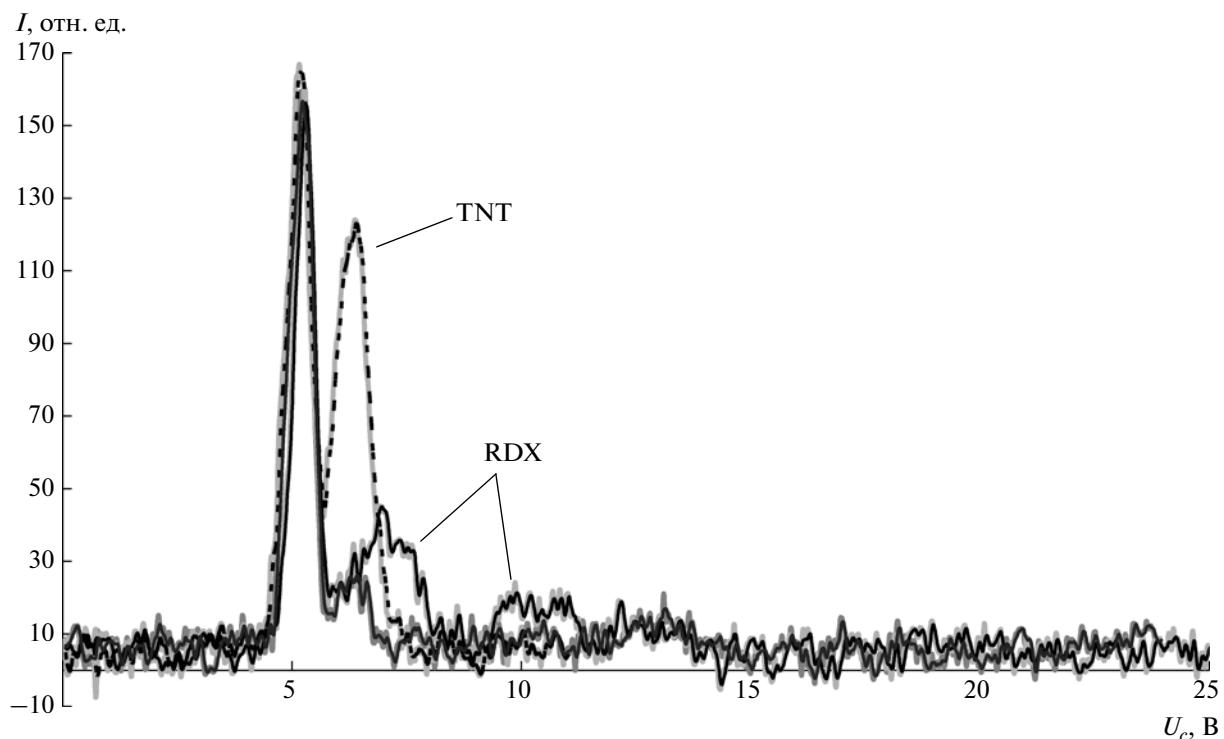


Рис. 3. Спектры приращения ионной подвижности тринитротолуола (TNT) и циклотриметилентринитрамина (RDX).

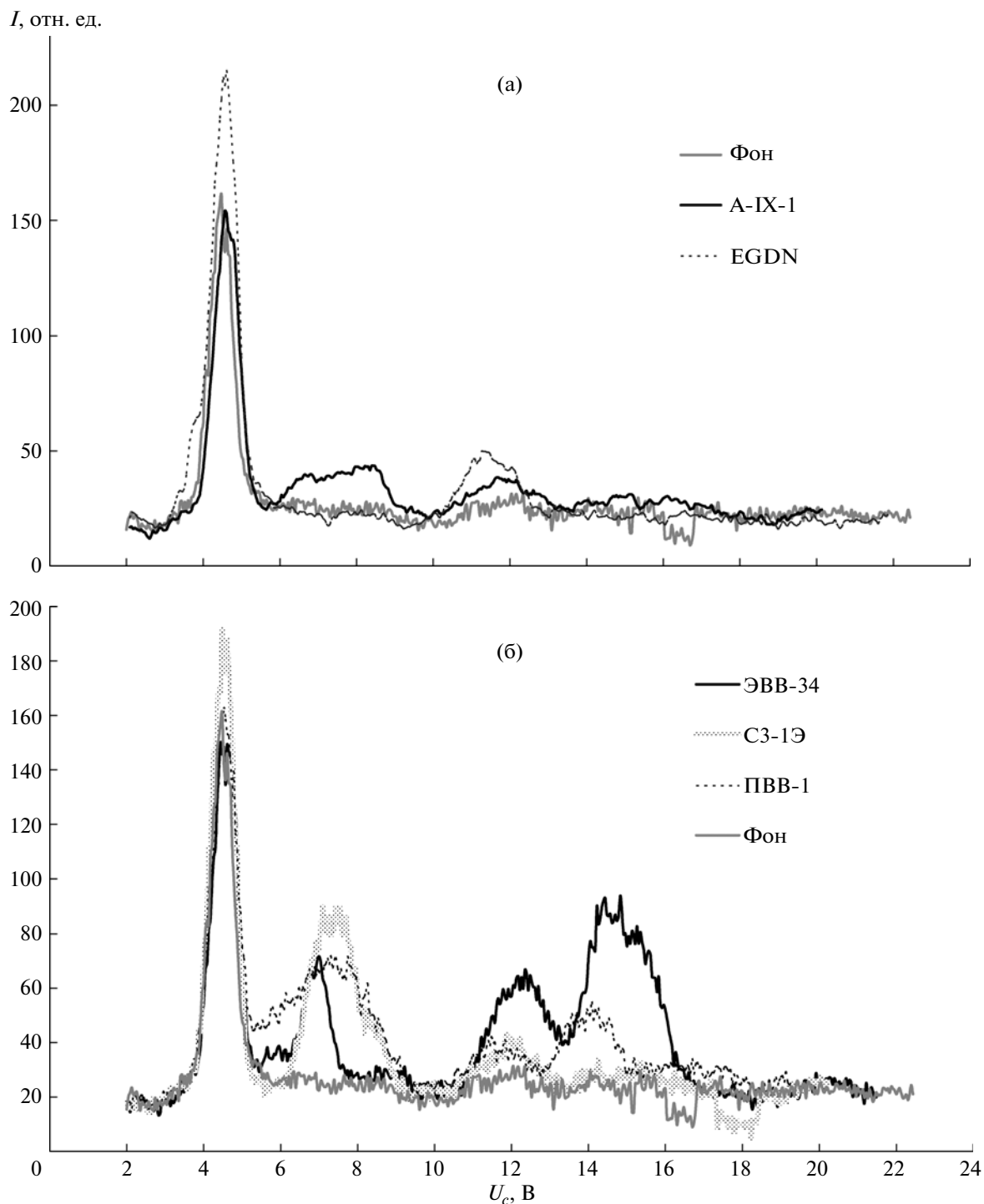


Рис. 4. Спектры приращения ионной подвижности: а – EGDN и пластита А-IX-1; б – пластитов ЭВВ-34, СЗ-1Э, ПВВ-1.

личимы и разделены с фоновым пиком, что позволяет говорить о перспективности использования прибора в качестве детектора в.в.

Для определения предела обнаружения созданного спектрометра использовался генератор стандартных концентраций (г.с.к.), изготовленный в Институте неорганической химии им. А.В. Нико-

лаева СО РАН. Генератор служит источником паров 2,4,6-тринитротолуола и предназначен для тестирования газохроматографических и дрейфспектрометрических анализаторов. В г.с.к. размещены 17 мелких сеток из нержавеющей стали с нанесенным на них раствором требуемой концентрации 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) в полифениловом

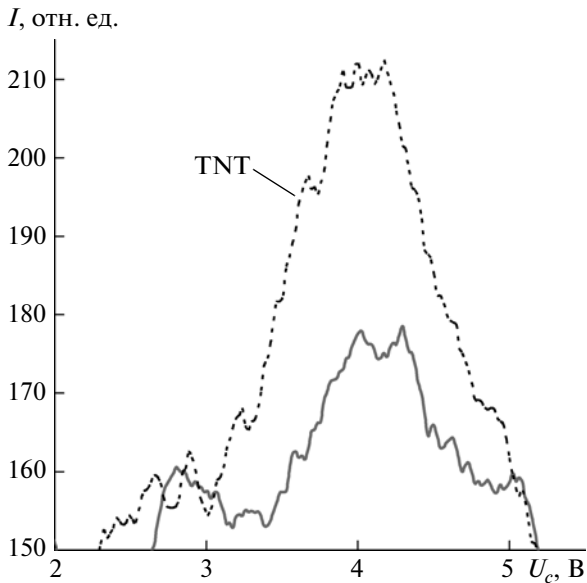


Рис. 5. Полученный с помощью г.с.к. спектр приращения ионной подвижности TNT с концентрацией $1 \cdot 10^{-14}$ г/см³ (штриховая кривая) и спектр атмосферного воздуха (сплошная кривая).

эфире. Концентрация паров TNT на выходе г.с.к. при температуре 20°C соответствует 10^{-14} г/см³. Генератор обеспечивает постоянство концентрации паров в проходящем через него газовом пото-

ке расходом до 5 л/мин. На рис. 5 представлен фрагмент спектра приращения ионной подвижности тринитротолуола, полученный с использованием г.с.к.

Амплитуда разделяющего напряжения в данном случае составляла 3.2 кВ. Предел обнаружения по TNT можно оценить как $3 \cdot 10^{-15}$ г/см³.

Косвенным методом определения предела обнаружения может являться детектирование паров веществ с давлением насыщенных паров на уровне 10^{-14} г/см³. На рис. 6 представлен спектр приращения ионной подвижности паров циклотриметилентринитрамина, полученный при непосредственном отборе пробы из емкости, наполненной насыщенными парами вещества. Веществу соответствует два отдельных пика — $U_c = 7.5$ В и $U_c = 11.8$ В.

Отношение сигнал/шум составляет ≥ 4 . Соответственно, исходя из того, что давление насыщенных паров RDX при нормальных условиях составляет 1.2 трлн⁻¹ (10^{-14} г/см³), предел обнаружения лазерного спектрометра приращения ионной подвижности можно оценить не хуже, чем 0.5 трлн⁻¹ или $5 \cdot 10^{-15}$ г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод детектирования и анализа малых концентраций органических примесей в

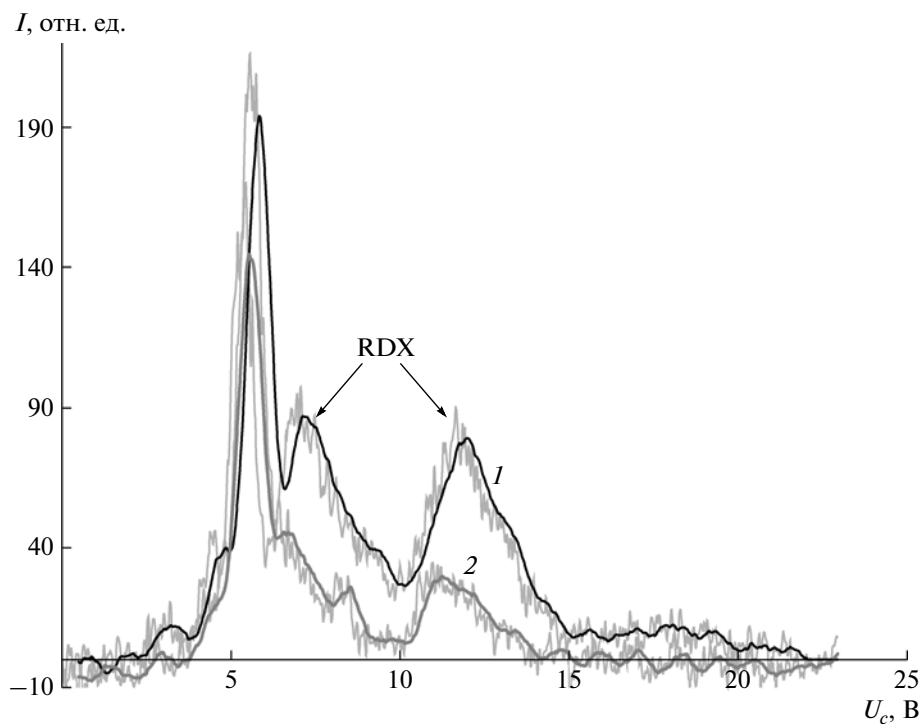


Рис. 6. Спектр приращения ионной подвижности циклотриметилентринитрамина (1) и спектр атмосферного воздуха (2).

воздухе, основанный на спектрометрии прираще-
ния ионной подвижности и лазерной ионизации
в воздухе. Создан высокоэффективный лазерный
ионный источник на основе двукратного прохода
импульсного лазерного излучения $\lambda = 266$ нм че-
рез область ионизации. На основе разработанного
метода и ионного источника создан спектрометр
приращения ионной подвижности, позволяющий
эффективно детектировать малые количества при-
месей нитросоединений в воздухе и обеспечиваю-
щий предел обнаружения $5 \cdot 10^{-15}$ г/см³ по цикло-
триметилентринитрамину и $3 \cdot 10^{-15}$ г/см³ по три-
нитротолуолу, что превосходит мировые аналоги.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и
научно-педагогические кадры инновационной
России”, контракты П989, П624.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guevremont R., Purves R.W.* // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 2346.
2. *Графский Е.Б., Клочков Д.В., Котковский Г.Е. и др.* // *Инженерная физика.* 2000. № 4. С. 49.
3. *Guevremont R., Purves R.W., Barnett D.A., Ding L.* // *International Journal of Mass Spectrometry.* 1999. V. 193. P. 45.
4. *Krylov E., Nazarov E.G., Miller R.A. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. P. 5437.
5. *The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups, part 1 / Ed. H. Feur.* N.Y.: Academic Press, 1969.
6. *Eiceman G.A., Karpas Z.* // *Ion Mobility Spectrometry.* Second Edition. N.Y.: CRC Press, 2005. V. 1. P. 7, 26, 84, 251.
7. *Chen J., Davidson J.H.* // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2002. V. 22. № 2. P. 199.
8. *Котковский Г.Е., Тугаенко А.В., Чистяков А.А.* // *Письма в ЖТФ.* 2010. V. 36. № 3. P. 60.
9. *Буряков И.А., Крылов Е.В., Солдатов В.П.* Патент РФ № 1412447. Класс МКИ G 01 N 27/62; http://www1.fips.ru/fips_serv1/fips_servlet