

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Александрова Дарья Алексеевна

**Спектрометрия ионной подвижности
азотсодержащих гетероциклических соединений
и аварийно химически опасных веществ**

1.4.2 Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре экспертизы в допинг- и наркоконтроле федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Баберкина Елена Петровна, доцент кафедры экспертизы в допинг- и наркоконтроле федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Гущин Андрей Андреевич, профессор кафедры «Промышленная экология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

доктор физико-математических наук, профессор
Сысоев Алексей Александрович, профессор кафедры молекулярной физики (№10) института лазерных и плазменных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Защита состоится «05» декабря 2025 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.Р.13 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале (ауд. 344).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.Р.13 кандидат химических наук, доцент



И.Н. Соловьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Спектрометрия ионной подвижности представляет собой передовую технологию экспресс-анализа химических соединений, демонстрирующую широкий спектр применения как в газовой фазе, так и для поверхностного анализа разнообразных объектов. В отличие от традиционных аналитических методик, таких как хроматография и масс-спектрометрия, спектрометрия ионной подвижности обладает рядом значительных преимуществ, включая существенно более высокую скорость определения состава проб, что позволяет значительно сократить время получения результатов. На текущий момент во всем мире спектрометры ионной подвижности применяются для идентификации наркотических и психотропных веществ, находящихся в незаконном обороте. Перспективным и широко распространенным направлением является экспресс-детектирование взрывчатых, боевых отравляющих, аварийно химически опасных веществ (АХОВ). Аналитические системы на основе спектрометрии ионной подвижности успешно интегрированы в разнообразные промышленные, технологические и экологические комплексы, включая мониторинг качества пищевой продукции, контроль состава атмосферной среды, а также обнаружение загрязнений в водных объектах.

Основные преимущества спектрометрии ионной подвижности включают высокую скорость анализа и чувствительность, портативность приборов и отсутствие необходимости в вакуумированных системах. Эти характеристики делают метод перспективным инструментом для решения широкого спектра аналитических задач, особенно в условиях, требующих оперативного анализа, таких как экологический мониторинг, контроль безопасности на производстве и в чрезвычайных ситуациях. Однако, несмотря на достигнутые успехи в применении спектрометров ионной подвижности, интерпретация спектров остается сложной научно-технической задачей. Это обусловлено многообразием возможных ион-молекулярных реакций, происходящих в дрейфовом пространстве детектора, и недостаточной изученностью механизмов формирования ионов. В связи с этим необходимо проводить исследования по установлению зависимости характера спектра ионной подвижности от структурных фрагментов молекулы и функциональных групп исследуемого соединения. Подбор методик пробоотбора для детектирования в соответствии с физико-химическими свойствами исследуемых соединений и анализ изменения спектров в зависимости от

концентрации веществ позволит повысить достоверность выявленных характеристических сигналов. Результаты таких исследований позволят определять характеристические сигналы индивидуальных веществ, устанавливать их соответствие предлагаемой структуре ионов. В случае обнаружения закономерностей и общих областей ионной подвижности для схожих по строению веществ, становится возможным детектировать и классы соединений.

Фундаментальный и практический интерес представляет процедура выявления азотсодержащих гетероциклических соединений (азолов) в связи с распространением синтетических наркотических веществ, так называемых «дизайнерских наркотиков», в основе структуры которых присутствует базовый фрагмент ароматического или гетероароматического ряда и характерные функциональные группы.

В работах как отечественных, так и зарубежных авторов недостаточно отражены подробные исследования ионизации классов соединений, так как основное внимание ученых приковано к индивидуальным веществам, представляющим опасность для человека. Однако, широкое применение и распространение азолов в медицине, фармакологии, химической промышленности, а также выявление новых синтетических каннабиноидов, в составе которых присутствуют азотсодержащие гетероциклические соединения, обуславливают необходимость исследований класса азолов. В базах данных аналитических приборов отсутствует информация о таких соединениях, а в литературе, посвященной проблеме экспресс-обнаружения этой группы веществ, анализ связи структуры и характеристических сигналов функциональных групп в спектрах ионной подвижности представлен недостаточно.

В настоящий момент возникает необходимость расширения номенклатуры аварийно химически опасных соединений, которые необходимо контролировать как на производстве, так и в местах массового скопления людей. Согласно Методическим рекомендациям, разработанным Всероссийским центром медицины катастроф «Защита» Федерального медико-биологического агентства, министерством здравоохранения Российской Федерации «Организация медико-санитарного обеспечения при террористических актах с использованием опасных химических и отравляющих веществ» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ от 28.12.2001 № 2510/13132-01-34) определен перечень соединений для исследования.

В связи с этим актуальным является исследование специфики и аналитических свойств спектров ионной подвижности, разработка методов детектирования азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ.

Степень разработанности темы. Проблема исследования спектров ионной подвижности химических соединений нашла свое отражение в ряде работ отечественных и зарубежных авторов. Затрагиваются вопросы повышения селективности и чувствительности путем усовершенствования конструкции спектрометров ионной подвижности, проводятся исследования соединений для досмотрового контроля, промышленного анализа, технологического контроля и экологического мониторинга. При этом, как следует из проведенного анализа литературных данных, практически отсутствуют работы, посвященные проблеме установления закономерностей между характером спектров ионной подвижности выбранных объектов исследования со строением и свойствами веществ. Основное внимание исследователей направлено на определение характеристических сигналов отдельных веществ. Однако детальный анализ спектров ионной подвижности веществ, сходных по строению, и соотнесение полученных сигналов со структурами ионов для выбранных объектов не проводился.

Цель работы. Установление закономерностей между характером спектров ионной подвижности и строением исследуемых азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ для их оперативного обнаружения.

Задачи работы:

1. Разработка методических подходов к анализу спектров ионной подвижности, определение характерных значений ионной подвижности исследуемых соединений.
2. Экспериментальное исследование зависимости характеристик спектров ионной подвижности, в частности амплитуды сигналов, от концентрации вещества в газовой фазе. Оценка предела обнаружения и рабочего диапазона концентраций исследуемых АХОВ.
3. Квантово-химический расчет энтальпий возможных реакций образования ионов, анализ полученных данных и их соответствия характеру спектров ионной подвижности.
4. Разработка методики пробоотбора и определение условий детектирования в зависимости от физико-химических свойств исследуемых соединений.

5. Определение значений ионной подвижности исследованных соединений и выбор сигналов, ориентированных на использование в составе базы данных в спектрометрах ионной подвижности.

Научная новизна.

1. На основе характеристик спектров выявлены интервалы ионной подвижности моноциклических азотсодержащих соединений и ряда аварийно химически опасных веществ, позволяющие оценить наличие в структуре молекул сходных функциональных фрагментов. Для большинства выбранных соединений подобные данные до этой работы отсутствовали.

2. Впервые предложен метод интерпретации сигналов ионной подвижности на основе расчетов площадей пиков и изменения их интенсивности в процессе одного измерения. Это позволило оценить структуру ионов, образующихся в ионном источнике и дрейфовой камере спектрометра ионной подвижности при атмосферном давлении, и отнести их к мономерной и олигомерной формам.

3. Проведено сопоставление результатов анализа экспериментально полученных спектров ионной подвижности исследуемых групп соединений с теоретическими квантово-химическими расчетами энтальпий образования ионов.

Теоретическая и практическая значимость.

Разработаны методы отбора проб в зависимости от физико-химических свойств исследуемых соединений, которые существенно повышают эффективность обнаружения веществ с помощью портативных спектрометров ионной подвижности, что подтверждено актами практического использования результатов диссертационной работы ООО «Модус» и ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева».

Полученные характеристические значения ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ внесены в базу данных спектрометра ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т» (ИДД «Кербер-Т») и газосигнализатора автоматического стационарного «Сегмент» (ГАС «Сегмент») отечественного производства, которые используются в МВД, ФСБ и ФТС России. Применение данного оборудования способствует импортозамещению сложного аналитического оборудования. Установлены рабочие диапазоны концентраций и оценены пределы обнаружения аварийно химически опасных веществ.

Разработанные методы детектирования и анализа спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ использованы при проектировании комплекса неразрушающего экспресс-контроля почтовых отправок «Сегмент-Пост» для выявления вложений потенциально опасных для жизни и здоровья получателя корреспонденции в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Экспериментальные результаты диссертационной работы используются при проведении лабораторного практикума по учебному курсу «Физико-химические методы анализа биологически активных веществ» для студентов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в изучении характеристик спектров ионной подвижности соединений с одинаковыми структурными фрагментами. Проведен анализ литературных данных и их сравнение с полученными в ходе экспериментальных исследований результатами, оценены степень разработанности и актуальность темы. Подобраны оптимальные условия проведения испытаний, включая пробоподготовку образцов азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ. В процессе выполнения работы были использованы методы физико-химического анализа (спектрометрия ионной подвижности, ЯМР-спектроскопия для подтверждения строения и чистоты соединений), квантово-химические расчеты методом функционала плотности B3LYP с набором базисных функций def2-SVP, сравнительный анализ спектров ионной подвижности.

Положения, выносимые на защиту.

1. Применение результатов расчетов площадей пиков спектров ионной подвижности для установления соответствия структур ионов характеристическим сигналам, в частности для димерных и тримерных форм.

2. Установление зависимости характера спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ от концентрации исследуемых веществ.

3. Характеристики спектров ионной подвижности АХОВ: рабочие диапазоны концентраций и пределы обнаружения соединений.

4. Применение квантово-химических расчетов энтальпий реакций образования предполагаемых ионов для интерпретации сигналов спектров ионной подвижности.

Личный вклад автора. Автором непосредственно выполнен основной объем научного исследования. Личный вклад автора состоял в планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, в обработке, обсуждении и интерпретации полученных результатов, формировании выводов, подготовке и проведении докладов на конференциях и написании научных публикаций.

Результаты диссертационной работы использованы в проектировании, разработке и производстве комплексов автоматизированного физико-химического анализа для задач обеспечения антитеррористической, химической, биологической и экологической безопасности, контроля и управления технологическими процессами ООО «Модус» – производителя ГАС «Сегмент» и ИДД «Кербер-Т».

Степень достоверности результатов. Первичные данные получены с использованием современного инструментального метода анализа – спектрометрии ионной подвижности. Для проведения экспериментальных работ использовалось оборудование с действующими свидетельствами о поверке, аттестации и калибровки, зарегистрированное в Реестре средств измерений. Таким образом, достоверность работы обеспечивается применением оборудования, методик детектирования, обеспечивающих воспроизводимость экспериментальных данных. Полученные результаты соответствуют современным теоретическим представлениям.

Апробация работы. Основные положения работы и результаты исследования представлены в докладах, тезисах докладов и стендовых сессиях на международных и всероссийских научных конференциях: XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (г. Нижний Новгород, 2019 г.); научно-практической конференции «Актуальные аспекты химической технологии биологически активных веществ» (г. Москва, 2020 г.); I, II и III Школах молодых ученых «Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации» (г. Москва, 2021, 2022 и 2023 гг.); XXXVII Fortov International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, 2022); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024 г.); Всероссийской научно-практической конференции, проводимой в рамках деловой программы Международной выставки «Интерполитех - 2024» (г. Москва, 2024 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, в том числе 8 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Chemical Abstracts и Springer. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 18 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 178 наименований. Общий объем работы 171 страница, включая 60 рисунков, 45 таблиц и 32 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована и обоснована актуальность работы, определены цели и задачи исследований, рассмотрены новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту. Представлен краткий обзор структуры диссертации и личный вклад автора.

В первой главе обобщены современные представления и выполнен обзор экспресс-метода анализа химических соединений – спектрометрии ионной подвижности, основанной на ионизации молекул при атмосферном давлении. Рассмотрены основы времяпролетной спектрометрии ионной подвижности, характеристики компонентов спектрометра, их устройство, назначение и тип. Выполнено сравнение различных источников ионизации и приведены достоинства использования коронного разряда в качестве источника ионизации. Вторая часть главы посвящена описанию особенностей химического строения азотсодержащих гетероциклических соединений. Приведено обоснование выбора объектов исследования согласно их строению, физико-химическим свойствам и широте применения, в частности, анализ гетероциклических соединений методом спектрометрии ионной подвижности обеспечивает расширение возможностей обнаружения прекурсоров наркотических средств и психотропных веществ. В третьей части главы рассмотрены особенности строения исследуемых аварийно химически опасных веществ и результаты их анализа методом спектрометрии ионной подвижности, приведенные предыдущими исследователями. Выбранный квантово-химический метод функционала плотности B3LYP для расчета структуры ионов представлен в четвертой части главы.

Во второй главе изложены методические основы исследования спектров ионной подвижности. Приведены описание и характеристики ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент», с применением которых выполнены научные исследования. Определены методы регистрации, математической обработки спектров и выделения характеристических значений ионной подвижности соединений в результате проделанной работы. Представлено описание разработанного программного обеспечения для вычитания фоновых сигналов спектра и построения спектров ионной подвижности. Приведены методы пробоподготовки в зависимости от физико-химических свойств соединений. Для анализа летучих соединений предложено использование насыщенных паров аналита с их последующим разбавлением в газовой фазе атмосферным воздухом до заданных концентраций. Для анализа малолетучих соединений применены заранее приготовленные растворы заданных концентраций с последующим нанесением на пробоотборную салфетку. Для некоторых веществ с высокой сорбцией на конструктивных элементах газового канала, проба была введена непосредственно в пробоотборный канал прибора.

Приведен метод сравнительного анализа с построением на одном графике ионограмм веществ при различных концентрациях для выделения характеристических сигналов. Для оценки строения иона и отнесения его к мономерной или димерной форме предложено использование расчета площадей пиков во время измерения пробы. Таким образом, достигается наглядность и достоверность интерпретации полученных спектров ионной подвижности.

Предложено использование в качестве характеристического сигнала приведенной ионной подвижности при нормальных условиях, так как время дрейфа характеризует движение ионов только при текущих условиях атмосферного давления и температуры, что не позволяет сравнивать спектры одного и того же соединения, полученные в различных экспериментах.

Третья глава посвящена анализу спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений.

Для всех спектров ионной подвижности проведена математическая обработка с учетом постоянно изменяющегося фонового спектра. На примере азотсодержащих гетероциклических соединений показано, что характер спектра ионной подвижности не зависит от температуры пробы в момент её введения в спектрометр ионной подвижности.

Приведен анализ спектров имидазола при различных концентрациях. Показано, что для имидазола массой $m=7 \cdot 10^{-10}$ г интенсивность обоих сигналов, коррелирующих с площадью пиков, возрастает и убывает синхронно (рисунок 1).

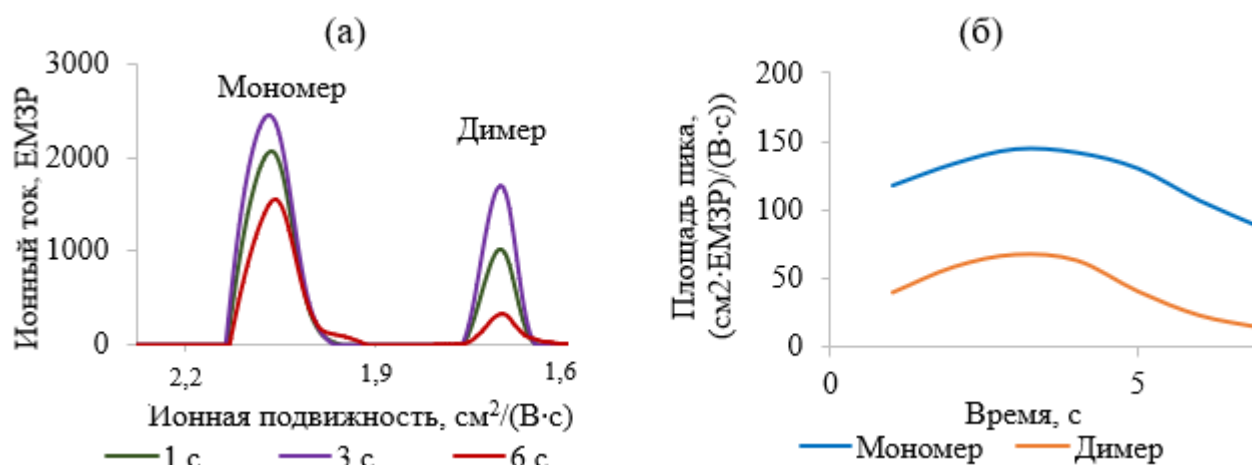


Рисунок 1 – Динамика спектра ионной подвижности имидазола массой $7 \cdot 10^{-10}$ г (а) и зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (б)

Для пробы имидазола массой $m=7 \cdot 10^{-9}$ г в начале проведения измерения регистрируется увеличение площади пика $K_0 = 1,700$ см²/(В·с) по сравнению с площадью пика подвижностью $K_0 = 2,100$ см²/(В·с). В конце измерения площадь пика подвижностью $K_0 = 1,700$ см²/(В·с) падает, а площадь пика подвижностью $K_0 = 2,100$ см²/(В·с) возрастает (рисунок 2), что указывает на протекание равновесной реакции образования димера и его распада.

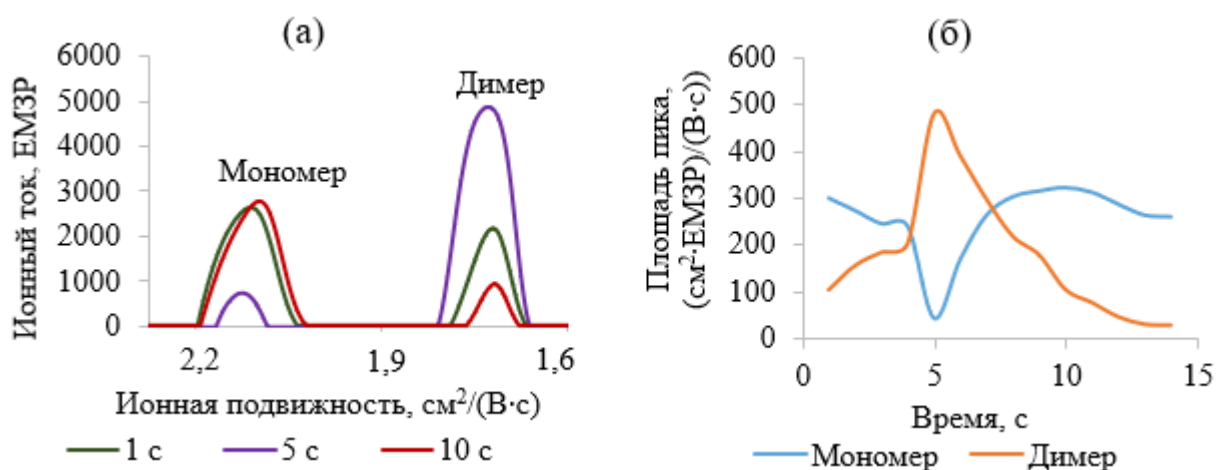


Рисунок 2 – Динамика спектра ионной подвижности имидазола массой $m=7 \cdot 10^{-9}$ г (а) и зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (б)

Сигнал подвижностью $K_0 = 2,100$ см²/(В·с) был отнесен к сигналу мономера, а сигнал подвижностью $K_0 = 1,700$ см²/(В·с) - к сигналу димера, так как ионная подвижность уменьшается с увеличением массы иона.

Приведены спектры ионной подвижности имидазола в сравнении со спектрами пиридина, пиразола, 1,2,4-триазола и тиазола (рисунок 3). Выбор азотсодержащих гетероциклических соединений обусловлен присутствием основного sp^2 -гибридного атома азота, определяющего способность к протонированию и регистрации сигнала в области положительной ионизации.

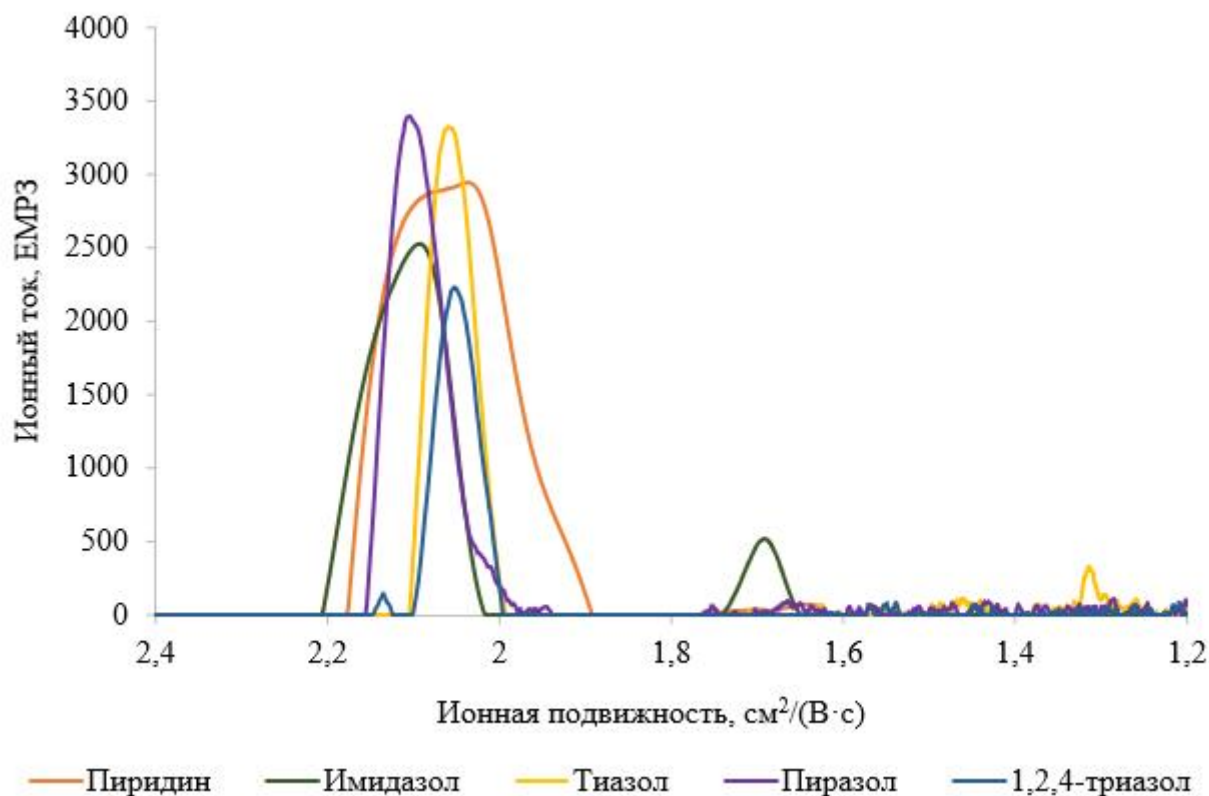
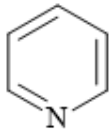
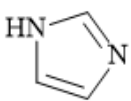
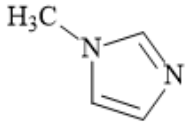
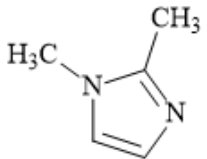
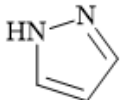
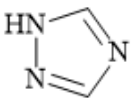
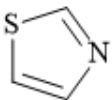


Рисунок 3 – Сравнительная ионограмма азотсодержащих гетероциклических соединений в области положительной ионизации на ИДД «Кербер-Т»

Во всех спектрах ионной подвижности исследованных гетероциклов определен характеристический сигнал в области подвижности $K_0 = 2,048 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с относительным стандартным отклонением (ОСО) 2,1 %, отнесенный к протонированной форме мономера по атому азота пиридинового типа, что согласуется с расчетами энтальпий образования ионов. Данный сигнал выявлен в спектрах ионной подвижности пиридина, тиазола, 1,2-диметилимидазола, N-метилимидазола, пиразола и 1,2,4-триазола. В спектрах имидазола ($K_0 = 1,700 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), 1,2-диметилимидазола ($K_0 = 1,470 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и N-метилимидазола ($K_0 = 1,600 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) также зарегистрированы устойчивые сигналы, отнесенные к протонированным формам их димеров, согласно анализу площадей пиков во время измерения разных концентраций веществ.

Определен интервал характеристических сигналов подвижностью $K_0 = 1,970 - 2,100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для группы сходных по строению азотсодержащих гетероциклических соединений в интервале значений молекулярной массы от 60 до 100 а.е.м. (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты исследования спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений

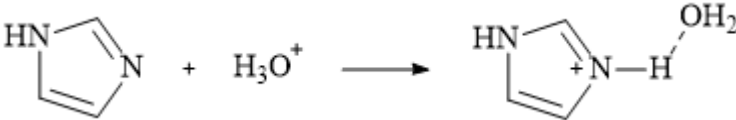
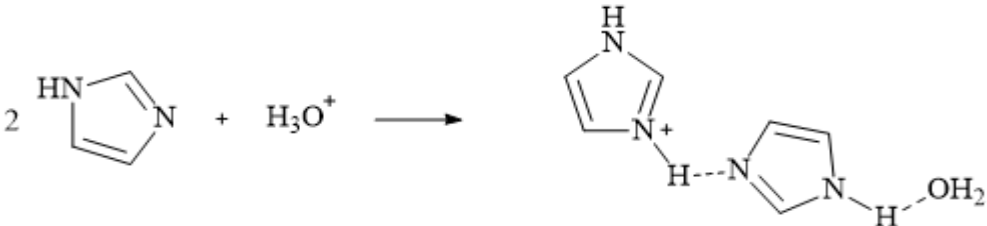
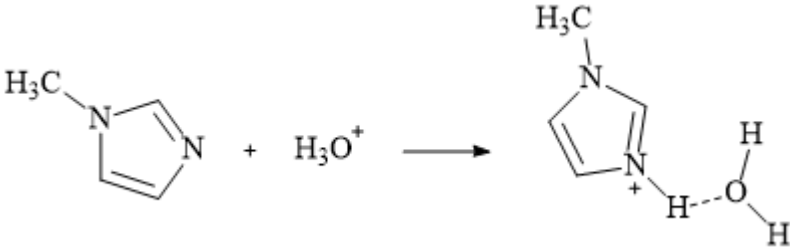
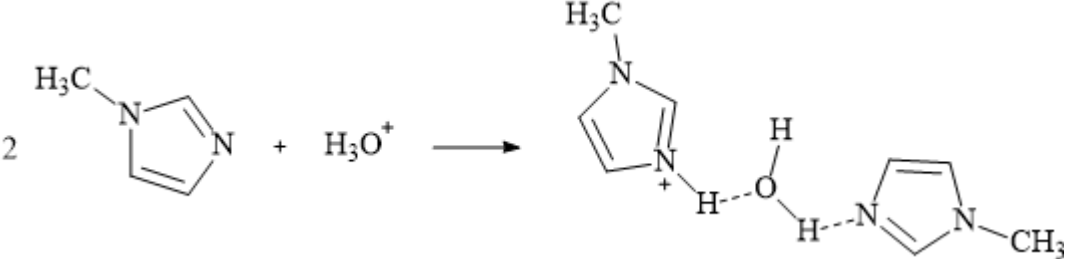
Вещество	Структурная формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Сигнал №1, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Сигнал №2, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Пиридин		79	2,061	—
Имидазол		68	2,100	1,700
N-метилимидазол		82	2,060	1,600
1,2-диметил-имидазол		96	1,970	1,470
Пиразол		68	2,080	—
1,2,4-Триазол		69	2,010	—
Тиазол		85	2,052	—

Следует отметить, что обнаружение димерных сигналов *N*-метилимидазола и 1,2-диметилимидазола возможно только при высоких концентрациях данных соединений в силу меньшей стабильности димеров из-за стерических препятствий его образованию.

Для всех исследованных в работе соединений сделаны предположения о строении ионов. Рассчитаны энтальпии реакций образования структур возможных мономерных и димерных ионов, образующихся при ионизации коронным разрядом при атмосферном давлении. По значениям энтальпий реакций выбраны наиболее вероятные структуры ионов.

На основании расчетов энтальпий реакций с помощью программного обеспечения ORCA 5.0.4. показано преимущественное образование ионов в виде гидратов для всех азотсодержащих гетероциклических соединений. Наиболее вероятные реакции образования ионов азолов представлены на примере имидазола и N-метиylimидазола с использованием иона гидроксония в качестве реактант-иона (таблица 2).

Таблица 2 – Энтальпии реакции образования ионов

Реакция образования иона	ΔH , кДж/моль
	- 325,0
	- 444,0
	- 341,9
	- 342,1

Для имидазола, склонного к образованию олигомеров цепочечного типа при обычных условиях, характерен димер цепочечного строения. Для всех остальных соединений представлены гидратированные димеры, в которых мономеры соединены с помощью молекулы воды.

Установлена зависимость ионной подвижности от молекулярной массы димеров азотсодержащих гетероциклических соединений. Определено уравнение линейной аппроксимации $y = -0,0041x + 2,3416$ с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9944$.

В четвертой главе приведены результаты исследований и анализ спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ: сероуглерода, метилмеркаптана, хлорацетофенона, хлорацетона, трис(2-хлорэтил)амин, бромциана, бромметана, акрилонитрила. Строение предложенных структур ионов согласуется с расчетами энтальпий реакций образования.

Установлено, что в ионограммах всех исследованных серосодержащих соединений присутствуют сигналы с ионной подвижностью $K_0 = 2,150$ и $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, в том числе в спектре образцового диоксида серы концентрацией $C = 9,3 \text{ мг/м}^3$ (рисунок 4).

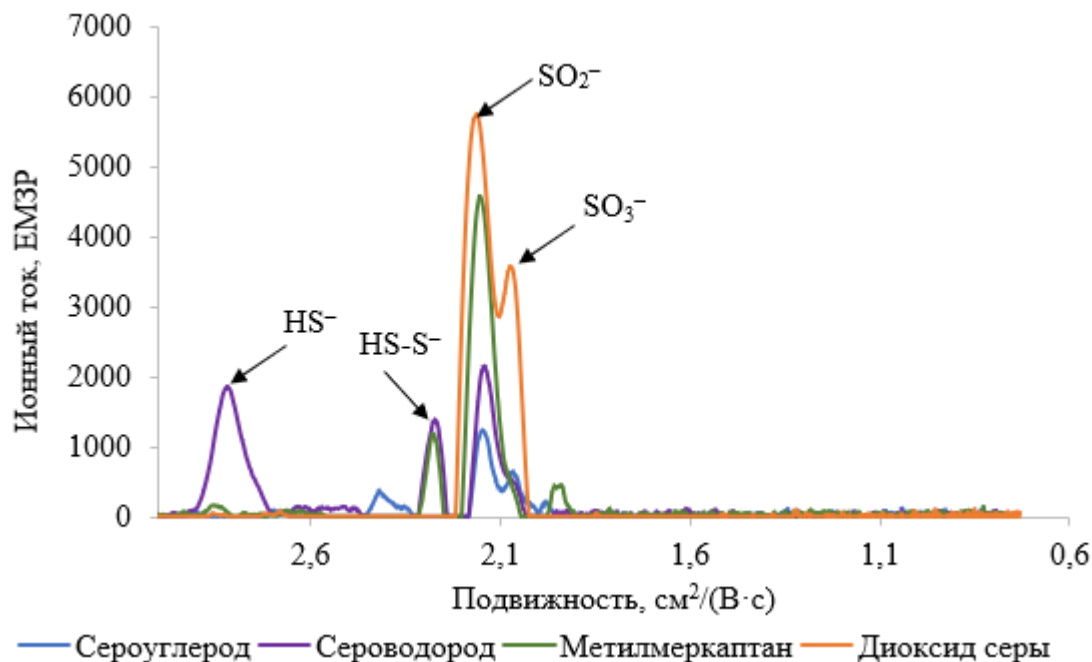


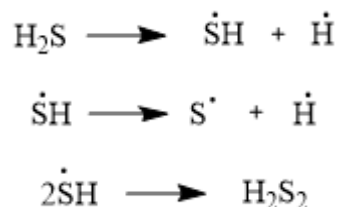
Рисунок 4 – Сравнительная ионограмма серосодержащих соединений в области отрицательной ионизации на ГАС «Сегмент»

Сигнал подвижностью $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ идентифицирован как сигнал диоксида серы, а сигнал подвижностью $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – как сигнал триоксида серы из-за уменьшения подвижности при увеличении массы иона. Сигнал подвижностью

$K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ является продуктом окисления сероуглерода до диоксида серы в приборе с энтальпией реакции $-766,51 \text{ кДж/моль}$. Показана возможность образования анион-радикала триоксида серы за счет энергии коронного разряда при расчете энтальпии реакции.

В ионограммах метилмеркаптана присутствуют сигналы с ионной подвижностью $K_0 = 2,820 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 2,270 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Данные сигналы соответствуют сигналам спектров образцового сероводорода концентрацией $C = 5,6 \text{ мг/м}^3$. Сигнал с ионной подвижностью $K_0 = 2,820 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ отнесен к иону HS^- , а сигнал $K_0 = 2,270 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – к иону HS_2^- . Согласно расчетам энтальпий реакций образования ионов серосодержащих соединений такие строения ионов наиболее вероятны.

Представлена предполагаемая схема образования персульфида водорода при радикальной диссоциации сероводорода в условиях коронного разряда:



Рассчитана энтальпия реакции окисления сероводорода до диоксида серы в условиях коронного разряда, равная $-3536,10 \text{ кДж/моль}$.

На примере ионограммы метилмеркаптана концентрацией $C = 16 \text{ мг/м}^3$ в области положительной ионизации показаны характеристические сигналы, позволяющие детектировать метилмеркаптан, как индивидуальное соединение (рисунок 5).

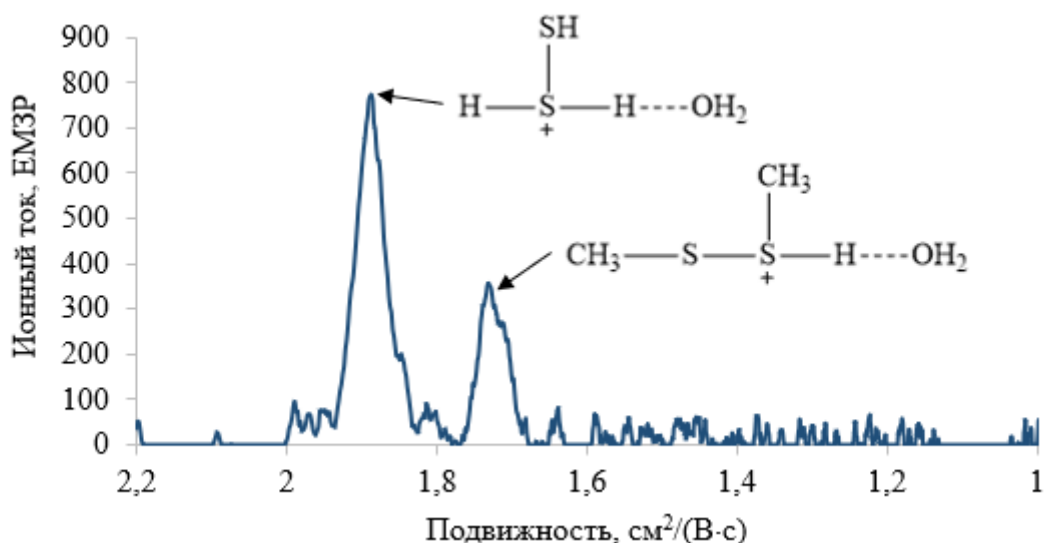


Рисунок 5 – Ионограмма метилмеркаптана концентрацией 16 мг/м^3 в области положительной ионизации

На ионограмме отмечены сигналы подвижностью $K_0 = 1,882 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,721 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в области положительной ионизации как наиболее устойчивые, из чего сделано предположение об их соответствии димерам сероводорода и метилмеркаптана.

Показано, что во всех исследованных хлорсодержащих соединениях присутствует сигнал с ионной подвижностью $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (рисунок 6). Установлено его соответствие сигналу хлорид-иона, образующегося при ионизации ковалентной полярной связи $\text{C} - \text{Cl}$. Дополнительно для трис(2-хлорэтил)амин и хлорацетофенон определены индивидуальные сигналы в области положительной ионизации, необходимые для идентификации их как индивидуальных веществ.

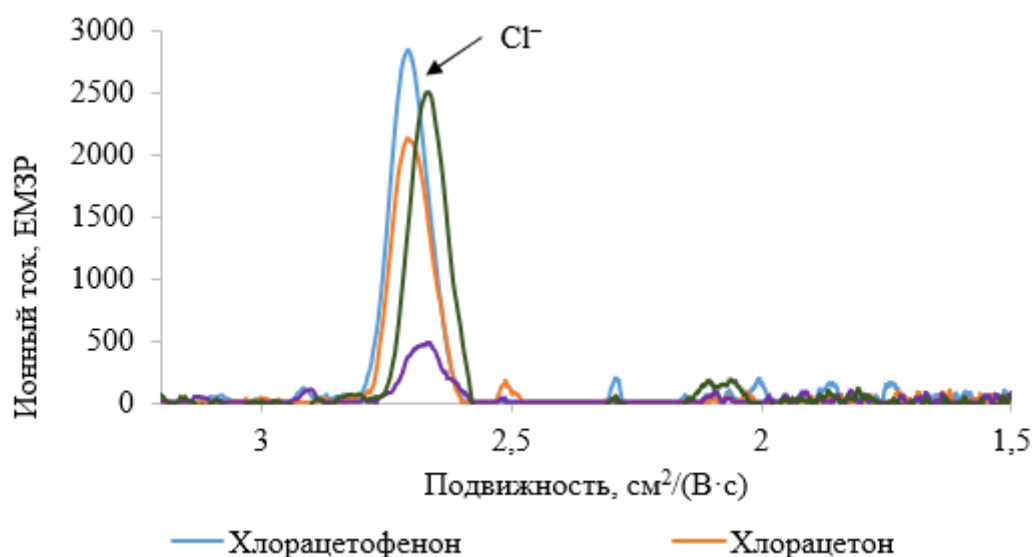
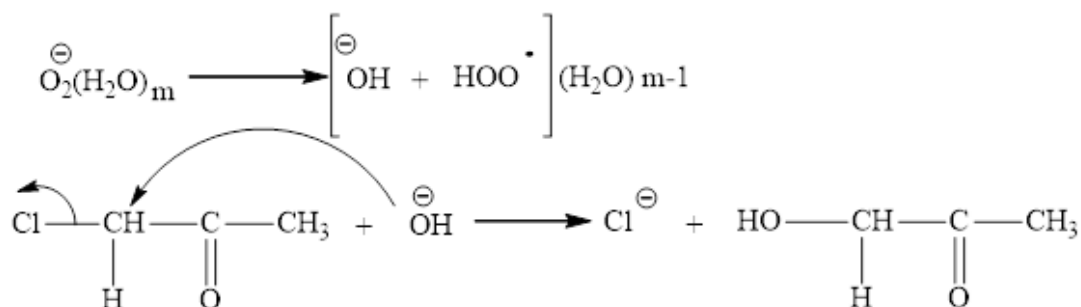


Рисунок 6 – Сравнительная ионограмма хлорсодержащих соединений в области отрицательной ионизации на ГАС «Сегмент»

Представлена наиболее вероятная схема образования ионов хлорсодержащих соединений согласно расчетам энтальпии в области отрицательной ионизации – нуклеофильная атака связи углерод-хлор гидроксид-ионом.



Несмотря на общий сигнал хлорсодержащих соединений в области отрицательной ионизации, выделены дополнительные характеристические сигналы в области положительной ионизации для идентификации индивидуальных соединений. На примере ионограммы трис(2-хлорэтил)амин в области положительной ионизации показан характеристический сигнал, позволяющий детектировать трис(2-хлорэтил)амин как индивидуальное соединение (рисунок 7). Сигнал подвижностью $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ отнесен к иону, образованному за счет протонирования атома азота.

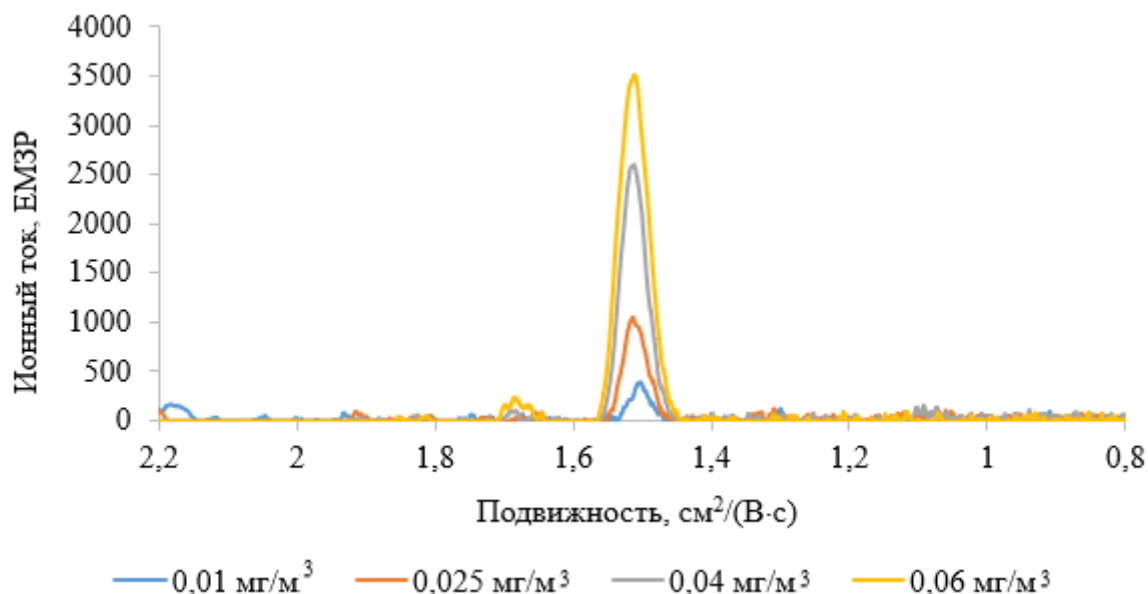


Рисунок 7 – Ионограмма трис(2-хлорэтил)амин при различных концентрациях в области положительной ионизации

Установлено отсутствие характерных сигналов хлорацетона в области положительной ионизации, что связано с наличием двух электроноакцепторных групп – хлора и карбонильной группы, которые определяют высокое сродство к электрону и образование только отрицательно заряженного иона.

При сравнении спектров бромсодержащих соединений показано, что пики в области отрицательной ионизации подвижностью $K_0 = 2,448 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ являются для них общими и характеристическими (рисунок 8). Сигнал подвижностью $K_0 = 2,448 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ отнесен к сигналу бромид-иона, а сигнал подвижностью $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – к сигналу ионизированного молекулярного брома, что подтверждается ростом амплитуды пика с увеличением концентрации аналита.

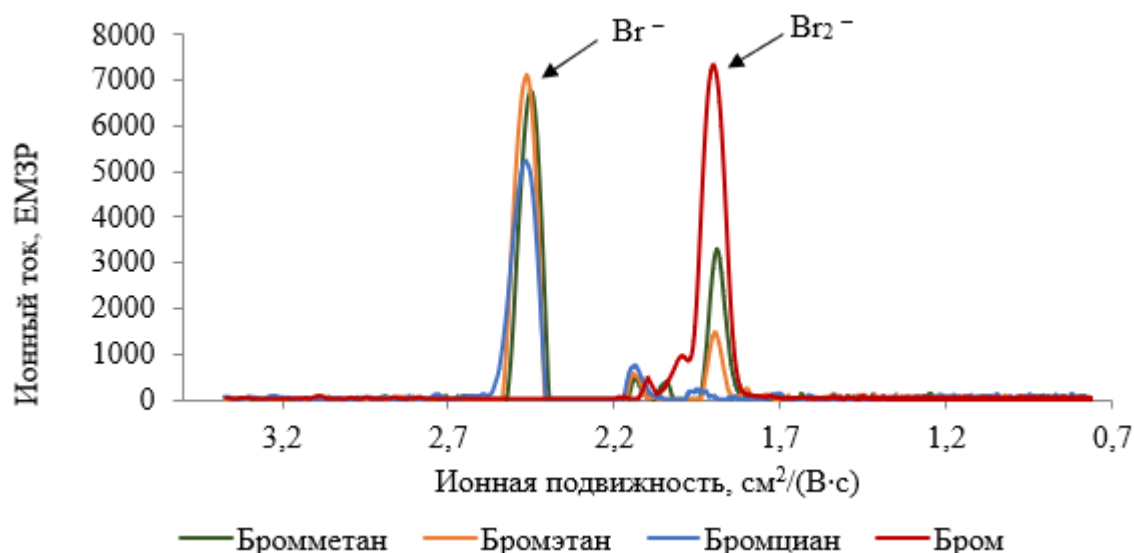
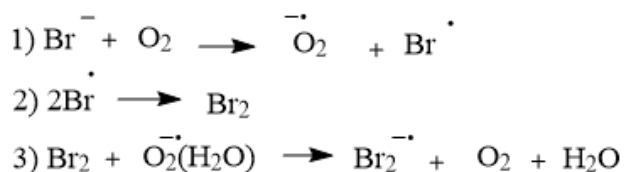


Рисунок 8 – Сравнительная ионограмма бромсодержащих соединений в области отрицательной ионизации на ГАС «Сегмент»

Предложена схема образования ионов молекулярного брома из бромид-ионов с суммарной энтальпией -204 кДж/моль.



Установлено, что ионизация бромметана и бромциана происходит с разрывом связи углерод-галоген по схеме, аналогичной ионизации хлорацетона.

Оценены минимальные пределы обнаружения и рабочие диапазоны концентраций аварийно химически опасных веществ, установлены характеристические значения сигналов (таблица 3–4).

Таблица 3 – Предел обнаружения и рабочий диапазон концентраций АХОВ

Вещество	Предел обнаружения, мг/м ³	Рабочий диапазон концентраций, мг/м ³
Бромциан	2,00	7,5–100
Хлорацетон	0,4	1–5
Сероуглерод	14,00	50–500
Акрилонитрил	–	500–2500
Метилмеркаптан	11,00	16–80
Трис(2-хлор-этил)амин	0,001	0,025–0,06
Хлорацетофенон	24,50	485–1200

Таблица 4 – Результаты исследования спектров ионной подвижности АХОВ

Вещество	Концентрация, мг/м ³	Подвижность, см ² /(В·с)	Амплитуда, ЕМЗР	Область ионизации
Бромциан	10	2,475	3400	—
Хлорацетон	5	2,699	3400	—
Сероуглерод	100	2,150	1300	—
		2,064	300	—
Акрилонитрил	500	2,044	1600	+
		1,852	400	+
Метилмеркаптан	16	2,244	2400	—
		2,150	3350	—
		1,882	830	+
		1,721	600	+
Трис(2-хлорэтил)амин	0,04	1,514	2100	+
Хлорацетофенон	600	2,679	4000	—
		1,776	980	+
		1,478	3400	+
Бромметан	—	1,892	2500	—

Показано, что ионизация сходных по строению соединений ведет к появлению в спектрах ионной подвижности характеристических сигналов в достаточно узком интервале значений.

Предложено для более надежной селективной идентификации индивидуальных соединений использовать дополнительные сигналы ионной подвижности как в области положительной, так и в области отрицательной ионизации. Это способствует уменьшению вероятности ложноположительных срабатываний прибора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Разработаны методические подходы к анализу спектров ионной подвижности исследуемых соединений, выявлены характерные для всех веществ величины ионной подвижности.

Установлено, что в спектрах ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений, содержащих атом азота пиридинового типа, присутствует характеристический сигнал со значением ионной подвижности

$K_0 = 2,048 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с относительным стандартным отклонением 2,1% в области положительной ионизации. Полученные данные по ионной подвижности позволяют детектировать ряд сходных по структуре соединений.

Исследованные соединения, в структуре которых присутствует связь углерод-галоген (хлор, бром) и углерод-сера всегда содержат в спектрах следующие сигналы:

- хлорсодержащие органические соединения: $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – сигнал хлорид-иона;
- бромсодержащие органические соединения: $K_0 = 2,448 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – сигнал бромид-иона, $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – сигнал молекулярного брома;
- серосодержащие органические соединения: $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – сигналы диоксида серы, $K_0 = 2,820 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $K_0 = 2,270 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ – сигналы сероводорода.

Для большинства соединений определены индивидуальные дополнительные сигналы, пригодные для их идентификации, как индивидуальных веществ.

2. Установлена зависимость характеристик спектров ионной подвижности от концентрации вещества в газовой фазе. По изменению амплитуды сигналов и площадей пиков в процессе измерения определены сигналы, соответствующие мономерным и димерным формам ионов. Оценена устойчивость мономеров и димеров при исследовании соединений в разных концентрациях.

Установлены рабочие диапазоны концентраций в пределах $C = 5 - 100 \text{ мг/м}^3$, оценен предел обнаружения аварийно химически опасных веществ, составляющий $C = 0,01 - 10 \text{ мг/м}^3$, за исключением слабоионизирующегося в коронном разряде акрилонитрила и высококипящего хлорацетофенона.

3. Методом функционала плотности B3LYP выполнены расчеты энтальпии реакций как образующихся ионов, так и ионизирующих агентов. Проведено сравнение полученных данных с характером спектров ионной подвижности.

4. Определены методические подходы и условия детектирования, разработаны методики пробоотбора в зависимости от физико-химических свойств исследуемых соединений.

5. Выбраны сигналы, ориентированные на использование в базе данных спектрометров ионной подвижности ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент», обеспечивающие расширение номенклатуры детектируемых азотсодержащих

гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ.

Результаты выполненных работ могут быть применены для непрерывного контроля состава воздуха рабочей зоны на производстве, в местах массового скопления людей (аэропорты, вокзалы, массовые мероприятия). Работа имеет практическое значение в предотвращении террористических актов, досмотровом контроле, анализе воздуха рабочей зоны на производстве и иных угроз жизни и здоровью людей.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Александрова Д.А. Спектрометрия ионной подвижности имидазола и возможности его определения / Д.А. Александрова, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 11. – С. 989-996. – DOI: 10.31857/S0044450221110025. (**Scopus, Chemical Abstracts**)

2. Александрова Д.А. Спектрометрия ионной подвижности N-метилимидазола и возможности его определения / Д.А. Александрова, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2021. – Т. 16, № 6. – С. 512-525. – DOI:10.32362/2410-6593-2021-16-6-512-525. (**Scopus, Chemical Abstracts**)

3. Александрова Д.А. Анализ спектров ионной подвижности хлорацетофенона, трис(2-хлорэтил)амин и метилмеркаптана / Д.А. Александрова, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2024. – Т. 19, № 5. – С. 462-478. – DOI:10.32362/2410-6593-2024-19-5-462-478. (**Scopus, Chemical Abstracts**)

4. Александрова Д.А. Обнаружение аварийно химически опасных веществ методом спектрометрии ионной подвижности / Д.А. Александрова, Е.П. Баберкина, Р.В. Якушин [и др.] // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2024. – Т. 517, №1. – С. 39-48. – DOI: 10.31857/S2686953524040052. (**Scopus**)

5. Kapustin R. Molecular Interactions and Structural Transformations in Water Complexes with Azoles in Solid Films: IR and DFT Study/ R. Kapustin, I. Grinvald, D. Aleksandrova [et al.] // ChemistrySelect. – 2024. – Vol. 9, No. 42. – e202403714. – DOI: 10.1002/slct.202403714. (**Scopus**)

6. Александрова Д.А. Исследование следовых количеств гетероциклических соединений азота на ионно-дрейфовом детекторе «Кербер» / Д.А. Александрова, Е.П. Баберкина, С.С. Гришин [и др.] // Датчики и системы. – 2023. – № 3(268). – С. 70-74. – DOI: 10.25728/datsys.2023.3.14. (**Springer**)

7. Курбанова Д.М. Исследование следовых количеств предельных одноатомных спиртов методом спектрометрии ионной подвижности / Д.М. Курбанова, Е.П. Баберкина, Д.А. Александрова [и др.] // Датчики и системы. – 2023. – № 3(268). – С. 64-69. – DOI: 10.25728/datsys.2023.3.13. **(Springer)**

8. Александрова Д.А. Система измерения концентрации углеводородных газов на основе кондуктометрических датчиков / Д.А. Александрова, Н.В. Матвеев, В.В. Беляков, Л.В. Несмачная // Датчики и системы. – 2023. – № 3(268). – С. 36-40. – DOI: 10.25728/datsys.2023.3.8. **(Springer)**

Основные публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. Grishin S.S. The influence of chemical structure of nitrogen-containing heterocyclic compounds on the character of ion mobility spectra / S.S. Grishin, K.I. Negru, E.P. Baberkina, D.A. Aleksandrova [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Moscow, June 01 – 02, 2017. Vol. 498. – Moscow: Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 012036. – DOI: 10.1088/1757-899X/498/1/012036.

2. Александрова Д.А. Исследование спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклов на ионно-дрейфовом детекторе «Кербер» / Д.А. Александрова, Е.П. Баберкина, С.С. Гришин [и др.] // XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 23 – 25 апреля 2019 г.): тезисы докладов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019. – 577 с. – С. 277.

3. Александрова Д.А. Исследование спектров ионной подвижности ароматических азотсодержащих гетероциклических соединений на ионно-дрейфовом детекторе «Кербер» / Д.А. Александрова, Е.П. Баберкина, Е.А. Дубкина [и др.] // Актуальные аспекты химической технологии биологически-активных веществ: сб. научных трудов. Вып. 190 / под общ. ред. А. Е. Коваленко. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 248 с. – С. 34-35.

4. Меламед Т.Б. Исследование процессов ионизации производных имидазола методом спектрометрии ионной подвижности / Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина, Д.А. Александрова [и др.] // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации: тезисы докладов I Школы молодых ученых – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. – 116 с. – С. 105.

5. Меламед Т.Б. Спектрометрия ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений / Т.Б. Меламед, **Д.А. Александрова**, Е.П. Баберкина [и др.] // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации: Тезисы докладов II Школы молодых ученых, Москва, 05 – 07 апреля 2022 года. – Москва: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2022. – С. 108.

6. Александрова Д.А. Спектрометрия ионной подвижности АХОВ и определение возможности их детектирования в воздушной среде / **Д.А. Александрова**, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина [и др.] // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации: Тезисы докладов III Школы молодых ученых, Москва, 15 – 19 мая 2023 года. – Москва: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2023. – С. 107.

7. Александрова Д.А. Исследование хлорсодержащих аварийно химически опасных веществ методом спектрометрии ионной подвижности / **Д.А. Александрова**, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина, Р.В. Якушин // Техничко-криминалистическое обеспечение раскрытия и расследования преступлений: Сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции, проводимой в рамках деловой программы Международной выставки «Интерполитех-2024», Москва, 20 ноября 2024 года. – Москва: Московский университет МВД РФ им. В.Я. Кикотя, 2024. – С. 23-25.

Патенты, свидетельства:

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025617813 Российская Федерация. KerberImporter : заявл. 20.03.2025 : опубл. 28.03.2025 / Д.А. Александрова, Е.П. Баберкина, Д.И. Зыкова, Т.Б. Меламед.