



Spektrometry ruchliwości jonów w zastosowaniu do wykrywania bojowych substancji toksycznych

MIROŚLAW MAZIEJUK, JADWIGA MIERCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W artykule omówiono zagadnienia związane z detekcją skażeń chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem bojowych środków trujących (BST) metodą wykorzystującą spektrometrię ruchliwości jonów. Praca zawiera przegląd światowych rozwiązań technologicznych i aparaturowych, które znalazły zastosowanie w sygnalizatorach skażeń. Przedstawiono również wyniki prac naukowo-badawczych prowadzonych w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii przy współudziale Wojskowej Akademii Technicznej, które doprowadziły do opracowania rodziny sygnalizatorów skażeń chemicznych zastosowanych w różnych systemach ostrzegających.

Słowa kluczowe: detekcja bojowych środków toksycznych, spektrometria ruchliwości jonów, analiza skażeń chemicznych

Symbole UKD: 623.459

1. Wstęp

Technika spektrometrii ruchliwości jonów została opracowana w latach 1890-1910, lecz została wprowadzona do techniki analitycznej dopiero w latach 60. Najszybciej technika ta znalazła zastosowanie do celów militarnych, a konkretnie do detekcji fosforoorganicznych substancji toksycznych. Powstały wówczas sygnalizatory skażeń chemicznych, których działanie nie wymagało stosowania odczynników chemicznych.

Sygnalizatory skażeń chemicznych są to urządzenia, które wykrywają bojowe środki toksyczne (BST) oraz toksyczne substancje przemysłowe w postaci par i gazów w miejscach umieszczenia wlotów powietrza.

Sygnalizatory po wykryciu skażenia chemicznego powinny wysłać sygnały ostrzegawcze, tzn. włączyć sygnał dźwiękowy oraz świetlny, oraz wysłać sygnały do włączenia urządzeń zdefiniowanych przez użytkownika, np. zaworów, urządzeń filtrowentylacyjnych, klimatyzatorów, układów regeneracji powietrza itp.

W przypadku wykrywania substancji fosforoorganicznych ich czułość powinna być rzędu 10^{-5} g/m³, substancji parzących — 10^{-3} g/m³, natomiast dla TSP czułość powinna być taka, by zapewnić próg czułości dla najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Określenie czułości w sposób istotny wskazuje na konieczność przyjęcia odpowiednich rozwiązań. Do detekcji BST najczęściej wykorzystywana jest metoda spektrometrii ruchliwości jonów (IMS), ponieważ zapewnia pożądaną czułość przy dość niskich kosztach wytwarzania. Jednocześnie konstrukcja detektora IMS umożliwia stosowanie go w sprzęcie wojskowym. Za pomocą detektora IMS wykrywana jest również część toksycznych substancji przemysłowych, lecz do ich wykrywania (zwłaszcza dla wyższych stężeń) korzystniejsze jest stosowanie specjalizowanych układów opartych np. na czujnikach elektrochemicznych albo na metodach optycznych (NDIR).

W tabeli 1 przedstawiono substancje wykrywane za pomocą przyrządu SABRE 4000, który przedstawia fotografia 1.

TABELA 1

Substancje wykrywane za pomocą przyrządu SABRE 4000

GA	Tabun
GB	Sarin
GD	Soman
VX	V-gazy
HD	Iperyt siarkowy
HN	Iperyt azotowy
-	Cyklosarin
HCN	Wodorek cyjanku
CG	Fosgen
SO ₂	Dwutlenek siarki
NH ₃	Amoniak
-	PETN
-	RDX
-	TNT

cd. tabeli 1

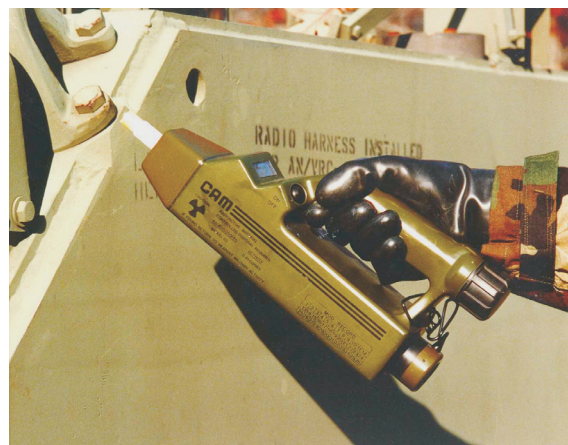
-	Semtex
-	Kokaina
-	Heroina
-	Ekstaza
-	Metamfetamina
-	THC



Fot. 1. Przyrząd przenośny SABRE 4000 do wykrywania BST

Należy nadmienić, że tylko przyrządy wysokiej klasy umożliwiają tak szeroki asortyment wykrywanych substancji.

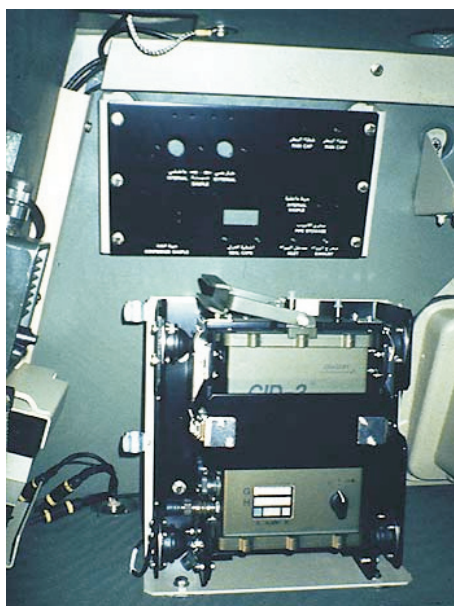
Do celów militarnych największy rynek (przede wszystkim w armii amerykańskiej, kanadyjskiej i brytyjskiej) zdobyły przyrządy takie jak CAM (fot. 2), GID-3 (fot. 3 i 4), czy MCAD firmy Smith Detection. Są one przeznaczone głównie do wykrywania BST.



Fot. 2. Przyrząd przenośny CAM do wykrywania BST



Fot. 3. Przyrząd pokładowo-wyноśny GID-3 do wykrywania BST



Fot. 4. Przyrząd pokładowo-wyноśny GID-3, w wersji przyrządu pokładowego w transporterze opancerzonym

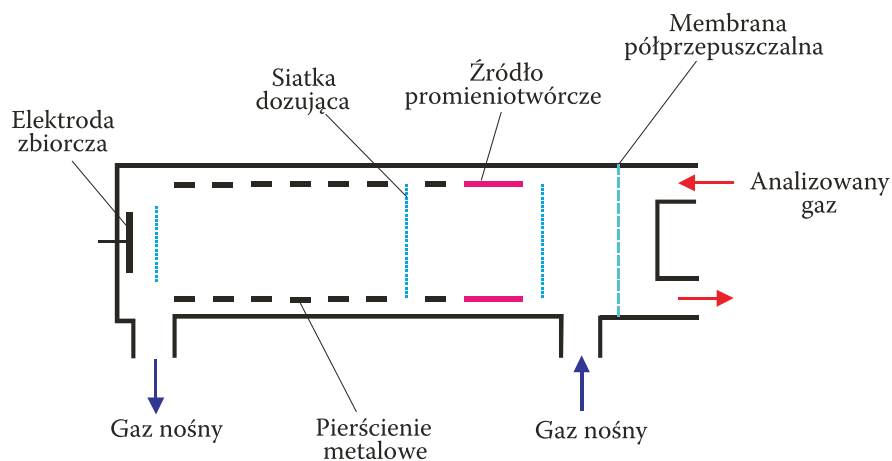
W Polsce powstała partia przyrządów ALERT do sygnalizacji obecności skażeń BST i TSP oraz sterowania urządzeniem filtrowentylacyjnym w schronach (fot. 5).



Fot. 5. Przyrząd ALERT-1M zainstalowany na okręcie MW RP

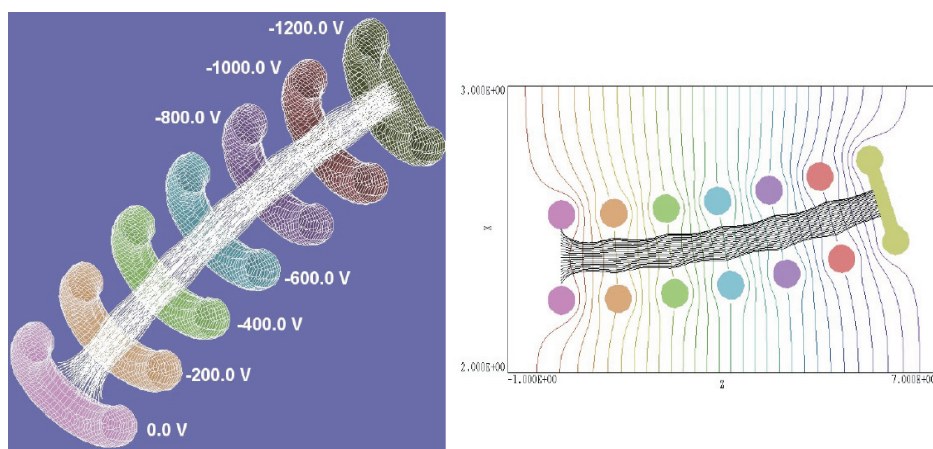
2. Budowa spektrometru IMS

Schemat budowy detektora IMS jest pokazany na rysunku 1.

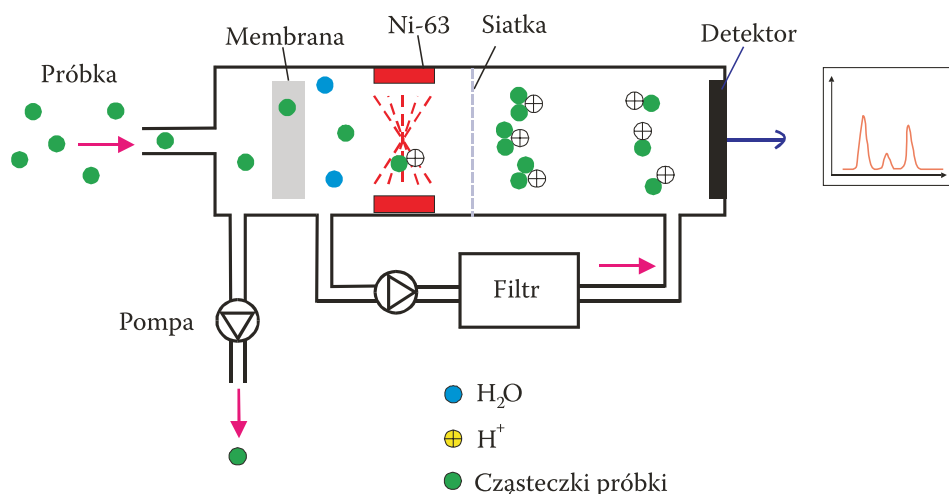


Rys. 1. Schemat konstrukcji spektrometru ruchliwości jonów

Komora podzielona jest na dwa obszary. Pierwszy to obszar od membrany półprzepuszczalnej do siatki dozującej, w którym jonizacja dokonywana jest za pomocą źródła β - lub α -promieniotwórczego, drugi to obszar dryftowy — od siatki dozującej do elektrody zbiorczej. Do siatki przed źródłem promieniotwórczym podawane jest wysokie napięcie (na ogół od 1,5 kV do 3 kV), natomiast pierścienie metalowe — kolejno od źródła do elektrody zbiorczej — posiadają coraz niższe potencjały. Wobec tego pole jest tak ukształtowane, żeby jony od obszaru jonizacji przemieszczały się po torach liniowych do elektrody zbiorczej (rys. 2).



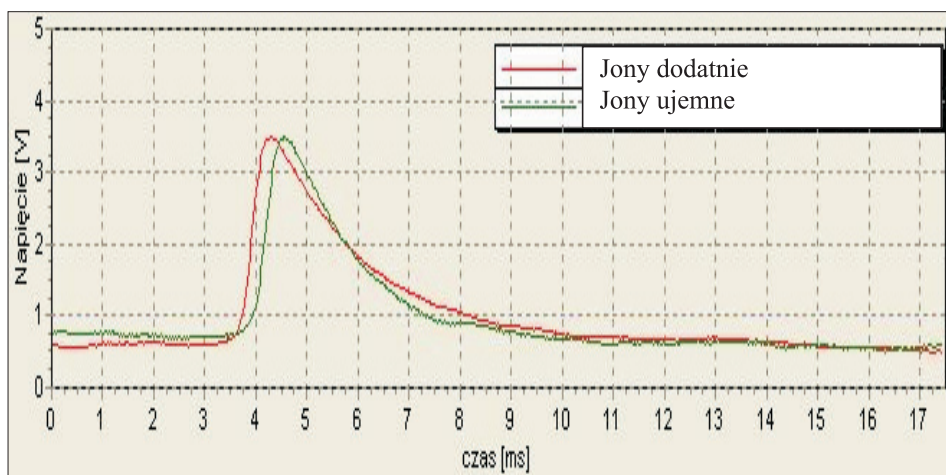
Rys. 2. Schemat linii sił pola elektrycznego wraz z drogą przemieszczania się jonów w części dryftowej spektrometru IMS



Rys. 3. Schemat rozdzielania jonów w spektrometrze IMS

Wytworzony w komorze prąd jonowy, który dociera do elektrody zbiorczej ma wartość rzędu setek pikoamperów.

Siatka dozująca ma tak dobrany potencjał, by umożliwić sterowanie prądem jonowym, tzn. by pracować w reżimie otwórz–zamknij. Podanie na siatkę krótkich (o szerokości ok. 200 μ sek.) impulsów powoduje chwilowe otwarcie komory (umożliwienie przepływu prądu jonowego), a zatem na elektrodzie zbiorczej powstanie pik prądowy, który posiada charakterystyczny kształt pokazany na rysunkach 4 i 5. Porównanie obu spektrogramów wyraźnie wskazuje, że wyróżnienie substancji fosforoorganicznej jest bardzo proste, odbywa się to na podstawie czasu charakterystycznego dla pików powietrza i analizowanej substancji. Czas przelotu jonów przez obszar dryftowy jest zależny od ciężaru zjonizowanej cząsteczki, jej ładunku, długości obszaru dryftowego oraz od natężenia pola elektrycznego wewnątrz komory.

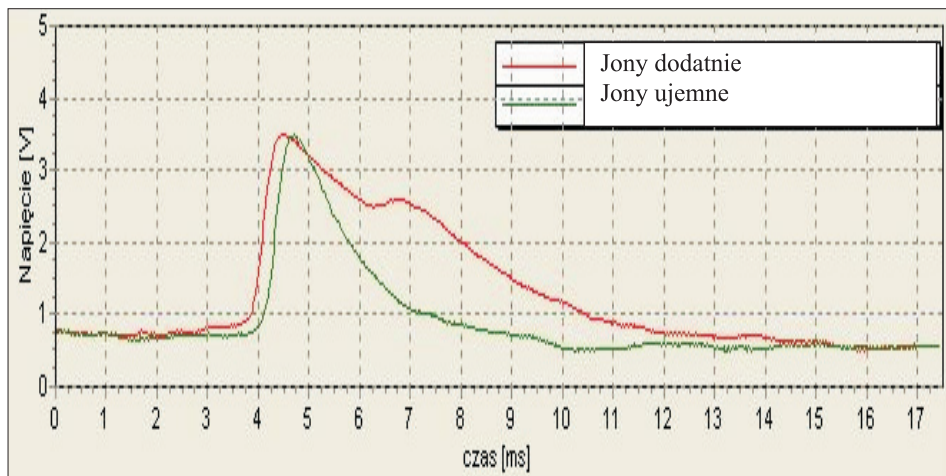


Rys. 4. Przykładowy spektrogram z sygnalizatora skażeń chemicznych typu ALERT w chwili braku skażeń (tylko sygnał RIP)

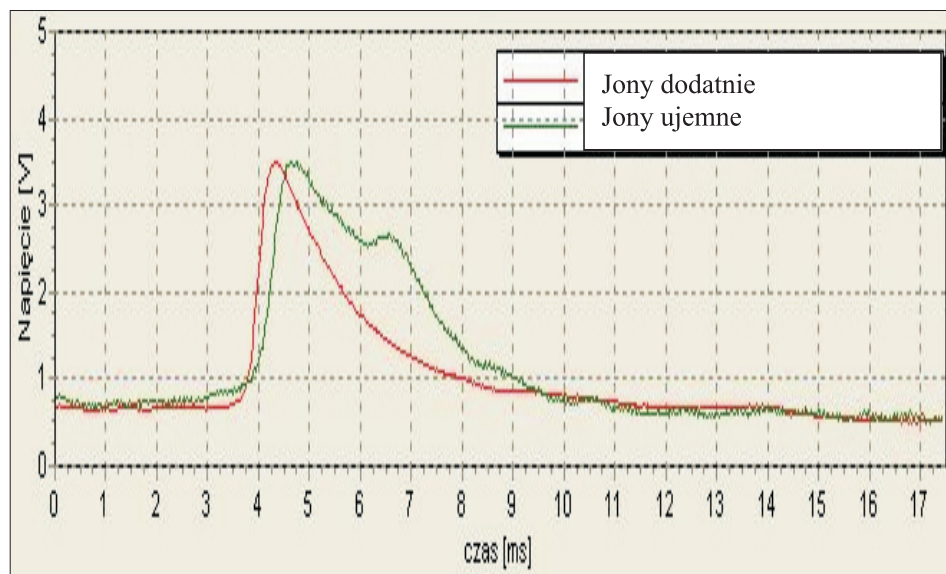
Czas przelotu jonów przez spektrometr IMS (od siatki dozującej do elektrody zbiorczej) określony jest zależnością:

$$t_d = \frac{L^2}{K \cdot V}, \quad (2.1)$$

gdzie: L — długość obszaru dryftowego [cm^2];
 K — ruchliwość jonów [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$];
 V — potencjał na siatce dozującej [V].



Rys. 5a. Spektrogram w chwili podawania do sygnalizatora sarinu (GB) o stężeniu $7 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$



Rys. 5b. Spektrogram w chwili podawania do sygnalizatora iperytu siarkowego (HD) o stężeniu $9 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$

Większość substancji gazowych ma różne ruchliwości, a zatem czas przelotu jonów przez obszar dryftowy jest różny, co daje możliwość ich identyfikacji.

Teoretyczna zależność dla współczynnika ruchliwości jonów ma postać:

$$K = \frac{3q}{16N} \cdot \left(\frac{2\pi}{\mu kT} \right)^{1/2} \frac{1+\alpha}{\Omega}, \quad (2.2)$$

gdzie: q — ładunek jonu;
 N — liczba gęstości gazu dryftowego ($N = P/kT$);
 k — stała Boltzmana;
 T — temperatura;
 α — współczynnik korekcyjny (mniejszy od 0,02);
 Ω — współczynnik cross-kolizyjności jonu.

Dla komór o przekroju kołowym (tylko takie praktycznie istnieją) współczynnik Ω wyraża się zależnością: $\Omega = \pi d^2$.

W procesie określania rodzaju analizowanego gazu (jonów) używa się tzw. ruchliwości zredukowanej. Współczynnik ten wprowadzono, jako wielkość charakterystyczną dla każdego gazu, by w procesie pomiaru można było operować tylko tymi wielkościami.

$$K_o = K \cdot \left(\frac{273}{T} \right) \cdot \left(\frac{P}{760} \right). \quad (2.3)$$

W spektrometrach wysokiej klasy, o dużej rozdzielczości, możemy uzyskać spektrogramy jak na rysunku 6. Widzimy, że szerokość połówkowa pików jest znacznie mniejsza — wobec tego możliwości rozdzielania substancji gazowych również rosną.

Rozdzielczość spektrometru, często nazywana mocą rozdzielczą (resolving power) spektrometru, określa się za pomocą zależności:

$$R = \frac{t_d}{W_{1/2}}, \quad (2.4)$$

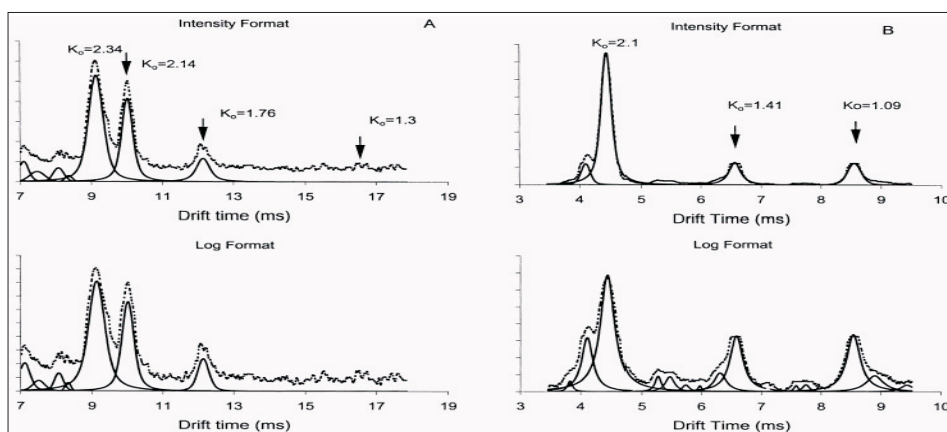
a po uwzględnieniu (2.1) i (2.2) jest określona zależnością:

$$R = \left(\frac{LEze}{16kT \ln 2} \right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

gdzie: L — długość obszaru dryftowego;

E — natężenie pola elektrycznego;
 z — stan jonu (pojedynczy, podwójny, ...);
 e — ładunek elektronu.

Przeciętnie wartość mocy rozdzielczej R zawiera się w przedziale od 10 do 50. W przypadku gdy rozdzielczość dochodzi do 100, można dość dobrze wykrywać i identyfikować materiały wybuchowe lub narkotyki. Poniżej przedstawiono spektrogramy dla spektrometrów IMS o wysokiej zdolności rozdzielczej.



Rys. 6. Przykładowe spektrogramy z detektorów IMS o wysokiej rozdzielczości

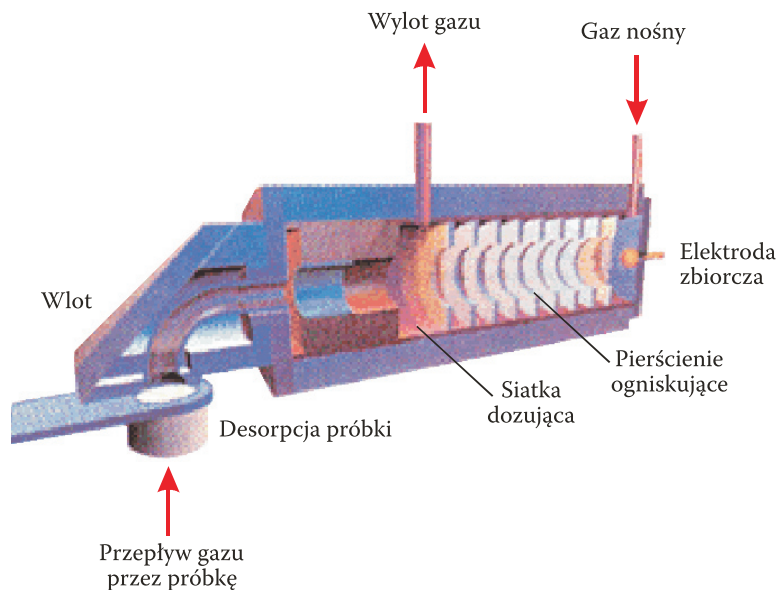
Wprawdzie dla sygnalizatora ALERT określenie ruchliwości zredukowanej obciążone jest dość dużym błędem (dla zastosowanego algorytmu obliczeniowego wynosi on $\pm 0,02$), jest ona jednak wystarczająca, by z bardzo dużym stopniem ufności wykrywać i identyfikować bojowe środki trujące. Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że może wystąpić fałszywy alarm polegający na tym, że dla podobnej ruchliwości pojawia się inna substancja gazowa (na ogół dużo mniej toksyczna).

3. Instalacja gazowa sygnalizatora

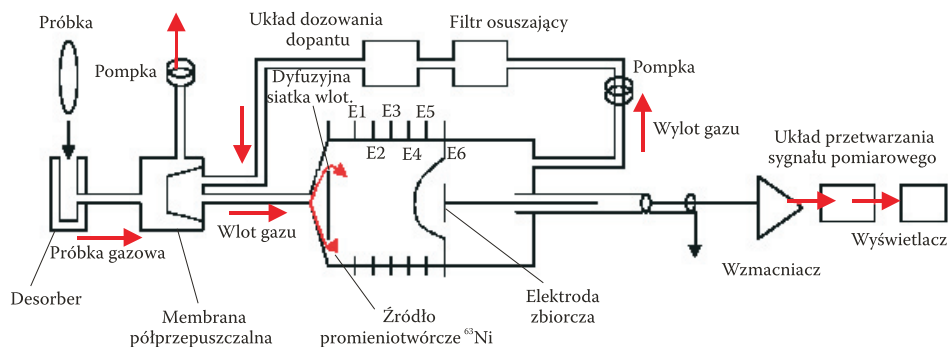
Instalacja gazowa podzielona jest na dwa obiegi:

- obieg zewnętrzny,
- obieg wewnętrzny.

Obieg zewnętrzny służy do pobierania substancji do analizy, natomiast obieg wewnętrzny to przede wszystkim instalacja do wytworzenia gazu nośnego. Oba



Rys. 7. Spektrometr IMS od profesjonalnego, wysokorozdzielczego urządzenia do detekcji materiałów wybuchowych i narkotyków



Rys. 8. Schemat instalacji gazowej wykorzystywanej w urządzeniu ION SCAN

obiegi nie mieszają się. Gaz do analizy dostaje się do obiegu wewnętrznego po przejściu przez specjalną membranę.

W obiegu zewnętrznym można wyróżnić:

- układ desorbera (lub filtr przeciwaerozolowy dla układu detekcji BST),
- pompkę powietrzną,
- membranę półprzepuszczalną.

W obiegu wewnętrznym można wyróżnić następujące elementy:

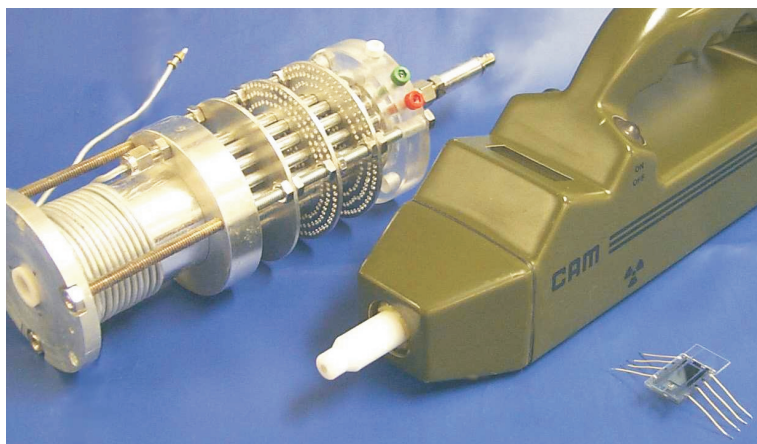
- spektrometr IMS,
- układ dozowania dopantu (substancji stabilizujących reakcje jonowe),
- filtr osuszający powietrze,
- pompkę powietrzną.

W większości przypadków gazem nośnym dla spektrometrów IMS jest osuszone powietrze, gdzie zawartość pary wodnej jest na poziomie 80 mg/m^3 . W przypadku gdy poziom ten jest przekroczony obserwuje się coraz niższą czułość przyrządu, w szczególności dla polaryzacji ujemnej (dla jonów ujemnych). Substancją stabilizującą reakcje jonowe jest najczęściej amoniak, czasami aceton.

Porównanie spektrogramów z sygnalizatora ALERT wskazuje, że na rysunku 4 (część górna) widzimy jony reakcyjne NH_4^+ (RIP), natomiast na rysunku 5 — tylko jony reakcyjne substancji testowej.

4. Kierunki rozwojowe w analizie substancji gazowych za pomocą spektrometrów IMS

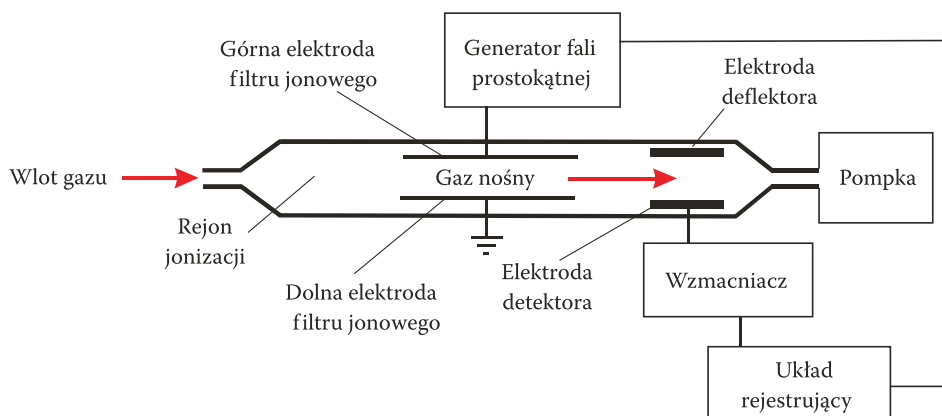
Wiele czołowych firm światowych rozwija technologie spektrometrii IMS, uzyskując coraz lepsze parametry analityczne. Prace zmierzają do opracowania spektrometrów o bardzo wysokiej rozdzielczości, jak również do opracowania przyrządów przenośnych w obudowach „hand pocked” wielkości kalkulatorów kieszonkowych. Na fotografii 6 przedstawiono trzy generacje spektrometrów IMS ilustrujące postęp w ich miniaturyzacji.



Fot. 6. Trzy generacje spektrometrów IMS

Pierwszy z lewej jest przykładem najstarszych konstrukcji spektrometrów, pośrodku przedstawiona jest wersja handlowa gazosygnalizatora CAM do detekcji BST (spektrometr zawarty jest od wlotu przyrządu do połowy długości). Po prawej stronie fotografii widać najnowszą generację spektrometrów typu RFIMS.

Spektrometry RFIMS w niczym nie przypominają spektrometrów klasycznych, ich zasada pracy podobna jest do pułapki jonowej. Schematycznie budowę takiego spektrometru przedstawiono na rysunku 9.



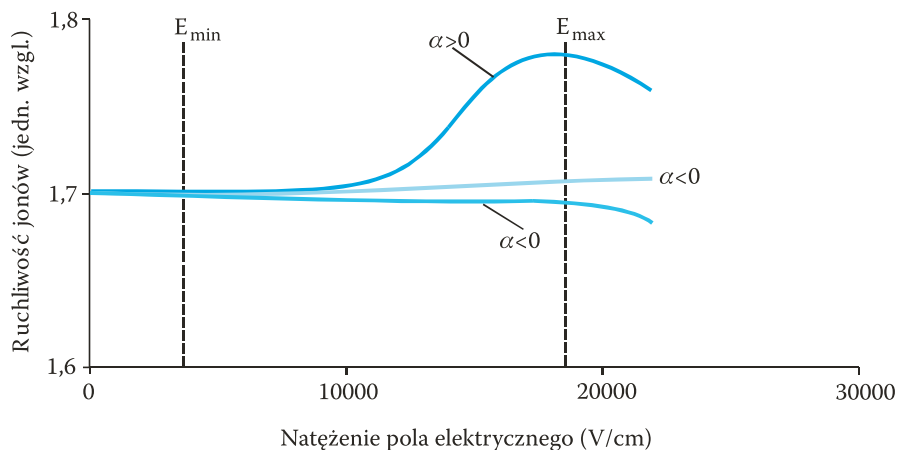
Rys. 9. Spektrometr typu RFIMS

Jony analizowanego gazu po przejściu przez źródło jonizacji przechodzą do pułapki jonowej, wykonanej w postaci dwóch prostokątnych równoległych do siebie płytek. Pomiędzy okładki przyłożone jest pole o wysokim natężeniu (ponad 10 000 V/m) o kształcie jak na rysunku 11.

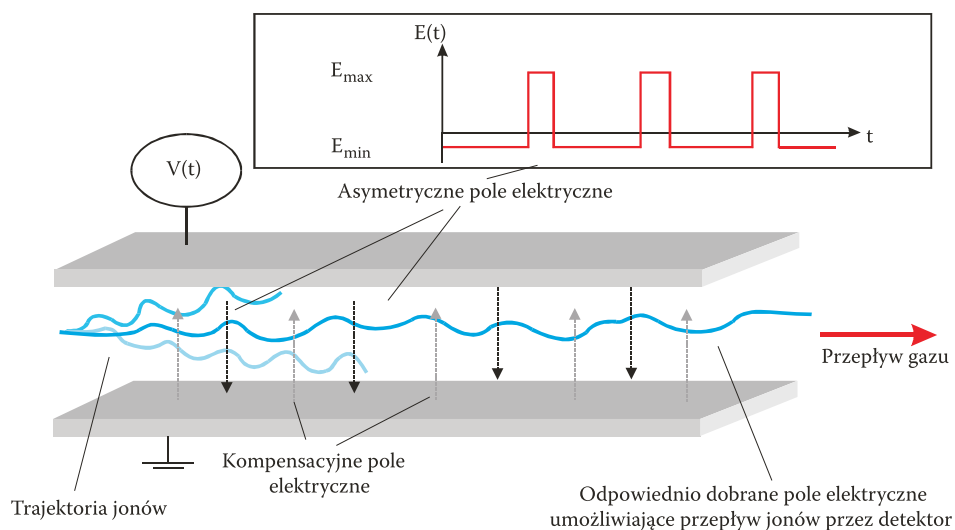
Dzięki efektowi zależności ruchliwości jonów od pola elektrycznego (rys. 10) można uzyskać efekt separacji jonów, ponieważ pole elektryczne w pułapce jonowej można tak ukształtować, by tylko wybrane jony dochodziły do elektrody zbiorczej. Na rysunku 11 pokazano sposób poruszania się jonów w spektrometrze.

Spektrometry typu RFIMS są ok. 10-krotnie czulsze, a ponadto umożliwiają rozdzielenie substancji gazowych, które dotychczas nie były rozróżniane przez klasyczne spektrometry IMS, nawet te o wysokiej rozdzielczości.

W klasycznych spektrometrach najważniejszym charakterystycznym parametrem był czas przelotu przez obszar dryftowy, natomiast w przypadku spektrometrów RF-IMS parametrem wyróżniającym jest wartość kompensacji pola elektrycznego przy zadanym polu elektrycznym — o wysokiej częstotliwości i wysokim napięciu — generowanym na drugiej okładce komory.



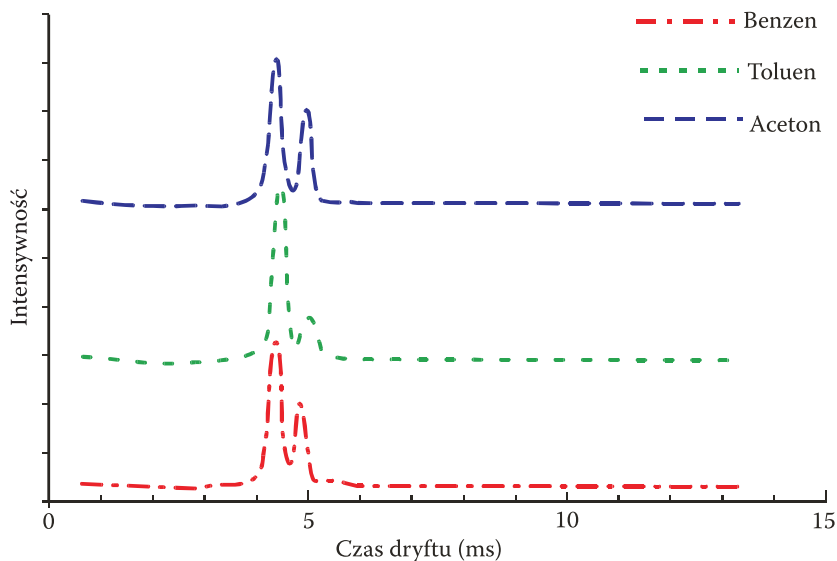
Rys. 10. Zależność ruchliwości jonów od natężenia pola elektrycznego



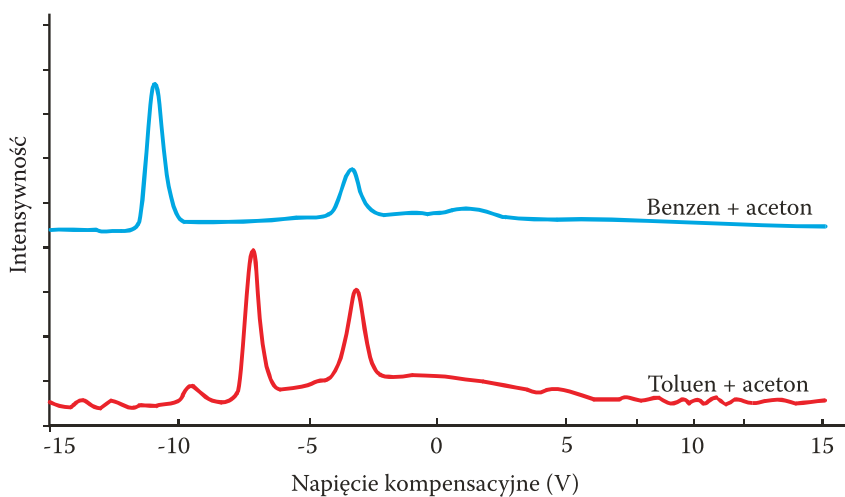
Rys. 11. Schematyczny tor jonów w spektrometrze typu RFIMS

Przedstawione powyżej spektrogramy (rys. 12) wskazują, że rozróżnienie wyżej wymienionych substancji przy zastosowaniu klasycznych spektrometrów ruchliwości jonów jest niemożliwe.

Na rysunku 13 przedstawiono spektrogramy benzenu z acetonem (górna część) i toluenu z acetonem (dolna część). Dla napięcia kompensacyjnego ok. 3 V



Rys. 12. Spektrogramy dla klasycznych IMS-ów dla benzenu, toluenu i acetonu



Rys. 13. Spektrogramy acetonu, toluenu i benzenu dla spektrometrów typu RF-IMS

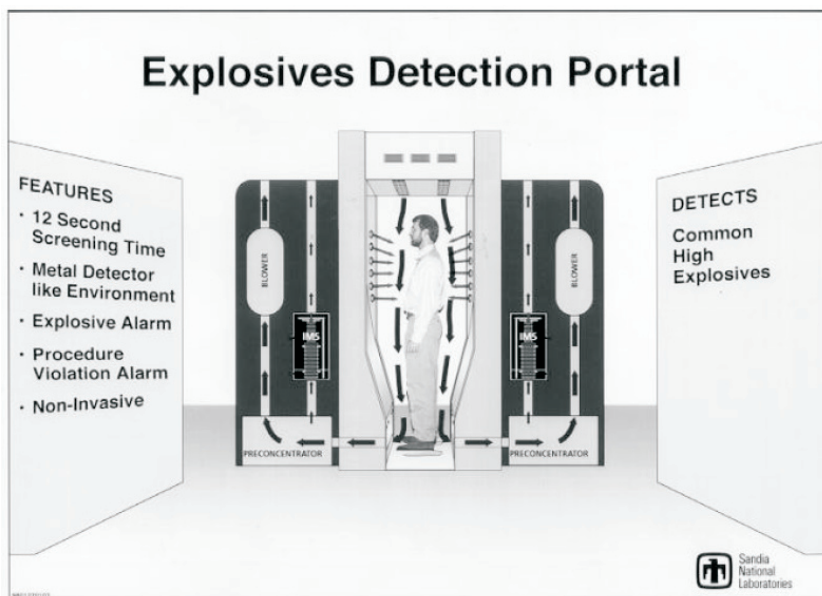
widać pik pochodzący od acetonu, natomiast odpowiednio dla 7 V i 11 V są to piki toluenu i benzenu.

Widać, że w tym układzie pomiarowym aceton, benzen i toluen są bardzo dobrze rozróżnialne.

Budowane są specjalne instalacje do szybkiej detekcji materiałów wybuchowych na lotniskach (rys. 14).

Tendencje rozwojowe wskazują, że w najbliższym czasie nie należy się spodziewać zmiany metod w wykrywaniu BST — nadal dominującą rolę będą odgrywały spektrometry ruchliwości jonów. Prace będą zmierzały do:

- zwiększenia selektywności
- zmniejszenia ilości fałszywych alarmów
- wprowadzenia nowych metod analizy sygnału ze spektrometru — zastosowanie analizy sygnałowej (DSP)
- budowy nowej generacji przyrządów, których zasada pracy będzie podobna do pałapki jonowej metodą RFIMS.



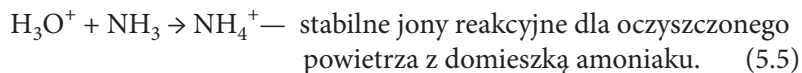
Rys. 14. Stanowisko do wykrywania materiałów wybuchowych do zastosowania na lotniskach



Fot. 7. Zastosowanie IMS do powietrznego rozpoznania skażeń lub podczas kontroli procesów przemysłowych

5. Podstawowe reakcje jonowe w spektrometrach IMS

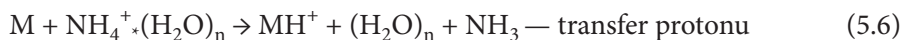
W przypadku gdy źródłem jonizacji jest źródło betapromieniotwórcze Ni^{63} , wówczas podstawowa reakcja zachodzi na cząstkach azotu:



W oczyszczonym powietrzu o wilgotności do 7% dodatnie jony reakcyjne to najczęściej NH_4^+ , NO^+ , $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ (pik na rysunku 5 — część górna).

Natomiast jony ujemne to jony reakcyjne postaci: $\text{O}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{X}_m$ gdzie X to CO_2 lub O_2 . Jony te formują pik jak na rysunku 5 (część dolna).

Po podaniu substancji M reakcje jonowe przebiegają według równań:





W przypadku wielu substancji najwięcej cząsteczek jonowych tworzą substancje o najwyższym powinowactwie jonowym.

Oprócz jonizacji za pomocą źródła promieniotwórczego, stosuje się fotojonizację za pomocą lasera impulsowego lub lampy ultrafioletowej. Podstawowe równanie jonizacji ma postać:



W przypadku fotojonizacji wiele substancji, które dotychczas były słabo wykrywalne, jest bardzo dobrze wykrywalne i na odwrót — te, które były bardzo dobrze wykrywalne przy zastosowaniu źródła promieniotwórczego, są bardzo słabo wykrywalne.

6. Podsumowanie

Współczesna technika umożliwia dokonanie gruntownej modernizacji urządzeń do wykrywania i monitoringu skażeń stosowanych w wojsku, automatyczną kontrolę stanu urządzeń filtrowentylacyjnych oraz kontrolę stanu atmosfery wewnątrz obiektów chronionych.

Przedsięwzięcia te mają na celu zapewnienie bezpieczeństwa załogi pojazdów wojskowych lub okrętów w zakresie obrony przeciwchemicznej, jak również zabezpieczenie przed przekroczeniami dopuszczalnych stężeń substancji toksycznych, np. gazów prochowych.

Na podstawie doświadczeń zebranych w trakcie opracowywania kolejnych konstrukcji, badań oraz testowania sygnalizatorów ALERT można zbudować sygnalizatory (o wyższej zdolności rozdzielczej) przeznaczone dla pieszych patroli rozpoznania skażeń.

Artykuł wpłynął do redakcji 26.07.2006 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w październiku 2006 r.

LITERATURA

- [1] WU CHING et al., *Construction and characterization of a high flow, high-resolution ion mobility spectrometer for detection of explosives after personnel portal sampling*, Elsevier Talanta, 57, 2002, 123-134.

- [2] G. A. EICEMAN, Z. KARPAS, *Ion Mobility Spectrometry*, CRC, New York, 2004.
- [3] R. A. MILLER, E. G. NAZAROV, G. A. EICEMAN, A. T. KING, *A MEMS radio-frequency ion mobility spectrometer for chemical vapor detection*, *Sensors and actuators, A* 91, 2001, 307-318.

M. MAZIEJUK, J. MIERCZYK

Ion mobility spectrometers in detection of chemical warfare agents

Abstract. In the article, the problems on detection of chemical contamination are discussed. Special attention is paid to detection of toxic warfare agents with the methods based on spectrometry of ions mobility. The article includes an interview of known in the world technological and apparatus systems that were applied in contamination signalling devices. Also the results of scientific-research investigations on development of signalling devices of chemical contaminations used in various warning systems are presented. These investigations were carried out at the Military Institute of Chemistry and Radiometry in cooperation with the workers of the Military University of Technology.

Keywords: detecting warfare agents, ion mobility spectrometry, analysis of chemical pollutions

Universal Decimal Classification: 623.459

