

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
доцент Баберкина Е.П.

Москва – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1.1 Спектрометрия ионной подвижности .....	10
1.1.1 Становление и развитие метода спектрометрии ионной подвижности .....	10
1.1.2 Времяпролетная спектрометрия ионной подвижности .....	12
1.1.3 Основной принцип спектрометрии ионной подвижности.....	15
1.1.4 Образование ионов в области ионизации.....	18
1.1.5 Ионный источник.....	18
1.2 Теоретическое обоснование исследования азотсодержащих гетероциклических соединений.....	23
1.2.1 Таутомерия и свойства азотсодержащих гетероциклических соединений.....	26
1.2.2 Основность, потенциалы ионизации азотсодержащих гетероциклических соединений .....	28
1.3 Теоретическое обоснование исследования аварийно химически опасных веществ .....	29
1.3.1 Обзор спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ.....	29
1.3.2 Физико-химические свойства и токсичность исследуемых аварийно химически опасных веществ .....	37
1.3.2.1 Токсические свойства и растворимость акрилонитрила .....	38
1.3.2.2 Токсические свойства и растворимость сероуглерода .....	38
1.3.2.3 Токсические свойства и растворимость бромциана .....	38
1.3.2.4 Токсические свойства и растворимость хлорацетона .....	39
1.3.2.5 Токсические свойства и растворимость метилмеркаптана.....	39
1.3.2.6 Токсические свойства и растворимость трис(2-хлорэтил)амин.....	39
1.3.2.7 Токсические свойства и растворимость хлорацетофенона.....	39
1.3.2.8 Токсические свойства и растворимость бромметана .....	40
1.3.3 Сравнительная характеристика детекторов аварийно химически опасных веществ..	40
1.4 Квантово-химический метод расчета структуры ионов .....	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	46
2.1 Особенности методик пробоотбора азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ .....	46
2.2 Оборудование и реактивы .....	48
2.3 Характеристики ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент».....	50
2.4 Обработка результатов измерений .....	52
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРОВ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	56
3.1 Подбор оптимальных условий получения спектров ионной подвижности.....	56
3.2 Исследование спектров ионной подвижности имидазола.....	56
3.3. Исследование спектров ионной подвижности N-метилимидазола .....	60
3.3.1 Исследование состава газовой смеси при обработке паров N-метилимидазола и имидазола коронным разрядом .....	63
3.4 Исследование спектров ионной подвижности 1,2-диметилимидазола.....	69
3.5 Исследование спектров ионной подвижности пиразола .....	71
3.6 Исследование спектров ионной подвижности 1,2,4-триазола .....	73
3.7 Исследование спектров ионной подвижности тиазола.....	78

3.8 Обобщение результатов исследования азотсодержащих гетероциклических соединений	79
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРОВ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ .....	83
4.1 Особенности методики исследования аварийно химически опасных веществ .....	83
4.2 Исследование спектров ионной подвижности сероуглерода .....	84
4.3 Исследование спектров ионной подвижности метилмеркаптана .....	87
4.4 Исследование спектров ионной подвижности акрилонитрила .....	93
4.5 Исследование спектров ионной подвижности хлорацетона .....	96
4.6 Исследование спектров ионной подвижности трис(2-хлорэтил)амин .....	99
4.7 Исследование спектров ионной подвижности хлорацетофенона .....	106
4.8 Исследование спектров ионной подвижности бромциана .....	113
4.9 Исследование спектров ионной подвижности бромметана .....	116
4.10 Обобщение результатов исследования аварийно химически опасных веществ .....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	123
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	140

## ВВЕДЕНИЕ

**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 [1-3]. 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 [4-7]. 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) [8-10]. 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 [11-16].

Основные преимущества спектрометрии ионной подвижности включают высокую скорость анализа и чувствительность, портативность приборов и отсутствие необходимости в вакуумированных системах [3, 17]. 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 [18]. 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) [19-21] 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 [23-26].

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) [27] 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.

**Целью диссертационной работы** является установление закономерностей между характером спектров ионной подвижности и строением исследуемых азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ для их оперативного обнаружения.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

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** результатов диссертационной работы.

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 работы.**

Разработаны методы отбора проб в зависимости от физико-химических свойств исследуемых соединений, которые значительно повышают эффективность обнаружения соединений с помощью 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 [27-30]. 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 отправлений «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.

Исследования проводили на базе лаборатории «Технические системы обеспечения химической безопасности» факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов РХТУ им. Д.И. Менделеева. 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» (Приложение 2).

**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.

## **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1 Спектрометрия ионной подвижности**

Спектрометрия ионной подвижности (ion mobility spectrometry) – быстро развивающийся метод для анализа разнообразных химических соединений [12-13, 15]. Определение химических веществ при атмосферном давлении методом спектрометрии ионной подвижности основывается на анализе скорости дрейфа ионизированных частиц в электрическом поле. [2].

#### **1.1.1 Становление и развитие метода спектрометрии ионной подвижности**

Метод спектрометрии ионной подвижности можно использовать для определения характеристики сырья и конечного продукта в отрасли производства продуктов питания [31-45], качества табака, парфюмерии [46-47], индустрии лакокрасочных покрытий и в аграрном секторе [48-51], в робототехнике [52-53] и биохимии [54-56], для анализа паров химической промышленности [57-58], для обеспечения качества лекарственных средств [59], для нанотехнологий [60], для поиска месторождений нефти и газа и контроля качества топлива [61-63]. Метод спектрометрии ионной подвижности демонстрирует высокую эффективность в выявлении ультранизких концентраций взрывчатых и наркотических соединений. Внедрение спектрометрии ионной подвижности в системы безопасности на критически важных объектах и массовых мероприятиях стало важным шагом в повышении уровня защиты [64-68].

Историко-аналитическое исследование вопросов становления метода спектрометрии ионной подвижности позволило установить, что в начале XX века накоплен большой объем теоретических знаний и экспериментальных данных об ионной подвижности. В этот период было признано влияние столкновений, сил притяжения, температуры, давления, ускоряющего напряжения и загрязнения (Ланжевэн, 1903) [69]. Ученые, такие как Ланжевэн, Ассе, Чепмен и Энског, внесли значительный вклад в развитие этой области. Теория Ланжевэна, созданная для объяснения поведения заряженных частиц в слабых электрических полях, претерпела значительные изменения. Однако теория сохраняет фундаментальные ограничения: она остается актуальной только в условиях слабых полей, где нелинейными эффектами можно пренебречь. Важный вклад в развитие теории проводимости внес Ванье, предложив модель, базированную на кинетическом уравнении Больцмана. Данная модель применима для сильных электрических полей. В дальнейшем предложенные теории и модели были использованы для развития спектрометрии ионной подвижности. [70].

В научной литературе, посвященной вопросам измерения подвижности и дрейфовых скоростей заряженных частиц, значительный вклад внесли работы [69-70], И. Мак-Даниеля и Л. Леба [17, 71]. В 1948- 1970 годах были проведены фундаментальные исследования в области ионной подвижности, среди которых выделяются работы Мейсона, Шампа (1958) и МакДэниэла

(1964). Эти исследования заложили основу для современных методов масс-спектрометрии (IMS). В это же время продолжалась интенсивная работа по разработке новых методов измерения подвижности и дрейфовых скоростей ионов. [17]. Возрождение интереса к данной тематике было обусловлено двумя использованием примитивных ионных детекторов, которые применялись военными во время и после Второй мировой войны для обнаружения топлива на подводных лодках и других целей, а также изобретенному ионизационному анемометру Д. Лавлоком в 1948 г., который был чувствителен к органическим парам, что открыло возможность использования приборов для химического анализа. Были разработаны конструкции подходящих дрейфовых трубок (Д. Элбриттон и И. Мак-Даниель), аналогичные современным дрейфовым трубкам (Д. Элбриттон, 1968) [69-72].

Впервые в 1970 году в качестве аналитического инструмента для исследования органических молекул спектрометрия (IMS) показана М. Коэном и Ф. Карасеком. В данном методе ионизированные молекулы подвергаются воздействию электрического поля, что инициирует их движение против потока нейтрального дрейфового газа. В процессе перемещения к детектору ионы многократно сталкиваются с молекулами дрейфового газа, что приводит к уменьшению их скорости. После каждого столкновения ионы подвергаются ускорению под действием наложенного электрического поля, что способствует усреднению их скорости. Этот процесс зависит от заряда, массы и эффективной площади столкновений ионов, что позволяет осуществлять их идентификацию на основе времени дрейфа [72-77].

В последние годы в России наблюдается интенсивное развитие методики спектрометрии приращения ионной подвижности (СПИП). Данное поле не только инициирует поступательное движение ионов к детектору, но и вызывает вариативность их траекторий, что приводит к поперечным отклонениям. Проведенные исследования демонстрируют, что данная модификация обладает существенными преимуществами по сравнению с классической версией СИП [78-80]. Было внедрено важное усовершенствование, заключающееся в эффективной концентрации определяемых веществ и последующей из концентратора для дальнейшего анализа. В прибор, разработанный Институтом аналитического приборостроения РАН, была интегрирована сетка, обеспечивающая дополнительную селекцию ионов [72-77].

В третьем издании обзора по спектрометрии ионной подвижности [2] отмечается, что Маркус-Силеро (2011 г.) активно разрабатывал применение метода спектрометрии ионной подвижности для аналитических задач, вёл разработки устранения ограничений в отношении селективности и чувствительности, а также их связи с другими системами обнаружения.

Метод спектрометрии ионной подвижности, совмещенный с газовой хроматографией, представляет собой высокочувствительный и селективный аналитический инструмент, позволяющий идентифицировать и количественно определять химические соединения после их

хроматографического разделения. В исследовании 2008 года Кану и Хилл провели детальный анализ потенциала данной методики, продемонстрировав её универсальность в анализе сложных многокомпонентных смесей в различных матрицах. Сравнительный анализ различных типов масс-спектрометров ионной подвижности выявил их уникальные преимущества для решения широкого спектра аналитических задач.

Джонсон в работе 2007 года акцентировал внимание на перспективах применения метода СИП в области космических исследований. Он подчеркнул его важность для мониторинга качества воздуха и контроля за содержанием летучих органических соединений на борту пилотируемых космических аппаратов. Джонсон также отметил потенциал СИП для анализа проб, полученных в ходе роботизированных миссий, и его возможное использование в будущих внеземных миссиях.

В публикации 2005 года Вайс исследовал применение СИП в сочетании с квантовохимическими расчетами для характеристики структуры кластерных ионов металлов [74]. В сотрудничестве с коллегами Вайс установил, что кластеры, состоящие из менее чем 100 атомов [72], проявляют значительное разнообразие форм, зависящее от их атомного состава. Их структура и свойства могут быть эффективно охарактеризованы с использованием СИП [56].

Дальнейшее развитие данного метода и его адаптация к портативным устройствам были инициированы военными учреждениями США и Великобритании. В рамках исследовательских программ, реализованных этими учреждениями, а также организациями, специализирующимися на вопросах безопасности, в период с 1965 по 1985 годы приоритет отдавался созданию сигнализаторов для определения токсичных веществ в окружающей среде. Также велась интенсивная научная и инженерная работа по созданию специализированных устройств для детектирования взрывчатых, боевых отравляющих и наркотических веществ. [17, 71-79]. Данные исследования легли в основу метода спектрометрии ионной подвижности в качестве одного из ведущих аналитических методов в современной науке и технике, что позволило существенно расширить возможности диагностики и мониторинга различных химических веществ.

### **1.1.2 Времяпролетная спектрометрия ионной подвижности**

Метод времяпролетной спектрометрии – единственный метод СИП, который обеспечивает прямое измерение поперечного сечения столкновений на основе подвижности иона. Слабое электрическое поле, приложенное к дрейфовой трубе, генерируется с использованием ряда резисторов и потенциала постоянного тока. Применяемое электрическое поле обычно составляет около  $2,5\text{--}20\text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  в IMS пониженного давления (т.е. дрейфовое давление колеблется от 1 до 15 мбар). Более высокие напряжения прикладываются к дрейфовой трубе при более высоких давлениях, таких как атмосферное давление. Независимо от

используемого режима давления важно, чтобы подаваемое напряжение не вызывало потенциального пробоя буферного газа. Обычно используемыми буферными газами являются гелий, азот и аргон или их смеси [2, 81].

СИП не работает с непрерывным вводом ионов, поэтому сгустки ионов вводят в дрейфовую трубку с помощью ионного затвора или ионной воронки. Ионные сгустки могут иметь ширину от 100 до 200 мкс. Из-за использования ионных порций общая чувствительность метода снижается, так что только 0,1–1% генерируемых ионов отправляются в спектрометр. После того, как ионы вводятся в дрейфовую трубку, частицы начинают разделяться в зависимости от их подвижности через буферный газ. Например, дважды заряженные частицы испытывают силу электрического поля вдвое больше, чем у однозарядных, поэтому для ионов одинаковой формы двухзарядный ион будет иметь более высокую подвижность через трубку и, следовательно, более короткое время дрейфа. Кроме того, ионы, которые имеют более удлиненные конформации, будут подвергаться большему количеству столкновений с атомами буферного газа и, таким образом, дрейфуют через трубку дольше, чем более компактные структуры. Сгустки ионов вводятся в заполненную дрейфовую трубку с инертным буферным газом. Под действием слабого электрического поля ионы разделяются по заряду, размеру и форме.

Как правило, ионы проходят через дрейфовую трубку порядка миллисекунд, что обеспечивает относительно быстрое разделение. Как можно понять из уравнений подвижности, длина дрейфовой трубки может влиять на переходное время и подвижность иона. Разрешающая способность по дрейфу ( $t/\Delta t$ ) на половине максимальной ширины аппроксимируется следующим образом:

$$\frac{t}{\Delta t} \approx \left( \frac{LE_{z,e}}{16k_B T \ln 2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где  $L$  – длина дрейфовой трубки,  $E$  – напряженность поля,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Это теоретическое приближение [77] разрешающей способности показывает, что увеличение длины дрейфовой трубки или приложенных электрических полей или уменьшение температуры буферного газа может увеличить разрешающую способность. Типичная длина внутренней дрейфовой трубки СИП составляет  $\sim 1$  м. Клеммер и Бауэрс показали, что увеличение длины трубки до 2 м и более может значительно улучшить разрешающую способность. Конструкция круглой дрейфовой трубки, которая имеет фактически бесконечную длину, может увеличить дрейфующую разрешающую способность малых пептидов до  $>300$ . При более высоких электрических полях буферный газ начинает разрушаться, поэтому более высокие электрические поля используются только с дрейфующими трубками более высокого давления.

Недавно были продемонстрированы криогенно-охлаждаемые дрейфовые трубки с температурой ниже температуры окружающей среды. Способность работать с дрейфовыми приборами с более высоким разрешением обеспечивает большую мощность разделения для сложных смесей или изомерных и изобарических частиц с тесно связанными подвижностями и может дать лучшее понимание структурных переходов в газовой фазе.

Ионы вводятся в область дрейфа из области ионизации через ионный затвор, чаще всего конструкцией Брэдбери-Нильсона. В ионном затворе тонкие провода расположены параллельно и копланарно. Параллельные провода механически и электрически изолированы и обычно удерживаются на непроводящей опоре. Например, провода могут быть размещены на керамическом кольце с рисунком отверстий для обеспечения надлежащего выравнивания [2, 82]. В любой конструкции производительность будет ухудшаться, если провода не параллельны, содержат изгибы, или другие дефекты. Функционально сравнимый ионный затвор был описан Тиндаллом и состоит из параллельных проводов, как обнаружено в затворе Брэдбери-Нильсона, за исключением того, что провода параллельны в плоскостях, смещенных на небольшое расстояние. Преимущество конструкции Тиндалла состоит в том, что заслонки могут быть изготовлены из трех частей: двух геометрически правильных проводов и изолятора. Они могут быть прижаты друг к другу для создания удобного, экономичного и функционального ионного затвора.

Независимо от электрических или механических устройств, оба затвора Тиндалла и Брэдбери-Нильсона представляют собой ограничения анализатора, наблюдаемые непосредственно в рабочем цикле. Обычно ионы отбирают из реакционной зоны только в течение 300 мкс каждые 20–30 мс. Таким образом, только 1% всех ионов используется для измерения [83]. В целом, традиционный ионный затвор Брэдбери-Нильсона обеспечивает удобное средство введения ионов в дрейфовую трубку для получения спектра подвижности и эффективен как в лабораторных, так и в портативных анализаторах IMS. Однако эта конструкция ионного затвора обладает собственными ограничениями, касающимися рабочего цикла, минимальной длительности импульса и сложности или стоимости сборки с дрейфовой трубкой. Не существует альтернатив ионным затворам и, к сожалению, не существует способов обхода практических и теоретических ограничений этих ионных затворов для ввода ионов в область дрейфа. Такие ограничения связаны с требованиями перемещения ионов с использованием подвижности ионных качаний при давлении окружающей среды.

Дрейфовая трубка является наиболее важным компонентом анализатора СИП, и недостатки конструкции или выбор неправильных материалов могут привести к низкой чувствительности, плохому разрешению и сильному эффекту памяти. Существуют две основные конструкции, которые хорошо известны: трубка дрейфа линейного электрического поля и трубка

дрейфа асимметричного поля. Был продемонстрирован ряд других конструкций, и некоторые из них были коммерциализированы, например, конструкция аспиратора. Отличительной чертой для всех дрейфовых трубок является то, что они содержат: источник ионов и область реакции, где образуются ионы; область разделения или дрейфа, где ионы дифференцированы в соответствии с подвижностью; и детектор, где регистрируются ионные сигналы [84]. В хорошо сконструированных дрейфовых трубках весь химический состав ионов должен быть таким, чтобы после образования ионов они сохраняли свою идентичность в дрейфовой области до тех пор, пока не будет достигнут детектор. В промышленных приборах дрейфовая трубка обычно интегрирована во вход, контроллеры и систему передачи данных.

### 1.1.3 Основной принцип спектрометрии ионной подвижности

Представлена схематическая иллюстрация механизма работы спектрометра ионной подвижности (Рисунок 1). Анализируемые молекулы поступают в прибор через специализированное впускное отверстие и оказываются в области ионизации. Для преобразования нейтральных молекул в ионы применяются различные методы ионизации: коронный разряд,  $\beta$ -излучение  $^{63}\text{Ni}$ , электрораспыление, лазерная ионизация матрично-активированная лазерная десорбция и ультрафиолетовое излучение. Эта область отделена от области дрейфа ионов посредством электростатического затвора, который регулируется подачей электрического потенциала. [84]. В момент активации затвора происходит временное открытие, что позволяет ионам перейти в область дрейфа, где они подвергаются воздействию однородного электрического поля, способствующего их дальнейшему движению в дрейфовой камере.) [85].

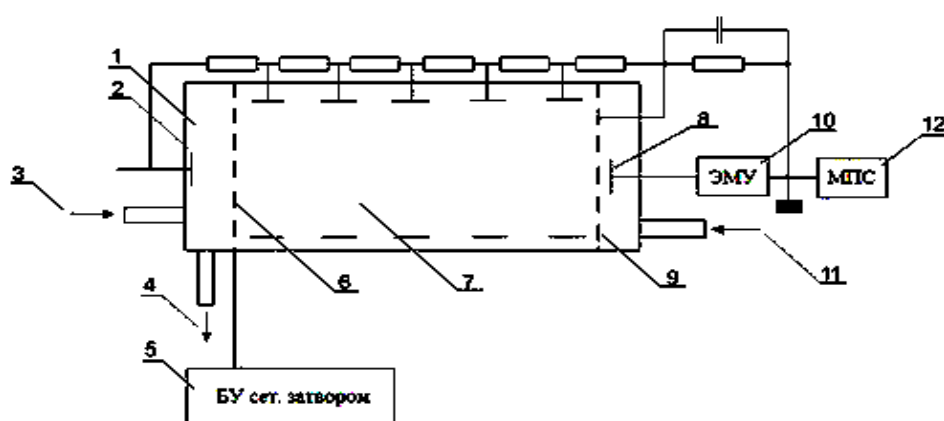


Рисунок 1 – Схема спектрометра ионной подвижности

1-зона реакции; 2-источник ионизации; 3-проба; 4-выброс воздуха; 5-блок управления сеточным затвором; 6- сеточный затвор; 7-зона дрейфа; 8-коллектор; 9- коллекторная сетка; 10- электрометрический усилитель; 11-ввод воздуха противотока; 12-микропроцессорная система [86]

Ионизация молекул анализируемого вещества проходит в несколько стадий. Этот процесс инициируется посредством ионизации компонентов воздушной среды, что приводит к генерации реактант ионов, которые затем участвуют в сложных ионно-молекулярных взаимодействиях. При атмосферном давлении происходит химическая ионизация, в ходе которой реактант ионы эффективно передают электрический заряд молекулам примесей, включая детектируемые соединения. Как только ионы образуются в источнике ионизации, они направляются электрическим полем по трубе дрейфа. Дрейфовый газ служит для поддержания чистоты дрейфовой трубки спектрометра, удерживая нейтральные соединения, вводимые с образцом или поступающие из атмосферы [87].

В условиях сопротивления от очищенного воздуха, лишенным механических примесей и при пониженной влажности, во время движения ионов в дрейфовой трубке под действием электрического поля происходит разделение ионизированных молекул на группы. Скорость дрейфа ионов  $V_d$  рассчитывается по формуле [88]:

$$V_d = K \cdot E, \quad (2)$$

где  $K$  – ионная подвижность [ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ],  $E$  – напряженность электрического поля.

Ионная подвижность зависит от геометрической структуры и массы ионов. Чтобы нивелировать влияние внешних факторов и сравнивать данные из разных экспериментов по детектированию химических соединений используется приведенная подвижность  $K_0$ , нормированная к давлению и температуре [89]:

$$K_0 = \frac{KP}{760} \cdot \frac{273}{T}, \quad (3)$$

где  $P$  – давление окружающей среды,  $T$  – температура окружающей среды.

Столкновение ионов с коллектором фиксируется во времени и формирует времяпролетный спектр ионов, проявляется в виде характерных пиков. Амплитуда пиков прямо пропорциональна концентрациям соответствующих ионных групп. Подвижность ионов определяется как отношение расстояния от ионного затвора до коллектора к времени дрейфа ионов [17]:

$$K = \frac{L}{v_d} = \frac{L}{E \cdot t_d}, \quad (4)$$

где  $L$  – длина пролета иона,  $t_d$  – время дрейфа иона,  $v_d$  – скорость дрейфа иона.

В процессе дрейфа ионные затворы препятствуют прохождению ионов через спектрометр. Входной ионный затвор, который активируется на крайне короткий временной интервал в несколько десятых миллисекунды, расположен в начальной стадии дрейфовой области и обеспечивает временное окно для инъекции ионного импульса в аналитическую зону. Второй затвор расположен перед детектором для экранирования от индуктивных эффектов,



возникающих вследствие взаимодействия входящего ионного облака с детекторной системой. В отсутствие данного устройства коллекторный электрод подвергается воздействию ионного облака до его достижения поверхности электрода, что приводит к расширению ионного пика [72]. Важно отметить, что использование ионных затворов неизбежно влечет за собой снижение чувствительности анализа, так как активация затворов ограничена временным интервалом [75].

После прохождения дрейфовой области ионы достигают коллектор (металлический электрод). В процессе их приближения к коллектору возникает заряд, что приводит к расширению временного профиля выходного импульса. Для минимизации данного нежелательного явления перед коллектором детекторного устройства ионного тока установлено экранирующее устройство в виде сетки. Ионный ток, поступающий на коллектор, преобразуется в электрический сигнал посредством усилителя пикоамперных импульсов и передается в блок обработки данных [84, 85].

Спектр ионной подвижности (Рисунок 2) предоставляет возможность идентификации ионов по их времени дрейфа [85].

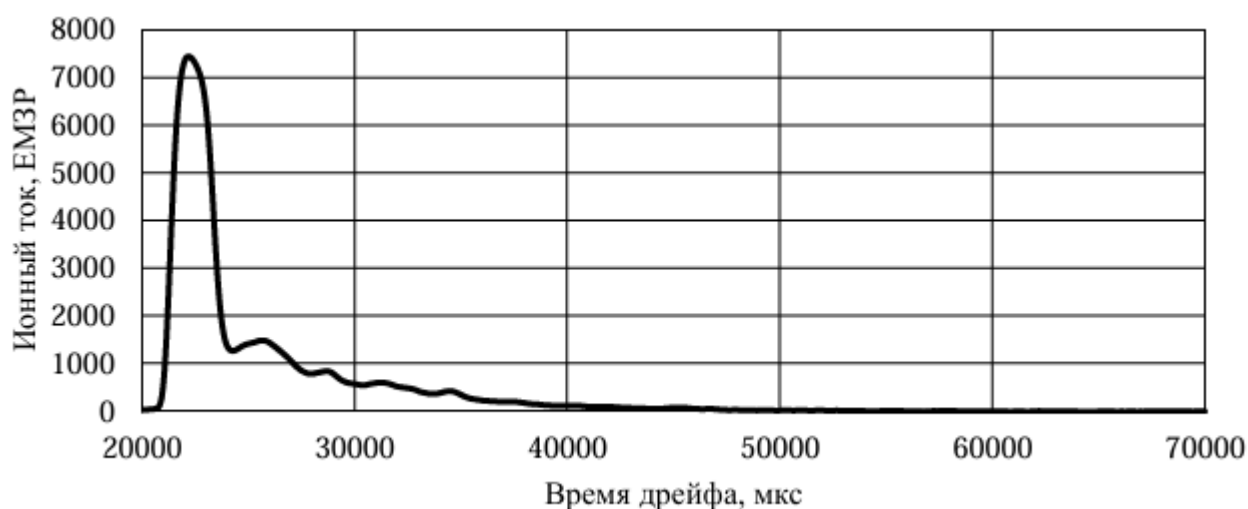
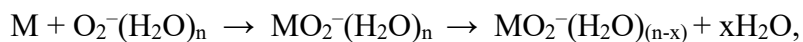


Рисунок 2 – Вид спектра ионной подвижности

Использование калибровочных образцов для градуировки аналитического оборудования, в том числе спектрометров ионной подвижности, является методологически обоснованным и важным подходом в аналитической химии. Данный метод позволяет с высокой степенью достоверности идентифицировать и количественно оценить широкий спектр молекулярных загрязнителей в атмосферном воздухе, включая те, которые присутствуют в крайне низких концентрациях. Это, в свою очередь, является основополагающим фактором для эффективного экологического мониторинга и контроля качества окружающей среды, а также для принятия обоснованных решений в области досмотра и безопасности. [17, 90-91].

### 1.1.4 Образование ионов в области ионизации

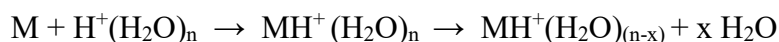
Образование реактант-ионов в области отрицательной ионизации при воздействии коронного разряда происходит в результате резонансного захвата электрона нейтральными молекулами, например, молекулами кислорода. Ион-молекулярные реакции с молекулами образца, приводящие к образованию продукт-ионов, могут протекать по следующей схеме [2, 29, 89]:



где  $M$  – образец,  $O_2^-(H_2O)_n$  – реактант-ион,  $MO_2^-(H_2O)_{(n-x)}$  – продукт-ион,  $xH_2O$  – вода.

Этот продукт-ион может жить достаточно долго, чтобы его сигнал проявился в спектре ионной подвижности, а может и претерпеть дальнейшие превращения, приводящие, например, к иону  $M^-$ .

Молекулы исследуемого вещества при столкновении с реактант-ионами в области положительной ионизации образуют кластерные ионы, которые превращаются в более стабильные кластерные гидратированные ионы, отщепляя молекулы воды [2, 3]:



где  $M$  — молекула исследуемого соединения,  $H^+(H_2O)_n$  — реактант-ион,  $MH^+(H_2O)_n$  — кластерный ион,  $MH^+(H_2O)_{(n-x)}$  — ион исследуемого соединения.

Образовавшийся в этом процессе продукт-ион называют «протонированным мономером». Возможно образование протонированного димера  $M_2H^+(H_2O)_n$  и других молекулярных ионов. Количество молекул воды в кластере варьируется от 1 до 3 в зависимости от природы соединения [74, 89, 92].

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 прибытия  $\tau_d$  к коллектору, что позволяет определить их природу.

Это время пропорционально длине дрейфовой камеры  $L$  (см) и обратно пропорционально напряженности электрического поля  $E$  и рассчитывается по формуле:

$$\tau_d = \frac{1}{K} \cdot \frac{L}{E}, \quad (5)$$

где  $K$  – ионная подвижность,  $cm^2/(V \cdot s)$  [2, 89, 93].

### 1.1.5 Ионный источник

Некоторые особенности источников ионизации, которые используются в коммерческих и исследовательских приборах, приведены в таблице 1 [2].

Таблица 1 – Краткое описание методов ионизации, используемых в спектрометрии ионной подвижности

Вид источника	Тип химических веществ	Потребность в техническом обслуживании	Стоимость	Примечания
Радиоактивные	Все	Низкая	Ниже среднего	Требуется лицензирование
Коронный разряд	Все	Высокая	Средняя	Высокая потребность в техническом обслуживании
Фотоионизация	Селективные (IP)	Средняя	Средняя	Низкая эффективность
Поверхностная ионизация	Азотистые основания	Высокая	Средняя	Сложность использования
Электроспрей	Жидкости	Средняя	Средняя	Долгий клиренс
MALDI	Твердые	Высокая	Высокая	Использование только в условиях лаборатории
Пламя	Селективные	Средняя	Низкая	Возможность изменения молекулярной структуры

Образование газофазных ионов предшествует процессам ионного разделения и детектирования полученных продуктов за счет измерения подвижности. Ионизация может происходить на той же стадии, что и введение образца. Ионные источники бывают нескольких типов: радиоактивные источники, фоторазрядные лампы, лазеры, электрораспылительные источники ионов, пламя, коронные разряды и источники поверхностной ионизации [94-96]. В течение последнего десятилетия были отмечены некоторые тенденции, связанные с повышенным интересом к нерадиоактивным источникам и источникам ионов, подходящим для жидких и твердых образцов [2, 74].

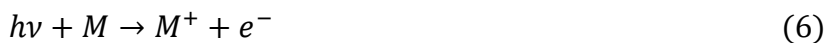
### Ионизация радиоактивными источниками

Электроны, получаемые с помощью радиоактивного источника  $^{63}\text{Ni}$ , производят ионы и вторичные электроны. Этот процесс повторяется до тех пор, пока вторичные электроны больше не станут достаточно энергичными, чтобы ионизировать молекулы газа поддерживающей атмосферы. Отрицательные ионы могут быть получены также в результате процессов присоединения электронов, которые в большинстве случаев протекают эффективно, когда

электроны имеют тепловую энергию, что еще больше увеличивает выход ионов. Тритий, обладающий более низкой радиоактивностью по сравнению с  $^{63}\text{Ni}$ , минимизирует потенциальные риски для здоровья и окружающей среды. Несмотря на преимущества и широкое использование, использование радиоактивных источников сегодня не рекомендуется из-за ряда финансовых, организационных и технических трудностей [96-97].

### Фотоионизация

Фоторазрядные лампы и лазеры могут быть использованы в качестве средства ионизации нейтральных молекул в воздухе при атмосферном давлении [98]. Фоторазрядные лампы излучают фотоны от электрического возбуждения газов, заполненных лампой, а коммерчески доступные лампы могут обеспечивать энергию 9,5, 10,2, 10,6 и 11,7 эВ. Образование положительных ионов с фотонами было описано как прямая ионизация через реакцию, приведенную в уравнении (6).



где  $h\nu$  – энергия фотона и  $M$  – нейтральная молекула. Энергия, необходимая для ионизации органических соединений обычно составляет от 7 до 10 эВ. Точный механизм образования ионов в воздухе при давлении окружающей среды следует рассматривать как не полностью понятный для соединений с высоким сродством к протонам или соединений, для которых протоны могут высвобождаться. Например, ионы продукта для кетонов с разрядной лампой включают в себя виды  $\text{MH}^+$ , а не  $\text{M}^+$ . Это может говорить о том, что промежуточные реакционноспособные виды активны в ионизации под давлением окружающей среды, хотя реакции не полностью описаны. Отрицательные ионы образуются в результате химических реакций с электроном, который может присоединяться непосредственно к молекуле или может подвергаться диссоциативной ионизации. Кроме того, электрон может вступать в реакцию с кислородом и проходить через ассоциативные реакции [2, 95].

Для непрерывного обнаружения спиртов в диапазоне концентраций от 1 до 100 ppmv использовали 10,6 eV газоразрядную лампу низкого давления, и в других исследованиях алифатические и ароматические углеводороды измеряли с помощью ультрафиолетовой-IMS. Основным преимуществом источников фоторазряда является то, что некоторая селективность в реакции может быть обеспечена выбором соответствующей энергии ионизации или длины волны. Недостатками фоторазрядных ламп являются требование внешнего источника питания, стоимость ламп и необходимость их периодической замены из-за конечных сроков службы таких ламп [95]. Лазеры могут быть использованы для обеспечения любой энергии фотонов в диапазоне длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного с помощью лазеров с красителем. Однако обычный лазер Nd-YAG предлагает удобно четыре длины волны: фундаментальную при 1064 нм и гармоники при 532, 355 и 266 нм. Лазерная однофотонная ионизация возможна только

для фотонов в ультрафиолетовой части спектра. Мало что можно сказать об ионизации газовой фазы лазерами в СИП, потому что было описано лишь небольшое количество подобных исследований.

### **Ионизация электрораспылением**

Ионизация электрораспылением может происходить, когда аэрозоль образуется между наконечником иглы под потенциалом в несколько тысяч вольт относительно сетки или пластины. Используется для анализа образцов, представляющих экологический интерес. Высокую значимость имеет ионизация электрораспылением при определении в воде боевых отравляющих веществ и продуктов их разложения [99]. Образцы воды впрыскивали через систему ионизации электрораспылением в дрейфовую трубку IMS с высоким разрешением, в которой происходило разделение в соответствии с подвижностью. Следы БОВ и продуктов их разложения быстро обнаруживали и идентифицировали с использованием этого подхода. Ионизация электрораспылением может быть использована для обнаружения неорганических ионов в воде, таких как уранилацетат. Преимущества электрораспылительной ионизации заключаются в том, что жидкие образцы могут вводиться непосредственно в IMS, молекулярная информация сохраняется вследствие процессов мягкой ионизации, и в некоторых случаях могут образовываться многозарядные ионы. Основное ограничение электрораспылительной ионизации состоит в том, что требуется относительно длительное время промывания между образцами [2].

### **Лазерная ионизация MALDI**

В вариации лазерной ионизации (MALDI) – твердый образец может быть непосредственно десорбирован, испарен и ионизирован внутри трубки дрейфа, когда интенсивный лазерный импульс направлен на образец [100-102]. Этот способ получил популярность для прямой ионизации твердых образцов, в частности, для больших, энергонезависимых биохимических веществ, а также как способ введения ионов металла в газовую фазу. Быстрое испарение биологических образцов предотвращает их диссоциацию и фрагментацию и, таким образом, обеспечивает способ получения молекулярной и структурной информации. Наиболее серьезными недостатками использования являются цена подходящего лазера, сложность и ограниченность применимости к определенным типам твердых образцов [103-104].

### **Пламенная ионизация**

Подвижность ионов в пламени была измерена ещё в 1978 году для детектора, широко используемого в ГХ. Исследования с IMS показали, что ионы в пламени в качестве остаточного тока были гидратированными протонами, а протонированные мономеры соединений не наблюдались при введении в пламя химического вещества [105]. Преимуществами источников ионизации пламени являются возможность получения высоких ионных токов, способность обнаруживать дополнительные типы соединений. Основными недостатками являются

усложнение дрейфовой трубки и потеря некоторой специфичности детектора, поскольку молекулярная идентичность теряется при образовании оксидов [2].

### **Ионизация коронным разрядом**

Ионная химия и электрическая стабильность источника ионов точечного коронного разряда были описаны с использованием тандемного масс-спектрометра, оборудованного источником атмосферного давления [95]. Этот источник представлял собой непрерывно регулируемый ток разряда с источником питания постоянного тока и демонстрировал области устойчивости с потенциалом и расстоянием между иглой и плоскостью. Для формирования коронного разряда помещается острая игла или тонкая проволока расстоянием от 2 до 8 мм от металлической пластины или разрядного электрода с разницей напряжений от 1 до 3 кВ между иглой и пластиной. Электрический разряд развивается в зазоре между иглой или проволокой и противоположным проводником, и ионы, образующиеся в зазоре, могут быть близки к тем, которые обнаруживаются в широко используемом источнике ионов  $^{63}\text{Ni}$ . Эти ионы затем доступны для последующих ионно-молекулярных реакций с образцом. Однако электроотрицательные вещества могут погасить разряд, и была разработана и оценена дрейфовая трубка для обнаружения галогенированного метана и некоторых нитросоединений. Хотя в СИП возможны коронные разряды постоянного тока, импульсная «корона» может быть привлекательной из-за уменьшенной мощности, необходимой для работы источника. Однако импульсный источник вводит элемент химического состава с временным разрешением, который начинается с начала разряда [2, 106]. Изменения ионного состава происходят по мере удаления ионов от центра разряда. Осложнение этого химического состава может быть обнаружено в области отрицательной ионизации, когда оксиды азота и озон, образующиеся в «короне», могут мешать химическому составу ионов-молекул и ухудшать реакцию анализатора СИП на определенные химические вещества. Было предложено два решения этой проблемы: увеличение расстояния между электродами и реверсирование воздушного потока мимо иглы короны [107]. Кроме того, данный способ ионизации требует технического обслуживания, поскольку электроды подвергаются коррозии и требуют замены. Импульсный радиочастотный разряд был предложен в качестве средства продления срока службы иглы, повышения надежности источника и уменьшения помех от нежелательных оксидов.

В целом, коронный разряд признан практически полезным, потому что отсутствует радиоактивность, ионные токи высоки, конструкция и сборка просты, и некоторые применения, такие как прямой анализ жидких образцов, могут быть лучше всего выполнены с использованием данного источника ионизации. Недостатки включают необходимость внешнего источника питания, коррозию компонентов, поддержание разряда и образование коррозионных химических паров, таких как  $\text{NO}_x$  и озон [84].

Генератор коронного разряда представляет собой высокотехнологичное устройство, обладающее рядом значительных преимуществ. Он отличается низкой себестоимостью производства и экономичностью в плане энергопотребления, что делает его конкурентоспособным на рынке. Одним из ключевых достоинств данного генератора является его способность генерировать как отрицательные, так и положительные ионы, что обеспечивает его универсальность в применении в различных областях науки и техники.

Ток, генерируемый коронным разрядом, значительно превышает показатели источников на основе радиоактивного изотопа  $^{63}\text{Ni}$ , которые широко используются в спектрометрах ионной подвижности. Это позволяет существенно повысить чувствительность аналитических приборов, что особенно важно в контексте современных требований к точности и надежности измерений. Кроме того, использование коронного разряда обеспечивает высокий уровень безопасности на всех этапах жизненного цикла устройства — от его производства и эксплуатации до последующей утилизации.

Отсутствие необходимости в лицензиях на работу с радиоактивными материалами делает генераторы коронного разряда экономически выгодными и удобными для применения в различных технологических процессах. Таким образом, данное устройство представляет собой перспективное решение для многих отраслей промышленности и науки, где требуется высокая точность и надежность измерений, а также обеспечение безопасности на всех этапах работы. [108].

Ионизация коронным разрядом является достаточно мягким типом ионизации органических соединений. Это позволяет анализировать большинство веществ, не разрушая их первоначальную химическую структуру. Поэтому исследования проводились на приборе с данным типом ионизации.

## **1.2 Теоретическое обоснование исследования азотсодержащих гетероциклических соединений**

Многие лекарственные и наркотические средства являются алкалоидами, соединениями с высокой основностью. Для установления особенностей идентификации этой группы соединений методом спектрометрии ионной подвижности были взяты модельные вещества с высокой основностью - азотсодержащие гетероциклы [108-111].

Широкий спектр возможностей практического применения азотсодержащих гетероциклических соединений в различных отраслях, включая промышленность, медицину и органический синтез, обуславливает повышенный интерес к этой тематике [112]. Среди наиболее распространённых ароматических гетероциклов следует выделить пиридин, 1,3-тиазол и хинолин, производные которых демонстрируют высокую биологическую активность и

являются ключевыми компонентами множества лекарственных препаратов [113-118]. Пиридиновые производные находят применение в качестве анксиолитиков, противотуберкулёзных средств, антидепрессантов и блокаторов  $H_1$  гистаминовых рецепторов [119].

Производные пиразола также обладают значительным практическим значением, будучи основными компонентами ряда лекарственных препаратов, таких как пирамидон, антипирин и анальгин [113]. Кроме того, они находят применение в производстве красителей [117]. Примечательно, что в природе производные пиразола не встречаются, однако их синтетические аналоги, такие как феназин, метамизол-натрий, фенилбутазон и йодантипирин, широко используются в медицинской практике в качестве жаропонижающих, анальгетических, противовирусных и противовоспалительных средств.

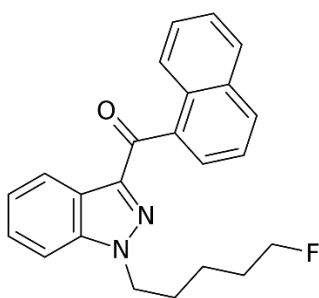
Тиазол представляет собой гетероциклическое соединение с пятичленным кольцом, содержащим два гетероатома: серу и азот, которые находятся в  $\beta$ -положении относительно друг друга [120]. Тиазольное кольцо входит в состав важных природных и синтетических биологически активных и лекарственных веществ (витамин B1, пенициллин и многочисленные сульфаниламидные препараты). Поэтому химия тиазола хорошо изучена и методы синтеза его производных тщательно разработаны [110].

Разработка новых производных азотсодержащих гетероциклических соединений, обладающих заданными свойствами, в том числе и биологической активностью, включая биологическую и фармакологическую активность, представляет собой актуальную и сложную задачу современной органической химии [112]. В последние годы наблюдается значительный рост числа публикаций, посвященных взаимосвязи структуры и свойств подобных соединений, что свидетельствует о высокой актуальности данной проблемы. Обзоры [113-116] и статьи [117-123], результаты конференций и симпозиумов международного уровня [124-126] предоставляют детальный анализ текущего состояния исследований в этой области.

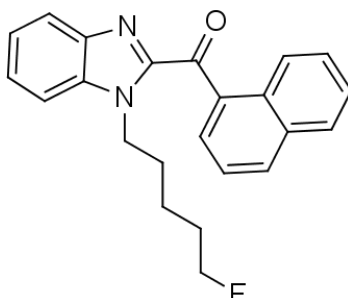
Имидазол и его производные представляют собой важный класс азотсодержащих гетероциклов, проявляющих широкий спектр фармакологических и биологических эффектов. Эти соединения оказывают возбуждающее действие на центральную нервную систему, угнетая активность кортикальных нейронов и модулируя нервно-мышечную передачу за счет увеличения вероятности высвобождения нейромедиаторов. Имидазолы демонстрируют анальгетическую и анестезирующую активность, а также способность повышать силу сердечных сокращений, что делает их перспективными кандидатами для разработки новых лекарственных препаратов.

Кроме того, имидазольные производные играют ключевую роль в структуре синтетических каннабиноидов, таких как [1-(5-фторопентил)-1H-бензимидазол-2-ил](нафтален-1-ил)метанол, BIM-018, THJ-2201, FUBIMINA (BZ-2201, BIM-2201 и FTHJ) [29, 127-130].

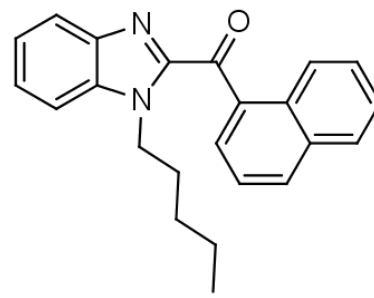




THJ-2201



BIM-2201



BIM-018

Препараты на основе имидазола обладают сосудосуживающим действием, которое может быть использовано для получения наркотического эффекта после модификации этих соединений. Исследование поведения имидазола и его производных методом спектрометрии ионной подвижности представляет собой актуальную задачу, имеющую важное значение для разработки эффективных методик быстрой идентификации синтетических каннабиноидов. [29, 131-133].

Обширное применение гетероциклов этой группы как в практике получения лекарственных средств, так и психоактивных веществ в незаконном обороте (НС с модифицированной структурой) обуславливает необходимость получения и анализа спектров ионной подвижности гетероциклических соединений азота для определения характеристических сигналов, закономерностей и установления возможных структур образующихся ионов. Анализ спектральных данных и выявление сигналов заданной группы веществ представляет собой ключевую задачу. Данное исследование открывает перспективы для разработки экспресс-методов анализа с использованием спектрометра ионной подвижности в полевых условиях, что существенно расширяет возможности оперативной идентификации соединений определенной химической группы [3].

Для первоначальных исследований был выбран 1,3-дiazол (имидазол) по следующим причинам [134-135]:

1. термически устойчив и образует протонированный ион без разрушения химической структуры в отличие от пиррола, который при термическом воздействии в условиях измерения проявляет нестабильность и окисляется до имиды малеиновой кислоты;
2. в структуре имидазола содержится как основной, так и NH-кислотный атом азота, что дает возможность получения как положительно заряженного иона за счет протонирования основного азота, так и отрицательно заряженного иона за счет депротонирования NH-кислотного атома азота;
3. легко очищается;
4. хорошо растворяется в органических растворителях;
5. имеет высокую летучесть.

После получения результатов для имидазола были проведены исследования сходных по строению с имидазолом соединений: N-метилимидазола, 1,2-диметилимидазола, изомерного 1,2-диазола (пиразола), 1,2,4-триазола и тиазола.

Измерения N-метилимидазола проводили для изучения устойчивости димеров имидазола и N-метилимидазола в области положительной ионизации, а также установления изменений ионной подвижности сходных по строению соединений.

В пиразоле по сравнению с имидазолом изменено положение основного азота в цикле, поэтому основность пиразола меньше, чем имидазола при одинаковых молекулярных массах. Таким образом, проводили оценку изменения подвижности и способность к образованию димеров [136].

1,2,4-Триазол теоретически обладает основными свойствами. Пониженная основность азота во втором положении в связи с присутствием рядом акцепторного азота и повышенная основность азота в 4 положении представляли интерес для изучения возможности ионизации при атмосферном давлении [137].

Тиазол выбран для исследований исходя из того, что исключается вероятность протонирования и депротонирования других положений, кроме азота [138].

Исследование выбранной группы соединений позволяет установить зависимость значений ионной подвижности от сходных по структуре веществ. Азольные гетероциклы могут быть фрагментами многих биологически активных веществ, их исследование позволит упростить процесс их идентификации и анализа в нескольких больших областях: медицина, фармакология, выявление новых синтетических каннабиноидов и др.

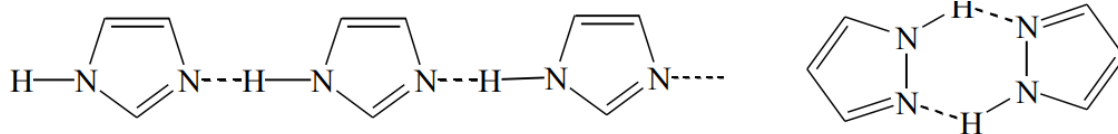
### **1.2.1 Таутомерия и свойства азотсодержащих гетероциклических соединений**

Имидазол – органическое соединение класса гетероциклов с двумя атомами азота в цикле. Имидазол – бесцветное кристаллическое вещество, достаточно высокие температуры плавления и кипения  $T_{пл} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , хорошо растворим в воде, этаноле, диоксане, плохо растворим в углеводородах. Имидазол значительно структурирован и имеет температуру кипения ( $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [135, 137].

Имидазол проявляет донорные и акцепторные свойства, причем иминный атом азота группы NH – акцептор. Это свойство играет ключевую роль в функционировании ряда ферментов, содержащих имидазольные кольца в своей структуре, таких как гистидин [136].

Имидазол и пиразол отличаются от других гетероциклических соединений повышенными температурами плавления и кипения, что связано с образованием прочных межмолекулярных водородных связей. В водных растворах имидазол существует в форме ассоциатов, состоящих из

20 и более молекул, в то время как пиразол образует димеры, что свидетельствует о различной степени ассоциативности этих соединений. [138].



В имидазоле и пирроле происходит стремительное таутомерное превращение. В имидазольном цикле позиции 4 и 5 проявляют идентичность химических свойств, аналогично в пиразольном цикле наблюдается эквивалентность между позициями 3 и 5. Это подтверждается рядом экспериментальных данных, что свидетельствует о высокой степени симметрии и структурной устойчивости данных гетероциклических систем. [138].

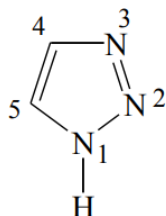
Из литературы известно, что N-метилимидазол способен образовывать сильные водородные связи с протонодонорами, однако отсутствуют количественные данные по значениям параметров основности.

Азолы представляют собой значимую группу синтетических антимикотических препаратов, включающую системные лекарственные средства: флуконазол, кетоконазол, итраконазол. Также широко используются в медицине препараты для местного применения, такие как клотримазол, бифоназол, эконазол, изоконазол, миконазол, бутоконазол, оксиконазол [139].

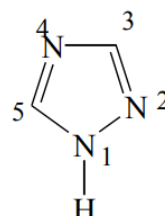
Три представителя гетероциклических соединений 1,3-азольной природы, а именно имидазол, тиазол и оксазол, характеризуются высокой химической стабильностью и устойчивостью к процессам самоокисления. Оксазол и тиазол в водных растворах проявляют ароматические свойства, аналогичные пиридину, с температурами кипения 69 °C и 117 °C соответственно. В отличие от них, имидазол и его производные, такие как 1-метилимидазол, при комнатной температуре находятся в твердом агрегатном состоянии в виде бесцветных кристаллических структур. Эти соединения обладают высокой растворимостью в воде, однако лишены характерного запаха. Температуры кипения имидазола и 1-метилимидазола значительно выше: 256 °C и 199 °C соответственно ввиду дипольной ассоциации имидазола. Имидазол обладает значительным дипольным моментом, составляющим 5,6 D, что значительно превышает значения для оксазола (1,4 Д D) и тиазола (1,6 D). [134, 136, 140].

Во всех 1,2-азолах избыточная  $\pi$ -электронная плотность сосредоточена на пиридиновом азоте и атоме C(4), второй гетероатом несет на себе положительный заряд. Что касается  $\pi$ -электронных зарядов на C(3)- и C(5)-атомах, то в зависимости от гетероцикла и параметров  $\alpha$  и  $\beta$  эти заряды либо положительные, либо отрицательные. Наибольшие порядки связей отмечены для C(3)–N и C(4)–C(5), наименьший порядок для связей между гетероатомами [141-142].

Пятичленные гетероциклические системы, содержащие три и более гетероатома, образуют два ряда производных триазолов: 1,2,3-триазолы, в которых азотные гетероатомы располагаются в линейной последовательности, и 1,2,4-триазолы, также известные как симметричные триазолы. Эти соединения характеризуются высокой растворимостью в органических растворителях, в то время как незамещённые триазолы проявляют значительную растворимость в водной среде [138].



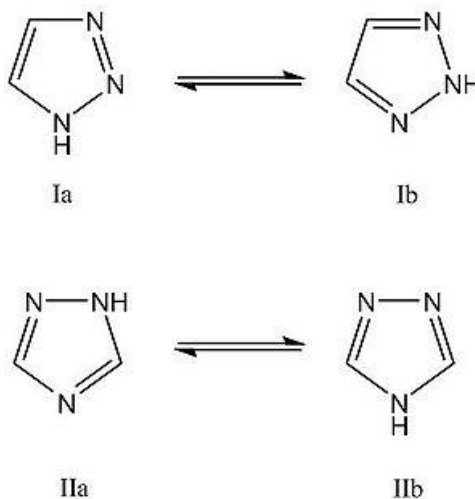
1,2,3-триазол



1,2,4-триазол

Триазолы существуют в виде бесцветных кристаллов или высококипящих жидкостей. По химическому поведению положения 4 и 5 в 1,2,3- триазоле и положения 3 и 5 в 1,2,4-триазоле равноценны. Триазолы проявляют кислотные и слабые основные свойства [133].

Триазолы представляют собой класс гетероциклических соединений, характеризующихся наличием ароматических свойств. Сопряженная система электронов в молекуле триазола демонстрирует более интенсивное взаимодействие атомов по сравнению с аналогичными структурами в имидазоле и влияет на понижение основности 1,2,4-триазола. Триазолы также демонстрируют таутомерное поведение [120, 135, 140].



### 1.2.2 Основность, потенциалы ионизации азотсодержащих гетероциклических соединений

Интересно было провести корреляцию между основностью соединений и полученными сигналами. Поэтому изучался вопрос кислотно-основных свойств.

Влияние заместителей на основность этих гетероциклов является предметом исследования. Электронодонорные заместители, такие как аминогруппы, усиливают основные свойства гетероциклов, тогда как электроноакцепторные заместители, включая карбонильные группы, напротив, снижают их основность. Константы кислотности азотсодержащих гетероциклических соединений приведены в таблице 2 [134-138].

Таблица 2 – Константы кислотности азотсодержащих гетероциклических соединений

Название вещества	Константа кислотности, $pK_a$
Имидазол	7,10
N-метилимидазол	6,95
1,2-диметилимидазол	7,76
Пиразол	2,50
Тиазол	2,50
1,2,4-триазол	2,27
Пиридин	5,20

Имидазол выделяется среди гетероциклических оснований своей значительно более высокой основностью, что подтверждается значениями  $pK_a$ . Значение  $pK_a$  для имидазола составляет 7,1, что существенно выше, чем у тиазола (2,53), оксазола (0,8) и пиридина (5,2). Эта повышенная основность обусловлена наличием амидиноподобного резонанса, эффективно распределяющего заряд между двумя атомами азота [134, 136, 142].

Тиазол, классифицируемый как слабое основание с  $pK_a$  2,53, способен формировать устойчивые соли при взаимодействии с кислотами. Реакции электрофильного замещения в тиазоле протекают с существенными трудностями [120, 142-143].

Не замещенные у азота пиразолы являются одновременно и слабыми кислотами [137, 144].

Физико-химические свойства этой группы веществ, в том числе способность к ионизации как в положительной, так и в отрицательной области, позволяют использовать их в качестве модельных соединений для изучения механизмов образования ионов и определения их идентификационных сигналов.

### 1.3 Теоретическое обоснование исследования аварийно химически опасных веществ

#### 1.3.1 Обзор спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ

Портативные детекторы химических веществ, работающие по методу спектрометрии ионной подвижности (IMS) широко используются персоналом служб экстренного реагирования для обнаружения и идентификации широкого спектра как боевых отравляющих веществ, так и и токсичных промышленных химикатов в непосредственной близости от пользователя.

При анализе возможности детектирования сложных газовых смесей классической IMS и IMS с высокой кинетической энергией (HiKE-IMS) были получены ионограммы и приведены значения ионной подвижности для ряда АХОВ (аммиак, циановодород, сероводород, хлороводород, хлор, оксид азота (IV), сернистый газ) [145].

Спектры ионной подвижности  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2$  (пики ионов-продуктов выделены цветом) представлены на рисунке 3. Относительная влажность анализируемого газа составляет 3%, а содержание  $\text{CO}_2$  в анализируемом газе составляет 400 частей на миллион по объему. Влажность образца газа дана как относительная влажность анализируемого газа при 298 К и 1013 Мбар.

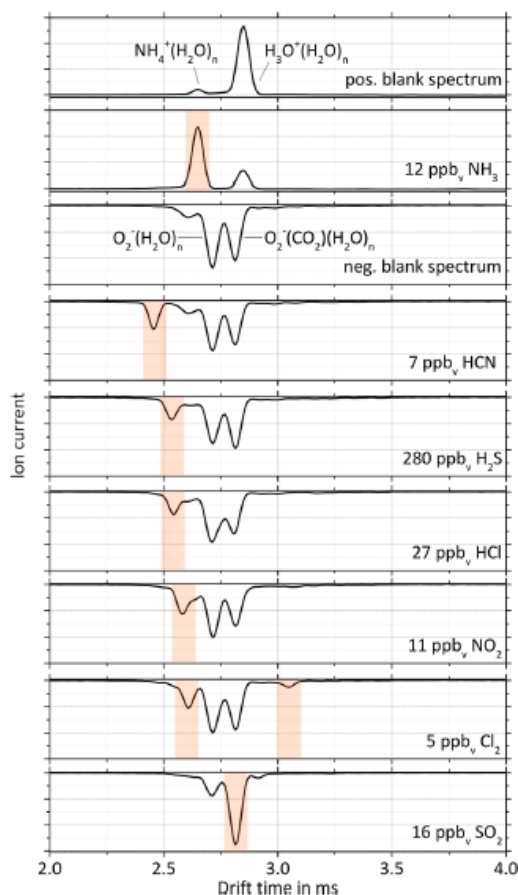


Рисунок 3 – Спектры ионной подвижности  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2$

В таблице 3 приведены подвижности ионов  $K_0$  и пределы обнаружения [145].

Таблица 3 – Приведенные подвижности ионов  $K_0$  и пределы обнаружения  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2$

Отнесение пика	Вид иона	$K_0$ , $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	Предел обнаружения
Положительный реагент ион 1	$\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n^{45-50}$	2,240	
Положительный реагент ион 2	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n^{45-50}$	2,084	
Отрицательный реагент ион 1	unknown	2,348	

Продолжение таблицы 3 – Приведенные подвижности ионов  $K_0$  и пределы обнаружения  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SO}_2$

Отнесение пика	Вид иона	$K_0$ , $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	Предел обнаружения
Отрицательный реактант ион 2	$\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$	2,254	
Отрицательный реактант ион 3	$\text{O}_2^-(\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_n$	2,176	
$\text{HCN}$	$\text{CN}^-(\text{H}_2\text{O})_n$	2,492	<1 ppb
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{SH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$	2,414	20 ppb
$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$	2,405	2 ppb
$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$	2,370	10 ppb
$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$	2,346	<10 ppb
		2,007	
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$	2,240	<10 ppb
$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$	2,173	2 ppb

Авторы [143] проанализировали возможности детектирования различных боевых отравляющих веществ (ОВ) и токсичных промышленных соединений, в том числе хлорацетона и хлорацетофенона, с использованием времяпролетной масс-спектрометрии с протон-переносом высокого разрешения (PTR-TOFMS) с целью определения ключевых ионов-продуктов и их интенсивности.

Для хлорацетона получено наиболее интенсивное значение протонированного иона с  $m/z$  93,010 и 95,007, соответствующее строению иона  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClOH}^+$ , образованного методом химической ионизации с помощью иона гидроксония. Также получены ионы со строением  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$ , образованного с отщеплением хлора от исходной молекулы, и  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}^+$  – с заменой атома водорода на атом хлора. Потенциально возможно отщепление иона хлора от молекулы хлорацетона.

Согласно исследованиям [143] основными ион-продуктами хлорацетофенона являются ионы  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$  и  $\text{CClH}_2^+$  [89]. Образуются протонированные частицы в условиях разряда с полым катодом. Отщепления иона хлора в данном случае не зарегистрировано.

В работе [147] при проведении сравнительных исследований AXOV IMS детекторами различных модификаций была получена и приведена ионограмма хлорциана в области отрицательной ионизации при концентрации 1 ppm (Рисунок 4).

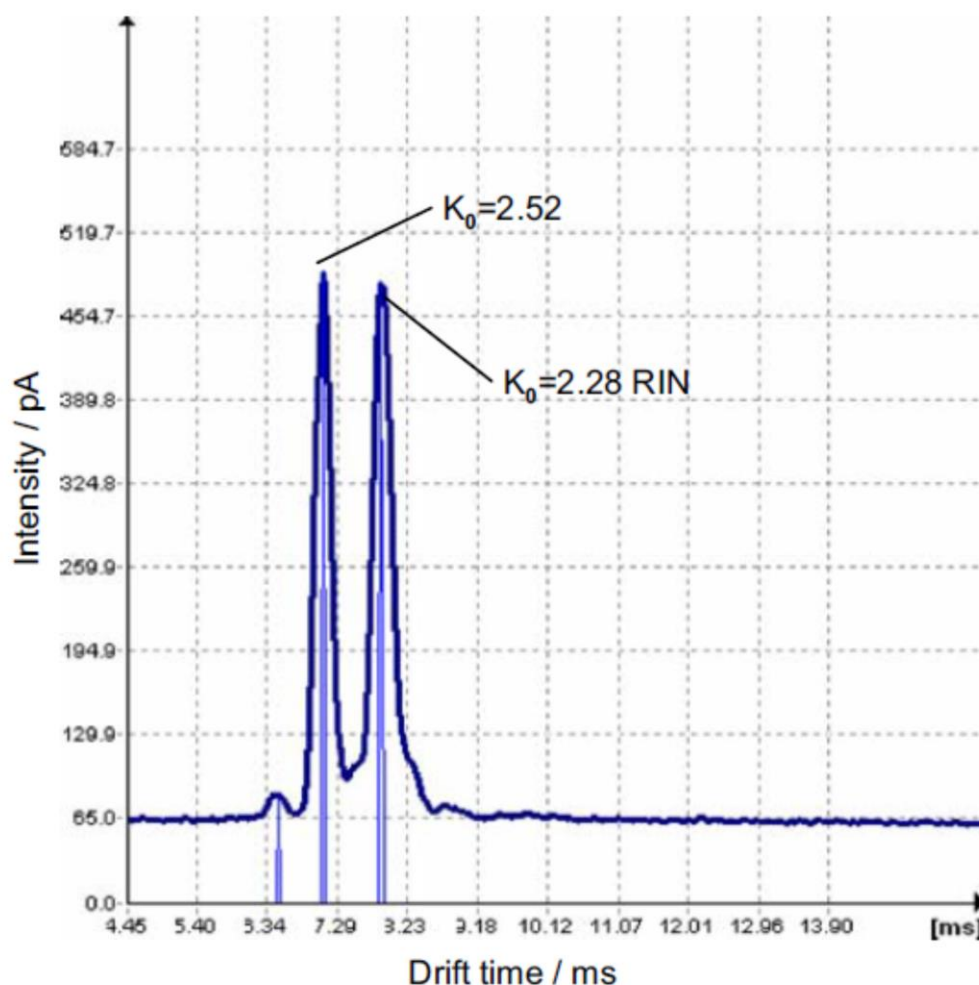


Рисунок 4 – Спектр ионной подвижности хлорциана в области отрицательной ионизации

Исследование [148] показало, что при использовании портативной коммерческой системы IMS можно легко измерить  $\text{CS}_2$  при концентрациях 0,1 ppm ( $0,3 \text{ мг/м}^3$ ) в режиме отрицательных ионов, что ниже самого низкого порогового значения 1 ppmv для промышленной безопасности.

В исследовании [148] спектр ионной подвижности сероуглерода в режиме отрицательной ионизации был получен при использовании портативного прибора IMS ToF (Time-of-Flight) (модель Mini IMS, I.U.T. GmbH Berlin Germany) (Рисунок 5). Внутренний диаметр ячейки IMS составляет 20 мм, длина дрейфа – 55 мм. Напряженность электрического поля составляла 400 В/см, рабочая температура ячейки составляла около  $50^\circ\text{C}$ , ячейка находилась под атмосферным давлением (около 1000 Мбар). Токопроводящие и изолирующие кольца чередуются. В качестве источника радиоактивной ионизации использовался излучающий изотоп Т (тритий). Минимальная измеренная концентрация составила 100 ppb (около  $0,31 \text{ мг/м}^3$ ), один РИР (ион-продукт пик) можно отнести к  $\text{CS}_2$  в режиме отрицательных ионов при времени дрейфа ( $t_d$ ) = 5,38 мс. Отрицательный пик реагент- иона (РИР) был отмечен при времени дрейфа ( $t_d$ ) = 5,68 мс.



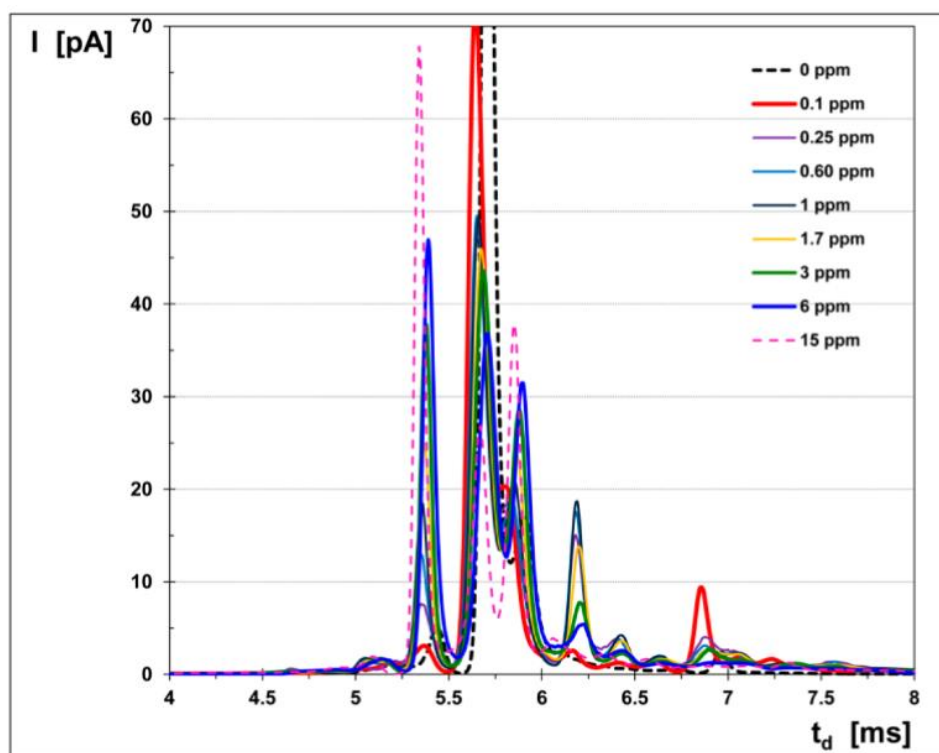


Рисунок 5 – Спектр ионной подвижности сероуглерода в режиме отрицательной ионизации

В выводах [148] отмечается, что при использовании IMS был зарегистрирован спектр в области отрицательной ионизации с одним отчетливым и четко отделенным ионом-продуктом с подвижностью ионов  $K_0$ , равной  $2,25 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Другими словами, режим отрицательной ионизации IMS ответ обеспечивает хорошую селективность на основе ионизации при обнаружении  $\text{CS}_2$ .

Проводилось исследование паров с помощью ручного спектрометра ионной подвижности Graseby Ionics (AVM) [149].

Хлорацетофенон перед использованием дважды перекристаллизовывали из гексана. Образцы массой 5 мкг и 37,5 мкг помещали на дно круглодонной колбы объемом 500 мл. Закупоренные колбы оставляли при температуре окружающей среды ( $20\text{--}25^\circ\text{C}$ ) на 10 мин. После этого отбирали пробы паров внутри колб путем введения входного сопла прибора в горловину колбы и сбора данных в течение периода приблизительно 30 секунд.

В ходе исследования были получены следующие спектры хлорацетофенона при температуре окружающей среды (Рисунок 6). При низких концентрациях паров в области положительной ионизации спектр хлорацетофенона состоит только из пика при 8,0 мс, который относят к  $\text{MH}^+$  (Рисунок 6(а)). По мере увеличения концентрации появлялось несколько пиков при 9,8 мс, которые интерпретируют как  $(\text{MH}^+\text{L}_n, \text{M}_2\text{H}^+ \text{ или даже } \text{M}_2\text{H}^+\text{L}_n)$ .

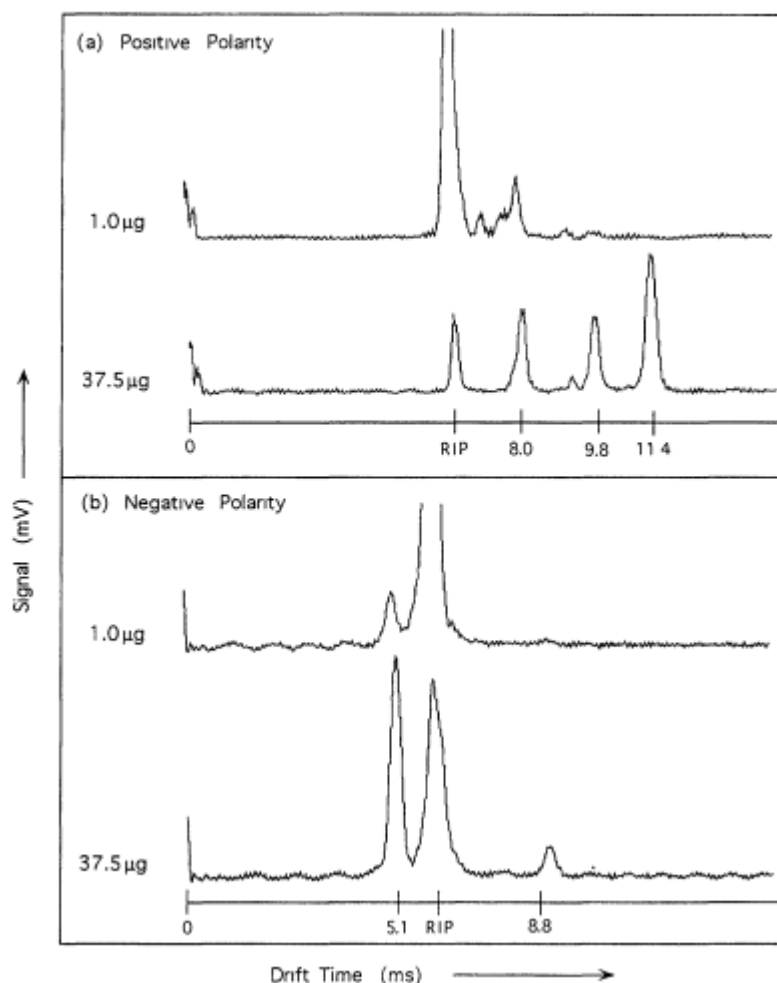


Рисунок 6 – Спектры хлорацетофенона в положительной и отрицательной области ионизации

Хлорацетофенон также дает сигналы в области отрицательной ионизации, показанные на рисунке 6 (b) [149]. При низких концентрациях образуется только хлорид-ион, при увеличении концентрации наблюдается образование еще одного иона, строение которого интерпретируют как продукт-ион без разрушения структуры  $\text{MCl}^-$ . В указанном источнике не приводятся схемы ионизации и не высказываются предположения о структурах полученных ионов.

В источнике [150] описано исследование отравляющих веществ с помощью спектрометра ионной подвижности (SABRE 4000) с ионизацией  $^{63}\text{Ni}$ .

Для приготовления аналита трис-(2хлорэтил)амин разбавляли н-гексаном до 0,001%-0,1%. Аликвоту помещали в баллон для отбора проб газа объемом 500 мл с уплотнительным отверстием для впрыска и двойным клапаном. Баллон для отбора проб газа нагревали в течение 1 мин для испарения добавленного растворителя.

В ходе исследования положительные ионы сканировались до 25 мс, а отрицательные ионы – до 22 мс. Этот механизм обеспечивал разделение ионных пиков с хорошим разрешением.  $^{63}\text{Ni}$  обеспечивал сильную ионизацию без использования допанта.

Для азотистого иприта были получены следующие данные (таблица 4).

Таблица 4 – Ионная подвижность азотистого иприта

Концентрация (мг /м <sup>3</sup> )	Поляр- ность	Частота обнаруже- ния	Мар- кер	IMS channel	Время отклика (с)	Время дрейфа (мс)	Подвиж- ность (K <sub>0</sub> )
0,0024	+	0/3		None			
0,0048	+	3/3	HN3	HN3		15,413	1,507
0,048	+	3/3	HN3	HN3	6-9	15,432	1,507
0,12	+	2/2	HN3	HN3	3-6	15,535	1,507
0,12	–	0/3		None	3-4		
0,48	–	0/3		3/3		7,273	2,675
1,24	–	3/3	HD/ Phos	HD Phos1 3/3		7,271	2,675
6,2	–	3/3	HD/ Phos	HD Phos1 3/3		7,273	2,675

В ходе исследования было установлено, что азотистый иприт в диапазоне концентраций 0,02–0,5 мг/м<sup>3</sup> может быть обнаружен при 20-секундных измерениях. В режиме отрицательных ионов при 0,2–1,5 мг/м<sup>3</sup> [150]. В статье приведены значения ионной подвижности, полученные с помощью радиоактивного источника ионизации, доступные для сравнения.

В источнике [151] была изучена реакция системы спектрометра подвижности ионов (IMS) на хлорированные и бромированные алканы. Бромметан был получен с высокой чистотой и использован без дополнительной обработки. Газообразные образцы бромметана вводили непосредственно во входное отверстие с помощью газонепроницаемого шприца 100 мкл.

Отмечено, что все хлорзамещенные углеводороды содержали в спектре сигнал, характерный для хлорид-иона, а бромзамещенные – сигнал бромид-иона.

Качественная реакция IMS на данное химическое вещество определялась по времени дрейфа анализируемого вещества. Весь бромметан образовывал только бромид-ионы. Время дрейфа составило 3,70 мс для бромид-иона [151].

В ходе исследования бромметана были получены следующие спектры [151] (Рисунок 7):

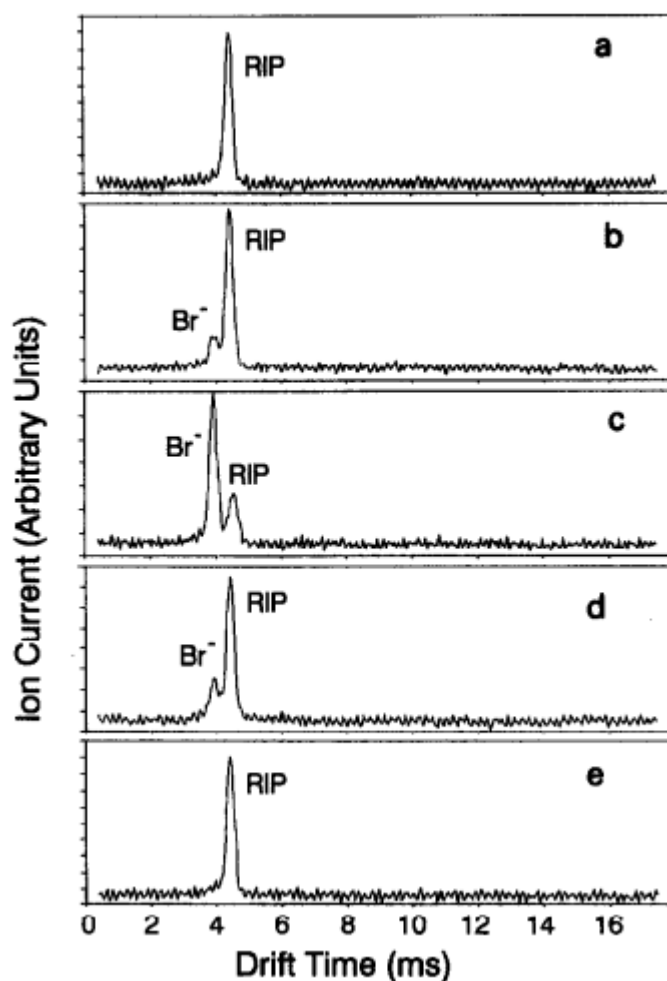


Рисунок 7 – Спектры ионной подвижности бромметана во времени

- (а) – ион реагента в момент времени  $t$ ;
- (б)  $\text{Br}^-$  – ионы начинают образовываться спустя 3 с;
- (с)  $\text{Br}^-$  – достигает максимальной интенсивности спустя 9 с;
- (д)  $\text{Br}^-$  – начинает уменьшаться спустя 15 с;
- (е) RIP при полном элюировании бромпроизводных.

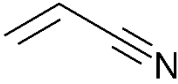
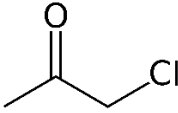
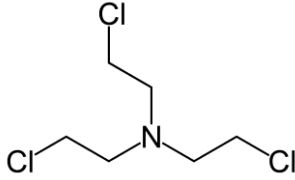
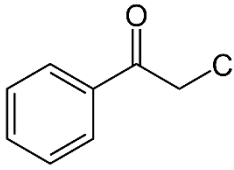
Анализ современной научной литературы показывает высокую эффективность метода спектрометрии ионной подвижности для анализа аварийно химически опасных веществ и отравляющих веществ. В рамках этого исследования было проведено исследование хлорацетона, бромциана, сероуглерода, хлорацетона – веществ ряда АХОВ на спектрометрах ионной подвижности ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент». В качестве источника ионизации применен коронный разряд. Он обладает рядом преимуществ таких, как возможность ионизации при атмосферном давлении и отсутствие радиоактивных элементов. Время анализа до вывода визуального сигнала тревоги на дисплей или экран, а также звукового сигнала составляет 5 секунд. Это обуславливает быстроедействие данных приборов. Реализован режим двуполярного

измерения, что позволяет анализировать воздух непрерывно на вещества разной природы и области ионизации.

### 1.3.2 Физико-химические свойства и токсичность исследуемых аварийно химически опасных веществ

В таблице приведены физико-химические свойства исследованных аварийно химически опасных веществ, необходимые для определения способа введения пробы в приборы [152] (Таблица 5).

Таблица 5 – Физико-химические свойства исследованных АХОВ

Название	Структурная формула	Mr, а.е.м.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	t <sub>кип</sub> , °C	t <sub>пл</sub> , °C
Акрилонитрил		53,0	0,80	77,0	-83,0
Сероуглерод	CS <sub>2</sub>	76,0	1,26	46,0	-111,9
Бромциан	BrCN	106,0	2,02	61,0	52,0
Хлорацетон		92,5	2,98	119,0	-45,0
Метилмеркаптан	CH <sub>3</sub> SH	48,0	0,87	6,0	-123,0
Трис(2-хлорэтил)амин		204,5	1,23	202,0	-4,0
Хлорацетофенон		154,5	1,32	247,0	58,0
Бромметан	CH <sub>3</sub> Br	94,0	1,73	3,6	-93,7

Практически все исследуемые вещества в газовой фазе при стандартных условиях могут быть проанализированы, так как давление насыщенных паров высокое.

### **1.3.2.1 Токсические свойства и растворимость акрилонитрила**

Акрилонитрил – токсичная жидкость. Он легко воспламеняется. Растворимость в воде составляет 7,3%. Образует взрывоопасные смеси с воздухом. Зараженное облако (аэрозоль, пар) нестойкое, распространяется в нижних слоях атмосферы, заражает непроточные водоемы. Акрилонитрил обладает общетоксичным и раздражающим действием, проникает ингаляционно и через кожу. Вещество способно вызывать аллергические заболевания в производственных условиях и проявлять кумулятивное действие и канцерогенные свойства.

Токсичность акрилонитрила обусловлена в основном освобождением в организме цианогруппы. Поэтому в картине отравления нитрилами ведущее место занимает цианоподобное действие, которое обычно развивается медленнее и несколько слабее, чем при отравлении цианидами [152].

### **1.3.2.2 Токсические свойства и растворимость сероуглерода**

Сероуглерод – бесцветная жидкость с эфирным запахом. Сероуглерод образует взрывоопасные смеси. Растворимость в воде составляет 0,2 % при 20 °С. Сероуглерод ядовит, относится к нейротропным ядам. Оказывает местное раздражающее и резорбтивное действия. Обладает психотропными, нейротоксическими свойствами, которые связаны с его наркотическим воздействием на центральную нервную систему. Вещество может поступать в организм ингаляционно, а также через слизистые оболочки и кожные покровы [153].

Сероуглерод широко применяется в химической промышленности для получения вискозы, в качестве фунгицида для борьбы с вредителями, используется при вулканизации каучука, изготовлении оптического стекла, полиэтилена, а также в качестве экстрагента и растворителя резины, фосфора, серы, жиров, восков и др. Основным источником поступления CS<sub>2</sub> в окружающую среду является вискозное производство [154].

### **1.3.2.3 Токсические свойства и растворимость бромциана**

Бромциан – бесцветное или желтое кристаллическое вещество, очень летучее, с резким запахом. Соединение линейно и полярно, но не ионизируется в воде спонтанно. Растворяется как в воде (5-6%), так и в полярных органических растворителях.

Бромциан принадлежит к группе общеядовитых ОВ. Бромциан обладает раздражающим действием, вызывает слезотечение, раздражение слизистых оболочек носоглотки и трахеи. В больших концентрациях может вызывать токсический отек легких, смертелен при проглатывании. Бромциан вызывает серьезные ожоги кожи и повреждения глаз [152-153].

#### **1.3.2.4 Токсические свойства и растворимость хлорацетона**

Хлорацетон – при нормальных условиях представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Растворимость в воде составляет 0,1 % при 20 °С. Летучесть составляет около 61000 мг/м<sup>3</sup> при 20 °С. Хлорацетон хорошо растворим в органических растворителях [154-155].

Хлорацетон является лагриматором, раздражает кожу и дыхательные пути, пары являются сильным слезоточивым газом. Его воздействие столь значительно, что он использовался в качестве химического оружия, в том числе применялся в Первую мировую войну [156-157].

#### **1.3.2.5 Токсические свойства и растворимость метилмеркаптана**

Метилмеркаптан – бесцветный газ с резким специфическим запахом. В конденсированном состоянии представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость. В воде растворяется слабо (2,3 %), хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире и растворах щелочей. Используется в качестве одорирующей добавки природного газа.

Метилмеркаптан обладает высокой токсичностью, оказывает воздействие на центральную нервную систему и раздражающее действие на глаза и дыхательные пути [155-158].

#### **1.3.2.6 Токсические свойства и растворимость трис(2-хлорэтил)амин**

Азотистый иприт или трис(2-хлорэтил)амин – бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом. Хорошо растворяется в органических растворителях, растворимость в воде при 20 °С по одним данным составляет 0,02 %, по другим – 0,05 %. Вследствие малой летучести этого вещества (при 20 °С она составляет 0,04 мг/л) опасные концентрации в воздухе не возникают. Эффективное применение этого ОВ для заражения воздуха возможно только в виде аэрозоля. С кислотами образует токсичные соли – кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

На сегодняшний день именно азотистый иприт сохранил свое значение в качестве боевого отравляющего вещества и компонента химического оружия, так он более токсичный чем, например, сернистый иприт, и проявление его токсичности так же наступает раньше. Трис(2-хлорэтил)амин является контактным ингаляционным ядом и также поражает глаза. Особого внимания заслуживает возможность применения аммониевых солей, в частности гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин для заражения воды и продуктов питания. Воздействие через органы дыхания следует ожидать именно при применении ОВ в виде аэрозоля [152].

#### **1.3.2.7 Токсические свойства и растворимость хлорацетофенона**

Хлорацетофенон – бесцветное кристаллическое вещество. Хлорацетофенон практически нерастворим в воде (0,1%), но хорошо растворяется в обычных органических растворителях и в

некоторых ОВ, например, иприте, фосгене, хлопикрине и хлорциане. Является горючим. Хлорацетофенон – типичный лакриматор. При вдыхании вызывает жжение, отдышку и кашель, возможно помутнение зрения, ожог слизистых и временную потерю зрения. При попадании на кожу вызывает покраснение и боль. Симптомы отека легких часто проявляются через несколько часов [154].

Летучесть составляет 0,11 мг/л, поэтому создаваемая концентрация паров достаточна, чтобы сделать зараженную хлорацетофеноном местность непреодолимой без противогаза. Преимущественное боевое применение хлорацетофенона – в виде аэрозолей. Хлорацетофенон также применяется в газовых баллончиках как слезоточивый газ [152].

### **1.3.2.8 Токсические свойства и растворимость бромметана**

Бромметан хорошо растворяется в органических растворителях. При температуре 3,6–4,5 °С превращается в газ, имеющий характерный запах. Растворимость в воде составляет 1,8 % при 17 °С. В воздухе не воспламеняется.

При вдыхании человеком вызывает: кашель, боли в горле, головокружение, боль в животе, рвоту, слабость, помутнение сознания. Симптомы отравления могут проявляться позже. При контакте с кожей может вызывать покалывание и зуд. Также возможны покраснения и волдыри. При контакте с жидкостью возможно обморожение кожных покровов [152, 156].

### **1.3.3 Сравнительная характеристика детекторов аварийно химически опасных веществ**

Портативные детекторы, функционирующие на основе метода спектрометрии ионной подвижности, являются неотъемлемым инструментом для специалистов служб экстренного реагирования. Эти устройства обеспечивают высокую точность и оперативность в обнаружении и идентификации широкого спектра химических веществ, включая боевые отравляющие агенты и токсичные промышленные химикаты

В сфере разработки и производства оборудования, базирующегося на технологии ионной подвижности, лидирующие позиции занимают корпорации [89]: Bruker(Германия), Smiths Detection (Великобритания), Implant Sciences Corp. (США) и др. Приборы имеют различные источники ионизации и области применения. Возможна работа с различными классами веществ [82].

В обзоре [159] представлены некоторые типы IMS, библиотеки которых содержат данные о характерных значениях идентификационных сигналов для ряда ОВ и АХОВ.

RAID-M100 оснащен детектором IMS, который может измерять подвижность как положительных, так и отрицательных ионов. Образцы аналитов ионизируются с использованием



радиоактивного источника. Время подачи сигнала тревоги и идентификации соединения в библиотеке обычно составляет менее 10 с.

Библиотека спектров IMS RAID-M100 включает:

1. ОБ: циклозарин, люизит, азотистый иприт, зарин, зоман, сернистый иприт, табун, VX-газы;
2. АХОВ: хлор, дифосген, цианистый водород, диоксид серы и толуодиизоцианат.

RAID-M100 управляется тремя кнопками управления и жидкокристаллическим дисплеем с точечной матрицей. Он может подавать звуковые и визуальные сигналы тревоги при обнаружении опасного соединения.

μ-RAID оснащен детектором IMS, который может измерять подвижность как положительных, так и отрицательных ионов. Образцы аналитов ионизируются с использованием радиоактивного источника. Время подачи сигнала тревоги и идентификации соединения в библиотеке обычно составляет менее 10 секунд.

Библиотека спектров IMS μ-RAID включает отравляющие вещества такие, как циклозарин, люизит, азотистый иприт, зарин, сернистый иприт, табун, VX, VXR и аварийно химически опасные вещества: хлор, хлорорганические соединения, цианистый водород и диоксид серы.

μ-RAID управляется с помощью трех кнопок управления и цветного экрана. Он может подавать звуковые, визуальные и вибрационные сигналы тревоги при обнаружении опасного соединения.

JUNO оснащен детектором DMS, который может измерять подвижность как положительных, так и отрицательных ионов. Образцы аналитов ионизируются с использованием радиоактивного источника. Опасные соединения обнаруживаются менее чем за 10 секунд и полностью идентифицируются за 30–60 секунд. Библиотека спектров DMS JUNO включает аварийно химически опасные вещества: соляная кислота, хлор, цианистый водород, аммиак, плавиковая кислота, диоксид серы, сероводород и азотная кислота и отравляющие вещества такие, как люизит, хлорциан, циклозарин, зоман, иприт азотистый, зарин, табун, иприт сернистый, VX.

JUNO управляется с помощью мембранной клавиатуры и жидкокристаллического дисплея. Он может подавать как звуковые, так и визуальные сигналы тревоги при обнаружении опасного соединения.

ChemPro100i оснащен детектором AIMS, который может измерять подвижность как положительных, так и отрицательных ионов. Образцы аналитов ионизируются с использованием радиоактивного источника. Детектор AIMS дополняется набором химических детекторов на основе полупроводников. Информация от различных типов детекторов объединяется

алгоритмом анализа, на котором основаны решения о тревоге и идентификация сложных угроз. Время обнаружения и идентификации опасного соединения обычно составляет 20-30 секунд. Библиотека спектра AIMS ChemPro100i включает отравляющие вещества: цианоген, циклозарин, азотистый иприт, люизит, зоман, зарин, табун, сернистый иприт, VX. Представлена возможность детектирования аварийно химически опасных веществ: акрилонитрила, аллилового спирта, хлора и цианистого водорода [159].

ChemPro100i управляется с помощью трех кнопок управления и жидкокристаллического экрана с подсветкой. Он может подавать как звуковые, так и визуальные сигналы тревоги при обнаружении опасного соединения.

Hardened MobileTrace оснащен детектором ITMS который может измерять подвижность как положительных, так и отрицательных ионов. Образцы аналитов ионизируются с использованием радиоактивного источника. Опасные соединения обнаруживаются и идентифицируются за 8-10 секунд.

Приборы Hardened MobileTrace анализируют отравляющие вещества: зоман, сернистый иприт, циклозарин, азотистый иприт, зарин, люизит, табун, VX. Среди основных АХОВ в библиотеке присутствуют этиленоксид, азотная кислота, хлор, аммиак, цианистый водород, диоксид серы сероводород и хлористый водород [159].

Hardened MobileTrace управляется с помощью кнопок управления и 3,5-дюймового цветного жидкокристаллического сенсорного дисплея с антибликовым покрытием. Он может подавать как звуковые, так и визуальные сигналы тревоги при обнаружении опасного соединения.

Nexsense C оснащен детектором FAIMS. Ионизация образцов осуществляется с применением коронного разряда в качестве источника ионизации [108]. Опасные соединения обнаруживаются за 10 секунд и идентифицируются менее чем за 30 секунд. Библиотека спектров FAIMS Nexsense C включает отравляющие вещества такие, как люизит, зарин, зоман, сернистый иприт, табун, VX и аварийно химически опасные вещества: аммиак, хлор, хлористый водород, цианистый водород, сероводород и диоксид серы.

LCD 3.3 представляет собой прибор на основе IMS, оснащенный отдельными областями дрейфа для идентификации положительных и отрицательных ионов. Образцы ионизируются импульсным коронным разрядом. Время обнаружения и идентификации опасного соединения составляет менее 10 секунд.

Библиотека спектров IMS LCD 3.3 охватывает широкий спектр аварийно химически опасных веществ, включая трихлорид бора, сероуглерод, диборан, формальдегид, фтор и хлор. Кроме того, данная система способна детектировать высокотоксичные отравляющие агенты, такие как хлорциан, зарин, циклозарин, люизит, фосген и азотистый иприт. В дополнение к этим

веществам, IMS LCD 3.3 также идентифицирует иприт, зоман, табун, бромоводород, хлороводород, циановодород, фтороводород, сернистый водород, диоксид серы, метилгидразин и тионилхлорид. [159].

LCD 3.3 управляется с помощью четырехкнопочного пользовательского интерфейса и жидкокристаллического экрана. Он может подавать как звуковые, так и визуальные сигналы тревоги при обнаружении опасного соединения.

Приборы IONSCAN канадской фирмы Barringer Instruments эффективно обнаруживают НС и ВВ в следовых количествах на любых поверхностях различного химического состава (кокаин, героин, амфетамины, ЛСД, тротил, гексоген, нитроглицерин, тетрил и т.д.). Пробоотборное устройство представляет собой миниатюрный автономный пылесос, в котором проба воздуха просасывается через плоский фильтр. Тем же фильтром можно просто протереть поверхность. Фильтр с пробой помещают в термодесорбер, затем измеряют подвижность. Прибор состоит из двух модулей общим весом 37 кг, что обуславливает только настольный характер работы [161].

Прибор «DE-tector» предназначен для детектирования микроскопических следов взрывчатых, наркотических веществ и химических агентов, включая компоненты оружия массового поражения. Устройство отличается высокой скоростью анализа. Для отбора проб используется тефлоновая полоска. Однако эксплуатация связана с высокими экономическими затратами на расходные материалы, что ограничивает широкое применение технологии. Требуется оптимизация для повышения экономической целесообразности [162].

Один из высокотехнологичных приборов компании Smiths Detection предназначен для обнаружения широкого спектра опасных веществ. [107]. Прибор Sabre 5000 детектирует и идентифицирует свыше 40 опасных субстанций в течение 20 секунд. В частности, прибор успешно детектирует в режиме обнаружения положительно заряженных ионов зарин, зоман и табун в пределах от 0,005 до 0,5 мг/м<sup>3</sup>. В режиме обнаружения отрицательно заряженных ионов прибор детектирует фосген, иприт, хлорпикрин в концентрациях выше 0,2 мг/м<sup>3</sup> [82]. Недостатком данного детектора является то, что он также оснащен радиоактивным источником ионизации на основе изотопа <sup>63</sup>Ni [107, 162]. Кроме того, при реальной эксплуатации происходит регулярный недогрев внутренней структуры прибора до высокой температуры, что существенно снижает его эксплуатационные характеристики. Основные характеристики прибора Sabre 4000 практически полностью соответствуют его более ранней версии Sabre 2000. Это означает, что с появлением новых версий не происходит явного улучшения характеристик и устранения существующих недостатков прибора. Стоимость одного прибора стартует от 5 000 000 рублей. На данный момент поставка Sabre 5000 на территорию РФ фактически не производится так же, как и других приборов зарубежного производства.

Отечественный спектрометр СИП-100М предназначен для обнаружения паров АХОВ в воздухе. Прибор выпускается ОАО «ГосНИИхиманалит» в г. Санкт-Петербург. Устройство способно обнаруживать основные типы СДЯВ и фосфорорганических веществ: хлор, аммиак, зарин, зоман, Vх, иприт, люизит. Недостатками данного прибора являются: узкий диапазон рабочих температур (от 5 до 40 °С) – прибор не способен функционировать при температурах окружающей среды ниже 0 °С. Прибор имеет длительное время выхода на рабочий режим (от 20 до 45 минут) и вес 25 кг [82]. Указанные недостатки не позволяют говорить о СИП-100М, как о портативном приборе для индивидуального использования оператором в полевых условиях, особенно в холодное время года.

Большинство спектрометров ионной подвижности используют источники радиоактивного излучения  $^{63}\text{Ni}$  и  $^3\text{H}$ , в то время как ИДД «Кербер - Т» и ГАС «Сегмент» оснащены коронным разрядом в качестве источника ионизации. Главной экологической проблемой является утилизация радиоактивных источников ионизации. Многие из таких приборов являются имеют большие вес и габариты, а значит не являются портативными, что может быть недостатком использования данных моделей [82,107]. ГАС «Сегмент» имеет вес 1,9 кг и небольшие габариты 225×110×142 мм, является портативным. ИДД «Кербер-Т» также мобильный и малогабаритный. Работа спектрометров одновременно в двух полярностях также является несомненным преимуществом, позволяет детектировать вещества разных классов, не затрачивая времени на перенастройку прибора [163]. Сложность поставок приборов из-за границы существенно ограничивает возможность приобретения приборов контроля химически опасных веществ. Разработка методик детектирования веществ в данных условиях способствует оперативному обнаружению гетоциклических соединений азота, токсичных и отравляющих веществ в режиме реального времени.

#### **1.4 Квантово-химический метод расчета структуры ионов**

Расчетные методы квантовой химии определяют пространственное строение и электронную структуру, что способствует характеризовать различные физические и химические свойства молекул [164-165]. В последние годы популярность приобрели методы теории функционала плотности (DFT).

Определение геометрических параметров и пространственных структур молекул, их ионов и кластеров необходимо для изучения процессов ионизации, происходящих, в частности, в спектрометре ионной подвижности. [166-167].

Для установления строения иона рассчитывали энтальпии реакции образования ионов с помощью программного обеспечения ORCA 5.0.4. ПО распространяется в виде исполняемого бинарного файла, который может взаимодействовать с операционными системами Windows,

Linux и Mac OS X. Данное программное обеспечение работает на основе расчетов методами квантовой химии, в том числе на основе методов Хартри-Фока (HF), теории DFT (Density-functional theory) и полуэмпирическими методами, а также включает в себя гибридные методы.

Координаты атомов задаются при помощи пакета Avogadro, редактирование входного и анализ выходного файлов ORCA производятся при помощи редактора Notepad++.

Для расчета энтальпии используется гибридный метод B3LYP (Becke, «3-parameter», Lee–Yang–Parr). В данном методе основу расчета составляют вычисления по DFT, т.е. вычисление свойств системы на основе данных об электронной плотности с применением функционалов (функционал – функция, заданная на произвольном множестве и имеющая числовую область значений). В дополнение к данным расчетам (20% от всего объема вычислений) выполняются подсчеты на основе метода Хартри-Фока. Таким образом компенсируются недостатки расчетов только на основе DFT. В результате получали энтальпии реакций, которые использовали для оценки возможности протекания реакции.

Сравнение данных расчетов с экспериментальными результатами по спектрометрии ионной подвижности позволяет использовать методы квантовой химии при интерпретации результатов экспериментов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Особенности методик пробоотбора азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ

Все работы с азотсодержащими гетероциклическими соединениями и аварийно химически опасными веществами проводились с соблюдением правил техники безопасности. Множество операций, выполняемых при аналитических работах, а также распределение ОВ по большому количеству посуды при недостаточном соблюдении техники безопасности создают опасность отравления. При анализе ОВ в соответствии с их токсичностью, родом работы и условиями использовались средства защиты. При работе с выделенным в чистом виде ОВ или высококонцентрированными растворами, которые могут вызвать поражения, как при контакте с кожей, так и при действии через органы дыхания, использовали защитную одежду, перчатки и противогазы. При работе с разбавленными растворами или при операциях, проводимых в вытяжном шкафу, эффективность вентиляции которого была установлена по дымовой пробе, противогаз не использовали, но он находился в положении «наготове».

До начала работы всегда проверяли состояние средств защиты, причем найденные дефекты устраняли, а при невозможности – заменяли средства защиты новыми. Приготавливали достаточное количество дегазирующего средства – водный раствор, содержащий 1,5 % активного хлора на основе гипохлорита кальция и 1% NaOH. Для удаления отдельных капель и брызг растворов ОВ заготавливали тампоны из целлюлозы, помещаемые на видном и доступном месте.

После окончания работы сначала снимали защитную одежду и перчатки, и только после этого противогаз. Перчатки помещали в емкость со слабым раствором дегазирующего средства. При ношении противогаза следует глубоко дышать даже при длительной работе и начинающемся утомлении. Поверхностное быстрое дыхание в значительной степени увеличивает вредное влияние мертвого пространства лицевой части маски, в котором содержание двуокиси углерода повышено, а содержание кислорода понижено [152-154].

Процесс отбора проб газов представляет собой сложную задачу, требующую тщательного подхода и учета множества факторов. Полученные пробы из разных частей анализируемого объема могут быть подвергнуты процедуре смешивания для получения усредненного образца либо анализироваться по отдельности для выявления локальных вариаций состава. [168].

В данной работе повторяли измерения до сходимости результатов для 5-10 измерений при одинаковых условиях однородной по составу пробы. Спектры ионной подвижности были зарегистрированы при атмосферном давлении и температуре 298 К. В качестве дрейфового газа использовался окружающий воздух [2]. Эксперименты проводились при варьировании концентрации вещества от 0,01 мг/м<sup>3</sup> до значений, соответствующих давлению насыщенного пара соединения при температуре окружающей среды [3, 29]. В рамках исследования были

представлены спектры, охватывающие оптимальный диапазон концентраций для детектирования.

Для легколетучих соединений отбор пробы насыщенного пара происходил в газовой фазе микрошприцом Agilent или двухкомпонентным полипропиленовым шприцом марки BD объемом 20 мл в колбы с комнатным воздухом различного объема. За счет разбавления насыщенных паров получалась заданная концентрация вещества. После анализа проверяли остаточные сигналы из шприца и со стенок колбы, погрешность сорбции на стенках дает не больше 10%. Для определения концентрации насыщенного пара в газовой фазе применялось уравнение состояния идеального газа (Менделеева-Клапейрона). [89, 169]:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT \quad (7)$$

где  $p$  – давление насыщенного пара,  $V$  – объем,  $m$  – масса вещества,  $M$  – молекулярная масса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – комнатная температура в К.

Концентрацию аналита  $C$  рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{C_{н.п.} \cdot V_{н.п.}}{V_{к.}}, \quad (8)$$

где  $C_{н.п.}$  – концентрация насыщенного пара,  $V_{н.п.}$  – объем насыщенного пара,  $V_{к.}$  – объем колбы.

В случае с легколетучими веществами использовали многоступенчатое последовательное разведение насыщенных паров.

Для получения спектров ионной подвижности метилмеркаптана отбор пробы проводили из газового баллона со сжиженным газом. В начале в колбу №1 объемом 50 мл набирали насыщенные пары из газового баллона. Концентрацию насыщенных паров рассчитывали по уравнению Менделеева-Клапейрона (формула (7)), учитывая, что давление паров становится равным атмосферному. Затем отбирали 1 мл насыщенных паров в колбу №2 объемом 500 мл, таким образом, разбавили насыщенные пары в 500 раз. Для получения конечных концентраций использовали пары из колбы №2 при дальнейшем разбавлении в колбе №3, значения концентраций рассчитывали по формуле (8).

Для веществ с низким давлением насыщенных паров до 500 Па подход с разведением комнатным воздухом уменьшал концентрацию до значений ниже предела обнаружения или наблюдалась сорбция вещества при пассивном заборе пробы из колбы на стенках колбы и газового пробоотборного канала. Поэтому пробу вводили из шприца в пробоотборный канал прибора за 5 с, под давлением вещество проходило через газовый канал и определялся пик вещества. Концентрацию аналита  $C$  рассчитывали из предположения разбавления пробы входным потоком воздуха  $F$  объемом 500 мл/мин по формуле:

$$C = \frac{C_{н.л.} \cdot V_{н.л.}}{F \cdot t}, \quad (9)$$

где  $C_{н.л.}$  – концентрация насыщенного пара вещества,  $V_{н.л.}$  – объем насыщенного пара,  $F$  – входной поток прибора,  $t$  – время ввода пробы.

В рамках эксперимента была использована стеклянная колба, содержащая смесь газов с известной концентрацией целевого анализата. Эта колба была помещена в зону ввода пробы спектрометра ионной подвижности на 5 с. Спектрометр ионной подвижности осуществлял автоматизированный процесс отбора газовой фазы из колбы [89].

Измерения малолетучих соединений проводили путем приготовления раствора определяемого вещества в растворителе, например, диэтиловом эфире или ацетонитриле, и отбором 1 мкл раствора на пробоотборную салфетку. Зная первоначальный объем или массу отобранного вещества и объем растворителя, рассчитывали концентрацию раствора и массу пробы в 1 мкл аликвоты этого раствора.

$$m_{пр} = \frac{m \cdot V_{ал}}{V}, \quad (10)$$

где  $m_{пр}$  – масса пробы,  $m$  – масса образца,  $V$  – объем раствора,  $V_{ал}$  – объем аликвоты раствора.

Далее массу пробы пересчитывали в концентрацию в мг/м<sup>3</sup> по формуле:

$$C_{ан} = \frac{m_{пр} \cdot F}{t}, \quad (11)$$

где  $C_{ан}$  – концентрация анализата,  $m_{пр}$  – масса пробы,  $F$  – входной поток прибора,  $t$  – время ввода пробы.

Процедура отбора проб была реализована в соответствии с физико-химическими свойствами исследуемых соединений. Для легколетучих веществ процесс проводился при комнатной температуре. В случае труднолетучих соединений применялась методика термического воздействия, при которой подложка нагревалась до 180 °С в течение 5 секунд. В исследованиях имидазола и *N*-метилимидазола подложку нагревали до 80-100 °С [29]. Этот подход обеспечивал эффективное высвобождение анализата и его последующее улавливание, что является ключевым фактором для получения достоверных результатов анализа.

Предварительно установили, что сигнал ионной подвижности не зависит от температуры подложки. Время анализа 5 с выбрано в соответствие со стандартными настройками прибора и исходя из того, что это время, за которое образец полностью или большая его часть попадают в дрейфовую область, и на экране появляется сигнал обнаруженного пика [2].

## 2.2 Оборудование и реактивы

Измерения проводили на спектрометрах ионной подвижности: ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» производства ООО «Модус».



В работе применяли весы марки A&D GR-120 с дискретностью 0,0001 г.

Динамическая установка Микрогаз-ФМ11 использована для получения сигналов ионной подвижности сероводорода.

В рамках определения нижнего предела обнаружения и рабочего диапазона концентрации анализируемых соединений, был задействован дозатор Ленпипет Лайт с диапазоном дозирования от 1 до 10 микролитров.

Пробоотборная салфетка, изготовленная из алюминиевого фольгированного материала размером 120×60 мм и толщиной от 11 до 16 микрометров входит в состав стандартного комплекта ИДД «Кербер-Т».

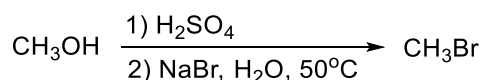
Расчет энтальпий химических реакций был выполнен с использованием программного обеспечения ORCA 5.0.4, разработанного Институтом химии энергетической конверсии Общества Макса Планка в Германии. Для проведения расчетов применялся функционал плотности B3LYP в комбинации с базисным набором def2-SVP [3, 29].

Использовали препарат имидазола, 1,2,4-триазола ООО "Кемикал Лайн" (Россия) чистотой 99%, образец N-метилимидазола, тиазола производства Acros Organics (США) чистотой 99%, 1,2-диметилимидазол чистотой 98% производства Thermo Scientific Chemicals, пиридин ЧДА производства АО «Ленреактив», пиразол чистотой 98% производства Sigma Aldrich.

Для исследования выбран образец акрилонитрила Ч, хлорацетона чистотой 96%, стаб. производства Acros Organics (США), бромциана Ч, баллон со сжиженным метилмеркаптаном производства Merck, сероуглерод чистотой 99,9% производства Alfa Aesar.

Гидрохлорид трис(2-хлорэтил)амин был синтезирован на кафедре химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева. Свободное основание трис(2-хлорэтил)амин из его гидрохлорида получали следующим способом. Навеску 50 мг гидрохлорида растворяли в 0,5 мл дистиллированной воды и добавляли по каплям 5% раствор гидроксида калия до устойчивой щелочной реакции pH = 10. Полученную эмульсию экстрагировали тремя порциями диэтилового эфира по 5 мл растворителя. Экстракт промывали дважды равными объемами воды и высушивали безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток перегоняли в вакууме при 35 мм.рт.ст. при постоянной температуре 78-80 °С.

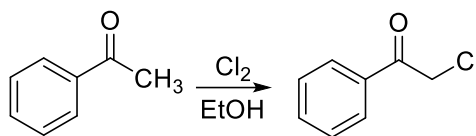
Бромметан получен по следующей схеме [170]:



В реакционную колбу загружали 40,4 мл (32 г, 1 моль) метанола и добавляли 26,78 мл (49 г, 0,5 моль) конц. серной кислоты на холоду. Далее после перемешивания в течение 30 мин к раствору 77 г (0,75 моль) бромида натрия в 150 мл воды добавляли по каплям раствор диметилсульфата. Затем реакционную массу нагревали до 45-50 °С и отгоняли метилбромид,

который сушили пропусканием через серную кислоту, собирали в приемник захлажденный до – 45 °С. Получали 31 г (44%) метил бромид, который запаивали в ампулы.

Хлорацетофенон получен по следующей схеме [171]:



В реакционную колбу загружали 4,86 мл (5 г, 0,0417 моль) ацетофенона и 3 мл этанола. Далее при перемешивании к реакционной массе, нагретой до 30-40 °С добавляли хлор из баллона со скоростью 100 мл/мин в течение 5-10 мин, после чего определяли привес. Выделяющийся хлороводород и хлор поглощали над поверхностью воды. По окончании хлорирования реакционную массу выливали в стакан и оставляли при комнатной температуре до исчезновения окраски хлора. Выпавший хлорацетофенон отфильтровывали, промывали 5 мл этанола, сушили. Получали 3,80 г (59%) хлорацетофенона с т. пл. 54-56 °С.

### 2.3 Характеристики ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент»

Научные исследования проводили с применением современного оборудования отечественного производства, сертифицированного Федеральной службой безопасности Российской Федерации: спектрометр ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т»; газосигнализатор автоматический стационарный (ГАС) «Сегмент» производства ООО «Модус» [172]. Аналитическим принципом детектирования приборов является биполярная спектрометрия ионной подвижности, способ ионизации – импульсный коронный разряд [1]. Портативный ионно-дрейфовый детектор «Кербер-Т» (Сертификат ТС ОТБ №166 от 16.12.2020) (Приложение 3) [30], предназначен для обнаружения следовых количеств химически опасных веществ в воздухе контролируемых объектов, на поверхности различных предметов, на кожных покровах и одежде людей. Автоматизированная система обнаружения токсичных химикатов, отравляющих и взрывчатых веществ «Сегмент» выполняет непрерывную круглосуточную работы в режиме мониторинга атмосферного воздуха. ГАС «Сегмент» (Сертификат соответствия №331 от 27.12.2021) (Приложение 4) позволяет обнаруживать различные опасные вещества на низком концентрационном уровне, обеспечивает минимальное время обнаружения и идентификации веществ, имеет небольшие размеры, вес и продолжительное время автономной работы [30].

Программное обеспечение приборов анализирует целевые вещества, внесенные в базу данных устройства. ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» характеризуются портативностью и работают при атмосферном давлении, исключая необходимость в громоздких вакуумных системах для проведения анализа (Таблица 6). Ионно-дрейфовые детекторы применяют для

обнаружения широкого спектра соединений, включая как неорганические, так и органические соединения [89].

Таблица 6 – Технические характеристики ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» [3]

Характеристика	Значение ИДД «Кербер-Т»	Значение ГАС «Сегмент»
Диапазон детектирования малолетучих органических веществ по 2,4,6-тринитротолуолу (ТНТ), г	от $1 \cdot 10^{-11}$ до $2 \cdot 10^{-7}$	-
– по твердым частицам, г	не более $1 \cdot 10^{-10}$	-
– по парам, г/см <sup>3</sup>	не более $5 \cdot 10^{-13}$	-
Порог срабатывания для контролируемых веществ при нормальных климатических условиях, мг/м <sup>3</sup> (ПДКВРЗ)		
– по зарину	-	$(1,0 \cdot 10^{-2} \pm 30 \%) (500);$
– по зоману	-	$(1,0 \cdot 10^{-2} \pm 30 \%) (1000);$
– по веществу типа Vx	-	$(3,0 \cdot 10^{-3} \pm 30 \%) (600);$
– по хлору	-	$(1,0 \pm 30 \%) (1);$
– по сероводороду	-	$(10,0 \pm 30 \%) (1).$
Способ ионизации	Импульсный коронный разряд	Импульсный коронный разряд
Температура дрейфовой трубки, °С	100	100
Время обнаружения и идентификации для всех обнаруживаемых веществ, с	не более 5	не более 5
Вероятность ложного срабатывания, %	не более 1	не более 1
Время очистки детектора при загрязнении целевыми веществами в пределах диапазона детектирования, мин, не более	не более 3	не более 3

ИДД «Кербер-Т» уже получил широкое распространение на рынке досмотрового оборудования, ГАС «Сегмент» также интенсивно внедряется органами МВД, ФСО и МО РФ для детектирования АХОВ, поэтому было необходимо провести на обоих приборах сравнительные исследования веществ, которые были необходимы пользователям оборудования с целью расширения базы данных. Возможность регистрации результатов измерений предусмотрена программным обеспечением приборов. В результате получали текстовый файл, содержащий данные об обнаруженных целевых веществах, на основе которых создается ионограмма.

## 2.4 Обработка результатов измерений

В процессе работы на ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» была разработана методика регистрации, математической обработки спектров, и определения характеристических значений ионной подвижности.

Для детального анализа динамики изменений в спектре ионной подвижности применялась непрерывная регистрация данных с интервалом в одну секунду после введения пробы до полного исчезновения сигнала. Данный подход позволяет не только идентифицировать доминирующий ион, но и определить количество возможных типов ионов, а также выявлять потенциальные процессы взаимопревращения ионов в результате их дрейфа. Пробоотбор проводился при комнатной температуре [3].

В процессе регистрации спектров необходимо проводить тщательное отделение сигналов фоновых соединений, присутствующих в атмосферном воздухе, от сигналов анализируемых ионов. Для достижения этой цели был разработан специализированный метод математической обработки спектров, который позволяет с высокой точностью и надежностью выделять аналитические сигналы, а также проводить детальный анализ динамики изменения интенсивности характеристических сигналов в спектрах путем вычитания сигналов фонового воздуха [29].

Для решения задачи обработки данных в области спектрометрии ионной подвижности была разработана специализированная программа, предназначенная для детального анализа и интерпретации больших объёмов спектральных данных. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025617813, 28.03.2025 г. (Приложение 5). Разработка программы осуществлялась с использованием интерпретируемого языка программирования Python версии 3.3.

На начальном этапе работы программы производится сортировка списка исходных файлов в алфавитном порядке с помощью функции `os.walk()`. Это необходимо для обеспечения корректного воспроизведения временной последовательности регистрации спектров на ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент».

Присутствие сигналов анализируемого вещества оценивается относительно фоновых сигналов, так как воздух всегда содержит определенное количество ионов. Спектр фонового сигнала может варьироваться в зависимости от текущих концентраций этих примесей. Поэтому обязательным этапом является предварительное "фоновое" измерение. Данные о фоновом сигнале важны для определения предела обнаружения образца [3, 29].

В процессе измерения непрерывно вычисляется ионная подвижность с учетом пересчетного коэффициента, который включает значения температуры и атмосферного давления в момент анализа.

Программное обеспечение затем запрашивает данные для удаления шумовых сигналов. При последующем анализе спектров значения сигналов ионного тока фонового воздуха вычитаются из значений сигналов ионного тока анализируемого образца, что значительно повышает наглядность спектра. Исходные данные сигнала прибора до выполнения этой операции сохраняются в смежных столбцах, что позволяет при необходимости построить график спектра с исходными данными [3, 29].

В зависимости от конкретных задач исследования и природы анализируемого вещества можно провести сравнительный анализ изменения интенсивности сигналов.

Конечный файл Excel, полученный после математической обработки, включает все данные в области положительной и отрицательной ионизации. Все представленные графики в диссертации подвергнуты данной обработке [3, 29].

Ниже представлена иллюстрация обработки спектра ионной подвижности с использованием специализированного программного обеспечения (Рисунок 8).

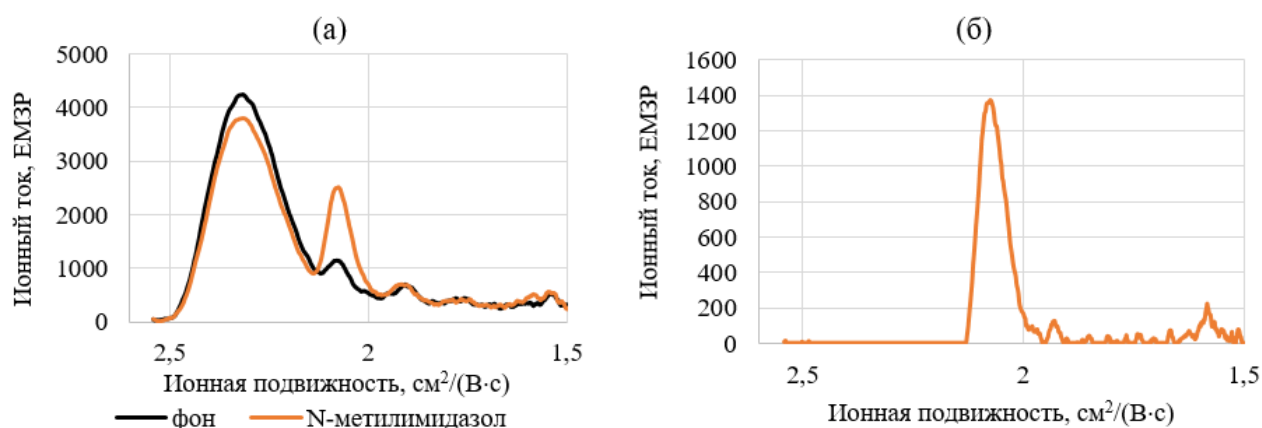


Рисунок 8 – Спектр ионной подвижности N-метилимидазола массой  $3 \cdot 10^{-10}$  г до (а) и после математической обработки (б)

В рамках проведенного экспериментального исследования, включающего тщательные измерения и последующую математическую обработку данных, было установлено, что выборка, состоящая из 5-10 спектров с повторяющимися значениями ионной подвижности и относительным стандартным отклонением (ОСО), не превышающим 1%, демонстрирует высокую степень достоверности. Формула для расчета относительного стандартного отклонения представлена ниже:

$$S_r = \frac{S}{x_{cp}}, \quad (12)$$

где  $S_r$  – относительное стандартное отклонение,  $S$  – стандартное отклонение,  $x_{cp}$  – среднее значение [173].

Для детального исследования процессов ионизации веществ требуется определить площадь пиков характеристических сигналов исследуемых образцов. Однако после проведения

серии измерений, точное определение функциональной зависимости, описывающей совокупность полученных точек, представляло значительную сложность. В связи с этим было принято решение использовать метод средних прямоугольников, который широко применяется в математическом анализе для вычисления площадей криволинейных трапеций. Этот метод выбран на основании его эффективности при анализе пиков на ионограммах, которые по своей сути являются криволинейными трапециями.

С целью получения дополнительной информации о структуре и трансформации ионов аналита, проведен расчет площади криволинейной трапеции с использованием метода средних прямоугольников. В рамках данного метода длина каждого прямоугольника определяется, как полусумма значений между соответствующими точками на оси ионного тока, а высота прямоугольника — как полусумма значений на оси ионной подвижности. Границы сигнала вещества на спектре определяются по оси абсцисс, и площадь пика вычисляется путем суммирования значений площадей соответствующих прямоугольников.

Для автоматизации процесса суммирования данных был использован пакет Microsoft Office Excel. Границы суммируемого массива данных определялись вручную или с применением функции ПОИСКПОЗ, которая позволяет точно идентифицировать позицию искомого значения в массиве [29].

Проводили сравнительный анализ сигналов путем построения на одном графике ионограмм различных концентраций, измерений одной и той же концентрации, а также веществ, сигналы которых совпадают по значению ионной подвижности. Данный метод обеспечивает наглядность и достоверность интерпретации полученных спектров ионной подвижности.

Зная, что уровень сигнала шума составляет 100-200 ЕМЗР при серийных настройках спектрометров ионной подвижности, в данной работе реализован метод оценки минимального предела обнаружения с использованием количества образца, необходимого для получения сигнала амплитудой 500 ЕМЗР (единиц младшего значащего разряда), которая соответствует утроенному значению сигнала шума фонового спектра.

Предел обнаружения  $C_{min}$  рассчитан по формуле [174]:

$$C_{min} = \frac{3\delta}{a}, \quad (13)$$

где  $\delta$  — стандартное отклонение фонового сигнала,  $a$  — коэффициент, определяемый по графику зависимости амплитуды от концентрации.

Детектируемый рабочий диапазон, а соответственно и амплитуду пика определяли согласно наличию аналитически значимого сигнала на уровне, который предполагает устойчивое определение пика, а также наименьшую вероятность ложноположительных срабатываний на интерференты, другие вещества или дрейф фонового спектра. В ходе просмотра фильма формата

.flm, записанного на приборе во время измерения, использовали маркер «ПУРПУР» в области отрицательной ионизации или «ЖЕЛТЫЙ» в области положительной ионизации для определения подвижности и амплитуды пика.

Время дрейфа является индивидуальным показателем для каждого типа иона, а соответственно, вещества. Однако оно характеризует соединение только при данных условиях атмосферного давления и температуры. Поэтому в качестве характеристического сигнала использовали приведенную подвижность (формула (3)). Время дрейфа сигнала можно получить непосредственно из выходных данных, а индивидуальный пересчетный коэффициент записан в каждом файле для каждого спектра. Переход к характеристическому сигналу в формате приведенной подвижности позволяет сравнивать спектры соединений при разных условиях, что необходимо для получения воспроизводимых и достоверных результатов в данной работе. Полученные значения имеют практическое значение, так как ПО ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» автоматически пересчитывает время дрейфа в приведенную подвижность, и для внесения сигналов в базу данных необходимы именно величины подвижностей.

Все результаты представлены в виде ионограмм с вычитанием фонового спектра.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРОВ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 3.1 Подбор оптимальных условий получения спектров ионной подвижности

Процедура отбора проб проводилась при комнатной температуре либо путем термического воздействия на подложку с нагревом до 180 °С в течение 5 секунд в зависимости от физико-химических свойств исследуемого соединения, а в исследованиях имидазола и *N*-метилимидазола подложку нагревали до 80-100 °С [29]. Проведено сравнение спектров ионной подвижности имидазола при температурах 25 °С и 100 °С массой  $m = 0,7$  нг (Рисунок 9).

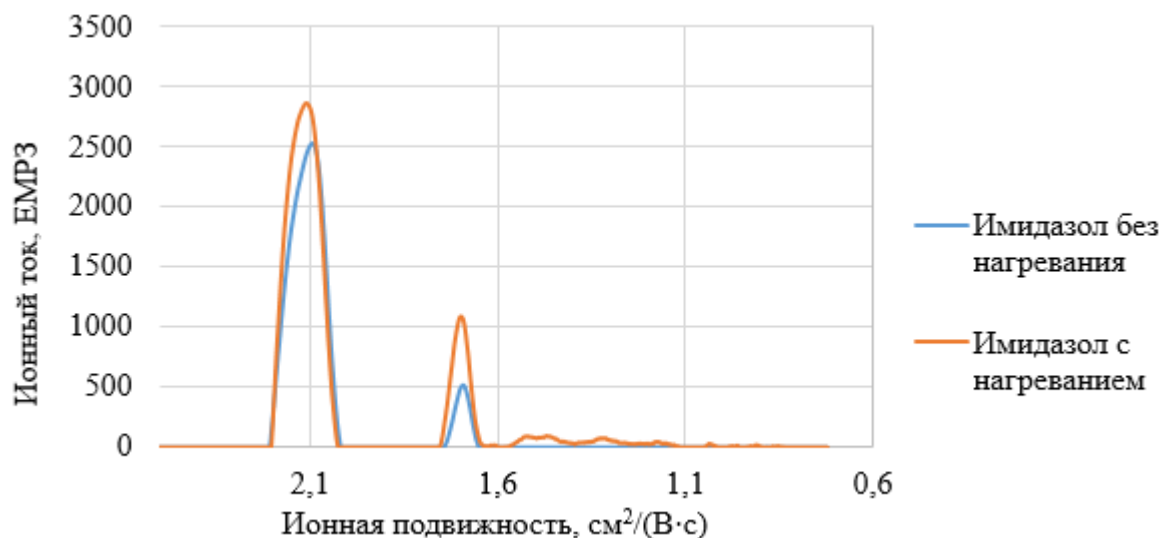


Рисунок 9 – Ионограммы имидазола при разных температурах пробоотбора

На основании выполненных исследований установлено, что параметры времени дрейфа и ионной подвижности химических соединений остаются постоянными в широком диапазоне температурных условий, при которых производится отбор образцов [29].

Измерения азотсодержащих гетероциклических соединений проводили на ИДД «Кербер-Т», так как он используется для таможенного и иного досмотра с целью выявления наркотических веществ.

### 3.2 Исследование спектров ионной подвижности имидазола

При детектировании ряда веществ методом спектрометрии ионной подвижности масса аналита не должна превышать  $m = 1$  мкг, поскольку прибор предназначен для детектирования следовых количеств и возможно его загрязнение. В рамках разработки метода детектирования имидазола был приготовлен и проанализирован раствор данного соединения в диэтиловом эфире с массовой концентрацией  $C = 0,7$  г/л. Микролитр приготовленного раствора наносился на поверхность алюминиевой фольги с использованием дозатора. После испарения органического растворителя на фольге оставался анализируемый остаток массой  $m = 7 \times 10^{-7}$  г. Пробоотбор осуществлялся посредством нагревания фольги в течение 5 секунд, что способствовало



десорбции аналита и его последующей ионизации. В результате был зарегистрирован спектральный сигнал с амплитудой 4000 ЕМЗР. [29].

Методом разбавления понижали концентрацию раствора до тех пор, пока не был получен сигнал со значением ионного тока 500 ЕМЗР, соответствующий пределу обнаружения.

Концентрации аналита рассчитаны по формулам (10-11) (Таблица 7).

Таблица 7 – Результаты определения имидазола

Масса, г	Ионный ток сигнала 2,1 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 1,7 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР
$7 \cdot 10^{-9}$	1400	4200
$7 \cdot 10^{-10}$	1800	5100
$7 \cdot 10^{-12}$	500	—

Приведены ионограммы для проб имидазола массой  $m = 7 \cdot 10^{-9}$  г (Рисунок 10) и  $m = 7 \cdot 10^{-10}$  г соответственно (Рисунок 11). Как видно, в обоих спектрах ионной подвижности наблюдается наличие двух сигналов в области ионной подвижности  $K_0 = 2,1$  см<sup>2</sup>/(В·с) и  $K_0 = 1,7$  см<sup>2</sup>/(В·с).

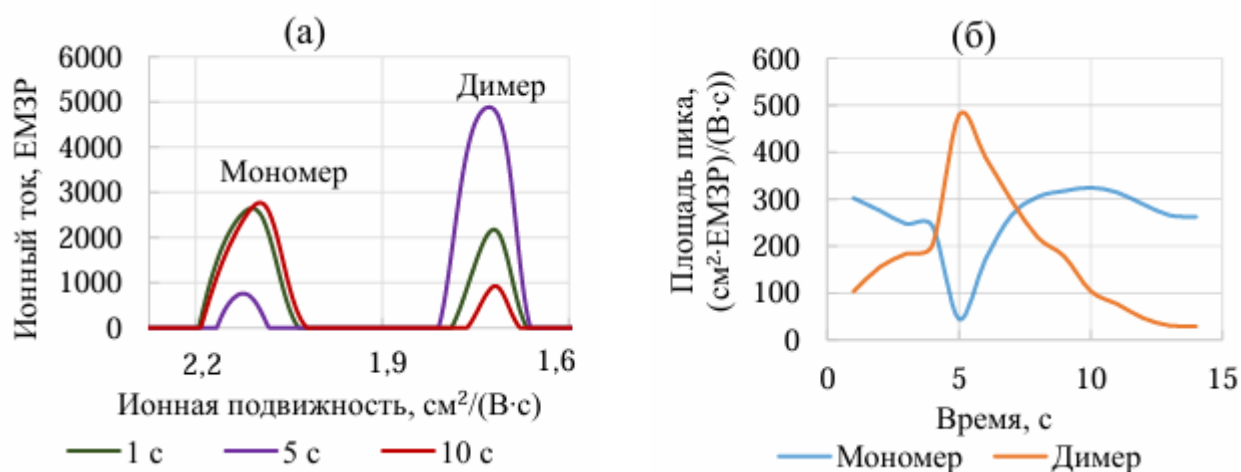


Рисунок 10 – Спектр ионной подвижности имидазола массой  $m = 7 \cdot 10^{-9}$  г (а) и зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (б)

Для пробы имидазола массой  $m = 7 \cdot 10^{-9}$  г в начале проведения измерения регистрируется увеличение интенсивности сигнала подвижностью  $K_0 = 1,700$  см<sup>2</sup>/(В·с) по сравнению с интенсивностью сигнала подвижностью  $K_0 = 2,100$  см<sup>2</sup>/(В·с). При снижении концентрации имидазола в пробе, подвергаемой анализу с использованием спектрометра ионной подвижности, наблюдается деструкция димерных структур вследствие столкновений с молекулами окружающей газовой среды. Этот процесс приводит к увеличению доли мономерных форм имидазола в газовой фазе [29]. В конце измерения интенсивность сигнала подвижностью  $K_0 = 1,700$  см<sup>2</sup>/(В·с) падает, а интенсивность сигнала подвижностью  $K_0 = 2,100$  см<sup>2</sup>/(В·с) возрастает. В спектре ионной подвижности отражается увеличение количества мономера.

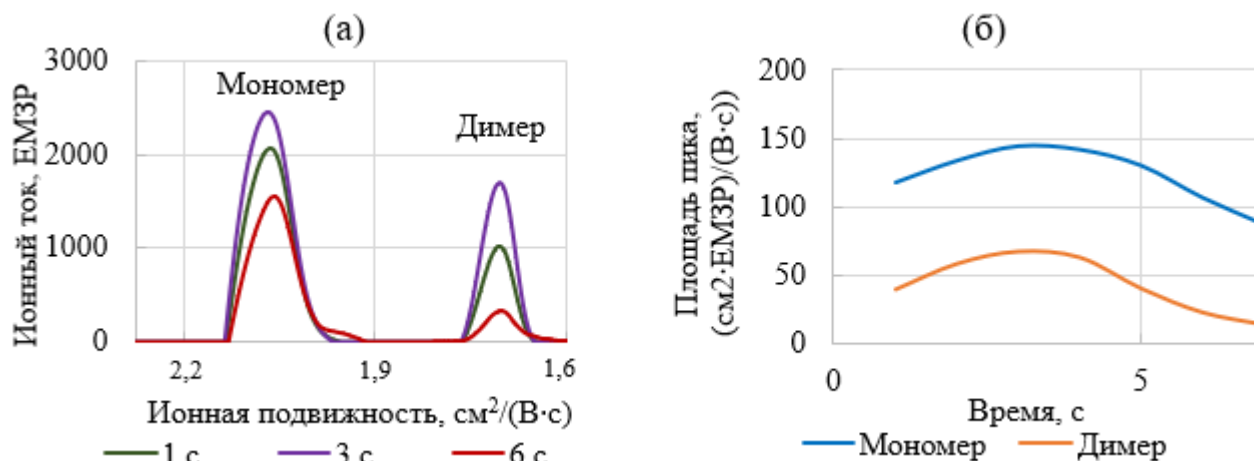


Рисунок 11 – Спектр ионной подвижности имидазола массой  $m = 7 \cdot 10^{-10}$  г (а) и зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (б)

По изменению спектра в зависимости от количества вещества установили, что сигнал подвижностью  $K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  является сигналом мономерной формы иона, а сигнал подвижностью  $K_0 = 1,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  соответствует димерной форме иона  $K_0 = 1,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Показано, что для имидазола массой  $m = 7 \cdot 10^{-10}$  г интенсивность обоих сигналов, коррелирующих с площадью пиков, возрастает и убывает синхронно. Такое изменение спектра характерно для мономерных и димерных форм ионов.

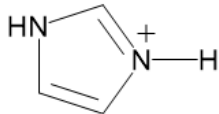
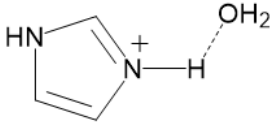
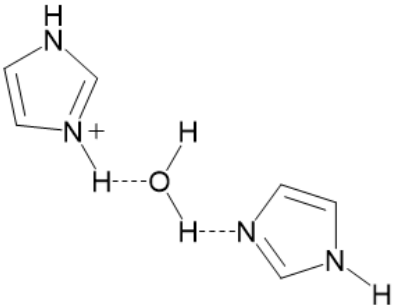
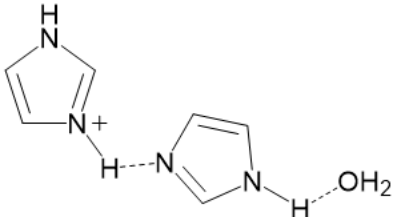
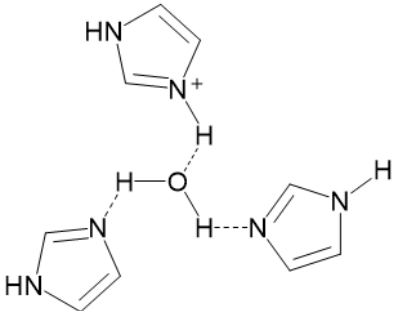
Для исследования всех соединений сделаны предположения о строении ионов, образующихся при ионизации коронным разрядом при атмосферном давлении. Выбраны наиболее вероятные структуры ионов на основе расчетов энтальпий реакций (Таблица 8).

Структура протонированного имидазола, ассоциированного с молекулой воды, характеризуется оптимальной энергией, что подтверждается отрицательной энтальпией процесса. Присутствие молекулы воды согласуется с экспериментальными данными о формировании ионов в условиях коронного разряда, где они часто наблюдаются в виде ассоциатов с водой [2].

При стандартных условиях имидазол проявляет склонность к димеризации с образованием линейных цепочек. Образуется димер цепочечного строения. В спектре анализируемого вещества не были обнаружены сигналы, соответствующие тримерам или более высокомолекулярным олигомерам, хотя теоретически их формирование не исключено [29].

Имидазол содержит кислотный азот N-H, однако сигналы в области отрицательной ионизации не зарегистрированы, поскольку в равновесных реакциях протонирования-депротонирования имидазола равновесие смещается в сторону протонирования. Таким образом, потенциальная возможность образования сигнала в области отрицательной ионизации не реализуется [175].

Таблица 8 – Энтальпии реакций образования ионов имидазола

№	Строение иона	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1		–237
2		–325
3		–428
4		–444
5		–518

В ходе исследования спектров ионной подвижности незамещенного имидазола установлено, что при регистрации необходимо учитывать наличие сигналов двух форм: сигнал подвижностью  $K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , соответствующий мономерной форме, и сигнал подвижностью  $K_0 = 1,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , соответствующий димерной форме ионов. Имидазол можно регистрировать по двум пикам одновременно или по каждому сигналу индивидуально [29].

Чистота образца имидазола подтверждена данными ЯМР спектроскопии (Приложение 6 - 7).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  12.97 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.12 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  135.18, 121.79.

### 3.3. Исследование спектров ионной подвижности *N*-метилимидазола

Для установления характера сигналов *N*-метилимидазола спектры ионной подвижности исследовали при различных концентрациях (Таблица 9) [3]. Концентрации растворов *N*-метилимидазола рассчитаны по формулам (10-11).

Таблица 9 – Результаты детектирования *N*-метилимидазола

Масса, г	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала 2,1 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 1,6 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР
$3 \cdot 10^{-9}$	$7,14 \cdot 10^{-2}$	2500	1100
$3 \cdot 10^{-10}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$	1400	200
$3 \cdot 10^{-12}$	$7,14 \cdot 10^{-5}$	800	—

В настоящем исследовании представлены ионограммы, полученные для образцов *N*-метилимидазола с различными массами:  $m = 3 \cdot 10^{-9}$  г (Рисунок 12) и  $m = 3 \cdot 10^{-10}$  г (Рисунок 13) соответственно. Как видно, в обоих спектрах ионной подвижности наблюдается наличие двух сигналов в области подвижности  $K_0 = 2,1$  см<sup>2</sup>/(В·с) и  $K_0 = 1,6$  см<sup>2</sup>/(В·с) [3].

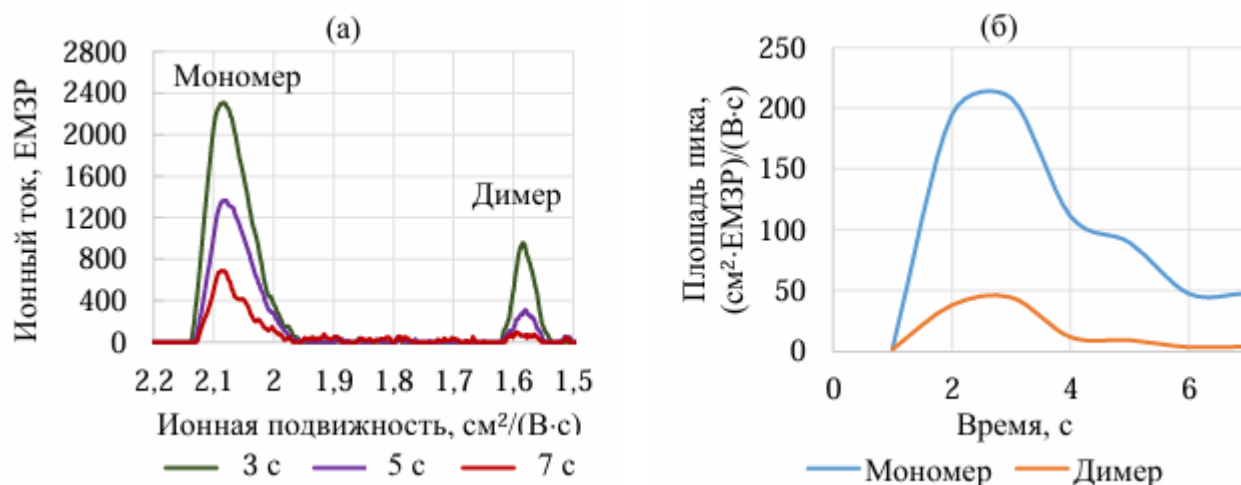


Рисунок 12 – Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола массой  $m = 3 \cdot 10^{-9}$  г (а) и зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (б)

Результаты анализа данных демонстрируют прямую корреляцию между изменением площадей пиков и интенсивностью соответствующих ионных сигналов, что служит доказательством одновременного присутствия двух различных типов ионов в исследуемом растворе. В ходе эксперимента наблюдается синхронная динамика: сначала происходит увеличение, а затем снижение интенсивности сигналов обоих пиков, что указывает на согласованность их поведения. Примечательно, что амплитуда пика, характеризующегося ионной подвижностью  $K_0 = 2,1$  см<sup>2</sup>/(В·с) значительно превышает амплитуду пиков с подвижностью  $K_0 = 1,6$  см<sup>2</sup>/(В·с).

Сигнал подвижностью  $2,1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  на ионограмме с массой  $m = 3 \cdot 10^{-9} \text{ г}$  соответствует ионной подвижности образца *N*-метилимидазола массой  $m = 3 \cdot 10^{-10} \text{ г}$ , пик подвижностью  $K_0 = 1,6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  практически не обнаруживается на ионограмме, так как снижается концентрация *N*-метилимидазола в пробе и по сравнению с имидазолом образование димера затруднено. Таким образом, сделан вывод о том, что сигнал подвижностью  $K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  относится к сигналу мономера, а сигнал подвижностью  $K_0 = 1,6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  – к сигналу димера [3].

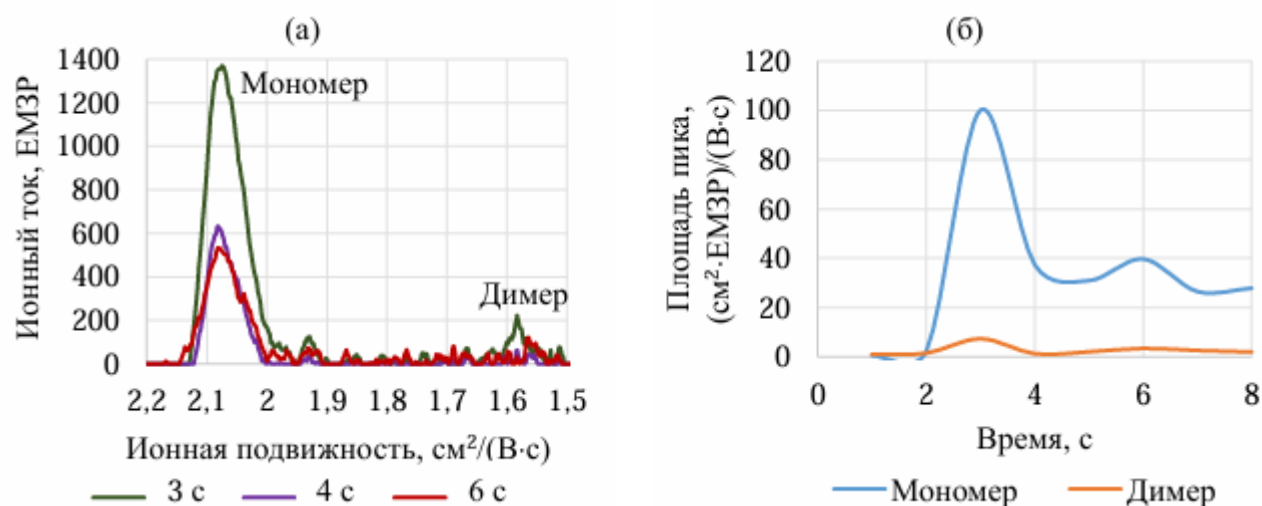


Рисунок 13 – Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола массой  $m = 3 \cdot 10^{-10} \text{ г}$  (а) и зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (б)

Интересным является то, что сигнал димера *N*-метилимидазола исчезает задолго до достижения минимального предела обнаружения, в то время как димерный сигнал имидазола сохраняется. Образование димерного иона затрудняет метильная группа, что согласуется с расчетами энтальпий образования реакции ионов *N*-метилимидазола (Таблица 10).

Таблица 10 – Энтальпии реакции образования ионов *N*-метилимидазола

№	Строение иона	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1		-257
2		-341,9
3		-342,1

Был проведен детальный анализ ионограмм *N*-метилимидазола, нанесенного на подложку из водного раствора, получен спектр ионной подвижности и соответствующая зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (Рисунок 14).

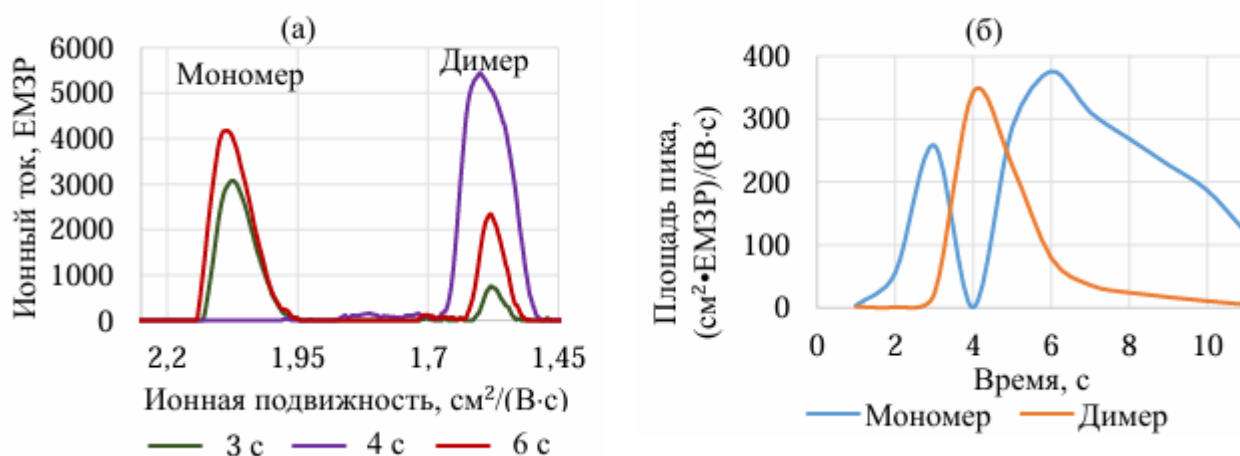


Рисунок 14 – Спектр ионной подвижности раствора *N*-метилимидазола из водного раствора (а) и зависимость изменения интенсивности сигналов от времени регистрации спектра (б)

На основании анализа спектра ионной подвижности установлено, что димер *N*-метилимидазола является нестабильным и разрушается через 4 с от момента начала измерения. В то же время, амплитуда сигнала, отражающая концентрацию мономера, демонстрирует тенденцию к постепенному снижению. Однако, вследствие процесса диссоциации димерной структуры, наблюдается увеличение концентрации мономеров. Аналогичные закономерности были выявлены при исследовании спектральных характеристик незамещенного имидазола.

Характеристики ионограммы *N*-метилимидазола массой  $m = 3 \cdot 10^{-12}$  г идентичны спектру, приведенному для пробы массой  $m = 3 \cdot 10^{-10}$  г, амплитуда сигнала мономера с ионной подвижностью  $K_0 = 2,1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  составляет 800 ЕМРЗ (Рисунок 15) [3].

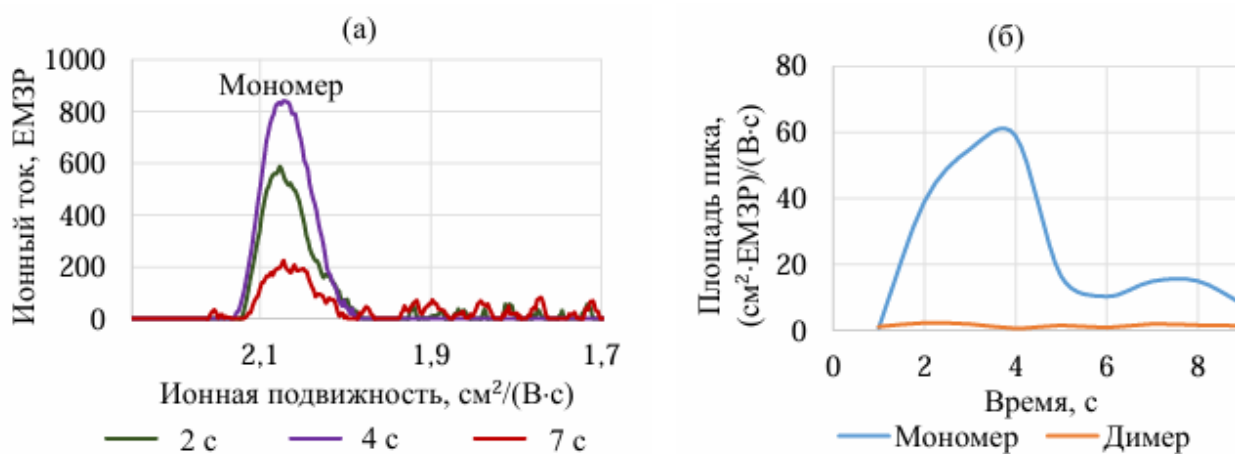


Рисунок 15 – Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола массой  $m = 3 \cdot 10^{-12}$  г (а) и зависимость изменения интенсивности от времени регистрации спектра (б)

Отсутствуют сигналы, которые можно было бы интерпретировать как проявления тримерных или других олигомерных форм ионов.

Чистота образца *N*-метилимидазола подтверждена данными ЯМР спектроскопии. (Приложения 8-9).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.22 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 3.48 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  137.46, 129.03, 119.79, 32.90.

### 3.3.1 Исследование состава газовой смеси при обработке паров *N*-метилимидазола и имидазола коронным разрядом

Для подтверждения предположения о строении ионов, соответствующих сигналам на спектрах ионной подвижности, проводили определение состава газовой смеси после воздействия на пары исследуемого вещества коронным разрядом альтернативным методом исследования – методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим разделением.

Хромато-масс-спектрометрию проводили на приборе «Trace 1310 / ISQ» с ионизацией электроспреем с колонкой TG-FFAP 60 м×0.25 мм×0.25 мкм. Газом-носителем был гелий.

Для корректных результатов работы с имидазолом и *N*-метилимидазолом подбирались программа термостата (Рисунок 16) и условия хроматографического анализа (Рисунок 17).

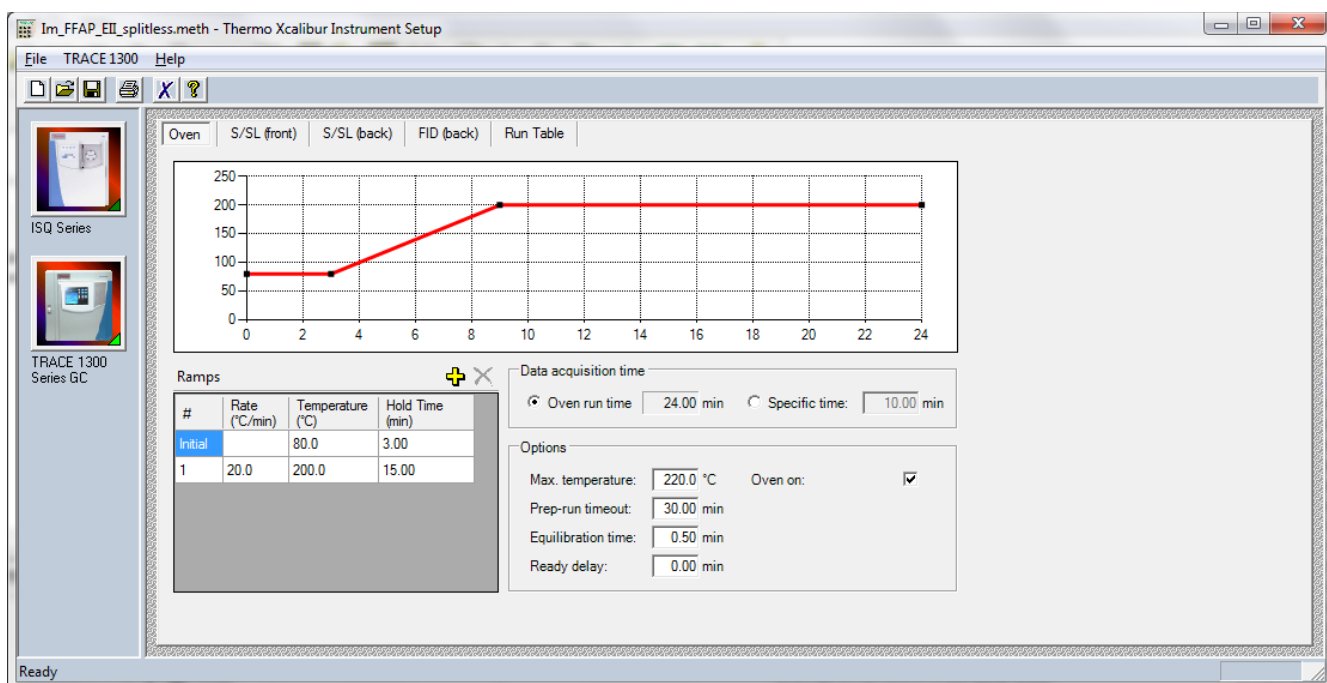


Рисунок 16 – Программа термостата

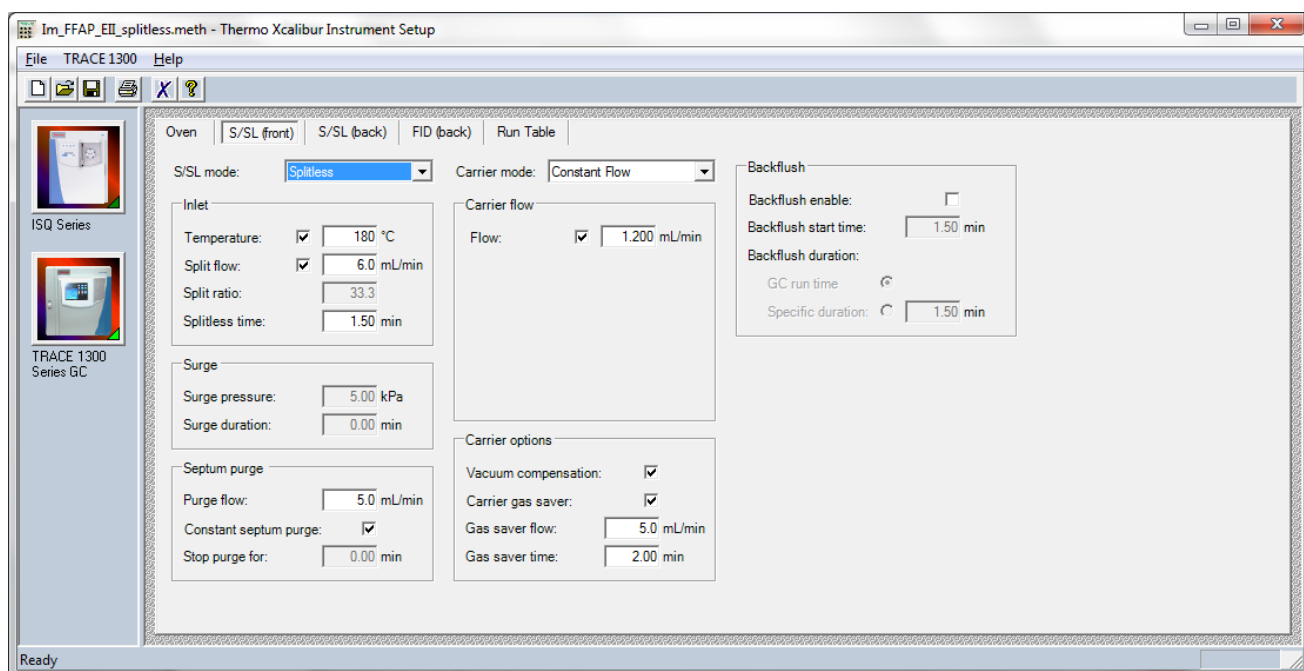


Рисунок 17 – Условия хроматографирования

Условия работы, а также аппаратные данные представлены ниже (Таблица 11).

Таблица 11 – Условия работы и аппаратные данные, использованные в работе

Колонка	TG-FFAP 60 м×0.25 мм×0.25 мкм
Газ-носитель	гелий
Температура испарителя, °C	180
Температура переходной линии, °C	180
Температура источника ионов, °C	200
Метод ионизации	электроспрей

В ходе исследований в качестве аналитов были использованы представители класса азотсодержащих гетероциклических соединений имидазол и N-метилимидазол. Для подтверждения предположения о том, что в области ионизации и дрейфа происходит только протонирование исходных гетероциклов и их димеризация, и нет никаких заметных химических превращений образующихся ионов, был проведен следующий эксперимент.

В колбу объемом 250 мл помещали навеску 0,01 мг исследуемого соединения и источник ионизации, генерирующий коронный разряд. Герметично закрывали колбу и нагревали до 60°C. В течение 10 минут ионизировали вещество. Затем колбу остужали до комнатной температуры и собирали вещество со стенок колбы, растворяя в 2 мл ацетонитрила. Полученный раствор анализировали методом ГХ-МС.

Проводили поиск по выбранным ионам имидазола, N-метилимидазола, N-оксидов, нитро- и нитрозопроизводных.



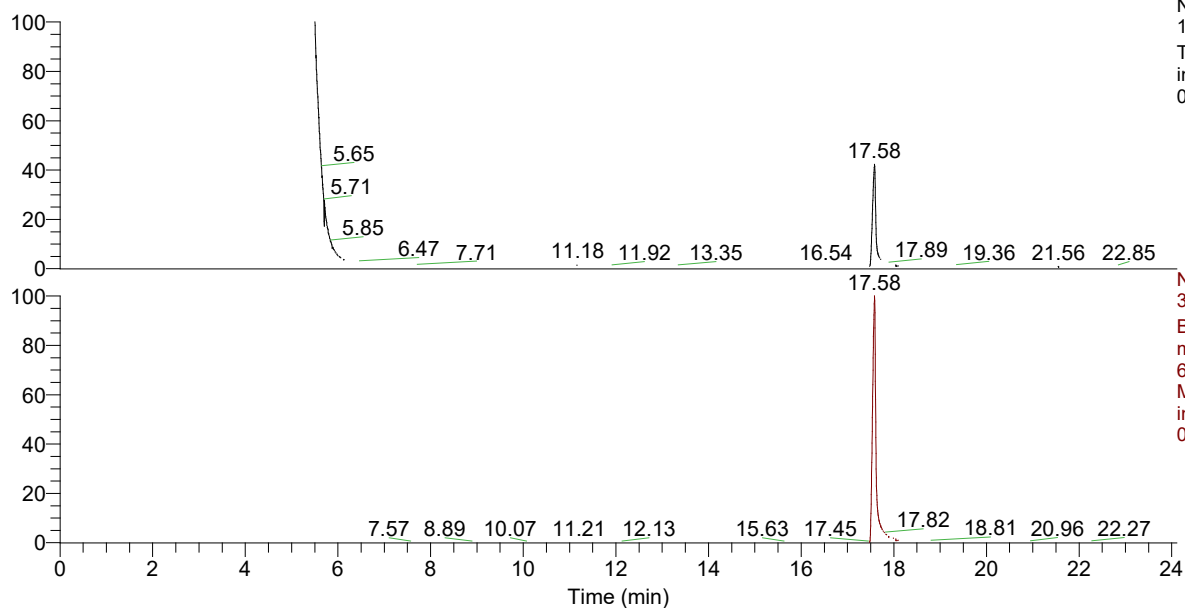
В начале эксперимента анализировали исходные вещества: имидазол и N-метиylimидазол, чтобы убедиться в отсутствии примесей и чистоте соединений.

Полученная хроматограмма и масс-спектр исходного имидазола (Рисунок 18) сопоставлялись с библиотекой NIST MS Search 2.4, и было подтверждено, что исходный образец является имидазолом с высокой степенью чистоты.

C:\Users\...\imidazole\_241209153335

12/09/24 15:36:09

RT: 0.00 - 24.11



NL:  
1.83E9  
TIC MS  
imidazole\_2412  
09153335

NL:  
3.80E8  
Base Peak  
m/z=  
67.50-68.50  
MS  
imidazole\_2412  
09153335

imidazole\_241209153335 #3550 RT: 17.57 AV: 1 NL: 3.58E8  
T: + c EI Full ms [10.00-350.00]

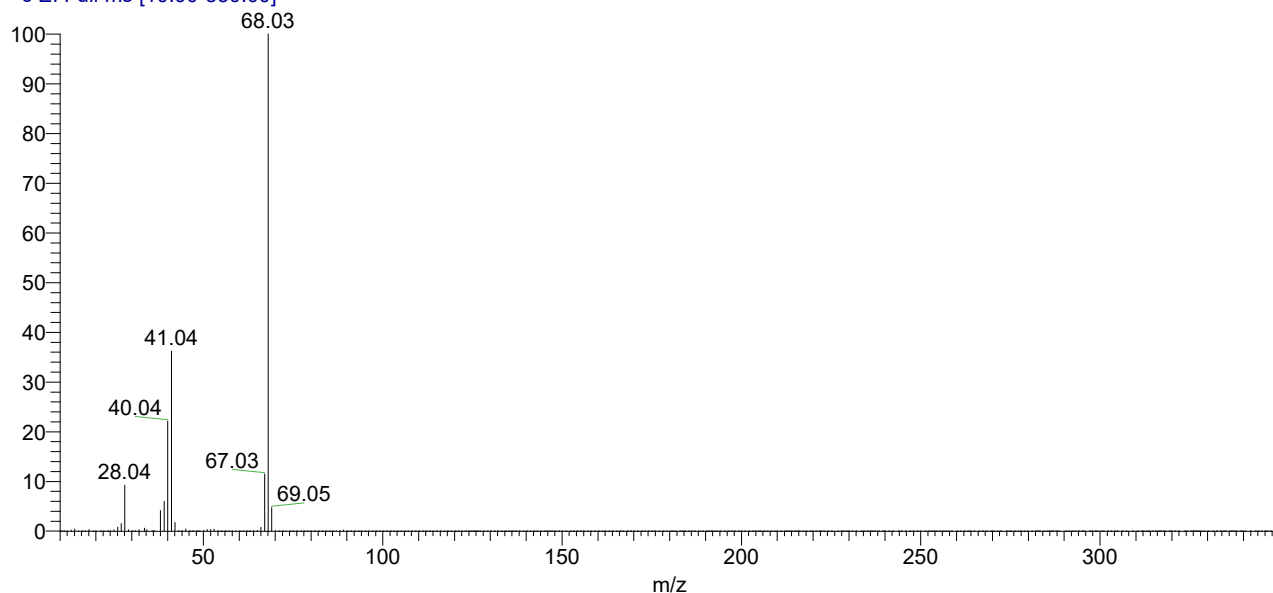


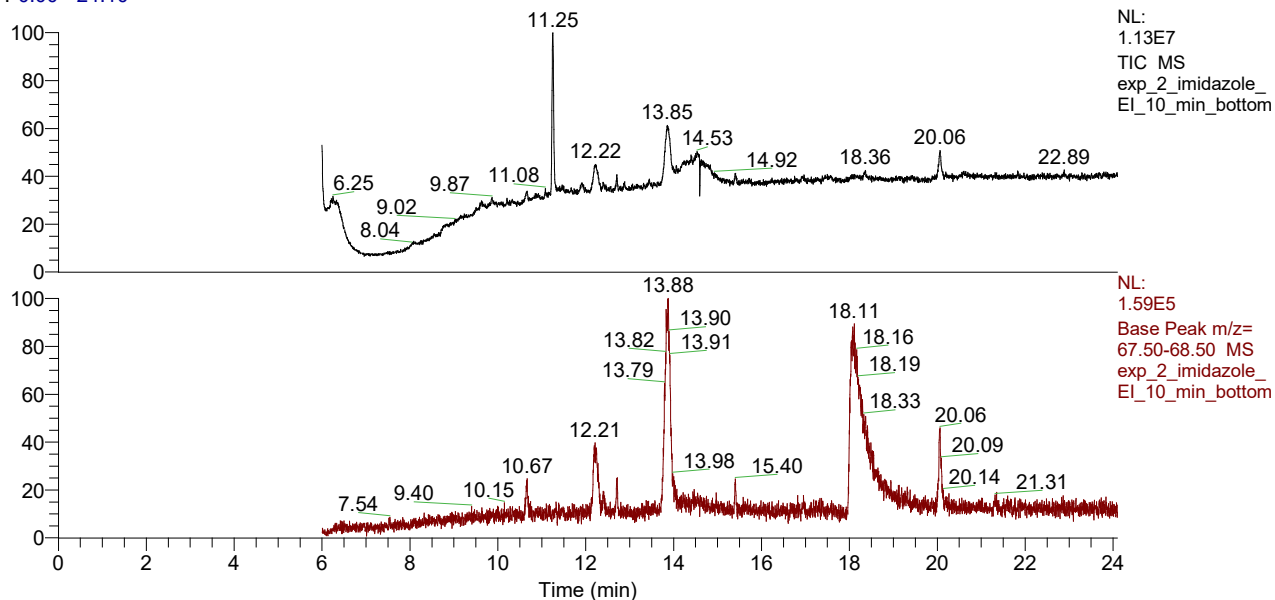
Рисунок 18 – Хроматограмма и масс-спектр образца имидазола

Ниже представлена хроматограмма и масс-спектр после обработки образца в течение 10 минут коронным разрядом с энергией 10 эВ. Проводили поиск по выбранным ионам  $m/z$  68, 74, 98, 113. Был найден только ион  $m/z$  68, соответствующий имидазолу (Рисунок 19).

exp\_2\_imidazole\_EI\_10\_min\_bottom

12/24/24 17:17:44

RT: 0.00 - 24.10



exp\_2\_imidazole\_EI\_10\_min\_bottom #3547 RT: 18.06 AV: 1 SB: 327 16.79-17.90 NL: 9.93E4

T: + c EI Full ms [45.00-350.00]

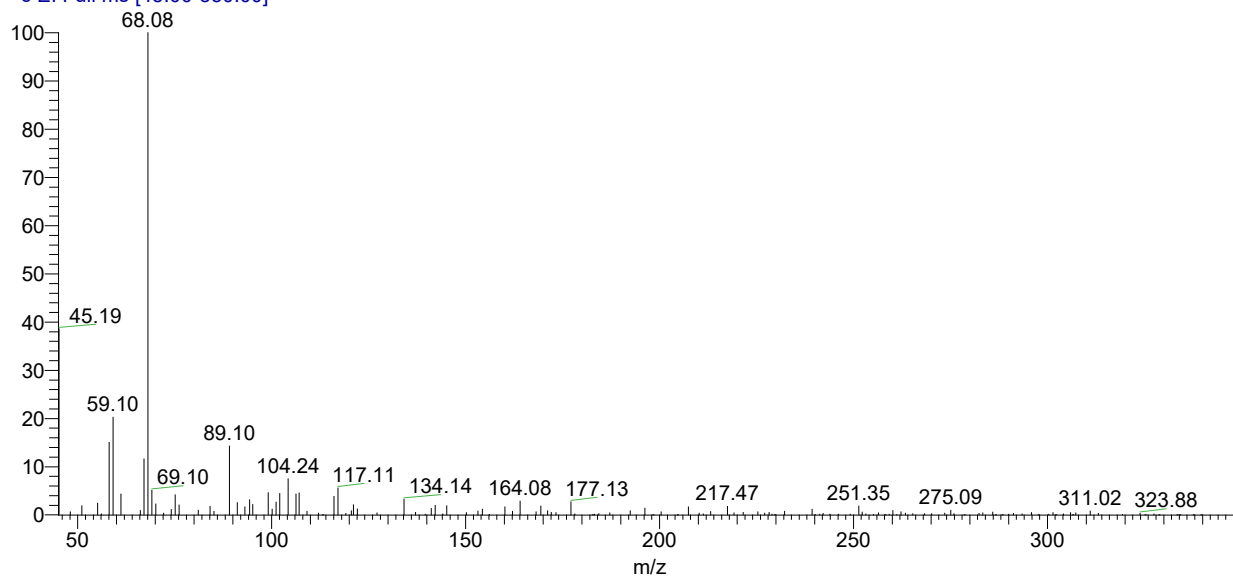


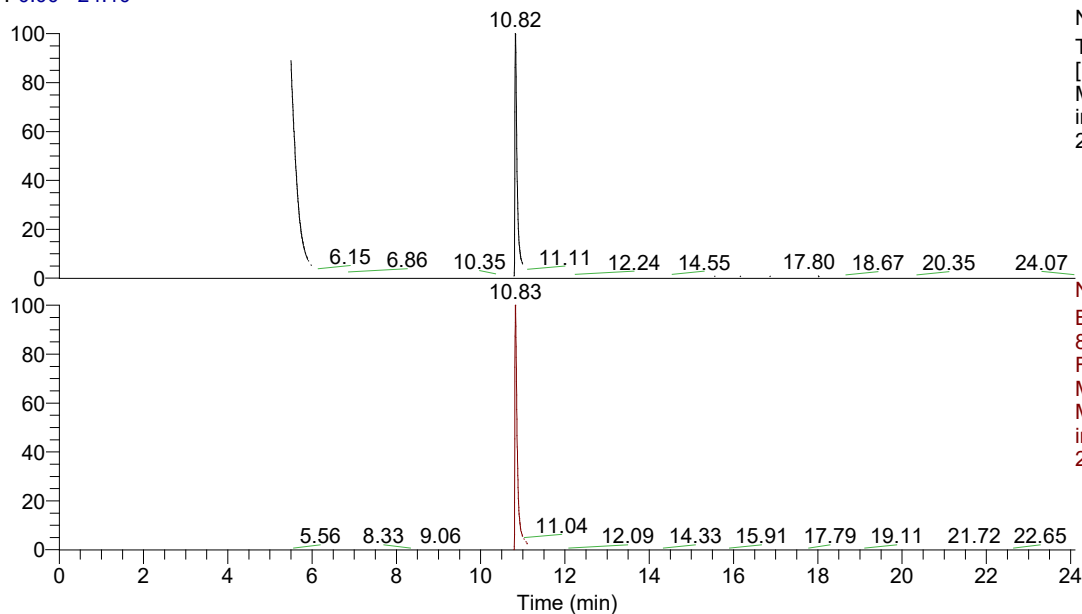
Рисунок 19 – Хроматограмма и масс-спектр образца имидазола при обработке образца коронным разрядом

Полученная хроматограмма и масс-спектр исходного N-метилимидазола сопоставлялись с библиотекой NIST MS Search 2.4, и подтвердили, что исходный образец является N-метилимидазолом с высокой степенью частоты. (Рисунок 20).

C:\Users\...\Me-imidazole\_241209160021

12/09/24 16:04:15

RT: 0.00 - 24.10



NL: 2.05E9  
TIC F: + c EI Full ms  
[10.00-350.00] MS  
Me-  
imidazole\_2412091600  
21

NL: 7.94E8  
Base Peak m/z=  
81.50-82.50 F: + c EI  
Full ms [10.00-350.00]  
MS  
Me-  
imidazole\_2412091600  
21

Me-imidazole\_241209160021 #1565 RT: 10.82 AV: 1 NL: 7.38E8  
T: + c EI Full ms [10.00-350.00]

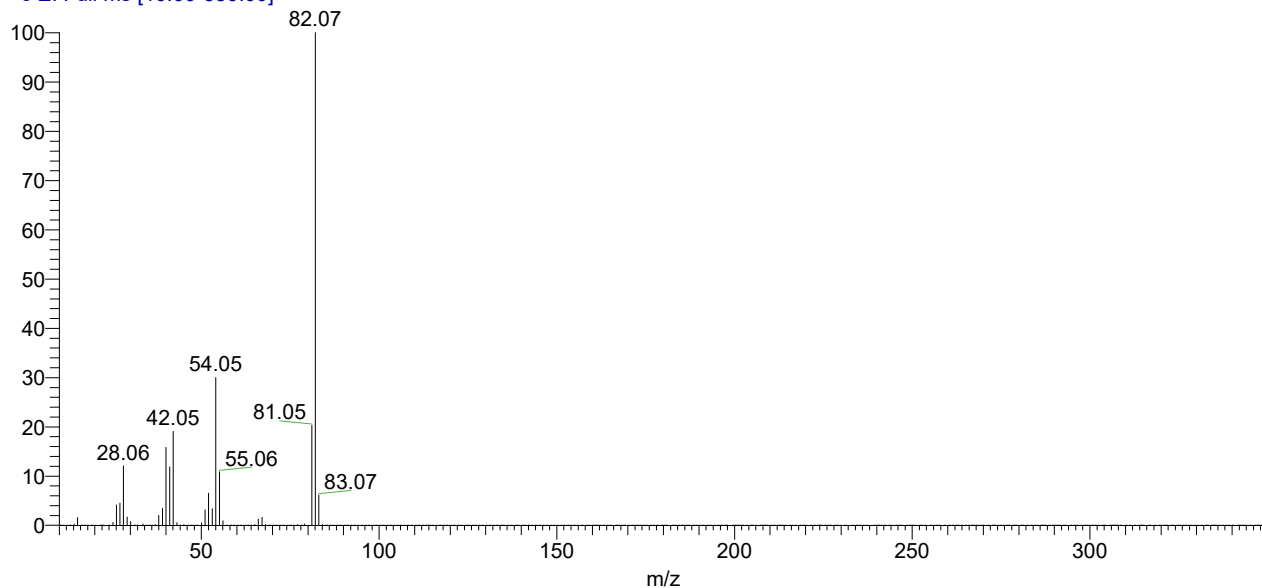


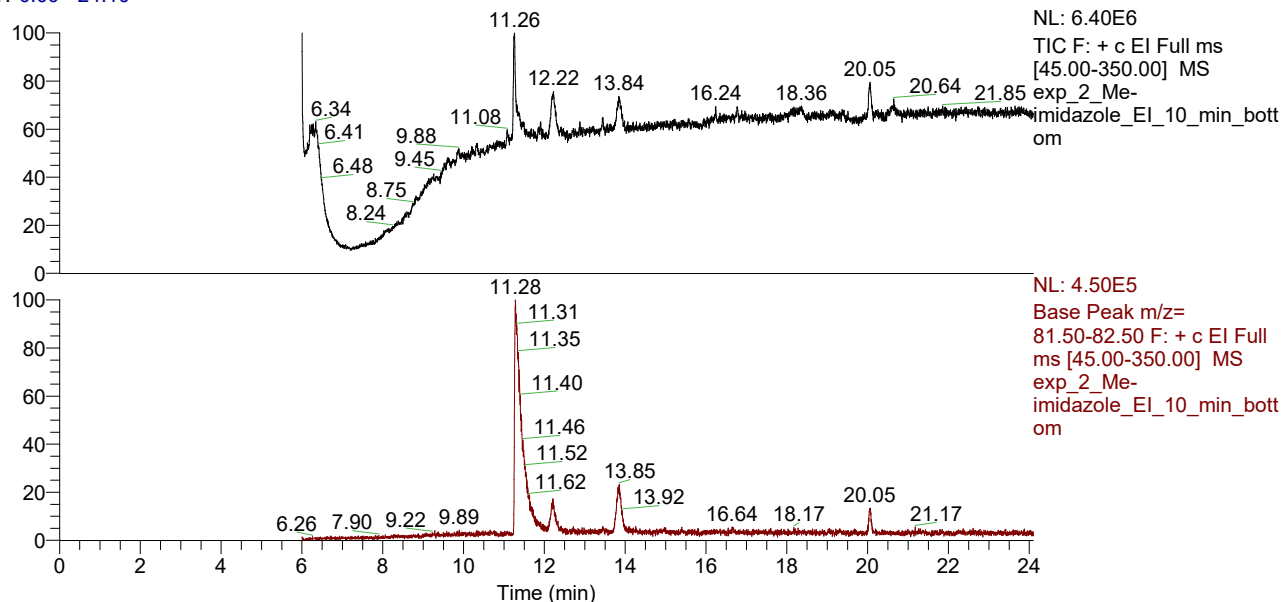
Рисунок 20 – Хроматограмма и масс-спектр образца N-метилимидазола

В процессе эксперимента в колбу объемом 250 мл помещали навеску N-метилимидазола массой 0,01 мг. Проводили поиск по выбранным ионам  $m/z$  82, 98, 112, 127. Был найден только ион  $m/z$  82, соответствующий N-метилимидазолу (Рисунок 21).

exp\_2\_Me-imidazole\_EI\_10\_min\_bottom

12/24/24 19:10:11

RT: 0.00 - 24.10



exp\_2\_Me-imidazole\_EI\_10\_min\_bottom #1561 RT: 11.31 AV: 1 SB: 302 10.15-11.17 NL: 3.73E5  
F: + c EI Full ms [45.00-350.00]

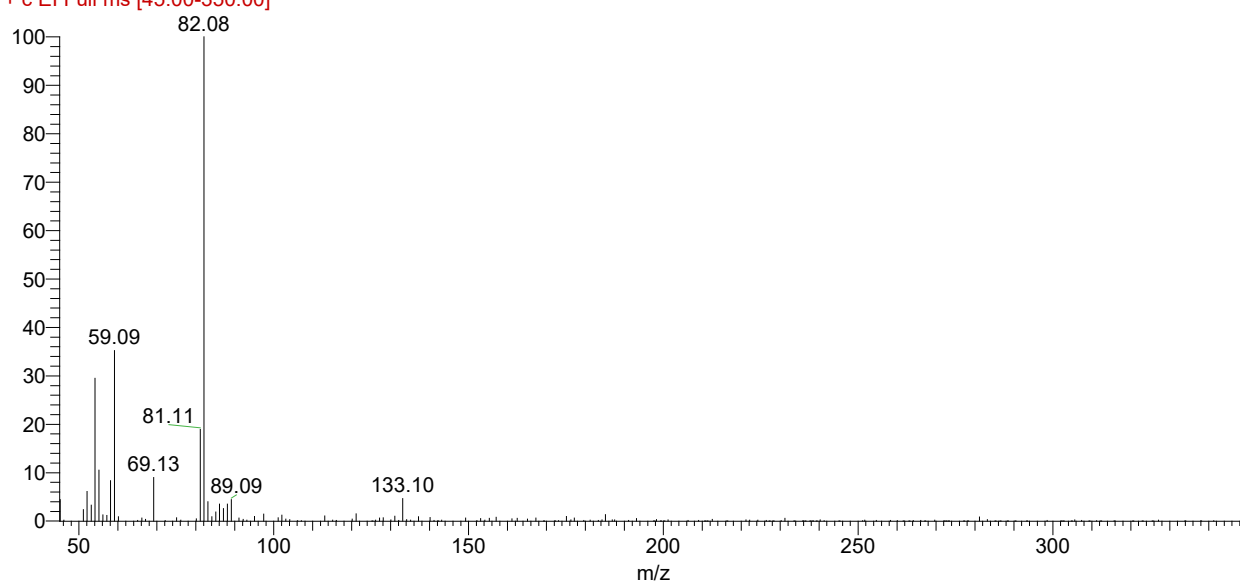


Рисунок 21 – Хроматограмма и масс-спектр образца N-метилимидазола при обработке образца коронным разрядом

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что полученный сигнал подвижностью  $K_0 = 2,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  является сигналом протонированного имидазола. Химическим превращениям имидазол не подвергается. Аналогичный вывод сделан при анализе данных, полученных при исследовании N-метилимидазола.

### 3.4 Исследование спектров ионной подвижности 1,2-диметилимидазола

Расчеты значений концентрации и массы пробы (Таблица 12) произведены по формулам (10-11).

Таблица 12 – Результаты определения 1,2-диметилимидазола

Масса, г	Объем раствора, мл	Концентрация раствора, моль/л	Объем раствора на подложке, мкл	Масса вещества на подложке, г	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала 1,970 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 1,470 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР
$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,5	$7,52 \cdot 10^{-3}$	3	$2,17 \cdot 10^{-6}$	52	4000	3900
$7,2 \cdot 10^{-7}$	1,5	$5,01 \cdot 10^{-6}$	3	$1,45 \cdot 10^{-9}$	0,035	1500	-
$4,8 \cdot 10^{-8}$	1,5	$3,34 \cdot 10^{-7}$	2	$6,42 \cdot 10^{-11}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	950	-
$2,1 \cdot 10^{-10}$	1,5	$1,48 \cdot 10^{-9}$	2	$2,85 \cdot 10^{-13}$	$6,79 \cdot 10^{-6}$	550	-

В спектре 1,2-диметилимидазола получены два сигнала с подвижностями  $K_0 = 1,967 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 1,703 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в области положительной ионизации (Рисунок 22).

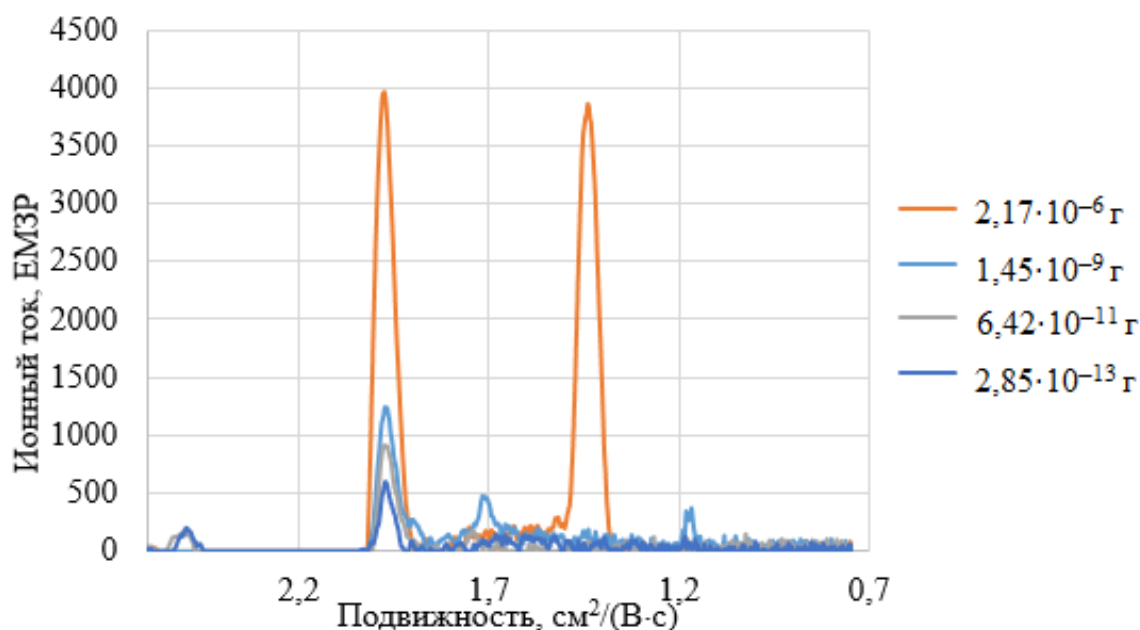
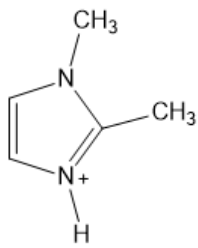
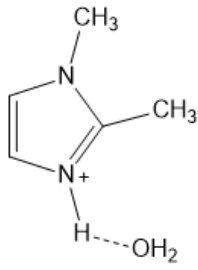
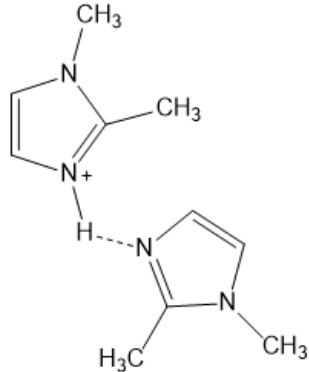
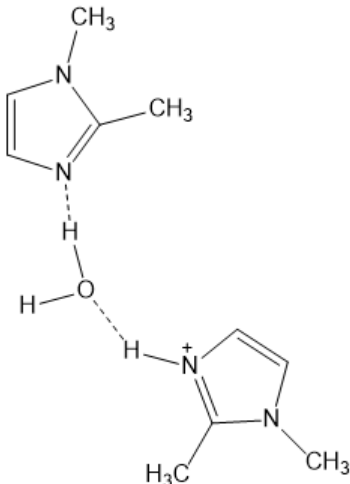


Рисунок 22 – Спектры ионной подвижности 1,2-диметилимидазола проб разной массы

1,2-Диметилимидазол образует димеры только при массе анализта более  $m = 1 \text{ мкг}$ . Это связано с пространственными затруднениями при димеризации и экранированием атома азота.

Рассчитаны энтальпии возможных специфических реакций для подтверждения гипотезы о возможном строении генерируемых ионов. Согласно расчетам энтальпии реакции образования ионов, делаем вывод о том, что сигналы относятся к протонированному гидратированному мономеру и димеру 1,2-диметилимидазола (Таблица 13).

Таблица 13 – Энтальпии реакции образования ионов 1,2-диметилимидазола

№	Строение иона	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1		-280
2		-364
3		-417
4		-476

По анализу зависимости изменения интенсивности сигналов 1,2-диметилимидазола  $m = 1,08 \cdot 10^{-3}$  г от времени видно, что так же, как и для имидазола сначала наблюдается рост сигнала подвижностью  $K_0 = 1,470 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , затем его постепенный спад и увеличение сигнала мономерного иона подвижностью  $K_0 = 1,970 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  (Рисунок 23).

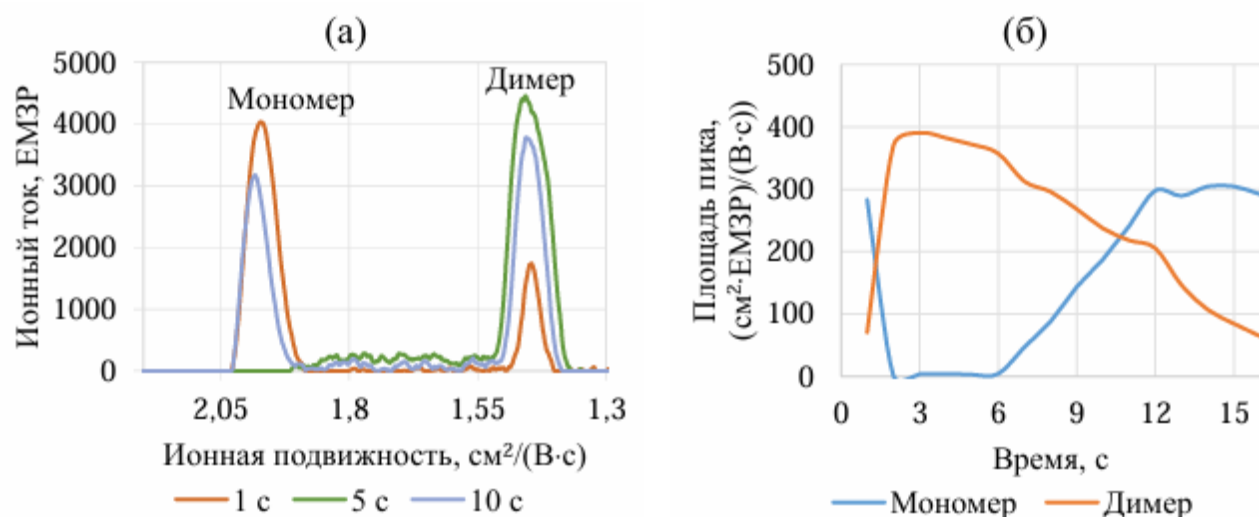


Рисунок 23 – Спектр ионной подвижности 1,2-диметилимидазола массой  $m = 1,08 \cdot 10^{-3}$  г (а) и зависимость изменения интенсивности от времени регистрации спектра (б)

Чистота образца 1,2-диметилимидазола подтверждена данными ЯМР спектроскопии (Приложения 10-11).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  6.61 (s, 1H), 6.54 (s, 0H), 3.30 (s, 0H), 2.10 (s, 0H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  144.37, 126.18, 119.92, 32.24, 12.25.

### 3.5 Исследование спектров ионной подвижности пиразола

Для исследования отбирали насыщенные пары пиразола в колбы объемом 35 мл, давление насыщенного пара составляет 133,3 Па. Измерения проводили при изменении концентрации с целью установления изменения характера спектра ионной подвижности. Сначала отобрали 3 мл насыщенных паров в колбу и получили сигнал 5600 ЕМЗР. Затем уменьшали объем отбора пробы до сигнала амплитудой 700 ЕМЗР для концентрации  $C = 25$  мг/м<sup>3</sup>. Расчеты значений концентрации и массы пробы произведены по формулам (7-8) (Таблица 14).

Таблица 14 – Результаты определения пиразола

Объем насыщенного пара, мл	Объем колбы, мл	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Масса, г	Ионный ток сигнала 2,106 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР
0,25	35	25	$9,2 \cdot 10^{-7}$	700
0,5	35	50	$1,8 \cdot 10^{-6}$	800
1	35	100	$3,7 \cdot 10^{-6}$	3100
2	35	195	$7,3 \cdot 10^{-6}$	4950
3	35	290	$1,1 \cdot 10^{-5}$	5650

Получен один сигнал пиразола подвижностью  $K_0 = 2,106$  см<sup>2</sup>/(В·с) в области положительной ионизации (Рисунок 24).

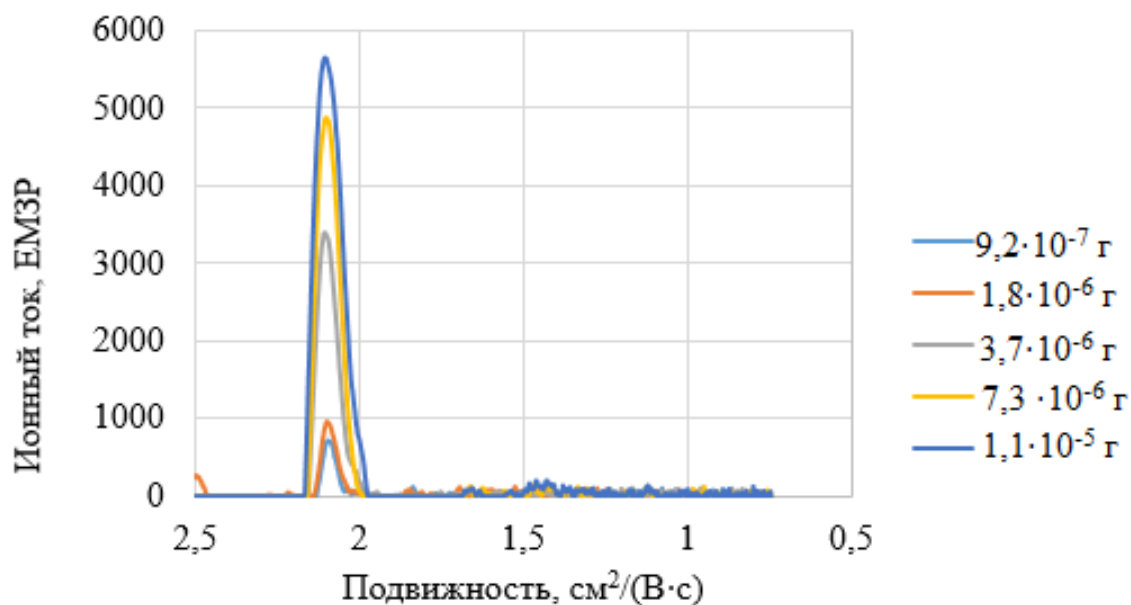
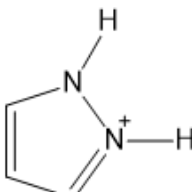
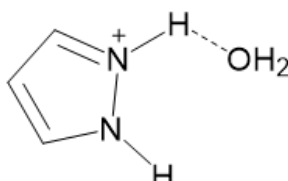
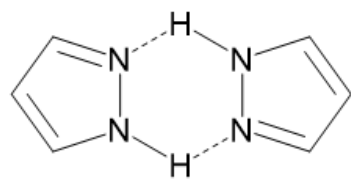


Рисунок 24 – Спектры ионной подвижности пиразола проб разных масс

Для подтверждения возможного строения генерируемых ионов приведен расчет энтальпий специфических реакций, протекающих при формировании ионов (Таблица 15).

Таблица 15 – Энтальпии реакции образования ионов образования ионов образования ионов пиразола

№	Строение иона и димера пиразола	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1		-189
2		-287
3		Не ионизируется

В пиразоле по сравнению с имидазолом изменено положение основного азота в цикле, поэтому основность пиразола меньше, чем имидазола при одинаковых молекулярных массах. Таким образом, проводили оценку изменения подвижности и способность к образованию



димеров. Установлено, что подвижность мономерного пика находится в районе детектирования имидазолом и составляет  $K_0 = 2,080 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Сигнал относится к протонированному гидратированному мономеру, т.к. значение энтальпии ниже. Однако димерный ион пиразола не образуется.

Пиразол образует устойчивый неионизированный димер (Таблица 15). Образование этого димера происходит за счет неподеленной электронной пары на пиридиновом атоме азота, образуя циклический димер, который трудно протонировать катионом гидроксония в газовой фазе.

Проверена чистота и подтверждено строение пиразола данными ЯМР спектроскопии (Приложения 12-13).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  12.83 (s, 1H), 7.59 (s, 2H), 6.25 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  134.44, 105.08.

### 3.6 Исследование спектров ионной подвижности 1,2,4-триазола

В ходе исследования раствор 1,2,4-триазола в ацетонитриле концентрацией  $4,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л анализировали методом спектрометрии ионной подвижности. Микролитр приготовленного раствора наносился на поверхность алюминиевой фольги с использованием дозатора. После испарения растворителя был осуществлен отбор пробы посредством термодесорбции, которая проводилась в течение 5 секунд при заданной температуре. Был получен сигнал с амплитудой 5000 ЕМЗР. Далее уменьшали концентрацию раствора 1,2,4-триазола до получения сигнала с минимальной амплитудой. Расчеты значений концентрации и массы пробы произведены по формулам (10-11) (Таблица 16).

Таблица 16 – Результаты определения 1,2,4-триазола

Концентрация раствора, моль/л	Масса вещества на подложке, г	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала 2,010 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР
$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-9}$	$7,40 \cdot 10^{-2}$	4950
$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$3,71 \cdot 10^{-2}$	4450
$3 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-10}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$	2400
$2 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-11}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$	1500

Получен один сигнал подвижностью  $K_0 = 2,106 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  1,2,4-триазола в области положительной ионизации (Рисунок 25) и три сигнала в области отрицательной ионизации с подвижностями  $K_0 = 2,010 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ,  $K_0 = 1,930 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 1,720 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  (Рисунок 26). В области положительной ионизации наблюдается небольшой пик димерного иона  $K_0 = 1,741 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

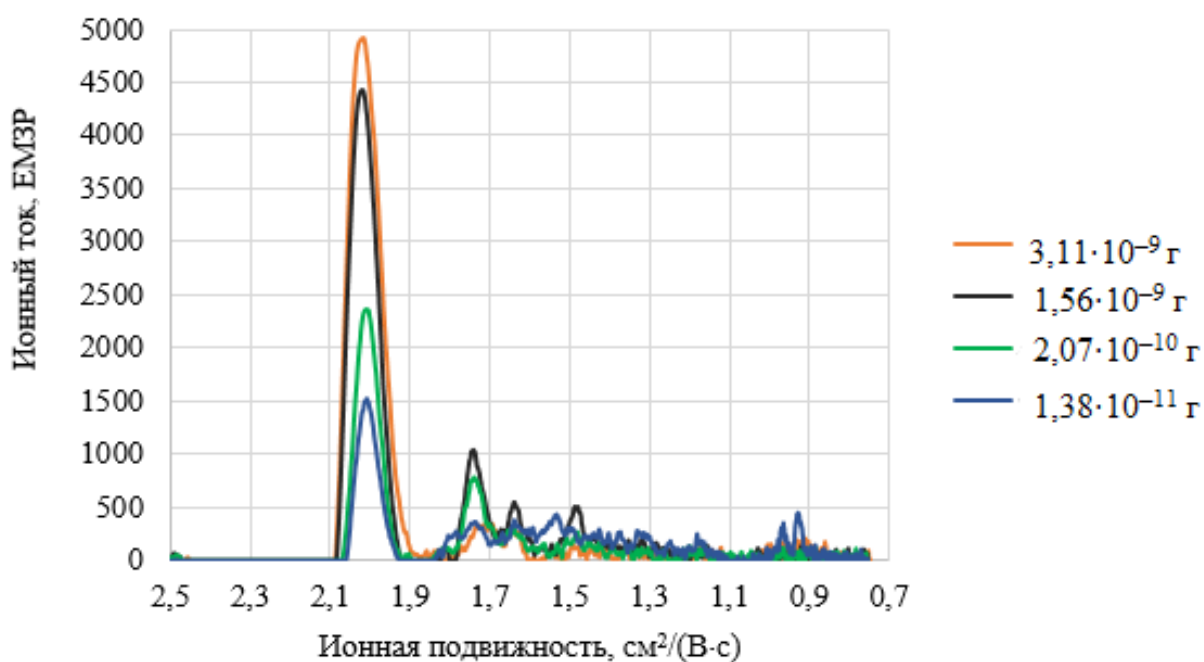


Рисунок 25 – Спектры ионной подвижности 1,2,4-триазола в области положительной ионизации проб разных масс

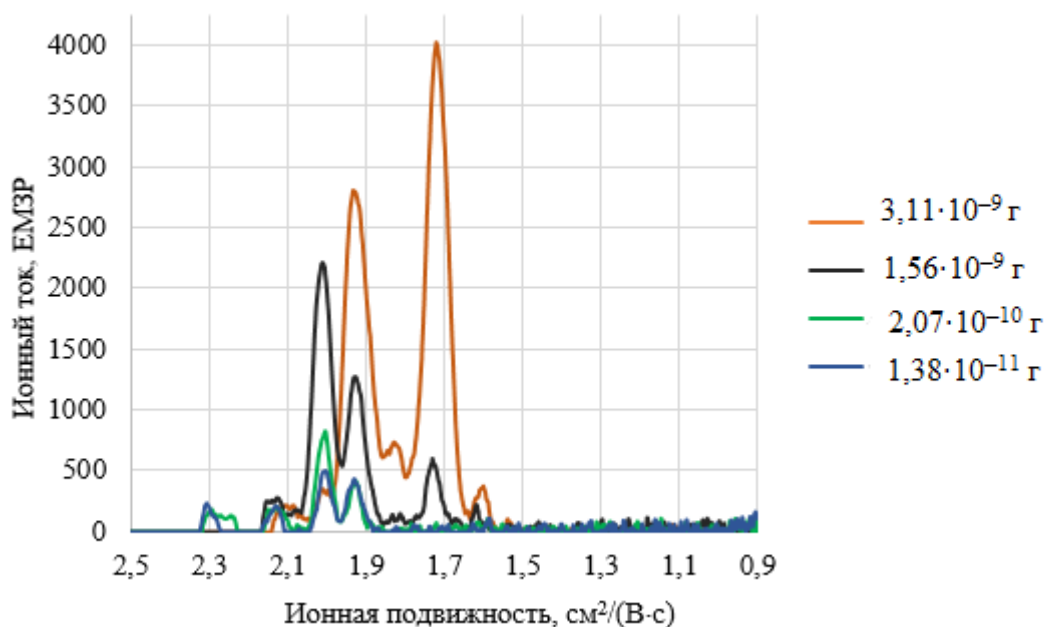


Рисунок 26 – Спектры ионной подвижности 1,2,4-триазола в области отрицательной ионизации проб разных масс

С целью установления характера пиков в области отрицательной ионизации проведен анализ площадей пиков (Рисунок 27). Сигнал подвижностью  $K_0 = 2,010 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  отнесли к сигналу мономерного типа иона, так как наблюдается его рост при спаде остальных пиков. В то

же время сигналы с подвижностями  $K_0 = 1,930$  и  $K_0 = 1,720 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  были классифицированы как димерный и тримерный ионы соответственно, что подтверждается их корреляцией с теоретическими моделями и предшествующими экспериментальными данными.

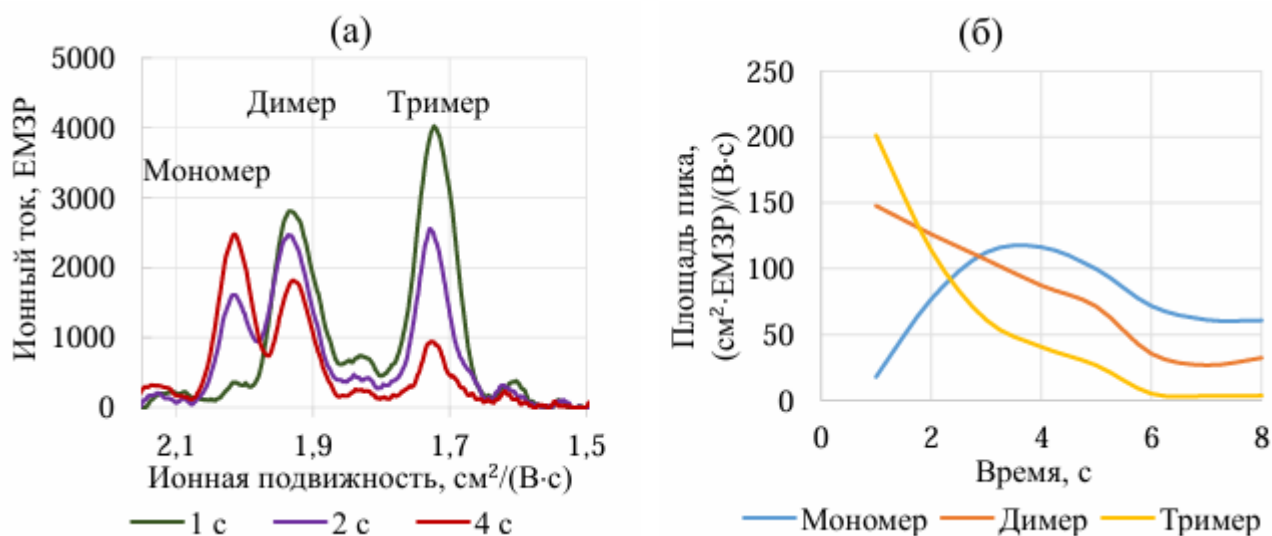


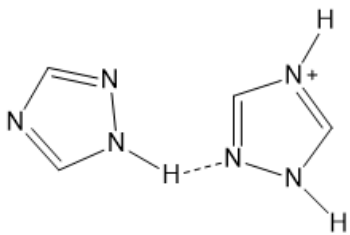
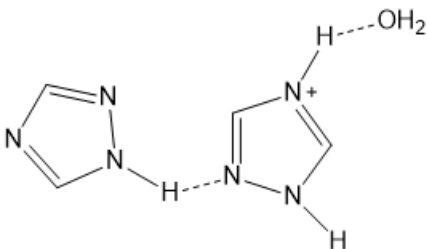
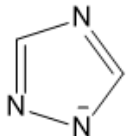
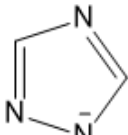
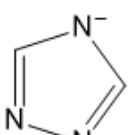
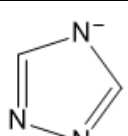
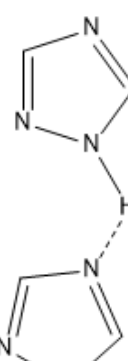
Рисунок 27 – Спектры ионной подвижности 1,2,4-триазола массой  $m = 3,11 \cdot 10^{-9}$  (а) и зависимость изменения интенсивности от времени регистрации спектра (б)

Анализ влияния пониженной основности атома азота во втором положении, а также повышенной основности атома азота в четвертом положении представляли интерес для изучения возможности ионизации 1,2,4-триазола в области отрицательной ионизации при атмосферном давлении. С целью детального изучения структуры генерируемых ионов был проведен расчет энтальпий специфических химических реакций, протекающих в процессе формирования ионов (Таблица 17).

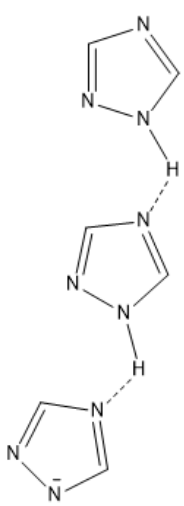
Таблица 17 – Энтальпии реакции образования ионов 1,2,4-триазола

№	Строение иона	Реактант-ион	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1		$^+\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	-181
2		$^+\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	-280

Продолжение таблицы 17 – Энтальпии реакции образования ионов 1,2,4-триазола

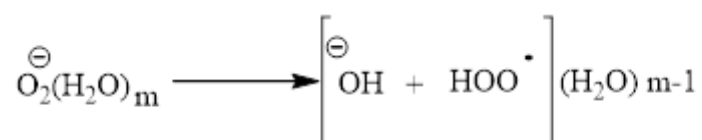
№	Строение иона	Реактант-ион	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
3		${}^+\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	-235
4		${}^+\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	-330
5		$\bar{\text{O}}_2(\text{H}_2\text{O})$	-1,24
6		$\bar{\text{O}}\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	-101
7		$\bar{\text{O}}_2(\text{H}_2\text{O})$	27
8		$\bar{\text{O}}\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	-129
9		$\bar{\text{O}}\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	-231

Продолжение таблицы 17 – Энтальпии реакции образования ионов 1,2,4-триазола

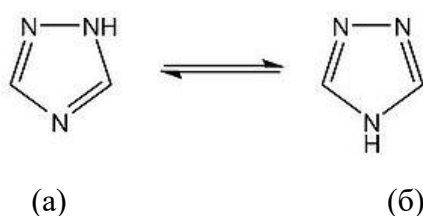
№	Строение иона	Реактант-ион	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
10		$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$	-330

Протонирование проходит по атому с более высокой основностью – пиридиновому атому азота, ион ассоциирован с молекулой воды. Возможно образование димера и тримера цепочечного строения подобно имидазолу, что согласуется с расчетами энтальпии реакции образования ионов.

Согласно классической теории [2] ионизации коронным разрядом реактант ионом является анион-радикал  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ . Однако при расчетах энтальпии реакции образования ионов отщеплением протона аналита гидроксид-ионом дают меньшие значения. Данная тенденция сохраняется для соединений различного строения. Возможное образование гидроксид иона под действием коронного разряда можно отразить следующей схемой.



В области отрицательной ионизации наименьшей величиной энтальпии образования 1,2,4-триазола обладает мономер в таутомерной форме (б).



Проверена чистота и подтверждено строение 1,2,4-триазола данными ЯМР спектроскопии (Приложения 14-15).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.28 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  146.91.

### 3.7 Исследование спектров ионной подвижности тиазола

Приготовление пробы тиазола проводили путем отбора 0,35 мл насыщенных паров в колбу объемом 35 мл. При измерении концентрации  $C = 975 \text{ мг/м}^3$  получен сигнал амплитудой 5000 ЕМЗР. Затем путем последовательного отбора пробы объемом 0,35 мл из предыдущей колбы в последующую уменьшали концентрацию до сигнала амплитудой 1050 ЕМЗР для концентрации  $C = 4 \cdot 10^{-5} \text{ мг/м}^3$ . При дальнейшем уменьшении концентрации сигнала не было выявлено.

По формулам (7-8) рассчитана концентрация насыщенных паров при температуре 298 К,  $P_{\text{н.п.}} = 2880 \text{ Па}$ ,  $M = 85 \text{ а.е.м}$  (Таблица 18).

Таблица 18 – Результаты определения тиазола

№ разведения	Объем насыщенного пара, мл	Концентрация, $\text{мг/м}^3$	Масса, г	Ионный ток сигнала $2,052 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , ЕМЗР
1	0,35	975	$3,4 \cdot 10^{-5}$	6000
2	0,35	9,75	$3,4 \cdot 10^{-7}$	5000
3	0,35	$9,75 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	3150
4	0,35	$9,75 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	1050

Значение ионной подвижности тиазола в области положительной ионизации составляет  $K_0 = 2,052 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  (Рисунок 28).

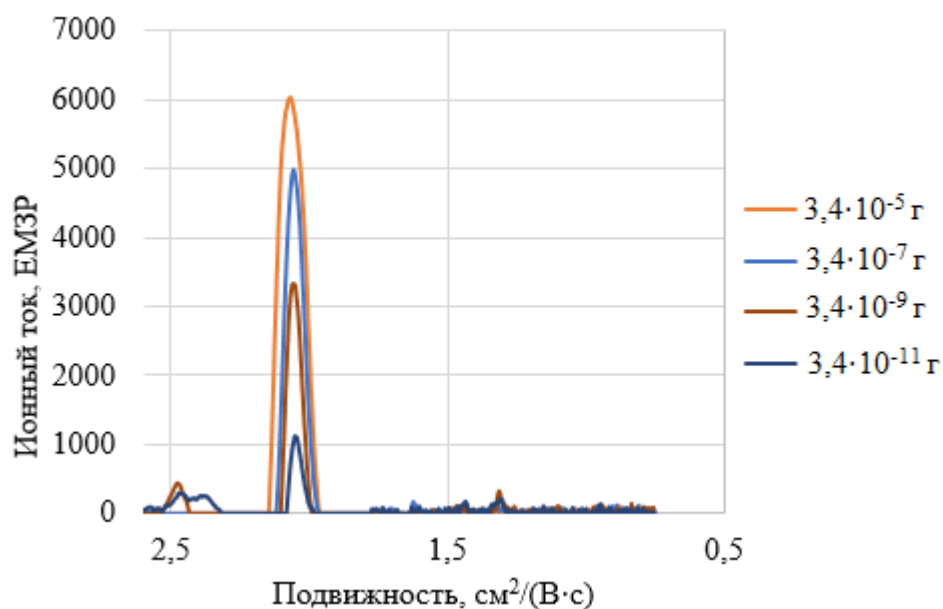
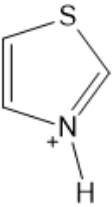
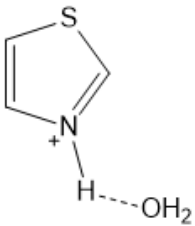


Рисунок 28 – Спектры ионной подвижности тиазола в области положительной ионизации проб разных масс

Проверена теория образования иона по атому азота с помощью расчетов энтальпии реакции образования ионов (Таблица 19).

Таблица 19 – Энтальпии реакции образования ионов тиазола

№	Строение иона	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1		-190
2		-285

Энтальпия реакции образования иона по атому серы положительна и составляет 37,47 кДж/моль, образование иону по атому серы, ассоциированного с молекулой воды, возможно, но менее энергетически выгодно и составляет 86,97 кДж/моль.

Проверена чистота и подтверждено строение тиазола данными ЯМР спектроскопии (Приложения 16-17).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  8.83 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.93 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1H), 7.38 (dd,  $J = 3.3, 1.9$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  152.83, 143.51, 118.69.

### 3.8 Обобщение результатов исследования азотсодержащих гетероциклических соединений

В рамках данного исследования были выбраны азотсодержащие гетероциклические соединения с наличием  $sp^2$ -гибридного атома азота пиридинового типа. Проведение математической обработки (Рисунок 29) позволило выявить и интерпретировать специфические сигналы. Сравнительный анализ спектров ионной подвижности (Таблица 20) азотсодержащих гетероциклических соединений был выполнен с целью выявления закономерностей и характеристических сигналов ионов имидазола, *N*-метилимидазола, 1,2-диметилимидазола, пиридина, пиразола, 1,2,4-триазола, тиазола [3].

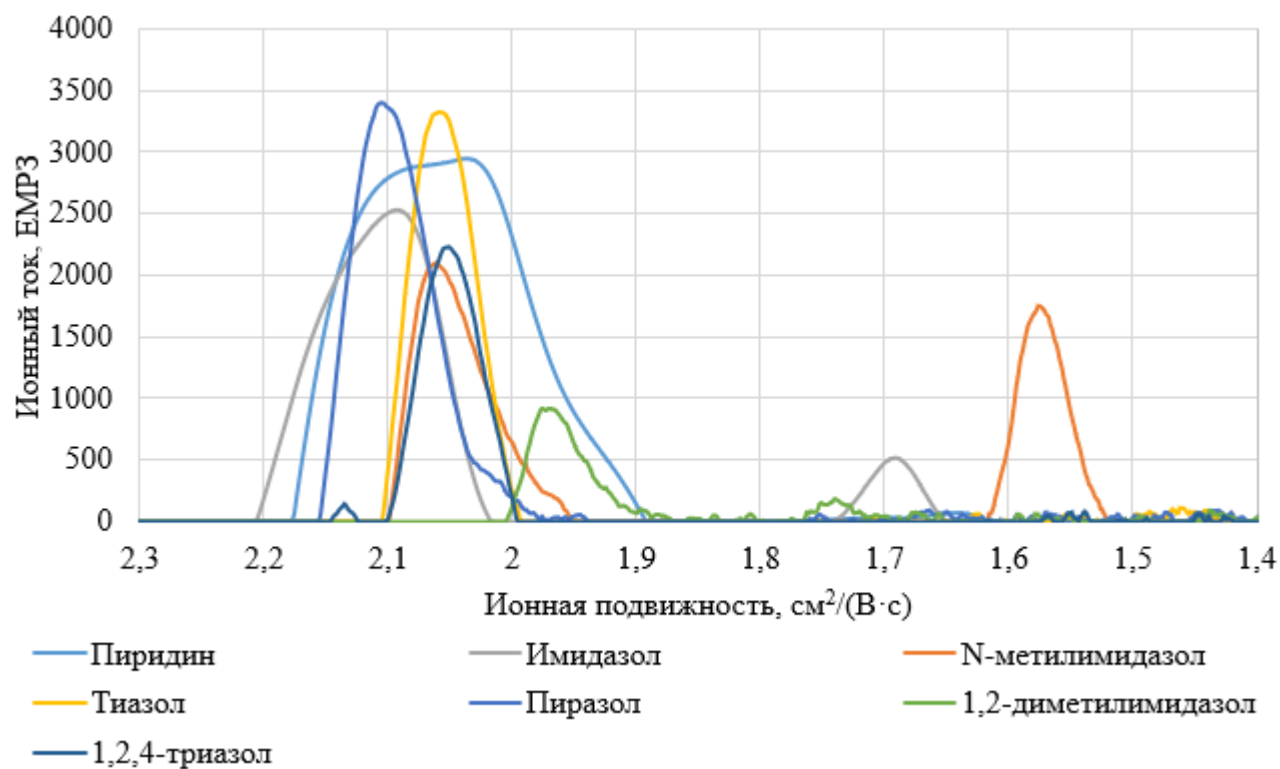
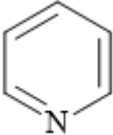
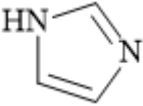
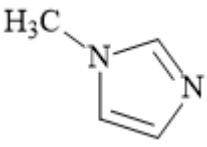
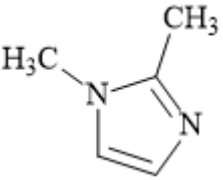
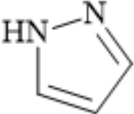


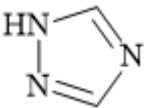
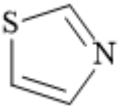
Рисунок 29 – Сравнительная ионограмма гетероциклических соединений азота

Таблица 20 – Подвижность сигналов 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	—



Продолжение таблицы 20 – Подвижность сигналов азотсодержащих гетероциклических соединений

Вещество	Структурная формула	Молекулярная масса, а.е.м.	Сигнал №1, см <sup>2</sup> /(В·с)	Сигнал №2, см <sup>2</sup> /(В·с)
1,2,4-Триазол		69	2,010	–
Тиазол		85	2,052	–
Среднее значение	-	78	2,048	1,590

На основании анализа спектров ионной подвижности был сделан вывод о наличии устойчивого сигнала в области подвижности  $K_0 = 2,048 \pm 0,070$  см<sup>2</sup>/(В·с), который был идентифицирован как соответствующий протонированной форме мономера пиридина по атому азота пиридинового типа. Это согласуется с ранее рассчитанными значениями энтальпий образования соответствующих ионов. Примечательно, что данный сигнал является единственным для спектров ионной подвижности таких соединений, как тиазол, пиридин, *N*-метилимидазол, 1,2-диметилимидазол, 1,2,4-триазол и пиразол.

Наблюдаются устойчивые сигналы в спектрах имидазола, 1,2-диметилимидазола и *N*-метилимидазола также регистрируются устойчивые сигналы, которые относятся к протонированным формам их димеров согласно анализу площадей пиков во время измерения. Однако следует отметить, что использование димерных сигналов для обнаружения *N*-метилимидазола и 1,2-диметилимидазола возможно только в случае обнаружения высоких концентраций данных соединений.

Подтверждена гипотеза о наличии характеристического сигнала для группы сходных по строению азотсодержащих гетероциклических соединений в интервале значений молекулярной массы от 60 до 100 а.е.м. Данная группа может быть обнаружена в одном достаточно узком интервале значений ионной подвижности  $K_0 = 1,970 - 2,100$  см<sup>2</sup>/(В·с)

Установлена зависимость ионной подвижности от молекулярной массы димеров азотсодержащих гетероциклических соединений (Рисунок 30).

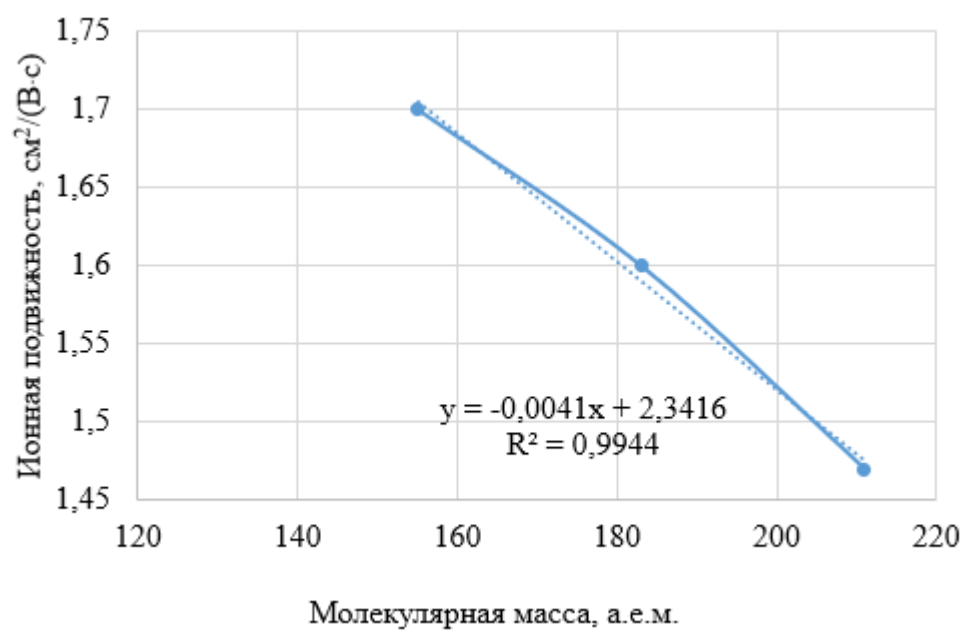


Рисунок 30 – Зависимость ионной подвижности от молекулярной массы димеров азотсодержащих гетероциклических соединений

Определено уравнение линейной аппроксимации  $y = -0,0041x + 2,3416$  с величиной достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,9944$ .

## ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРОВ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ АВАРИЙНО ХИМИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

### 4.1 Особенности методики исследования аварийно химически опасных веществ

Выводы по экспериментальной работе предыдущей главы легли в основу разработки методов детектирования представленных ниже аварийно химически опасных веществ. Для исследования были выбраны следующие соединения: акрилонитрил, бромциан, сероуглерод, хлорацетон, трис(2-хлорэтил)амин, метилмеркаптан, бромметан, хлорацетофенон. Эти соединения токсичны, представляют опасность для населения, легко доступны, поскольку являются компонентами промышленных процессов. Применение этих веществ в местах массового скопления людей вызывает ярко выраженный токсический эффект с поражением органов верхних дыхательных путей. Характеристики аварийно опасных химических веществ представлены ниже (Таблица 21) [27].

Таблица 21 – Характеристики аварийно опасных химических веществ

Наименование	Молекулярная масса, а.е.м.	ПДК м.р. в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности	Давление насыщенных паров при 20 °С, мм рт.ст.
Акрилонитрил	53	0,5	2	85
Сероуглерод	76	0,03	2	298
Бромциан	106	0,1*	—	88,4
Хлорацетон	92,5	0,1*	—	9,6
Метилмеркаптан	48	$9 \cdot 10^{-6}$	2	1351,8
Трис(2-хлорэтил)амин	204,5	—	—	0,007
Бромметан	94	5*	2	1380
Хлорацетофенон	154,5	$3 \cdot 10^{-5}$ *	—	$1,3 \cdot 10^2$

Для веществ, отмеченных звездочкой "\*", приведены ПДК среднесуточные в атмосферном воздухе населенных мест в связи с отсутствием ПДК максимальных разовых.

В диссертации проведены исследования на ГАС «Сегмент» и ИДД «Кербер-Т». В данной главе представлены спектры ионной подвижности для ГАС «Сегмент», т.к. он предназначен для работы в круглосуточном режиме и его использование для контроля состава воздуха в местах массового скопления людей является наиболее надежным и перспективным. Проведен сравнительный анализ со спектрами ионной подвижности с ИДД «Кербер-Т».

В данной главе представлены спектры ионной подвижности в диапазоне различных концентраций, а также 6 контрольных измерений выбранной наиболее оптимальной концентрации для детектирования исследуемых соединений.

#### 4.2 Исследование спектров ионной подвижности сероуглерода

Пробы насыщенного пара сероуглерода отбирали микрошприцом и помещали в тарированные колбы объемом 125 мл и 300 мл.

По формулам (7-8) рассчитана концентрация насыщенных паров при температуре 298 К,  $P_{н.п.} = 39597$  Па,  $M = 76$  а.е.м. (Таблица 22).

Таблица 22 – Результаты определения сероуглерода

Объем насыщенного пара, мкл	Объем колбы, мл	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала 2,384 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 2,150 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 2,064 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР
2,4	300	10	250	400	100
5	125	50	750	750	230
10	125	100	330	1150	640
50	125	500	1150	2200	1800

Получены сигналы в отрицательной области ионизации при разных концентрациях (Рисунок 31).

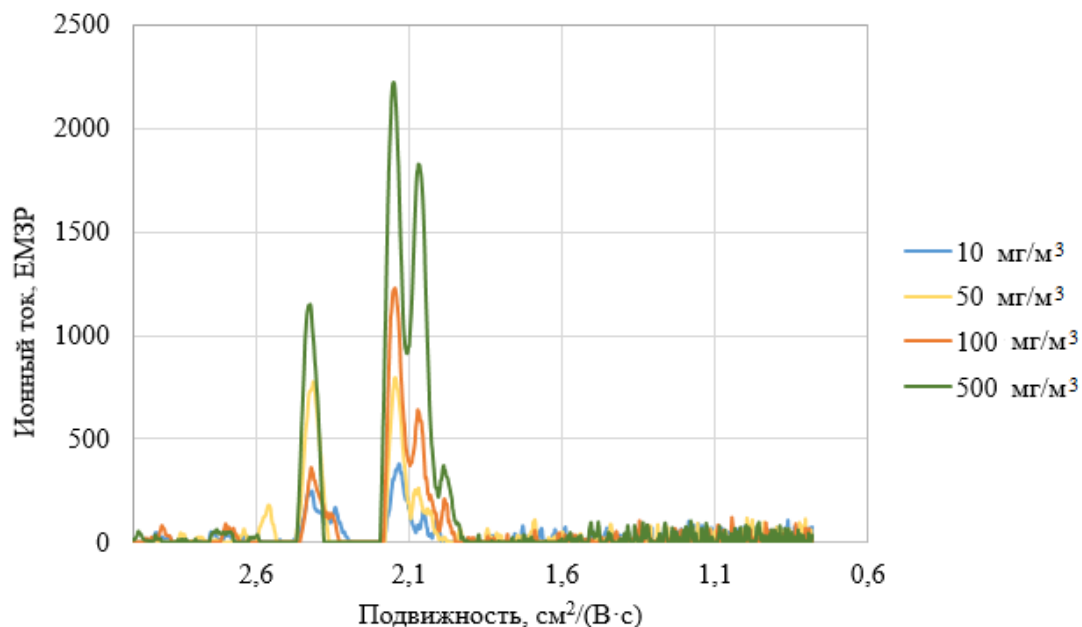


Рисунок 31 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» сероуглерода при различных концентрациях

Показаны графики одной и той же концентрации с целью определения сходимости сигналов для внесения в базу данных (Рисунок 32).

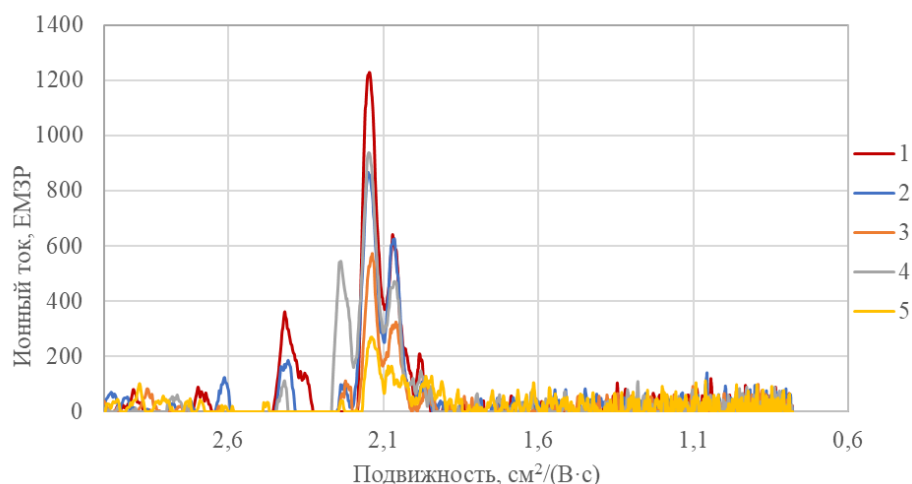


Рисунок 32 – Обработанные ионограммы на ГАС «Сегмент» сероуглерода концентрацией  $C = 100 \text{ мг/м}^3$

Значения амплитуд сигналов, внесенных в таблицы, отличаются от значений ионного тока на графиках обработанных ионограмм в данной главе. Это является следствием математической обработки спектров, представленных в работе. Сравнительные относительные значения амплитуд сохраняются. Представлены результаты измерений сероуглерода концентрацией  $C = 100 \text{ мг/м}^3$  с усредненным значением ионной подвижности (Таблица 23).

Таблица 23 – Ионные подвижности и амплитуды сероуглерода на ГАС «Сегмент» концентрацией  $100 \text{ мг/м}^3$

№ измерения	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Сигнал №1								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,384	2,385	2,384	2,384	2,381	2,383	2,384	0,06
Амплитуда, ЕМЗР	7175	6333	6362	6239	6659	6540	6554	-
Сигнал №2								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,149	2,150	2,149	2,151	2,149	2,150	2,150	0,04
Амплитуда, ЕМЗР	1602	1236	1207	1148	1240	1236	1287	-
Сигнал №3								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,066	2,062	2,064	2,063	2,066	2,065	2,064	0,08
Амплитуда, ЕМЗР	504	228	230	422	249	329	327	-

На спектре наблюдается появление двух аналитически значимых сигналов с подвижностью  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Амплитуда пика  $K_0 = 2,384 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$

незначительна, а совпадение подвижности с фоновым пиком затрудняет его использование, поэтому для определения аналита предлагается использование сигналов с ионной подвижностью  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [89].

Для идентификации строения ионов проведено сравнение спектра сероуглерода концентрацией  $100 \text{ мг/м}^3$  со спектрами ионной подвижности диоксида серы и сероводорода (Рисунок 33). Пары сероводорода в воздухе концентрацией  $C = 5,6 \text{ мг/м}^3$  генерировали микроампулой и смешивали с воздухом посредством динамической установки «Микрогаз-ФМ11» [89]. Диоксид серы в сухом воздухе концентрацией  $C = 9,3 \text{ мг/м}^3$  получали из газового баллона.

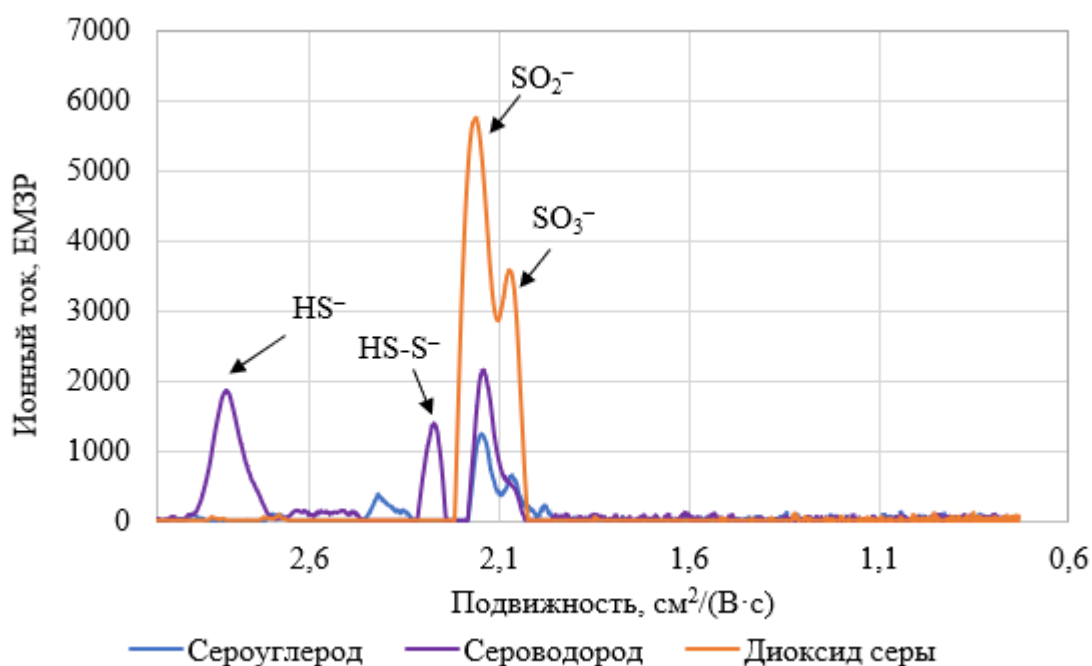


Рисунок 33 – Сравнительная ионограмма сероуглерода, сероводорода и диоксида серы в области отрицательной ионизации на ГАС «Сегмент»

Установлено, что в ионограммах всех исследованных серосодержащих соединений присутствуют сигналы с ионной подвижностью  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Данные сигналы идентифицированы при сопоставлении спектров серосодержащих соединений со спектром образцового диоксида серы концентрацией  $C = 9,3 \text{ мг/м}^3$ .

Высказано предположение о том, что реакция образования диоксида серы происходит под действием коронного разряда из серосодержащих аналитов. Это согласуется с расчетом энтальпии модельной реакции, составляющей  $-766,51 \text{ кДж/моль}$ .



Концентрация углекислого газа в атмосферном воздухе составляет в среднем  $0,04 \%$  (по объему), что обуславливает его присутствие в фоновых пиках спектра ионной подвижности [9].

Показателем образования углекислого газа может служить увеличение амплитуды фонового пика с ионной подвижностью  $K_0 = 2,384 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [176].

Ионизация предполагается по следующим схемам (Таблица 24):

Таблица 24 – Энтальпии реакции образования ионов диоксида и триоксида серы

Реакция образования ионов	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
$\text{O}=\text{S}=\text{O} + \bar{\text{O}}\text{H}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}=\text{S}-\text{O}^- \\   \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2 \end{array}$	-247
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{S}=\text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} + \bar{\text{O}}\text{H}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}=\text{S}-\text{O}^- \\   \\ \text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2 \end{array}$	-420

Установлено, что пик с ионной подвижностью  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  относится к образованию иона диоксида серы, а сигнал подвижностью  $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  является продуктом окисления диоксида серы в приборе. Показана возможность образования анион-радикала триоксида серы за счет энергии коронного разряда при расчете энтальпии реакции [177].

Минимальный предел обнаружения по формуле (13) составляет  $C = 14 \text{ мг/м}^3$  (Приложение 18).

#### 4.3 Исследование спектров ионной подвижности метилмеркаптана

Пробы насыщенного пара метилмеркаптана отбирали шприцом и помещали в колбы объемом 25 мл. По формулам (7-8) рассчитана концентрация насыщенных паров при температуре 298 К,  $P_{\text{н.п.}} = 100\,000 \text{ Па}$ ,  $M = 48 \text{ а.е.м.}$

Отобрали 1 мл насыщенных паров в колбу №2 объемом 500 мл, таким образом, разбавили насыщенные пары в 500 раз. Для получения конечных концентраций использовали пары из колбы №2 (Таблица 25). Далее микрошприцом Agilent или инсулиновым шприцом отбирали пары в колбы объемом 25 мл.

Проведена математическая обработка серии спектров метилмеркаптана в области отрицательной (Рисунок 34) и положительной (Рисунок 35) ионизации на ГАС «Сегмент». Эксперименты проводились при различных концентрациях

Таблица 25 – Результаты определения метилмеркаптана

Объем насыщенного. пара колбы №2, мкл	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала 2,243 см <sup>2</sup> /(В·с) (–), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 2,150 см <sup>2</sup> /(В·с) (–), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 1,882 см <sup>2</sup> /(В·с) (+), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 1,721 см <sup>2</sup> /(В·с) (+), ЕМЗР
10	1,6	2000	1000	350	250
100	16	1150	3950	580	400
250	40	1150	1500	1050	600
500	80	350	4750	1500	600

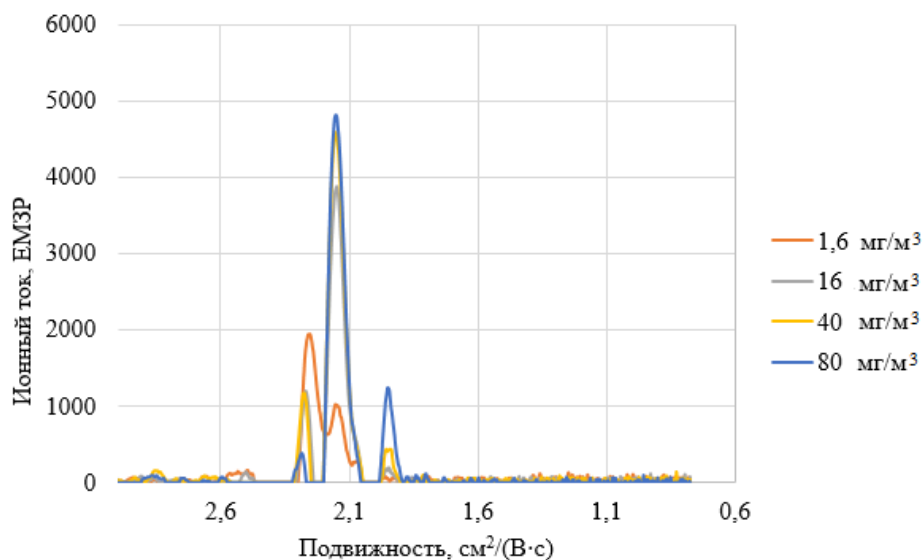


Рисунок 34 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» метилмеркаптана при различных концентрациях в области отрицательной ионизации

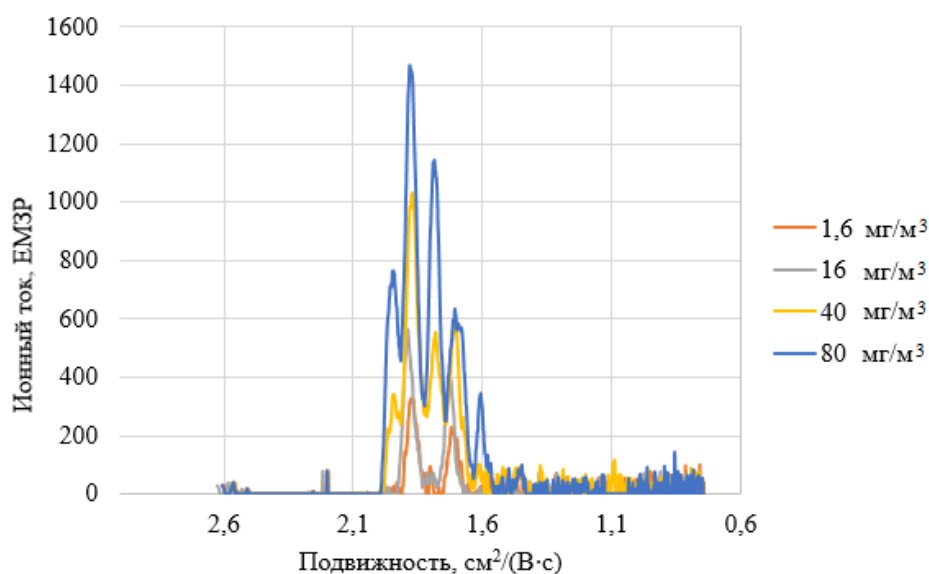


Рисунок 35 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» метилмеркаптана при различных концентрациях в области положительной ионизации



Для ионограммы концентрацией  $C = 80 \text{ мг/м}^3$  в области положительной ионизации наблюдаются сигналы с подвижностями 1,982, 1,882, 1,786, 1,697, 1,611  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с одинаковой разностью значений подвижности, составляющей около  $K_0 = 0,09 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Одинаковая разность между значениями ионной подвижности соседних сигналов может свидетельствовать о том, что при ионизации коронным разрядом образуются соединения, содержащие цепочки из атомов серы (Таблица 26). Пик  $K_0 = 1,882 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  на ионограмме метилмеркаптана в области положительной ионизации соответствует сигналу сероводорода.

При повышенной концентрации может образовываться димер или смешанный димер:

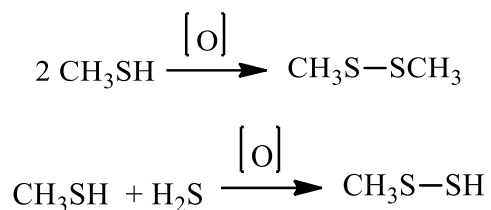


Таблица 26 – Энтальпии реакции образования ионов серосодержащих соединений в области положительной ионизации

Реакция образования иона	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{S}^+-\text{H} \cdots \text{OH}_2 \end{array}$	-127
$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \begin{array}{c} \text{SH} \\   \\ \text{H}-\text{S}^+-\text{H} \cdots \text{OH}_2 \end{array}$	-145
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}-\text{S} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{S}^+-\text{H} \cdots \text{OH}_2 \end{array}$	-116
$\begin{array}{c} \text{HS} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HS}-\text{S}^+-\text{H} \cdots \text{OH}_2 \end{array}$	37

Измерения для внесения сигналов в базу данных метилмеркаптана показали хорошую сходимость сигналов в области отрицательной (Рисунок 36, Таблица 27) и положительной (Рисунок 37, Таблица 28) ионизации по подвижности и амплитуде пиков. Появление сигнала подвижностью  $K_0 = 2,243 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  коррелирует с влажностью сит и разрешением спектра, в случае повышения влажности пик не разрешается относительно сигналов фона, и может быть получен ложноотрицательный результат.

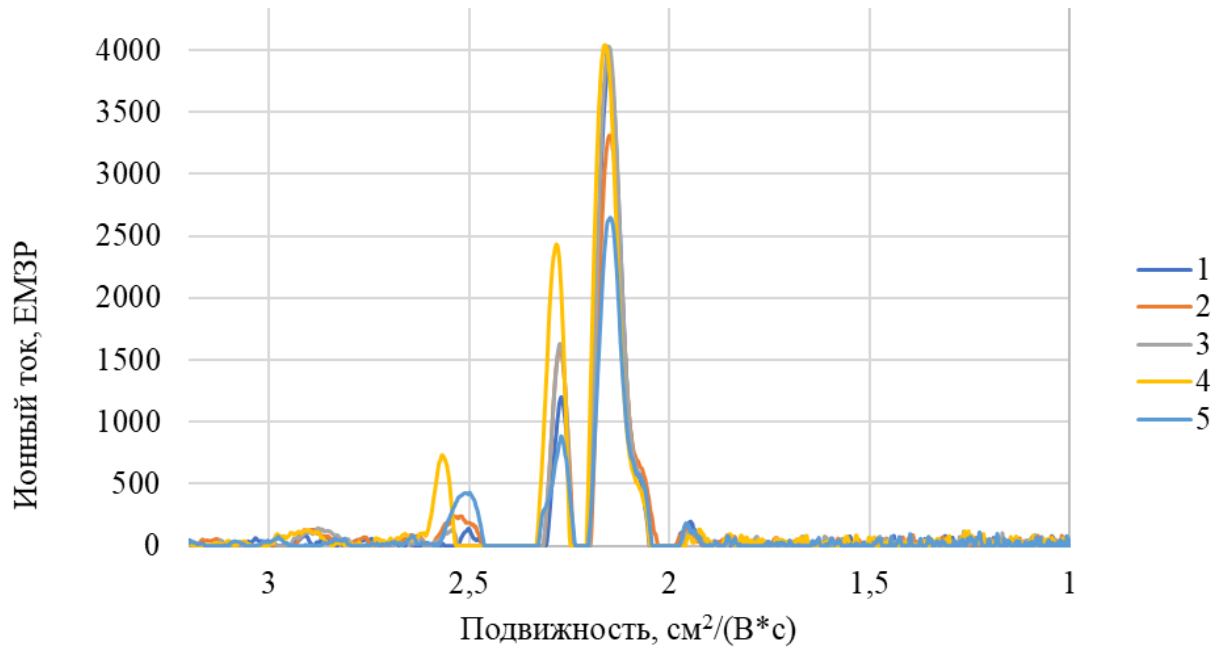


Рисунок 36 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» метилмеркаптана концентрацией  $C = 16 \text{ мг/м}^3$  в области отрицательной ионизации

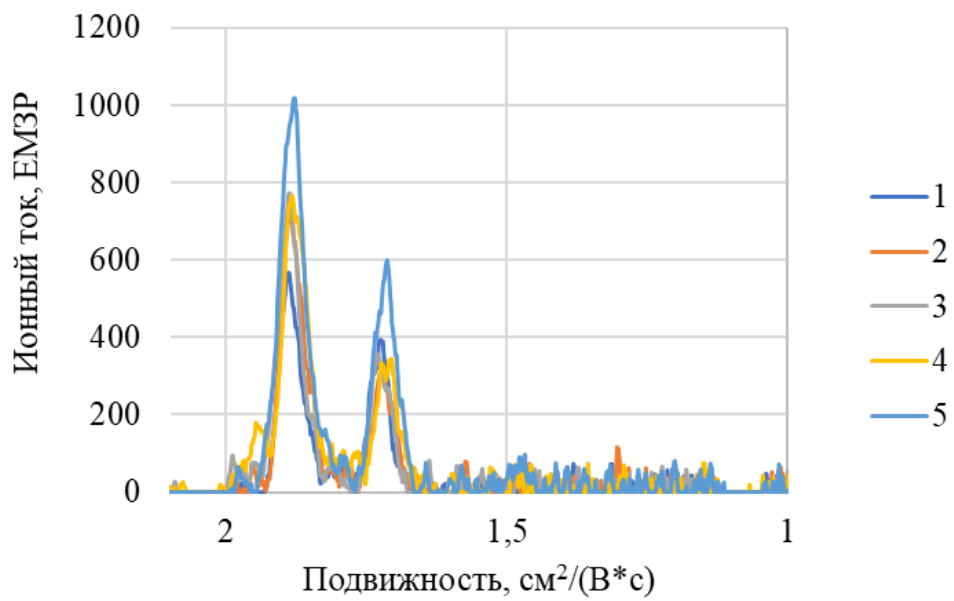


Рисунок 37 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» метилмеркаптана концентрацией  $C = 16 \text{ мг/м}^3$  в области положительной ионизации

Таблица 27 – Ионные подвижности и амплитуды метилмеркаптана на ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 16 \text{ мг/м}^3$  в области отрицательной ионизации

№ измерения	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Сигнал №1								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,244	2,245	2,242	2,245	2,241	2,243	2,243	0,07
Амплитуда, ЕМЗР	2400	4246	3332	4188	2595	3332	3352	-
Сигнал №2								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,150	2,142	2,151	2,153	2,141	2,243	2,150	1,80
Амплитуда, ЕМЗР	3357	1241	2539	2051	3862	2152	2000	-

Таблица 28 – Ионные подвижности и амплитуды метилмеркаптана на ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 16 \text{ мг/м}^3$  в области положительной ионизации

№ измерения	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Сигнал №1								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,882	1,880	1,885	1,881	1,879	1,884	1,882	0,12
Амплитуда, ЕМЗР	834	899	1013	981	1202	809	956	-
Сигнал №2								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,725	1,720	1,719	1,720	1,717	1,730	1,721	0,28
Амплитуда, ЕМЗР	611	477	2539	618	754	2257	1209	-

Рекомендуется использование значения сигнала ионной подвижности  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с отклонением (ОСО) в 0,7% в области отрицательной ионизации, а также сигналов  $K_0 = 1,882 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 1,721 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в области положительной ионизации с отклонением (ОСО) 0,7%.

Для установления строения ионов была построена сравнительная ионограмма серосодержащих соединений и проведено сравнение с диоксидом серы и сероводородом (Рисунок 38).

Сравнение ионограмм серосодержащих соединений с ионограммой диоксида серы концентрации  $C = 9,3 \text{ мг/м}^3$  показало, что в условиях ионизации коронным разрядом происходит образование диоксида серы из метилмеркаптана и сероуглерода. Это согласуется с появлением сигналов с подвижностями  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в спектрах ионной подвижности серосодержащих соединений.

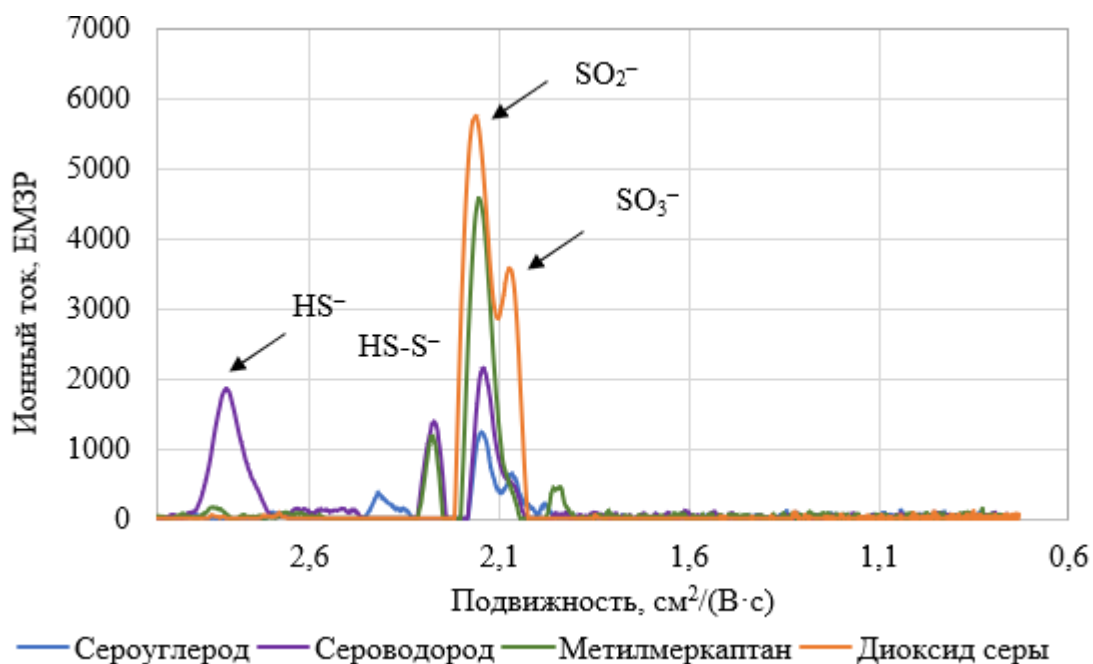


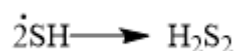
Рисунок 38 – Сравнительная ионограмма серосодержащих соединений в области отрицательной ионизации на ГАС «Сегмент»

Установлено, что в ионограммах метилмеркаптана и сероводорода 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 идентифицированы при сопоставлении спектров серосодержащих соединений со спектром образцового сероводорода концентрацией  $C = 5,6 \text{ мг/м}^3$ , полученного на динамической установке «Микрогаз-ФМ11».

Рассчитанная энтальпия реакции окисления сероводорода до диоксида серы составляет - 3536,10 кДж/моль. Реакция реализуется при работе спектрометров ионной подвижности при атмосферном давлении, что подтверждается образованием сигналов  $\text{SO}_2$  (Рисунок 38).



Коронный разряд вызывает диссоциацию сероводорода. Образуются следующие частицы [178]:



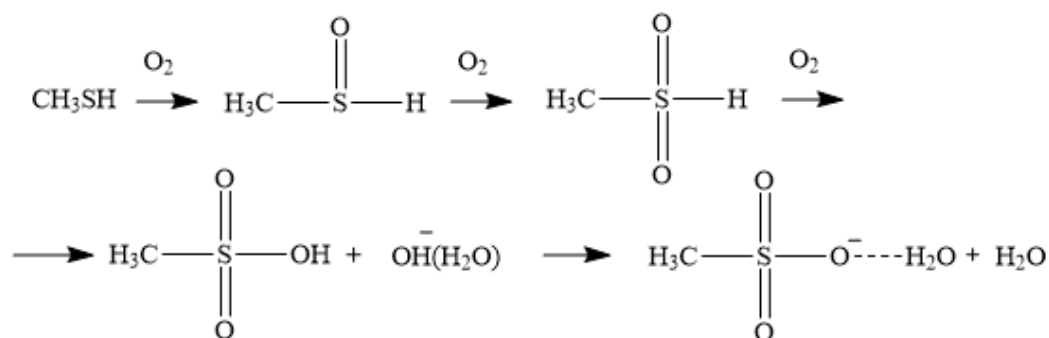
Далее идет ионизация по схемам (Таблица 29):

Таблица 29 – Энтальпии реакции образования ионов серосодержащих соединений

Реакция образования ионов сероводорода	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
$\dot{\text{S}}\text{H} + {}^-\text{OH} \longrightarrow \text{S}^- + \text{H}_2\text{O}$	-217
$\dot{\text{S}}\text{H} + {}^-\text{OH}(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{S}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-232
$\text{H}_2\text{S} + {}^-\text{OH}(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-20
$\text{H}_2\text{S}_2 + {}^-\text{OH} \longrightarrow \text{HS}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-313
$\text{H}_2\text{S}_2 + {}^-\text{OH}(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{HS}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-100
$\text{CH}_3\text{—SH} + {}^\ominus\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—OH} + \text{HS}^\ominus$	-219

Ион  $\text{HS}^-$  относится к сигналу ионной подвижности  $K_0 = 2,820 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , тогда второй сигнал сероводорода подвижностью  $K_0 = 2,270 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  может быть сигналом  $\text{HS}_2^-$ .

Предполагается образование иона метансульфоновой кислоты по данному механизму для сигнала с подвижностью  $K_0 = 1,932 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [178].



Минимальный предел обнаружения по формуле (13) составляет  $11 \text{ мг/м}^3$  (Приложение 19).

#### 4.4 Исследование спектров ионной подвижности акрилонитрила

Пробу жидкого акрилонитрила отбирали микрошприцом и помещали в колбу объемом 1250 мл. После отбора аликвоты выдерживали колбу при комнатной температуре 10 минут до полного испарения капли со стенок колбы. Рассчитана концентрации аналита при температуре 298 К и плотности акрилонитрила 0,806 г/мл, равная  $C = 500 \text{ мг/м}^3$ .

Получена ионограмма в области положительной ионизации (Рисунок 39).

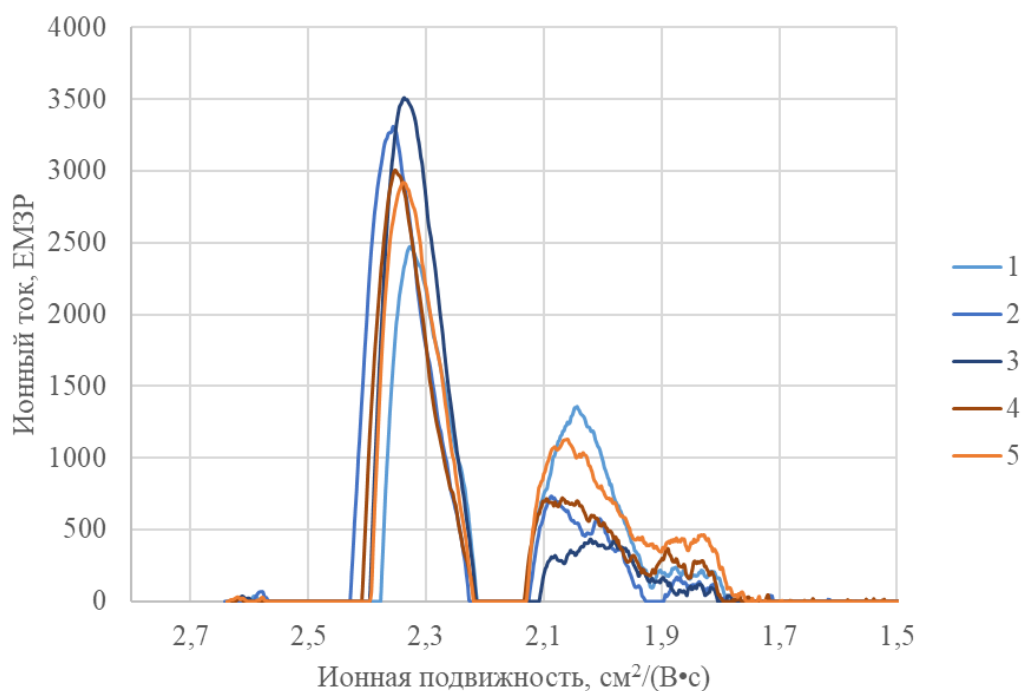


Рисунок 39 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» акрилонитрила при концентрации 500 мг/м³

В таблице показаны данные шести измерений одной и той же концентрации для формирования базы данных (Таблица 30).

Таблица 30 – Ионные подвижности и амплитуды акрилонитрила на ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 500 \text{ мг/м}^3$

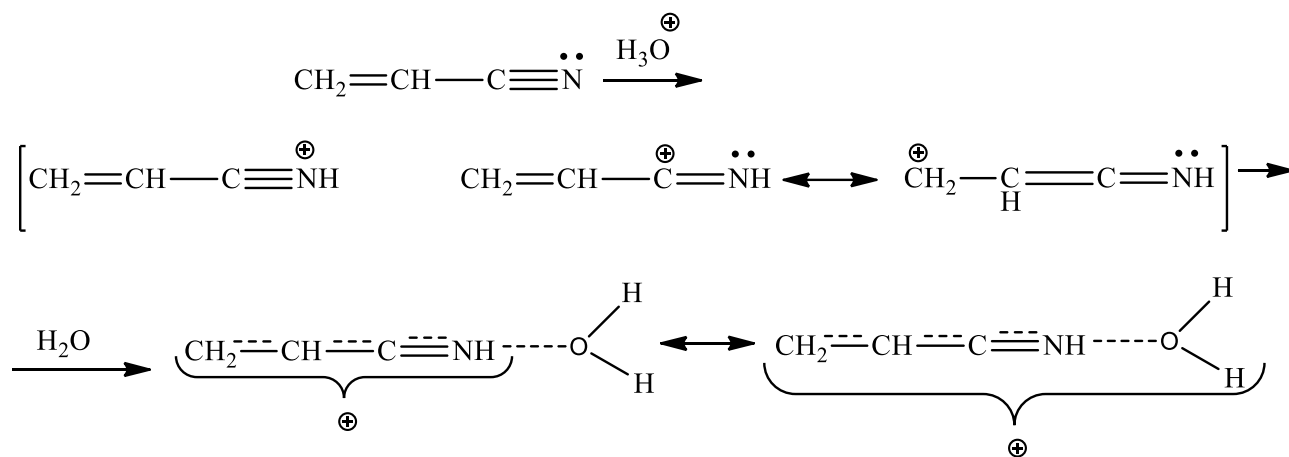
№ измерения	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Сдвиг фонового пика								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,358	2,361	2,382	2,388	2,366	2,310	2,361	1,17
Амплитуда, ЕМЗР	9846	8980	8335	7962	8386	8737	8707	-
Сигнал №1								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,025	2,014	2,058	2,066	2,057	2,043	2,044	1,01
Амплитуда, ЕМЗР	202	4615	956	1142	1224	1890	1672	-
Сигнал №2								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,852	1,816	1,883	1,875	1,833	1,856	1,852	1,53
Амплитуда, ЕМЗР	338	415	468	149	667	405	407	-

В ходе измерения так же, как и на ИДД «Кербер-Т» наблюдался сдвиг фонового пика либо образование иона с подвижностью, близкой к подвижности фонового пика, и рост сигналов с подвижностью  $K_0 = 2,044 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 1,852 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Использование сдвига фонового пика не представляется возможным при реализации текущих алгоритмов измерения. Пик  $K_0 = 2,044$

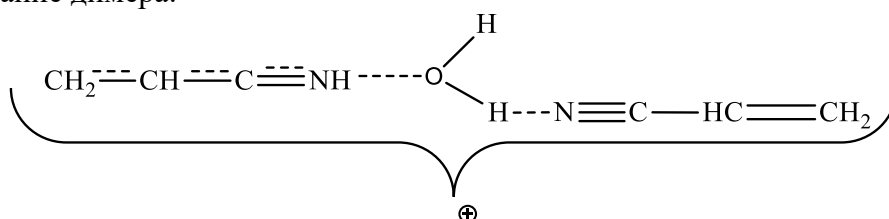
$\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  нестабилен с небольшой амплитудой, поэтому рекомендовано использование одного пика  $K_0 = 1,852 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Данный сигнал стабилен и значение ионной подвижности совпадает со значением, полученном на ИДД «Кербер-Т».

Молекула акрилонитрила представляет собой сопряженную систему делокализованных связей, строение которой можно представить резонансным гибридом. В молекуле акрилонитрила атомы углерода винильного фрагмента имеют  $\text{sp}^2$ -гибридизацию, углерод и азот нитрильного фрагмента имеют  $\text{sp}$ -гибридизацию.

Акрилонитрил может ионизироваться по следующей схеме в области положительной ионизации:



Образование димера:



Общее смещение электронной плотности в сопряженной молекуле акрилонитрила приводит к эффективному отрицательному заряду на атоме азота, и может определять направление образования положительного иона. Однако азот в  $\text{sp}$ -гибридном состоянии обладает низким значением энергии ВЗМО. Это затрудняет протонирование по атому азота. Других центров протонирования в акрилонитриле нет. Отсутствие сигналов в области отрицательной ионизации связано с тем, что в молекуле акрилонитрила нет доступных для депротонирования углерода или отщепления нуклеофильной группы.

Проведены расчеты энтальпии реакции для предполагаемых строений ионов (Таблица 31):

Таблица 31 – Энтальпии реакции образования ионов акрилонитрила на ГАС «Сегмент»

Строение иона	Энтальпия реакции образования иона, кДж/моль
$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{NH}^+$	-84,7673
$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{OH}_2$	-214,193

Расчет показал, что димер акрилонитрила при данных условиях не образуется. Возможно, что первый пик соответствует протонированной форме акрилонитрила, а второй - протонированной гидратированной форме мономера.

До концентраций  $C = 500 \text{ мг/м}^3$  на ГАС «Сегмент» и  $C = 2500 \text{ мг/м}^3$  на ИДД «Кербер-Т» пики наблюдаются неясные с амплитудой на уровне шума, а после увеличения данных концентраций увеличение амплитуды не происходит, однако наблюдается дрейф спектра в сторону меньших значений ионной подвижности. В связи с этим рекомендован увеличенный интервал детектирования ионной подвижности до 1,5 %.

Проверена чистота и подтверждено строение акрилонитрила данными ЯМР спектроскопии (Приложения 20-21).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  6.13 (dd,  $J = 73.1, 14.8 \text{ Hz}$ , 2H), 5.65 (dd,  $J = 17.9, 11.7 \text{ Hz}$ , 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ -138.00, 117.4, 108.2.

#### 4.5 Исследование спектров ионной подвижности хлорацетона

По формулам (7-8) рассчитана концентрация насыщенных паров при температуре 298 К, объеме колбы 125 мл,  $P_{н.н} = 1500 \text{ Па}$ ,  $M = 92,5 \text{ а.е.м.}$  (Таблица 32).

Таблица 32 – Результаты определения хлорацетона

Объем насыщенного пара, мкл	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала 2,699 см <sup>2</sup> /(В·с), ЕМЗР
2,25	1	700
4,5	2	2100
6,75	3	3050
11	5	5050

Оценены относительные количества ионов хлорацетона с помощью сравнительной ионограммы хлорацетона на ГАС «Сегмент». Эксперименты осуществлялись при различных концентрациях анализируемого вещества. Полученные данные подверглись математической обработке (Рисунок 40).



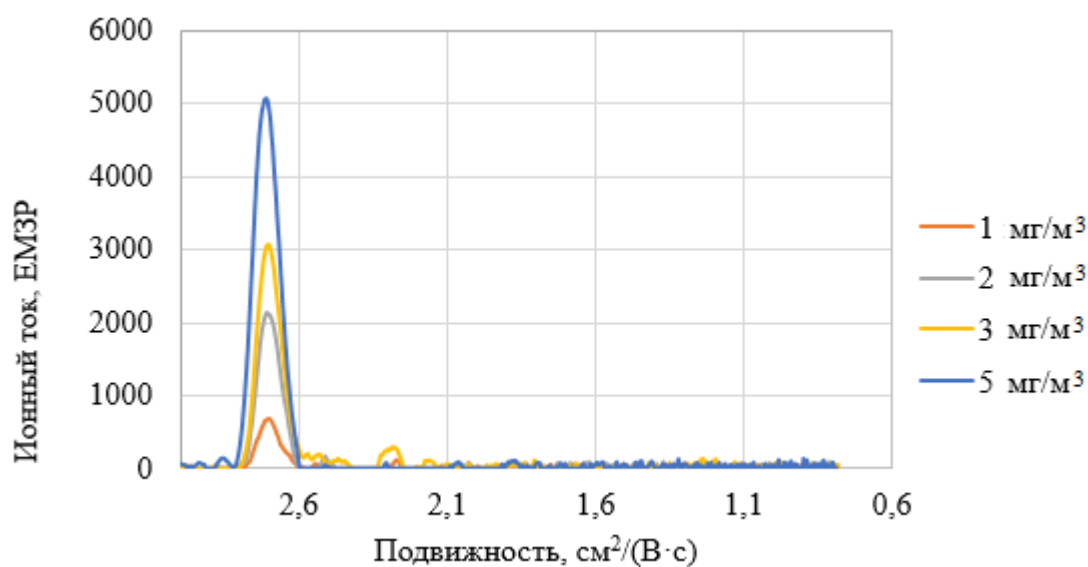


Рисунок 40 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» хлорацетона при различных концентрациях

В ходе исследования был зарегистрирован только один сигнал в области отрицательной ионизации. Установлена оптимальная концентрация для детектирования, равная  $C = 5 \text{ мг/м}^3$ . Ниже представлен график измерений концентрацией  $C = 5 \text{ мг/м}^3$  для определения усредненного значения подвижности и амплитуды (Рисунок 41).

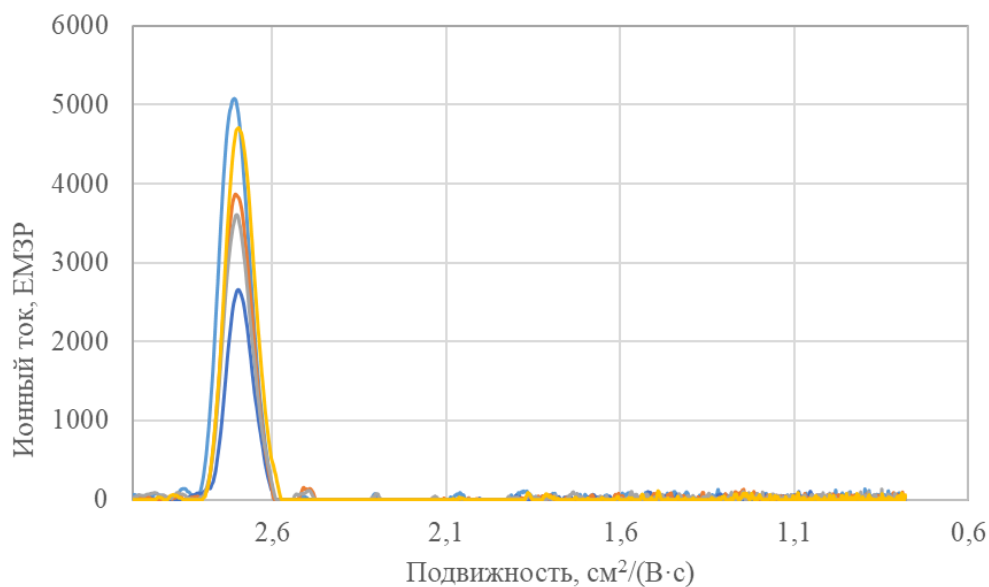


Рисунок 41 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» хлорацетона концентрацией  $C = 5 \text{ мг/м}^3$

Определены значения ионной подвижности и амплитуды характеристического пика (Таблица 33).

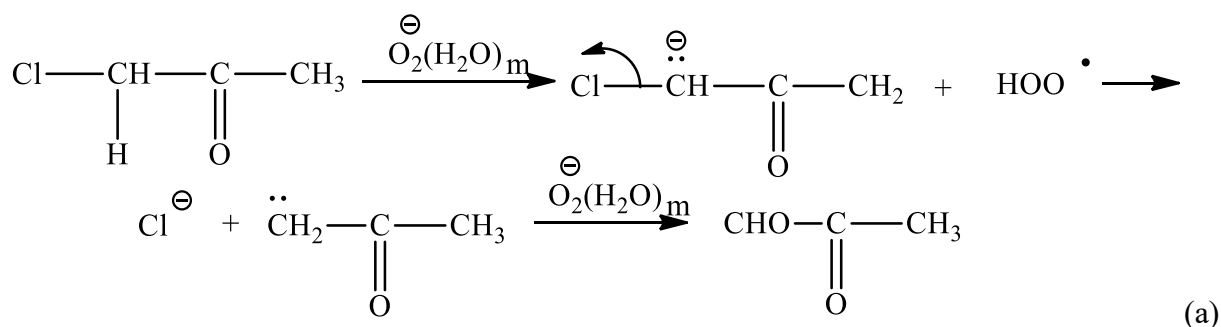
Таблица 33 – Ионные подвижности и амплитуды хлорацетона на ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 5 \text{ мг/м}^3$

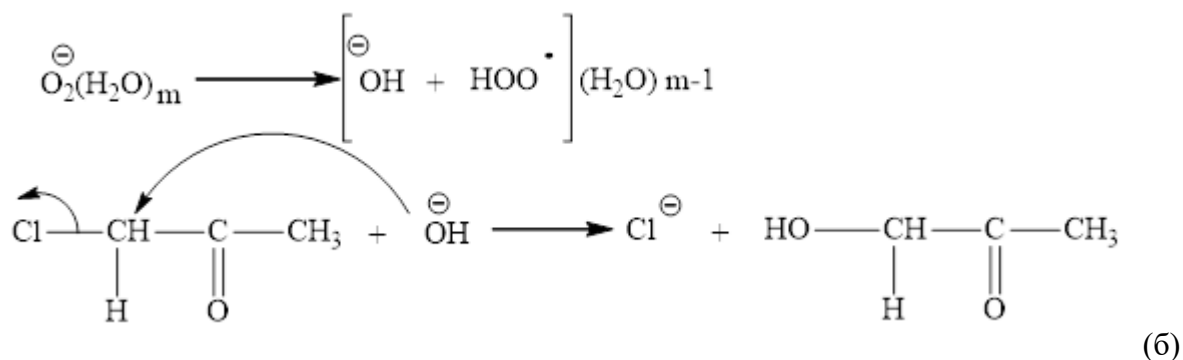
№ измерения	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,7	2,699	2,703	2,698	2,697	2,620	2,699	1,01
Амплитуда, ЕМЗР	3829	2937	3421	3546	3383	3430	3424	-

Ионная подвижность характеристического пика хлорацетона соответствует характеристическому пику иона хлороводорода. Амплитуды на ГАС «Сегмент» выше по сравнению с ИДД «Кербер-Т» на 26%. Различия чувствительности обусловлены конструкцией приборов.

Несмотря на полученное значение ионной подвижности  $K_0 = 2,699 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  хлорацетона, рекомендовано использование значения  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с отклонением (ОСО) не менее 2,5 % для всех хлорсодержащих соединений, так как сигнал в данной области спектра сильно зависит от внешних факторов: температуры, влажности и атмосферного давления. Пик имеет тенденцию сдвига в область меньших значений ионной подвижности.

Особенностью распределения электронной плотности в молекуле хлорацетона является наличие двух электроноакцепторных групп, хлора и карбонильной группы, что определяет низкое сродство к протону и высокое сродство к электрону. С-Н связь у  $\alpha$ -углеродного атома, связанного с галогеном, способна проявлять заметную СН-кислотность. Это определяет легкость депротонирования и образование отрицательного иона. Другой вариант ионизации может быть связан с нуклеофильной атакой связи углерод-хлор генерируемым при ионизации гидроксид-ионом. Протонирование с образованием положительных ионов маловероятно [89].





Расчеты энтальпии образования иона показали, что наиболее вероятным является образование хлорид-иона по схеме (б), энтальпия реакции образования хлорид-иона составляет  $-86,2$  кДж/моль, энтальпия реакции образования иона по схеме (а) положительная.

Минимальный предел обнаружения по формуле (13) составляет  $C = 0,4$  мг/м<sup>3</sup> (Приложение 22).

Проверена чистота и подтверждено строение хлорацетона данными ЯМР спектроскопии (Приложения 23-24).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  4.06 (s, 2H), 2.25 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  200.12, 48.72, 26.90.

#### 4.6 Исследование спектров ионной подвижности трис(2-хлорэтил)амин

Пробы насыщенного пара трис(2-хлорэтил)амин отбирали микрошприцом Agilent и помещали в колбы объемом 25 мл.

По формулам (7-8) рассчитана концентрация насыщенных паров при температуре 298 К, объеме колбы 25 мл,  $P_{н.н} = 1,5$  Па,  $M = 204,5$  а.е.м. (Таблица 34).

Таблица 34 – Результаты определения трис(2-хлорэтил)амин

Объем насыщенного пара, мкл	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала 2,674 см <sup>2</sup> /(В·с) (-), ЕМЗР	Ионный ток сигнала 1,512 см <sup>2</sup> /(В·с) (+), ЕМЗР
2	0,01	-	400
5	0,025	120	1000
8	0,04	340	2600
12	0,06	470	3500

В рамках данного исследования была проведена математическая обработка серии образцов трис(2-хлорэтил)амин в области отрицательной (Рисунок 42) и положительной (Рисунок 43) ионизации на ГАС «Сегмент». Эксперименты осуществлялись при различных концентрациях анализируемого вещества.

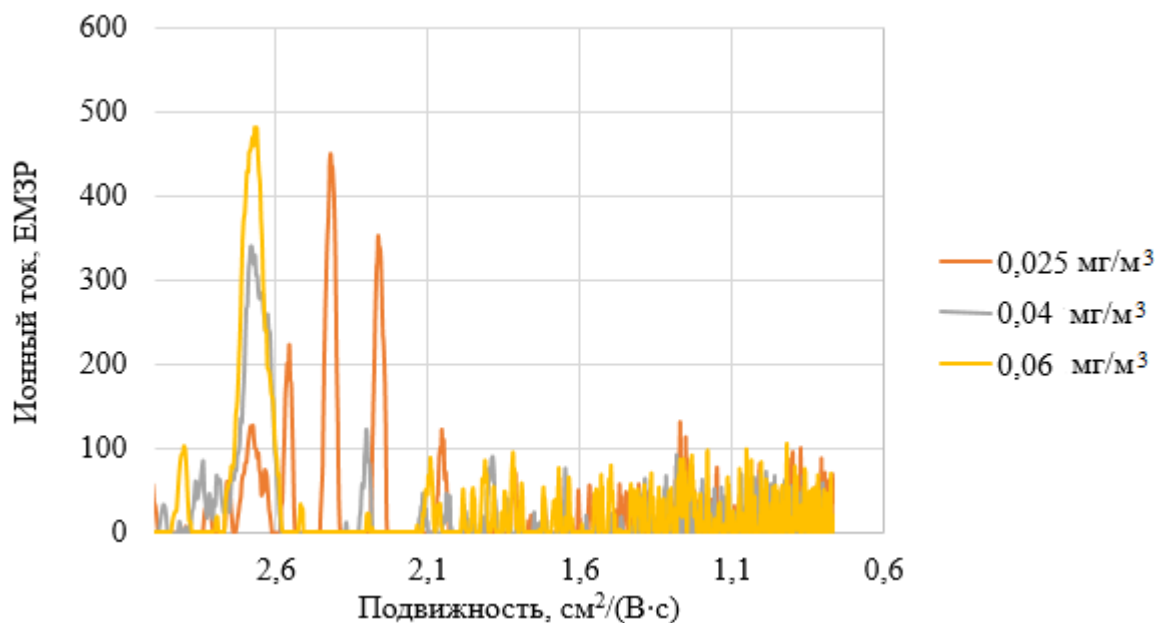


Рисунок 42 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» трис(2-хлорэтил)амин при различных концентрациях в области отрицательной ионизации

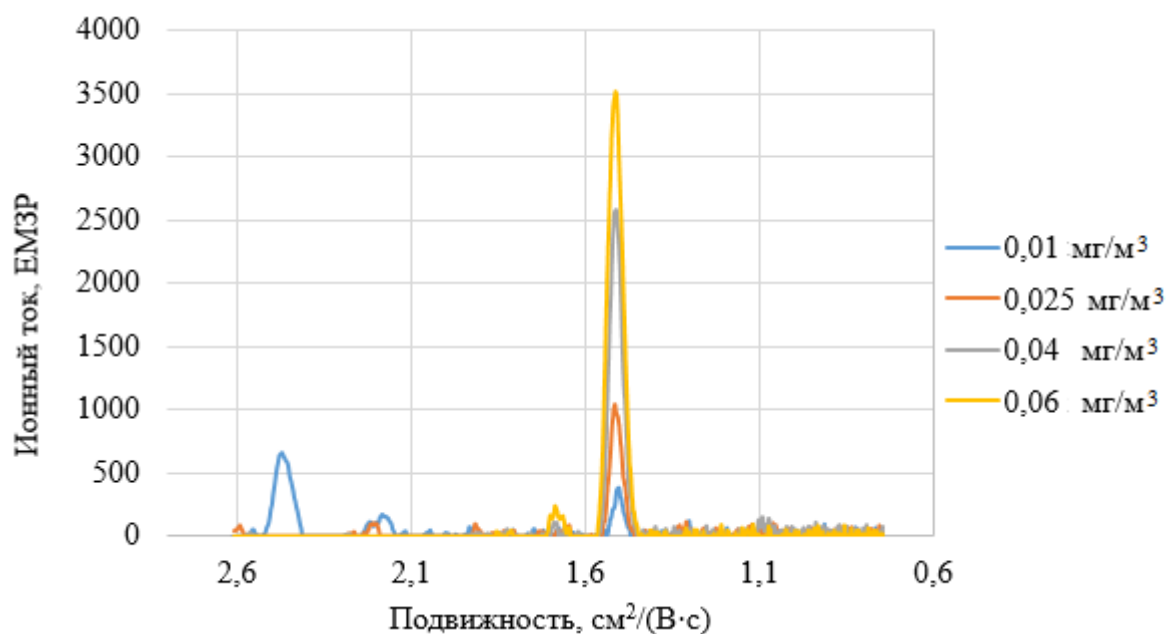


Рисунок 43 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» трис(2-хлорэтил)амин при различных концентрациях в области положительной ионизации

В области отрицательной ионизации наблюдается рост сигнала подвижностью  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с увеличением концентрации, который относится к хлорид-иону. В области положительной ионизации есть ярко выраженный сигнал трис(2-хлорэтил)амин подвижностью  $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . При концентрации  $C = 0,01 \text{ мг/м}^3$  на ионограмме в области отрицательной ионизации характеристического сигнала нет, поэтому он не представлен на ионограмме, однако присутствует сигнал  $C = 0,01 \text{ мг/м}^3$  в области положительно ионизации. Ниже представлен график измерений концентрацией  $C = 0,04 \text{ мг/м}^3$  в области отрицательной (Рисунок 44) и положительной ионизации (Рисунок 45).

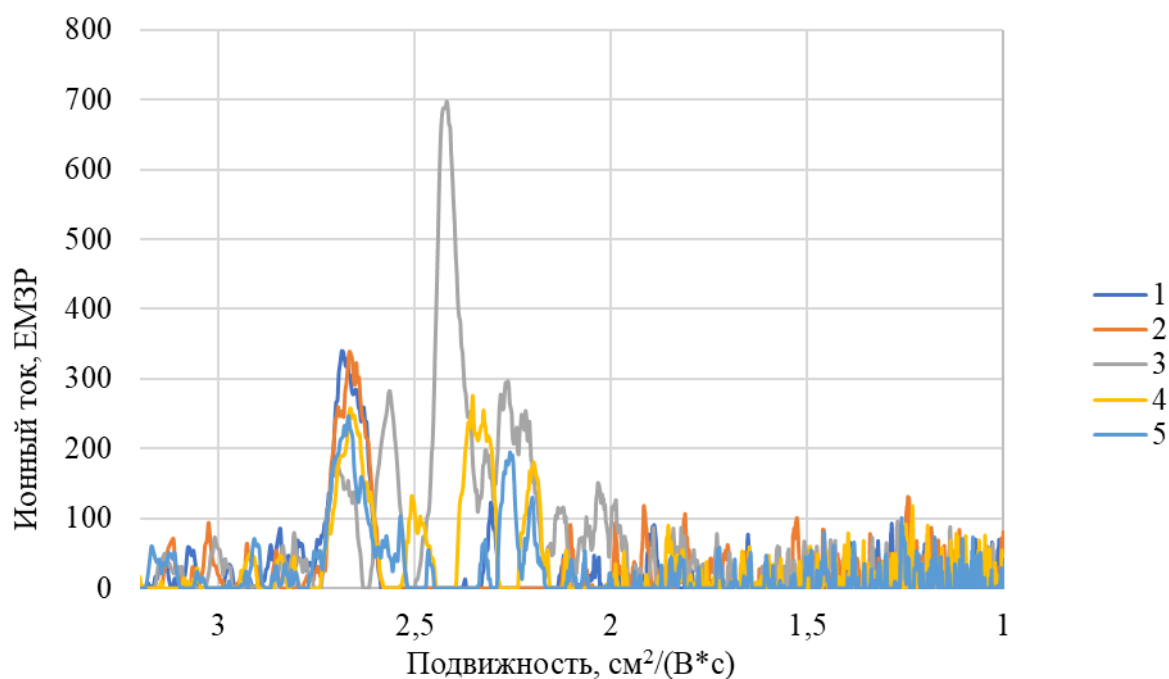


Рисунок 44 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» трис(2-хлорэтил)аминa концентрацией  $C = 0,04 \text{ мг/м}^3$  в области отрицательной ионизации

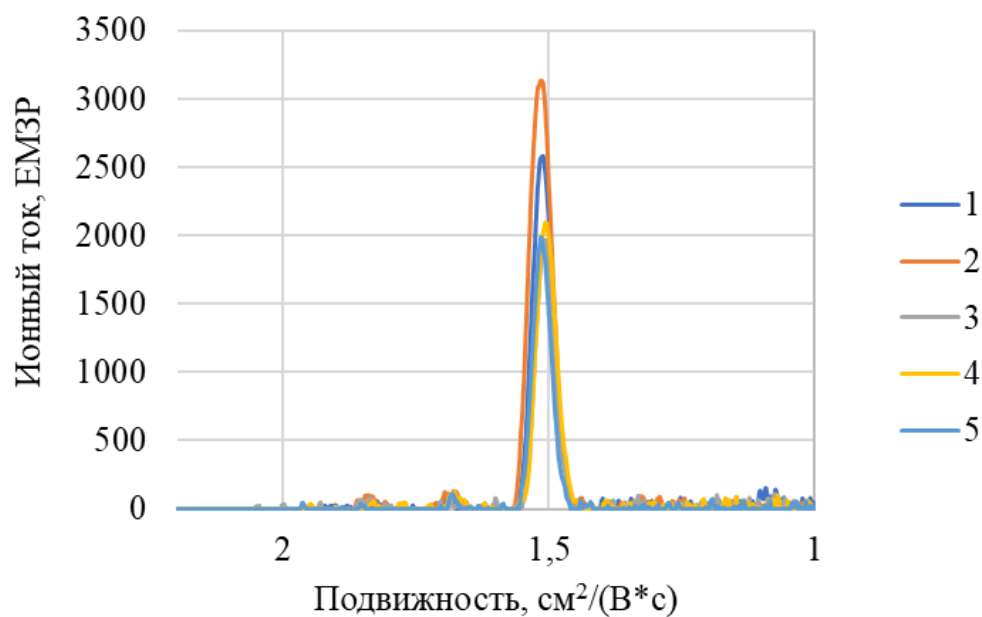


Рисунок 45 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» трис(2-хлорэтил)аминa концентрацией  $C = 0,04 \text{ мг/м}^3$  в области положительной ионизации

Наблюдается хорошая сходимость сигналов подвижностями  $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в области положительной ионизации и  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в области отрицательной ионизации (Таблица 35).

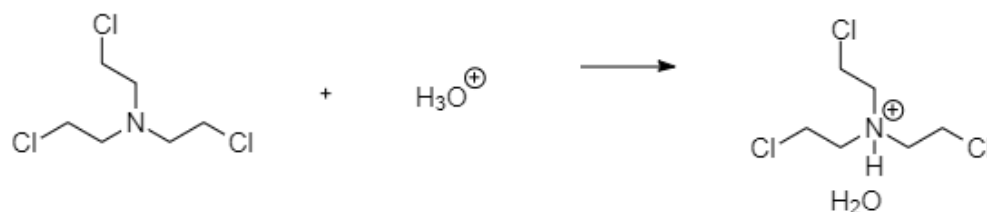
Таблица 35 – Ионные подвижности и амплитуды трис(2-хлорэтил)амин на ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 0,04 \text{ мг/м}^3$

№	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %	Полярность
Сигнал №1									
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,514	1,508	1,512	1,508	1,516	1,514	1,512	0,22	+
Амплитуда, ЕМЗР	3244	4024	3346	2630	3305	3290	3306	-	+
Сигнал №2									
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,669	2,654	2,676	2,671	2,700	2,69	2,674	0,61	–
Амплитуда, ЕМЗР	212	246	199	197	264	227	224	-	–

По результатам анализа спектров значение ионной подвижности в области положительной ионизации составляет  $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Возможно сочетание с сигналом в области отрицательной ионизации с подвижностью  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Несмотря на отличие в источниках ионизации, характер получаемых спектров совпадает с незначительным отличием по величинам ионной подвижности, приведенной в статье [150].

Ионизация в области положительной ионизации предполагается по атому азоту со следующим механизмом:

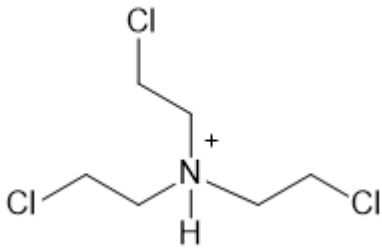
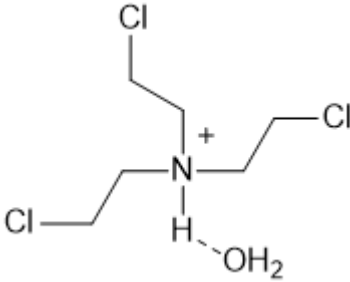
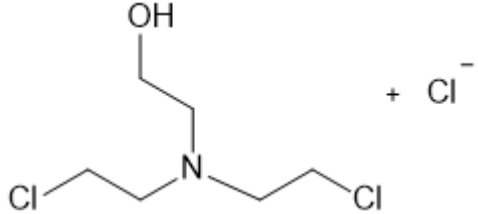
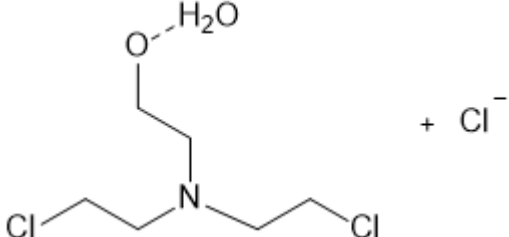


Ионизация в области отрицательной ионизации происходит по атому хлора:



Сделаны квантово-химические расчеты энтальпии реакции образования возможных ионов (Таблица 36).

Таблица 36 – Энтальпии реакции образования ионов трис(2-хлорэтил)амин на ГАС «Сегмент»

№	Строение иона	Реактант ион	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1		$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$	–104
2		$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$	–206
3		$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$	–109
4		$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$	–156

Наиболее энергетически выгодно образование мономера, ассоциированного с молекулой воды, в области положительной ионизации, и образование хлорид-иона через реактант ион – ион гидроксония.

Использование трис(2-хлорэтил)амин при террористических атаках возможно в виде водного раствора гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин и его последующего введения в системы водоснабжения. Поэтому были проведены исследования растворов гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин в воде на ИДД «Кербер-Т» в области положительной (Рисунок 46) и отрицательной ионизации (Рисунок 47).

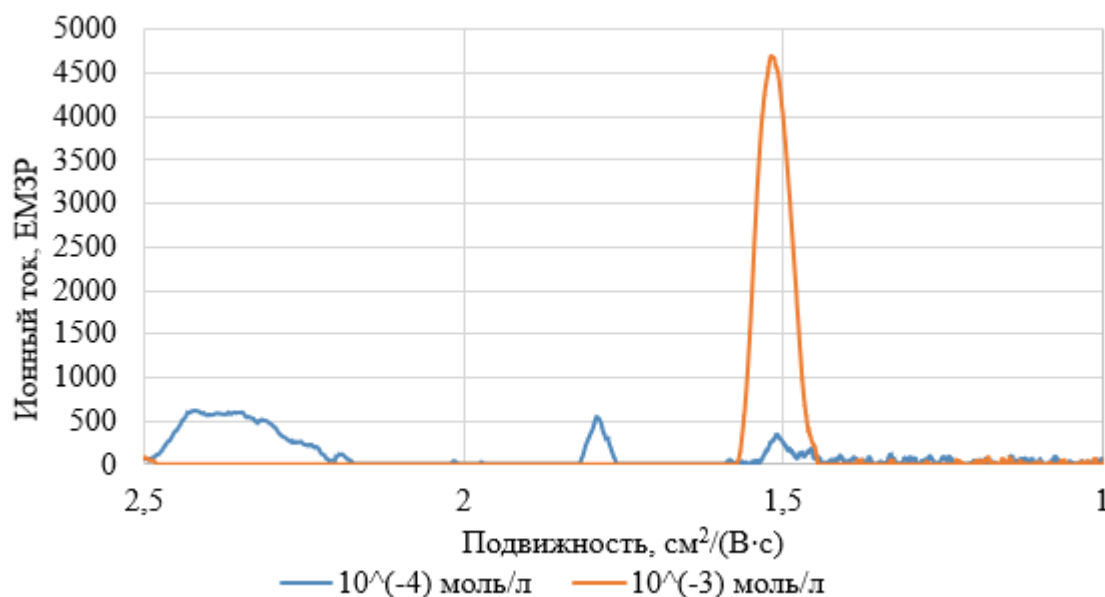


Рисунок 46 – Обработанная ионограмма насыщенных паров над раствором гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин в области положительной ионизации при различных концентрациях

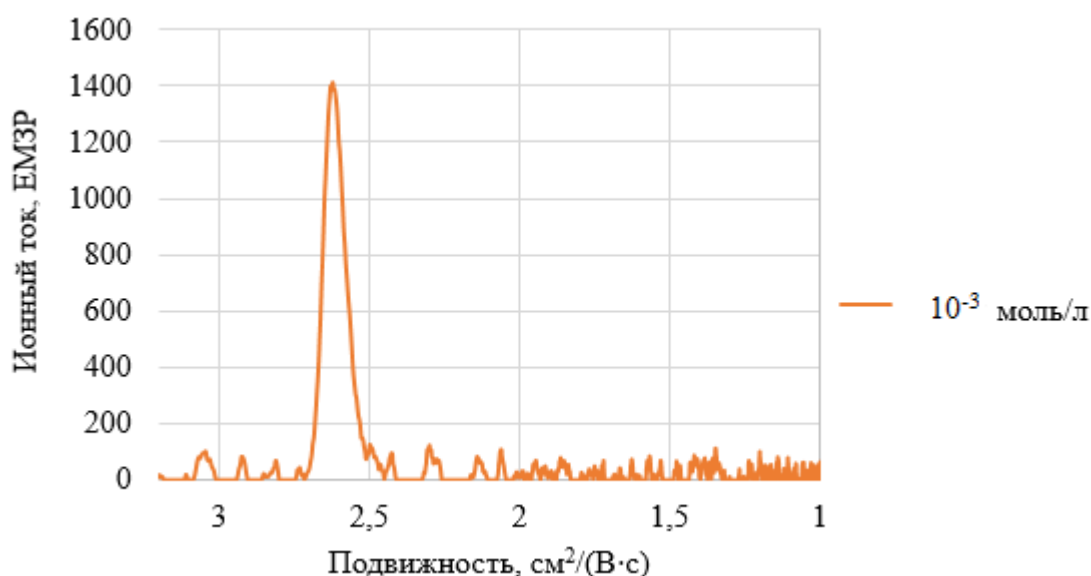


Рисунок 47 – Обработанная ионограмма насыщенных паров гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин в области отрицательной ионизации при различных концентрациях

Сигнал кристаллического гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин при обнаружении из воздушной среды установлен с амплитудой 300 ЕМЗР, что соответствует пороговой чувствительности прибора. Ионная подвижность в области положительной ионизации для чистого вещества, его гидрохлорида, паров над водным раствором и измерениями следов с пробоотборной салфетки одинакова и составляет  $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . В области отрицательной ионизации амплитуда сигнала хлорид-иона ниже порогового значения обнаружения, пик появляется только при повышении концентрации и может принадлежать как хлорид-иону из трис(2-хлорэтил)амин, так и образующемуся из свободного основания. В данном случае сигнал



подвижностью  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  не может являться идентификационным, т.к. происхождение хлорид-иона определить затруднительно.

Пары над водным раствором надежно определяются при концентрации  $C = 10^{-3}$  моль/л.

Наиболее перспективным методом обнаружения является измерение сигналов водного раствора с пробоотборной салфетки в области положительной (Рисунок 48) и отрицательной ионизации (Рисунок 49).

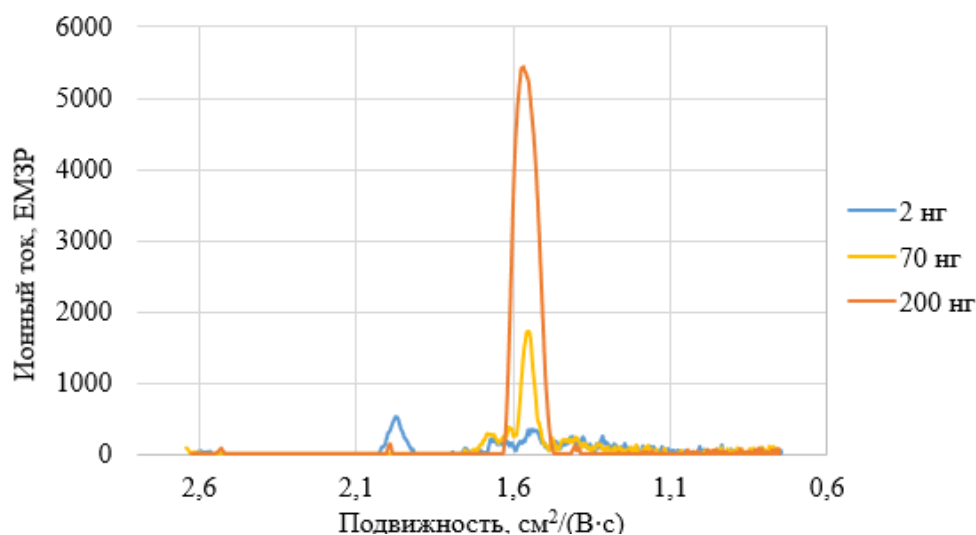


Рисунок 48 – Обработанная ионограмма гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин в области положительной ионизации проб разных масс

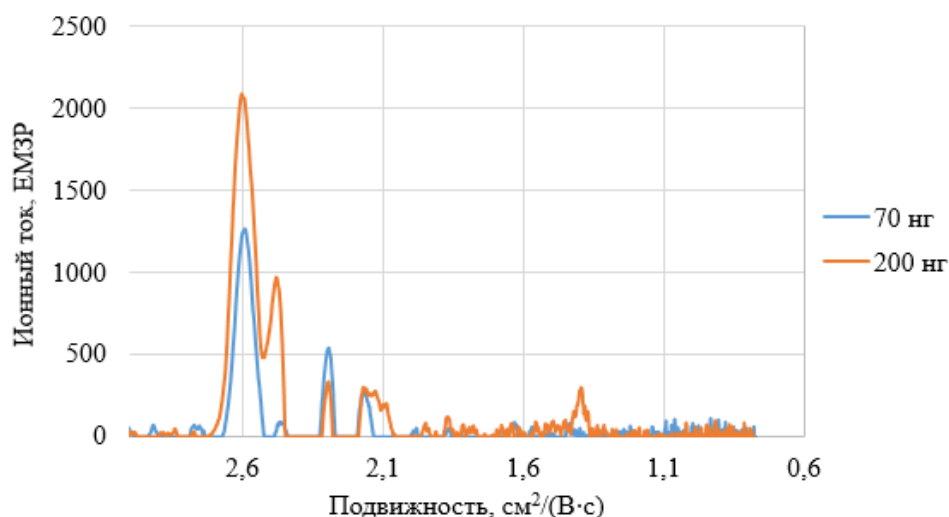


Рисунок 49 – Обработанная ионограмма гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин в области отрицательной ионизации проб разных масс

Предел обнаружения гидрохлорида трис(2-хлорэтил)амин с пробоотборной салфетки составляет 2 нг. При увеличении значений на порядок амплитуда пиков достигает своего максимального значения и далее не увеличивается. Таким образом, трис(2-хлорэтил)амин может

быть обнаружен в насыщенных парах самого вещества, в парах над водным раствором и при отборе проб с помощью салфетки.

Минимальный предел обнаружения по формуле (13) составляет  $C = 0,0007 \text{ мг/м}^3$  (Приложение 25).

Проверена чистота и подтверждено строение трис(2-хлорэтил)амин данными ЯМР спектроскопии (Приложения 26-27).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  3.61 (t,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H), 2.95 (t,  $J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  55.55, 42.36.

#### 4.7 Исследование спектров ионной подвижности хлорацетофенона

Пробы насыщенного пара хлорацетофенона отбирали шприцом и помещали в колбы объемом 35 мл. По формулам (7-8) рассчитана концентрация насыщенных паров при температуре 298 К и объеме колбы 35 мл,  $P_{н.п.}=68 \text{ Па}$ ,  $M=154,6 \text{ а.е.м.}$  (Таблица 37).

Таблица 37 – Результаты определения хлорацетофенона

Объем пробы насыщенного пара, мл	Концентрация, $\text{мг/м}^3$	Ионный ток сигнала $2,679 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (-), ЕМЗР	Ионный ток сигнала $1,706 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (+), ЕМЗР	Ионный ток сигнала $1,478 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (+), ЕМЗР
2	245	1500	600	1030
4	485	3000	850	1700
5	600	4300	1350	1700
6	725	4500	1450	2350
8	970	4500	1350	2600
10	1200	5100	1600	2860

В рамках данного исследования была проведена математическая обработка серии спектров хлорацетофенона в области отрицательной (Рисунок 50) и положительной ионизации (Рисунок 51) на ГАС «Сегмент». Эксперименты осуществлялись при различных концентрациях анализируемого вещества.

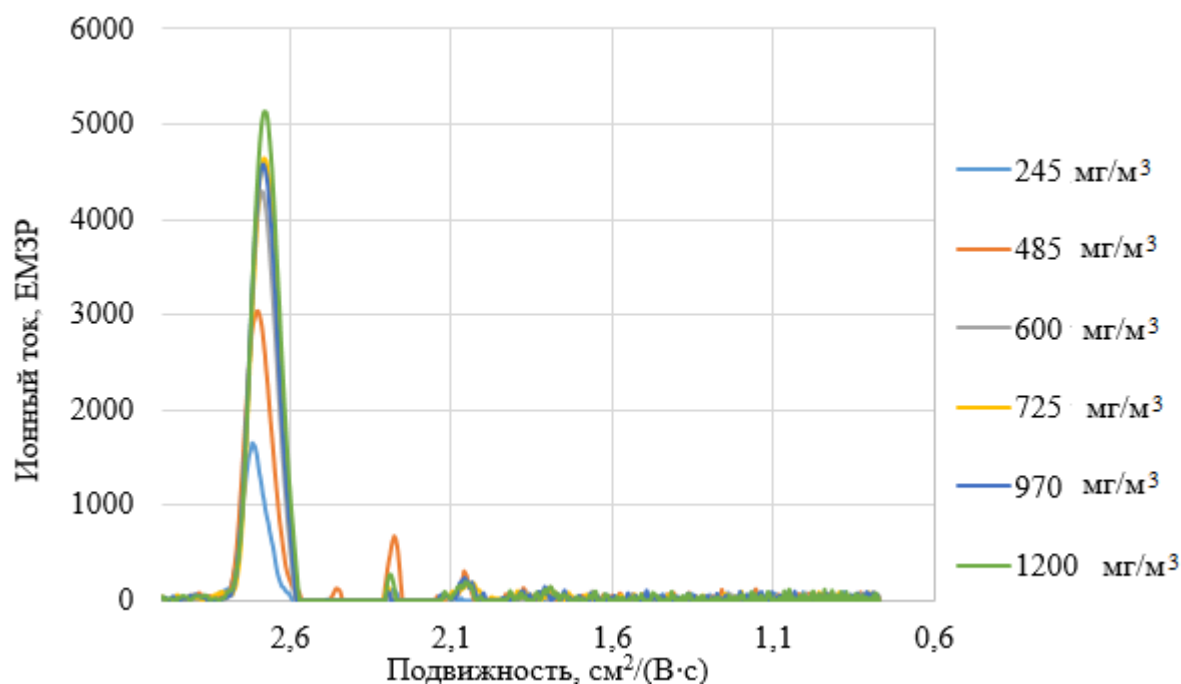


Рисунок 50 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» хлорацетофенона при различных концентрациях в области отрицательной ионизации

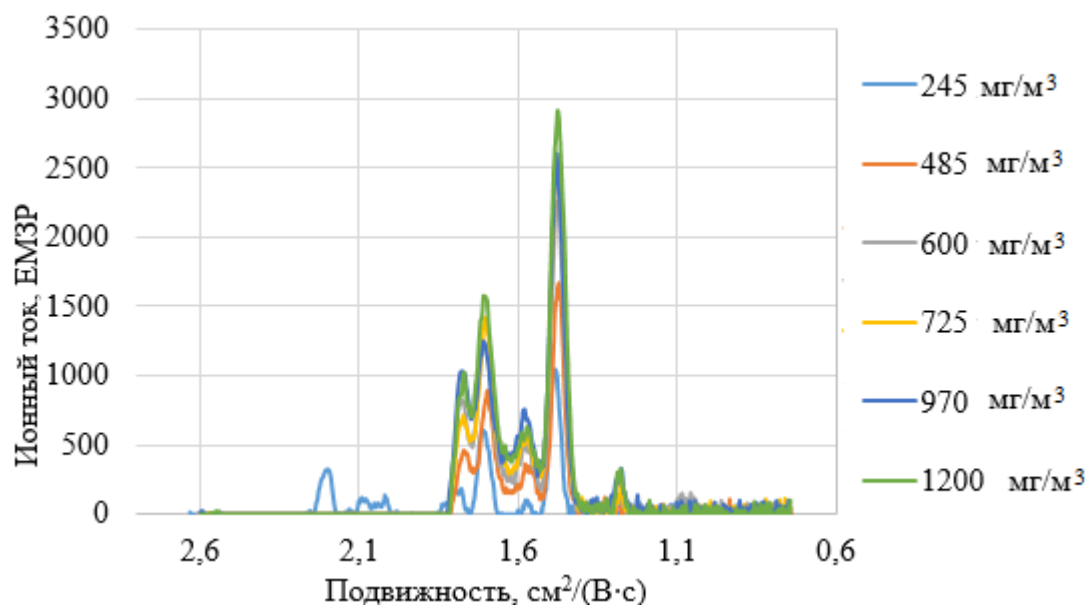


Рисунок 51 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» хлорацетофенона при различных концентрациях в области положительной ионизации

Измерения для внесения сигналов в базу данных хлорацетофенона в области отрицательной (Рисунок 52, Таблица 38) и положительной (Рисунок 53, Таблица 39) ионизации показали хорошую сходимость сигналов по подвижности и амплитуде пиков.

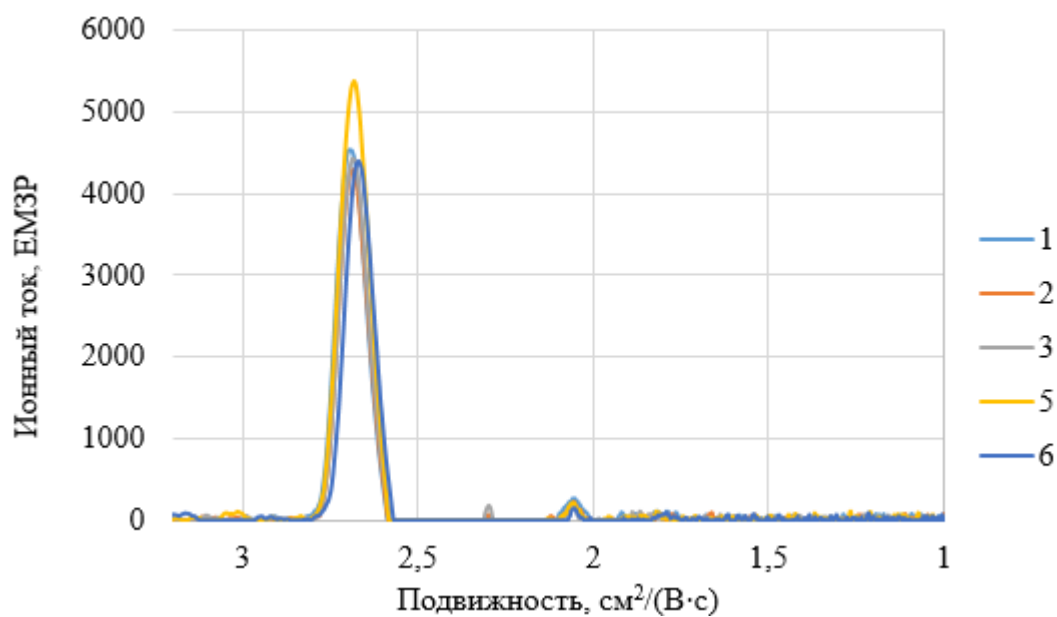


Рисунок 52 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» хлорацетофенона концентрацией  $C = 600 \text{ мг/м}^3$  в области отрицательной ионизации

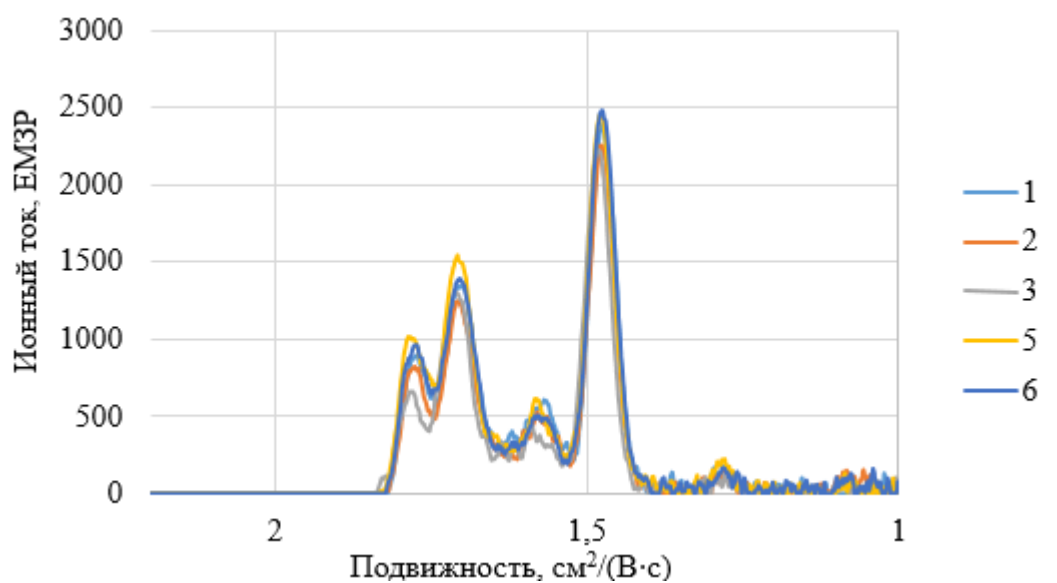


Рисунок 53 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» хлорацетофенона концентрацией  $C = 600 \text{ мг/м}^3$  в области положительной ионизации

Таблица 38 – Ионные подвижности и амплитуды хлорацетофенона ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 600 \text{ мг/м}^3$  в области отрицательной ионизации

№	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Подвижность $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,672	2,672	2,682	2,685	2,679	2,681	2,679	0,20
Амплитуда	5717	2703	3383	4511	3654	3996	3994	-

Таблица 39 – Ионные подвижности и амплитуды хлорацетофенона на ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 600 \text{ мг/м}^3$  в области положительной ионизации

№ измерения	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Сигнал №1								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,774	1,775	1,776	1,783	1,772	1,775	1,776	0,21
Амплитуда, ЕМЗР	1369	601	1171	950	829	986	984	-
Сигнал №2								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,702	1,705	1,712	1,704	1,706	1,707	1,706	0,20
Амплитуда, ЕМЗР	1244	1180	1567	1814	1263	1410	1413	-
Сигнал №3								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,574	1,579	1,582	1,580	1,576	1,579	1,578	0,18
Амплитуда, ЕМЗР	598	308	485	407	454	447	450	-
Сигнал №4								
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	1,475	1,478	1,481	1,477	1,478	1,479	1,478	0,14
Амплитуда, ЕМЗР	3965	2638	4017	3674	2714	3405	3402	-

По результатам анализа спектров характеристическое значение ионной подвижности в области отрицательной ионизации составляет  $K_0 = 2,679 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , а также сигналов с подвижностями  $K_0 = 1,706 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 1,478 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в области положительной ионизации.

Сделаны предположения о строении ионов, образующихся при ионизации коронным разрядом при атмосферном давлении. Выбраны наиболее вероятные структуры ионов на основе расчетов энтальпий реакций образования этих ионов (Таблица 40).

Ионизация в области отрицательной ионизации, согласно расчету, идет с энтальпией образования –  $81 \text{ кДж/моль}$  по схеме:

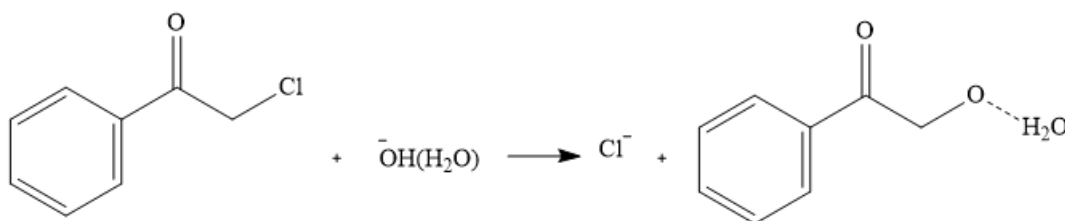


Таблица 40 – Энтальпии реакции образования ионов хлорацетофенона

Структура молекулярного иона	Энтальпия реакции образования иона, кДж/моль
	-123
	-232
	-251
	-348

Наиболее энергетически выгодно образование мономерного иона с молекулой воды. Димер хлорацетофенона легко образуется. Тримеры имеют цепочечное строение, они нестабильны и легко делятся на димер и мономер при столкновении с любой молекулой. Таким образом, наиболее вероятно присутствие сигналов мономерных и димерных ионов в спектре ионной подвижности.

Минимальный предел обнаружения по формуле (13) составляет  $C = 24,5 \text{ мг/м}^3$  (Приложение 28).

Проведено сравнение спектра ионной подвижности в области отрицательной (Рисунок 54) и положительной (Рисунок 55) ионизации хлорацетофенона, ацетофенона и бромацетофенона для установления строения иона.

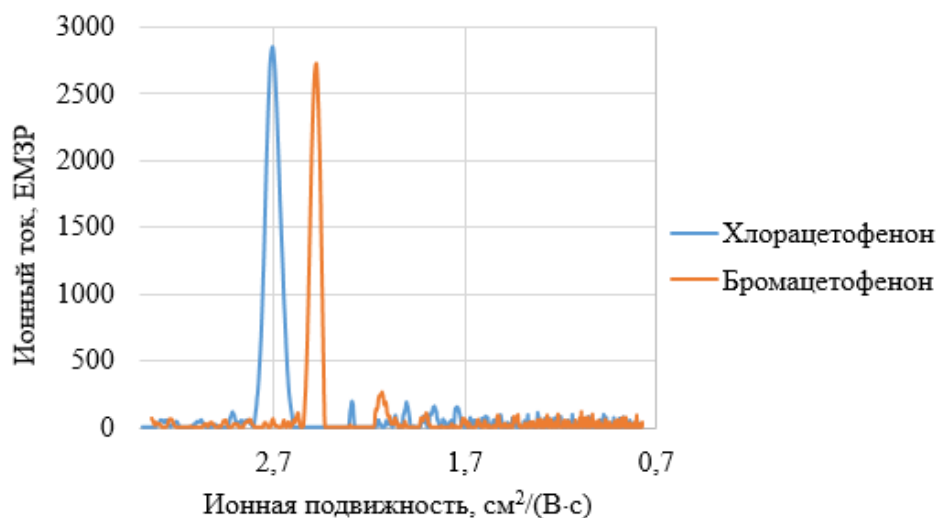


Рисунок 54 – Сравнительная ионограмма ацетофенона, хлорацетофенона и бромацетофенона в области отрицательной ионизации

В области отрицательной ионизации наблюдается по одному пику для галогенсодержащих соединений, подвижности пиков хлорацетофенона и бромацетофенона соответствуют хлорид- ( $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ) и бромид-иону ( $K_0 = 2,484 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ) соответственно.

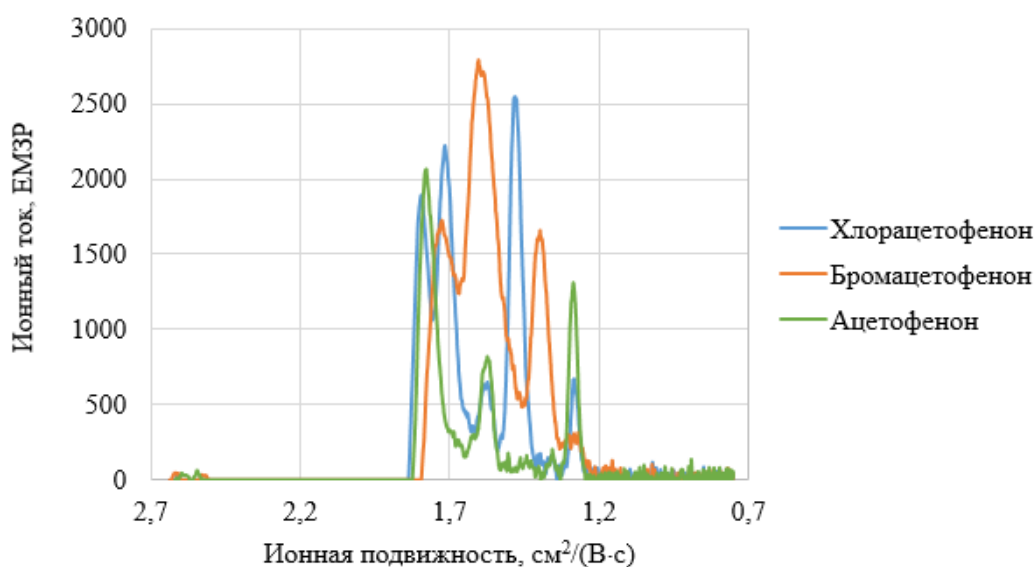
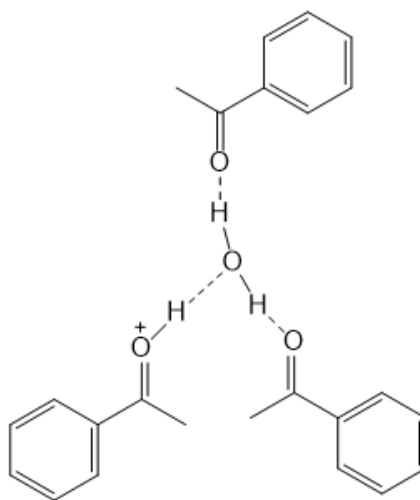


Рисунок 55 – Сравнительная ионограмма ацетофенона, хлорацетофенона и бромацетофенона в области положительной ионизации

Для хлорацетофенона наблюдаются два индивидуальных пика  $K_0 = 1,776 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 1,478 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , которые относятся к протонированным мономеру и димеру

хлорацетофенона. В области положительной ионизации для ацетофенона наблюдается 3 пика 1,776, 1,578 и 1,300  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , которые по подвижности соответствуют пикам хлорацетофенона, что говорит о присутствии примеси ацетофенона в пробе. Поскольку давление насыщенного пара ацетофенона 0,4 гПа, то даже небольшой доли примеси достаточно для получения сигналов. Для бромацетофенона также наблюдаются сходящиеся 2 пика 1,776, 1,300  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с ацетофеноном и пики 1,596 и 1,397  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , которые относятся к протонированным бромпроизводным ионов. Сигнал ацетофенона с подвижностью  $K_0 = 1,300 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  предполагается для иона тримера ацетофенона, образованного с помощью молекулы воды, энтальпия реакции составляет  $-472,5 \text{ кДж/моль}$ .



Сравнительная ионограмма хлорсодержащих соединений показывает, что пик  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  соответствует сигналу хлорид-иона (Рисунок 56).

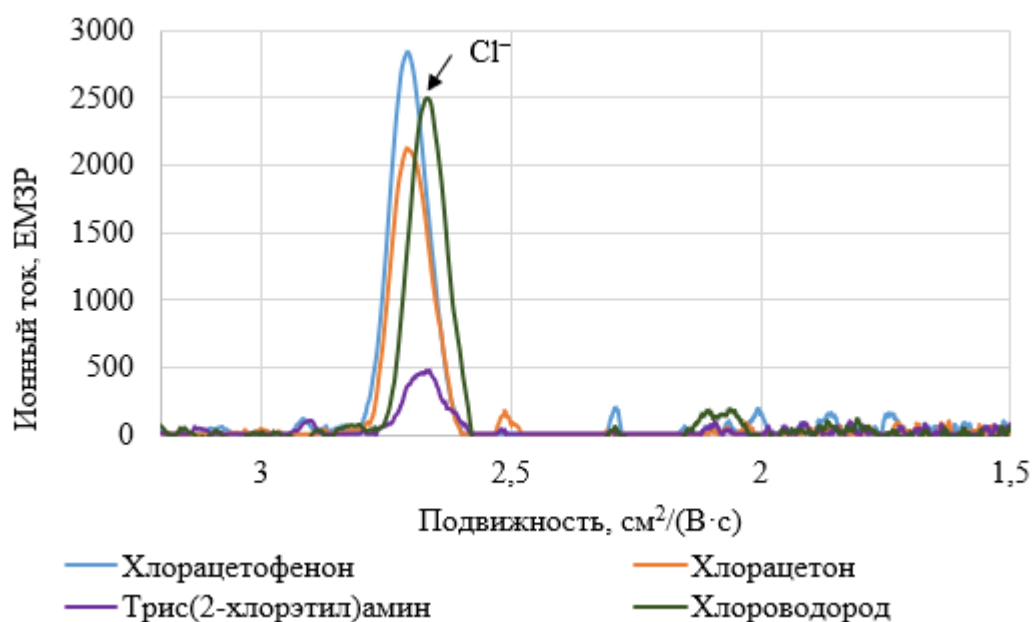


Рисунок 56 – Сравнительная ионограмма хлорсодержащих соединений в области отрицательной ионизации



Для идентификации хлорацетофенона нужно использовать сигналы с подвижностями  $K_0 = 1,706$  и  $K_0 = 1,578 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в положительной области ионизации кроме сигнала с подвижностью  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Проверена чистота и подтверждено строение хлорацетофенона данными ЯМР спектроскопии (Приложения 29-30).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.96 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2H), 7.63 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H), 7.49 (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H), 4.70 (s, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  193.25, 135.49, 130.04, 47.62.

#### 4.8 Исследование спектров ионной подвижности бромциана

Пробы насыщенного пара бромциана отбирали микрошприцом Agilent и помещали в колбы объемом 125 мл. По формулам (7-8) рассчитана концентрация насыщенных паров при температуре 298 К и объеме колбы 125 мл,  $P_{н.н}=16\,200 \text{ Па}$ ,  $M=106 \text{ а.е.м.}$  (Таблица 41).

Таблица 41 – Результаты определения бромциана

Объем насыщенного пара, мкл	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Ионный ток сигнала $2,475 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , ЕМЗР
0,9	5	2900
1,35	7,5	4500
1,8	10	4900
2,7	15	5050
9	50	5500
18	100	6200

Получена серия спектров бромциана на ГАС «Сегмент» при различных концентрациях и проведена их математическая обработка с целью приблизительной оценки относительных количеств ионов, спектр получен в области отрицательной ионизации. С ростом концентрации паров бромциана до  $C = 10 \text{ мг/м}^3$  значение ионного тока сигнала  $K_0 = 2,475 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  достигает 5150 ЕМЗР, затем темп роста амплитуды замедляется. Эта картина аналогичная той, что наблюдается на ИДД «Кербер-Т». Таким, образом для измерений в базу данных была выбрана концентрация бромциана  $C = 10 \text{ мг/м}^3$ , она также соответствует разумному значению, при котором в случае срабатывания тревоги нужно начинать эвакуацию людей из загазованного помещения. На ионограмме наблюдается появление второго сигнала с подвижностью  $K_0 = 2,165 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , однако его рост незначителен на фоновом сигнале, на котором он располагается, поэтому его использование представляется затруднительным и рекомендуется только в дифференциальном режиме измерения, когда сигналы фона вычитаются из спектра ионной подвижности (Рисунок 57) [89].

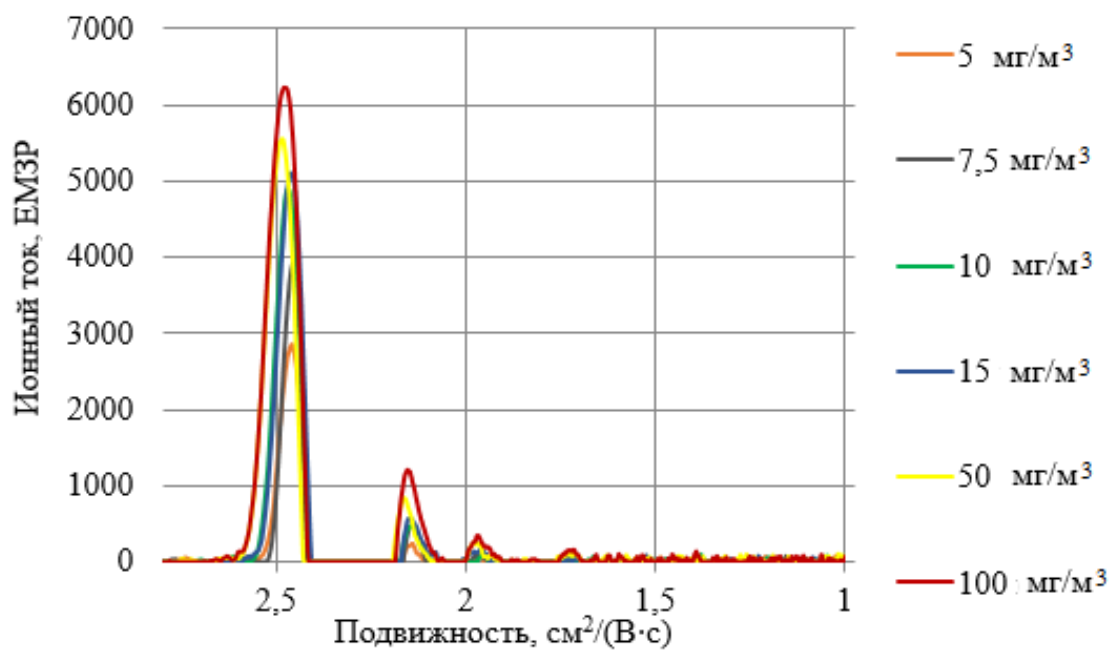


Рисунок 57 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» бромциана при различных концентрациях

Измерения для внесения сигналов в базу данных бромциана показали хорошую сходимость сигнала по подвижности и амплитуде пика (Рисунок 58, Таблица 42).

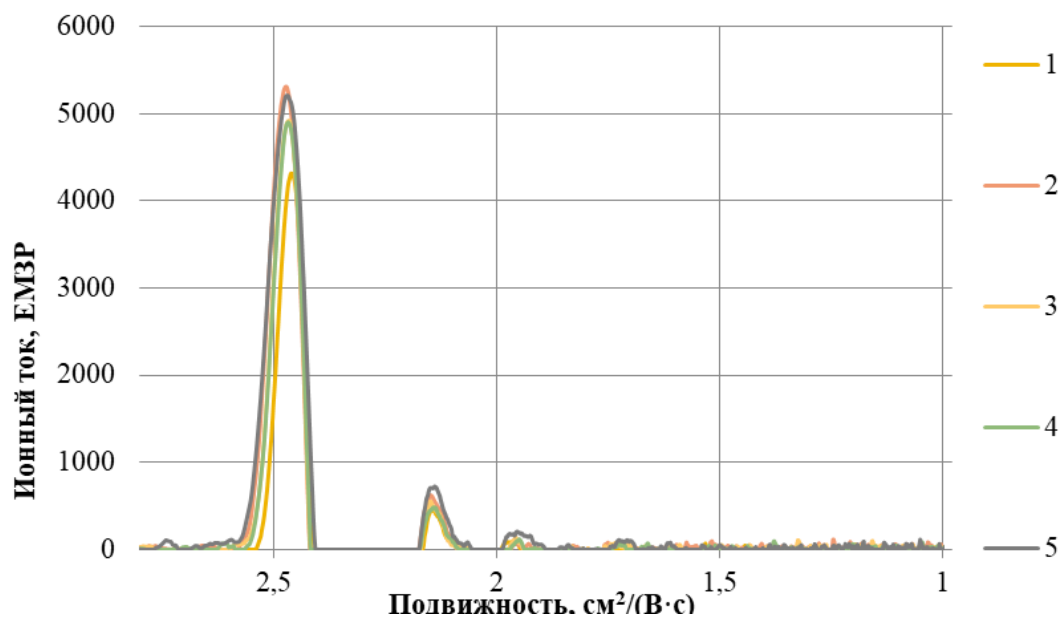


Рисунок 58 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» бромциана концентрацией  $C = 10$  мг/м<sup>3</sup>

Таблица 42 – Ионные подвижности и амплитуды бромциана на ГАС «Сегмент» концентрацией  $C = 10 \text{ мг/м}^3$

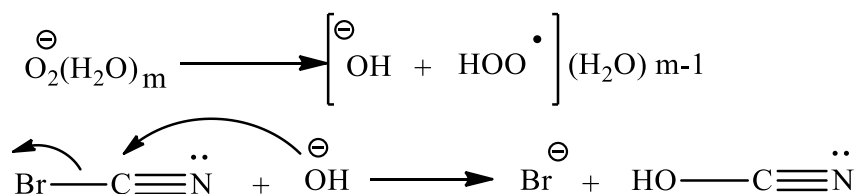
№ измерения	1	2	3	4	5	6	Среднее значение	ОСО, %
Подвижность, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	2,461	2,488	2,473	2,477	2,474	2,479	2,475	0,36
Амплитуда, ЕМЗР	3620	3227	3515	3079	3609	3412	3410	-

На спектре бромциана наблюдается один аналитически значимый сигнал при низкой концентрации с подвижностью  $K_0 = 2,475 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Амплитуда бромциана на ГАС «Сегмент», чем ИДД «Кербер-Т» на 29 %, что объясняется различной конструкцией приборов и закономерно получается исходя из сокращения длины входных газовых каналов до источника ионизации на ГАС «Сегмент». При увеличении концентрации до  $C = 50 \text{ мг/м}^3$  образуется второй пик с подвижностью  $K_0 = 2,165 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  амплитудой 950 ЕМЗР. В случае накопления вещества концентрацией  $C = 100 \text{ мг/м}^3$  второй сигнал смещается вправо по шкале подвижности до  $K_0 = 2,180 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  амплитудой 1500 ЕМЗР.

Рекомендуется использование значения сигнала ионной подвижности  $K_0 = 2,475 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с отклонением (ОСО) в 0,7 %.

Особенностью распределения электронной плотности в молекуле бромциана является наличие двух электроноакцепторных групп – брома и цианогруппы, что определяет низкое сродство к протону и высокое сродство к электрону. Атом азота с электронной парой в  $sp$ -гибридном состоянии, обладает низкой протонной афинностью. Протонирование с образованием положительных ионов маловероятно.

Схема ионизации с образованием бромид-иона:



Энтальпия реакции образования ионов составляет – 405 кДж/моль. Превращение реактант иона гидроксид анион согласно расчетам возможно, однако программа расчетов оптимизирует данную структуру обратно к виду реактант иона, таким образом, равновесие смещено в левую сторону реакции.

Минимальный предел обнаружения по формуле (13) составляет  $C = 2 \text{ мг/м}^3$  (Приложение 31).

Проверена чистота и подтверждено строение бромциана данными ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР (Приложение 32).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  75.84.

#### 4.9 Исследование спектров ионной подвижности бромметана

Забор насыщенных паров бромметана осуществляли при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в морозильной камере, так как температура кипения бромметана составляет  $3,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ввиду высокой летучести бромметана, его большая часть испаряется в атмосферу, несмотря на отрицательную температуру забора пробы. Рассчитать значения концентрации не представляется возможным при данной методике пробоотбора, поэтому в работе представлены сравнения спектров относительных величин концентраций.

В области отрицательной ионизации наблюдается увеличение амплитуды сигнала с подвижностью  $K_0 = 1,900\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и уменьшение амплитуды сигнала с подвижностью  $K_0 = 2,448\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при увеличении концентрации образца (Рисунок 59). Перераспределение амплитуд в зависимости от концентраций означает, что сигнал с подвижностью  $K_0 = 2,448\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  относится к мономерной форме иона, а сигнал с подвижностью  $K_0 = 1,900\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  – к димерной форме иона.

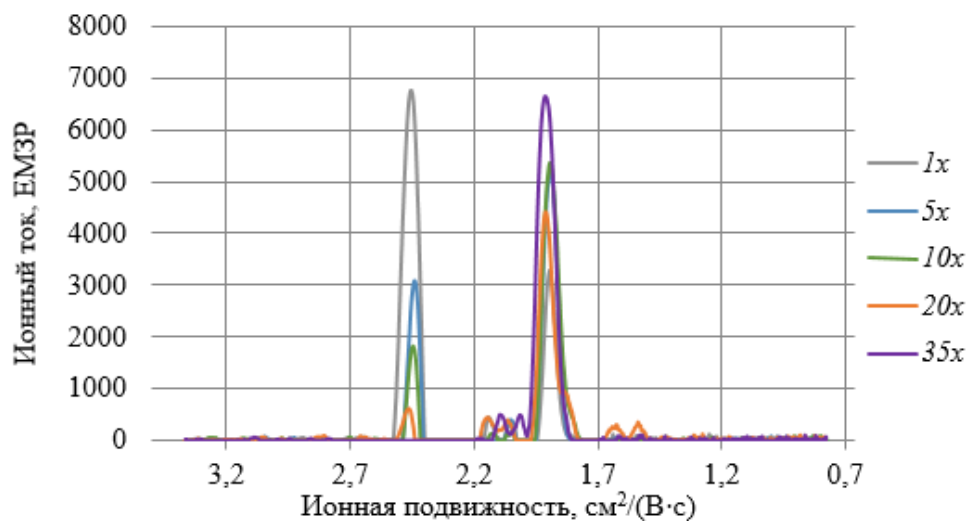


Рисунок 59 – Обработанная ионограмма на ГАС «Сегмент» бромметана при увеличении количества аналита в пробе по отношению к исходному в 5, 10, 20, и 35 раз в области отрицательной ионизации

Спектр бромэтана получен введением 0,5 мл насыщенного пара в течение 5 с и его концентрация составляет  $C = 26\,000\text{ мг/м}^3$ , где давление насыщенного пара 49996 Па при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Спектр брома приведен для насыщенных паров. Спектр бромциана представлен для выбранной базовой концентраций (Рисунок 60).

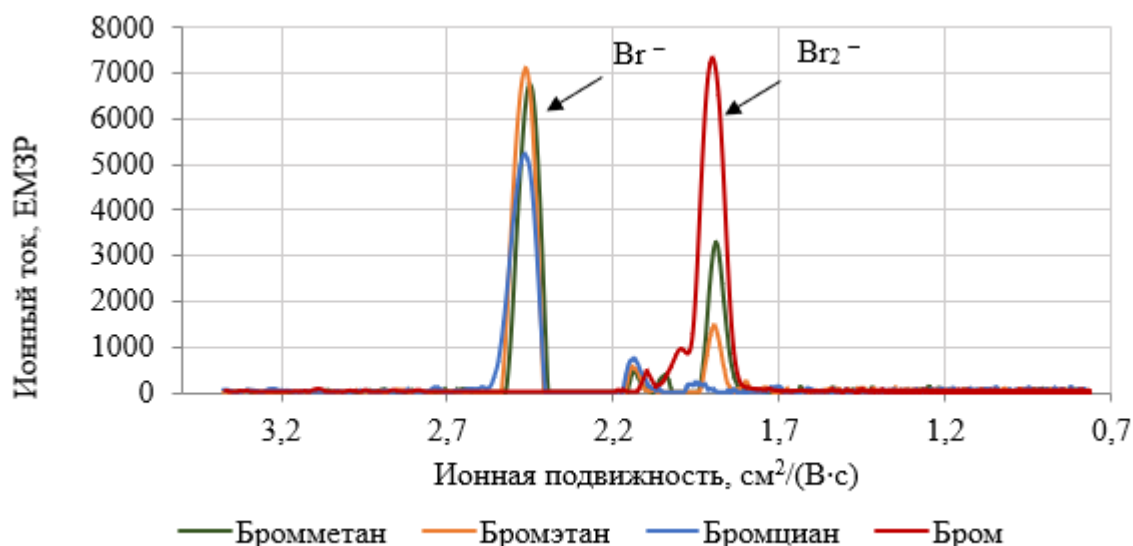


Рисунок 60 – Обработанная ионограмма бромсодержащих соединений в области отрицательной ионизации на ГАС «Сегмент»

При сравнении спектров брома, бромметана, бромэтана, бромциана отмечено, что сигнал с подвижностью  $K_0 = 1,900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  является общим для брома, бромметана и бромэтана, т.е. соединений, измеренных при высоких концентрациях. Предполагается образование иона молекулярного брома для этих соединений.

Под действием энергии фотонов, образующихся при коронном разряде может происходить образование бром-радикала и метил-радикала с их последующей ионизацией. Проведены расчеты энтальпии реакции образования ионов (Таблица 43).

Таблица 43 – Энтальпии реакции образования ионов бромметана

№	Строение иона	Энтальпия реакции образования ионов, кДж/моль
1	$\begin{aligned} 1) \text{Br}^- + \text{O}_2 &\longrightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{Br}^\cdot \\ 2) 2\text{Br}^\cdot &\longrightarrow \text{Br}_2 \\ 3) \text{Br}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O}) &\longrightarrow \text{Br}_2^{\cdot-} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	-204
2	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{BrCH}_3\text{OO}^- + \text{H}_2\text{O}$	92
3	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OO}^\cdot + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	-21
4	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^-(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	-151

В статье предлагается образование первичного анион-радикала с переносом электрона или реактант-ионом ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{CO}_2 \cdot \text{O}_2^{\cdot-}$ ) и дальнейшим распадом на бромид-ион и углеводородный радикал

[151]. При исследовании взята проба 100 мкл, при данной концентрации сигнала молекулярного брома не было обнаружено. Данные механизмы образования противоречат расчетам энтальпии реакции образования ионов.

При обсуждении результатов сделан вывод о том, что образование бромид-иона идет по механизму №4 с ионом гидроксония, а окисление бромид-иона до молекулярного брома происходит при участии кислорода путем одноэлектронного переноса по механизму №1.

#### 4.10 Обобщение результатов исследования аварийно химически опасных веществ

Измерения для внесения сигналов в базу данных всех веществ, кроме акрилонитрила показали хорошую сходимость ионной подвижности сигналов. Большие концентрации акрилонитрила обладают тенденцией к сдвигу пиков ионов в область меньших значений ионной подвижности. Это может быть связано как с силой кулоновского взаимодействия, так и с трансформацией формы и строения иона во время движения в дрейфовой камере. Наибольший сдвиг пика наблюдается для сигнала, расположенного рядом с фоновым, это также может быть образующийся ион в данной области. Интерпретация такого поведения требует дополнительных исследований, основанных на других физико-химических методах. В связи с этим выбрано значение ионной подвижности  $K_0 = 2,044 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с расширенным интервалом допуска до 1,5 %.

Сигнал ионной подвижности бромциана с подвижностью  $K_0 = 2,475 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  получен в достаточно узком интервале значений ионной подвижности с отклонением (ОСО) от 0,7 до 1%.

Полученные сигналы сероуглерода допускают детектирование по двум пикам одновременно. Использование сигналов  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 2,064 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с отклонением (ОСО) от 0,7 до 1% позволяет устранить ложноположительные срабатывания прибора.

Для метилмеркаптана наблюдаются два ярко выраженных сигнала в области положительной ионизации, которые являются характеристическими. Один из сигналов в области отрицательной ионизации также отчетливо виден на спектре ГАС «Сегмент» с хорошим разрешением. Экспериментально установлено и рекомендовано использование значения сигнала ионной подвижности  $K_0 = 2,150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с отклонением (ОСО) 0,7% в области отрицательной ионизации, а также сигналов с 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 с отклонением 0,7%.

Несмотря на полученное значение ионной подвижности  $K_0 = 2,699 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для хлорацетона, предпочтительно использование значения  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с отклонением (ОСО) не менее 2,5 %, так как сигнал в данной области спектра сильно зависит от внешних факторов: температуры, влажности и атмосферного давления. Пик имеет тенденцию сдвига в область меньших значений ионной подвижности.

Измерения для внесения сигналов в базу данных трис(2-хлорэтил)амин показали хорошую сходимость по значениям ионной подвижности сигналов. Рекомендовано использование значений ионной подвижности в области положительной ионизации  $K_0 = 1,512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с интервалом допуска 0,7 % и в области отрицательной ионизации  $K_0 = 2,650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с расширенным интервалом допуска не менее 2,5 %, так как сигнал в данной области спектра существенно зависит от внешних факторов: температуры, влажности и атмосферного давления.

Для внесения в базу данных ГАС «Сегмент» рекомендованы значения ионной подвижности и амплитуд сигналов хлорацетофенона с концентрацией  $600 \text{ мг/м}^3$ . Данное значение выбрано исходя из наименьшей концентрации, необходимой для получения аналитически значимого сигнала соединения. Определение хлорацетофенона на ИДД «Кербер-Т» при данном значении концентрации будет затруднено из-за сорбции вещества на стенках пробоотборного канала, однако в лабораторных условиях может быть использована методика прямого ввода вещества в газовый канал с принудительным потоком воздуха. Обнаружение хлорацетофенона возможно по двум ярко выраженным сигналам в области положительной ионизации и одному сигналу в области отрицательной ионизации. Экспериментально установлены значения сигналов с подвижностями  $K_0 = 1,706 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и  $K_0 = 1,478 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  в области положительной ионизации с отклонением (ОСО) 0,7%, а также сигнала ионной подвижности  $K_0 = 2,679 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  с отклонением (ОСО) 2,5 % в области отрицательной ионизации.

В результате проведенных исследований оценен минимальный предел обнаружения и установлен рабочий диапазон концентраций аварийно химически опасных веществ (Таблица 44).  
Таблица 44 – Предел обнаружения и рабочий диапазон концентраций аварийно химически опасных веществ

Вещество	Предел обнаружения, $\text{мг/м}^3$	Рабочий диапазон концентраций, $\text{мг/м}^3$
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-хлорэтил)амин	0,001	0,025-0,06
Хлорацетофенон	24,50	485-1200

Предел обнаружения показывает достаточно низкие значения концентрации для хлорацетона и трис(2-хлорэтил)амин, так как сигналы в области значений легких ионов

изменяются не пропорционально изменению концентрации, коэффициент градуировочной кривой возрастает и погрешность расчета предела обнаружения увеличивается.

Рекомендованы величины ионной подвижности и амплитуды соединений с концентрациями, представленными в таблице (Таблица 45). Данные значения выбраны исходя из наименьшей концентрации, необходимой для получения аналитически значимого сигнала соединения.

Таблица 45 – Результаты исследования спектров ионной подвижности аварийно химически опасных веществ на ГАС «Сегмент»

Вещество	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Подвижность, см <sup>2</sup> /(В·с)	Амплитуда, ЕМЗР	Полярность
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	—

Значения ионного тока зависят от детектируемых концентраций, необходимых пользователям аналитических приборов.

В результате исследования установлено, что обнаружение большинства аварийно химически опасных веществ возможно при концентрациях ПДК рабочей зоны, это позволит своевременно принять меры и провести эвакуацию из зоны поражения. Полученные значения сигналов ионной подвижности в разных областях ионизации и(или) детектирование химических веществ по нескольким пикам одновременно способствуют предотвращению ложноположительных срабатываний спектрометров ионной подвижности.



## 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 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  $C = 5\text{-}100 \text{ мг/м}^3$ , оценен предел обнаружения аварийно химически опасных веществ, составляющий  $C = 0,01\text{-}10 \text{ мг/м}^3$ , 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СИП	– спектрометрия ионной подвижности
ГХ	– газовая хроматография
АХОВ	– аварийно-химически опасные вещества
ОВ	– отравляющие вещества
IMS	– ion mobility spectrometry
ЕМЗР	– единица младшего значащего разряда АЦП
АЦП	– аналого-цифровое преобразование
ИДД «Кербер-Т»	– спектрометр ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т»
ГАС «Сегмент»	– газосигнализатор автоматический стационарный «Сегмент»
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс
СПИП	– спектрометрия приращения ионной подвижности
СИЗ	– средства индивидуальной защиты
СИЗОД	– средства индивидуальной защиты органов дыхания
ЧС	– чрезвычайная ситуация
БОВ	– боевые отравляющие вещества
ПДК	– предельно допустимая концентрация
ОСО	– относительное стандартное отклонение
ПО	– программное обеспечение
ГХ-МС	– газовая хроматография–масс–спектрометрия

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буряков, И.А. Российские публикации 1991-2010 годов, посвященные методу спектрометрии ионной подвижности / И.А. Буряков // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 11. – С. 1210-1217.
2. Eiceman, G.A. Ion Mobility Spectrometry. 3rd Ed. / G.A. Eiceman, Z. Kapras, H.H. Hill. – Boca Raton, USA, FL: Taylor&Francis, CRC Press, 2014. – 444 p.
3. Александрова, Д.А. Спектрометрия ионной подвижности N-метилимидазола и возможности его определения / Д.А. Александрова, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина, А.А. Фенин, Е.С. Осина, А.Е. Коваленко, Р.В. Якушин, Ю.Р. Шалтаева, В.В. Беляков, Д.И. Зыкова // Тонкие химические технологии. – 2021. – Т. 16. – № 6. – С. 512-525.
4. Kaulich, P.T. Improved Identification of Proteoforms in Top-Down Proteomics Using FAIMS with Internal CV Stepping / P.T. Kaulich, L. K. Cassidy, K. Winkels, A. Tholey // Anal. Chem. – 2022. – Vol. 94. – №8. – P. 3600-3607.
5. Jennings, W. Analytical Gas Chromatography (Second Edition) / W. Jennings, E. Mittlefehldt, P. Strempel. – Academic Press, 1997. – 201 p.
6. Kenndler, E. Gas Chromatography and Analysis of Binding Media of Museum Objects: A Historical Perspective. / E. Kenndler, N. M. Maier // Substantia. – 2018. – Vol. 2. – № 2. – P. 93-118.
7. Van Bramer, S.E. An Introduction to Mass Spectrometry / S.E. Van Bramer. – Widener University, Department of Chemistry, 1998 – 38 p.
8. Buryakov, I.A. Express analysis of explosives, chemical warfare agents and drugs with multicapillary column gas chromatography and ion mobility increment spectrometry // J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. –2004. – Vol. 800. – № 1- 2. – P. 75-82.
9. Ahrens, A. Detection of Chemical Warfare Agents with a Miniaturized High-Performance Drift Tube Ion Mobility Spectrometer Using High-Energetic Photons for Ionization. / A. Ahrens, M. Allers, H. Bock, M. Hitzemann, A. Ficks, S. // Anal. Chem. – 2022. – Vol. 94. – № 44. – P. 15440-15447.
10. Буряков, Т. И. Обнаружение следовых количеств взрывчатых веществ в присутствии молочной кислоты методом спектрометрии ионной подвижности / Т. И. Буряков, И. А. Буряков // Журнал аналитической химии. – 2022. – Т. 77. – № 1. – С. 28-38.
11. Крисилова, Е. В. Определение летучих компонентов растительных масел с помощью спектрометра ионной подвижности / Е. В. Крисилова, А. М. Левина, В. А. Макаренко // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69. – № 4. – С. 414-420.
12. Hana, H. Corona discharge ion mobility spectrometry of ten alcohols / H. Hana, H. Wanga, H. Jiang, M. Stanob, M. Sabob, S. Matejcikb, Y. Chu // Chin. J. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 22. – № 6. – P. 605-610.

13. Liao, S. Rapid measurement of phthalic acid ester environmental hormones using ion mobility spectrometry / S. Liao, X. Liang // *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* – 2020. – Vol. 23. – № 7. – P. 97-103.
14. Yang, S. The metabolism and distribution of imidazole alkaloids from *Lepidium meyenii* (Maca) in mouse by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry imaging / S. Yang, L. Huihui, X. Huang, L. Zhan, P. Luo, J. Xue, R. Chen, Z. Nie // *Int. J. Mass spectrom.* – 2018. – Vol. 434. – P. 93-99.
15. Weiss, F. High Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometry – Mass Spectrometry investigations of four inhalation anaesthetics: isoflurane, enflurane, sevoflurane and desflurane / F. Weiss, C. Schaefer, V. Ruzsanyi, T. Märk, G. Eiceman, C.A. Mayhew, S. Zimmermann // *Int. J. Mass spectrom.* – 2022. – Vol. 475. – P. 116831.
16. Cho, B. Simultaneous determination of synthetic cannabinoids and their metabolites in human hair using LC-MS/MS and application to human hair / B. Cho, H. S. Cho, J. Kim, J. Sim, I. Seol, S. K. Baek, S. In, D. H. Shin, E. Kim // *Forensic Sci. Int.* – 2020. – Vol. 306. – P. 110058.
17. Бисярин, Н. Н. Физические и аппаратные факторы спектрометрии ионной подвижности: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.02 / Бисярин Николай Николаевич. – Рязань, 2015. – 120 с.
18. Мацаев, В. Т. Спектрометр ионной подвижности для экспрессного обнаружения следовых количеств паров химических веществ: дис. ... канд. техн наук: 05.13.01, 05.11.13 / Мацаев Владимир Тимофеевич. – Сосновый Бор, 2006. – 137 с.
19. Tose, L. V. Isomeric separation of cannabinoids by UPLC combined with ionic mobility mass spectrometry (TWIM-MS) – Part I / L.V. Tose, N.A. Santos, R.R.T. Rodrigues, M. Murgu, A.F. Santos, G. A. Vasconcelos, P.T.C. Souza, B. G. Vaz, W. Romao // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2016. – Vol. 418. – P. 112-121.
20. Zhou, Z.G. Review of modern analytical techniques for determination and identification of synthetic cannabinoids / Z.G. Zhou, B.F. Yang, G. Wu, X.J. Zhou // *Chin. J. Forensic Med.* – 2015. – Vol. 30. – P. 594.
21. Федеральный закон РФ от 08.01.1998 №3-ФЗ (ред. от 28.04.2023) «О наркотических средствах и психотропных веществах» (с изм. и доп., вступ в силу 09.05.2023) // Официальный интернет-портал правовой информации. URL: <http://www.pravo.gov.ru-13.05/2023> (дата обращения: 22.03.2023).
22. Charlton, A. J. A. Determination of imidazole and triazole fungicide residues in honeybees using gas chromatography–mass spectrometry / A. J. A. Charlton, A. Jones // *J. Chromatogr. A.* – 2007. – Vol. 1141. – № 1. – P. 117-122.

23. Schoeder, C. Pharmacological evaluation of new constituents of “Spice”: synthetic cannabinoids based on indole, indazole, benzimidazole and carbazole scaffolds / C. Schoeder, C. Hess, B. Madea, J. Meiler, C. E. Müller. // *Forensic Toxicol.* – 2018. – Vol. 36. – P. 385-403.
24. Alexandre, J. The Synthetic Cannabinoids THJ-2201 and 5F-PB22 Enhance in Vitro CB1 Receptor-Mediated Neuronal Differentiation at Biologically Relevant Concentrations / J. Alexandre, R. Malheiro, D. Dias da Silva, H. Carmo, F. Carvalho, J. Silva // *Int. J. Mol. Sci.* – 2020. – Vol. 21. – № 17. – P. 6277.
25. Wiley, J. L. AB-CHMINACA, AB-PINACA, and FUBIMINA: Affinity and potency of novel synthetic cannabinoids in producing delta9-tetrahydrocannabinol-like effects in mice. / J. L. Wiley, T. W. Lefever, J. A. Marusich, K. R. Antonazzo, M. Wallgren, R. A. Cortes, P. Patel, M. Grabenauer, K. N. Moore, B. F. Thomas // *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.* – 2015. – Vol. 354. – № 3. – P. 328-339.
26. Abbott, M.J. The identification of synthetic cannabinoids in English prisons: Forensic Science International / M.J. Abbott, J. Dunnett, J. Wheeler, A. Davidson // *Staffordshire University, UK.* – 2023. – Vol. 348. – P. 111613.
27. 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.
28. Сезонова, Т.В. Мобильные средства для поиска и идентификации наркотиков / Т.В. Сезонова, М.С. Пономарев // *Современная наука.* – 2022. – № 2. – С. 59-61.
29. Александрова, Д.А. Спектрометрия ионной подвижности имидазола и возможности его определения / Д. А. Александрова, Т. Б. Меламед, Е. П. Баберкина, А. Е. Коваленко, Вл. Вит. Кузнецов, Вит. Вл. Кузнецов, А. А. Фенин, Ю. Р. Шалтаева, В. В. Беляков // *Журнал аналитической химии.* – 2021. – Т. 76. – № 11. – С. 989-996.
30. Южполиметалл-холдинг. Портативный ионно-дрейфовый детектор «Кербер-Т» [Электронный ресурс] // URL: <http://www.analizator.ru/production/ims/kerber-t/> (дата обращения: 20.02.2023).
31. Moura, P. C. Contemporary ion mobility spectrometry applications and future trends towards environmental, health and food research: A review / P. C. Moura, V. Vassilenko // *International Journal of Mass Spectrometry.* – 2023. – Vol. 486. – P. 117012.

32. El Barbri, N. An electronic nose system based on a micro-machined gas sensor array to assess the freshness of sardines / N. El Barbri, J. Mirhisse, R. Ionescu, N. El Bari, X. Correig, B. Bouchikhi, E. Llobet // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – Vol. 141. – № 2. – P. 538-543.
33. Bleibaum, R. N. Comparison of sensory and consumer results with electronic nose and tongue sensors for apple juices / R. N. Bleibaum, H. Stone, T. Tan, S. Labreche, E. Saint-Martin, S. Isz // *Food Quality and Preference*. – 2002. – Vol. 13. – № 6. – P. 409-422.
34. Pardo, M. Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with an electronic nose / M. Pardo, G. Niederjaufer, G. Benussi, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, M. Holmberg, I. Lundstrom // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – Vol. 69. – № 3. – P. 397-403.
35. Huichun, Y. Discrimination of LongJing green-tea grade by electronic nose / Y. Huichun, W. Jun // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – Vol. 122. – № 1. – P.134-140.
36. Concina, I. Early detection of microbial contamination in processed tomatoes by electronic nose / I. Concina, M. Falasconi, E. Gobbi, F. Bianchi, M. Musci, M. Mattarozzi, M. Pardo, A. M. Mangia, Careri, G. Sberveglieri // *Food Control*. – 2009. – Vol. 20. – № 10. – P.873-880.
37. Gpmez, A. H. Discrimination of storage shelf-life for mandarin by electronic nose technique / A. H. Gomez, J. Wang, G. Hu, A. G. Pereira // *LWT - Food Science and Technology*. – 2007. – Vol 40. – № 4. – P. 681-689.
38. Zheng, H. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil / H. Zheng, W. Jun // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Vol. 119. – №. 2. – P. 449-455.
39. Trihaas, J. Electronic nose: New tool in modelling the ripening of Danish blue cheese / J. Trihaas, L. Vognsen, P.V. Nielsen // *International Dairy Journal*. – 2005. – Vol. 15. – № 6-9. – P. 679-691.
40. Капустин, В.И. Дрейф-спектрометрия: традиционные методы и перспективы развития / В.И. Капустин. А.П. Коржавый // *Аналитическое приборостроение и технологии*. – 2016. – Т. 4 – № 2 – С. 1-24
41. Hongmei, Z. Evaluation of peach quality indices using an electronic nose by MLR, QPST and BP network / Z. Hongmei, C. Mingxun, W. Jun, Y. Sheng // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – Vol. 134. – №1. – P. 332-338.
42. Vinaixa, M. Fast detection of rancidity in potato crisps using e-noses based on mass spectrometry or gas sensors / M. Vinaixa, A. Vergara, C. Duran, E. Llobet, C. Badia, J. Brezmes, X. Vilanova, X. Correig // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – Vol. 106. – №1. – P. 67-75.
43. Hernandez-Mesa, M. Ion Mobility Spectrometry in Food Analysis: Principles, Current Applications and Future Trends / M. Hernandez-Mesa, D. Ropartz, A. M. Garcia-Campana, H. Rogniaux, G. Dervilly-Pinel, B. Le Bizec // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – №15. – P. 1-28.

44. Corrado Di, N. An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red wine / N. Di Corrado, A. M. Fabrizio, D. D'Amico Arnaldo, N. Paolo, S. Groppelli, S. Giorgio // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1996. – Vol. 33. – № 1-3. – P. 83-88.
45. Pilar Marti, M. Determination of ageing time of spirits in oak barrels using a headspace–mass spectrometry (HS-MS) electronic nose system and multivariate calibration / M Pilar Marti, J. Pino, R. Boquer, O. Busto, J. Guasch // *Anal Bioanal Chem*. – 2005. – Vol. 382. – № 2. – P. 440-443.
46. Poprawski, J. Counterfeiting and quantification using an electronic nose in the perfumed cleaner industry / J. Poprawski, P. Boilot, F. Tetelin // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Vol. 116. – № 1-2. – P. 156-160.
47. Negri, R.M. Electronic Noses in Perfume Analysis // *Analysis of Cosmetic Products*. – 2007. – Chapter 6. – P. 276-290.
48. Pan Simon, L. A new intelligent electronic nose system for measuring and analysing livestock and poultry farm odours / L. Pan Simon, X. Y. Environ // *Environ. Monit. Assess.* – 2007. – Vol. 135. – № 1-3. – P. 399-408.
49. Tiina Rajamaki, T. An electronic nose and indicator volatiles for monitoring of the composting progress / T. Tiina Rajamaki, M. Arnold, O. Venelampi, M. Vikman, J. Rasanen, M. Itavaara // *Water Air and Soil Pollution*. – 2005. – Vol. 162. – № 1. – P. 71-87.
50. Lieberzeit, P. A. Real-life application of a QCM-based e-nose: quantitative characterization of different plant-degradation processes / P. A. Lieberzeit, A. Rehman, B. Najafi, F. L. Dickert // *Anal. Bioanal. Chem*. – 2008. – Vol. 391. – № 8. – P. 2897-2903.
51. Baby, R. Quality control of medicinal plants with an electronic nose / R. Baby, M. Cabezas, E. Castro, R. Filip, E. N. W. de Reça // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – Vol. 106. – № 1. – P. 24-28.
52. Marques, L. Application of Odor Sensors in Mobile Robotics / L. Marques, A. T. de Almeida // *Autonomous Robotic Systems*. – 1998. – Vol. 236. – P. 82-95.
53. Loutfi, A., Coradeschi S. Smell, think and act: A cognitive robot discriminating odours // *Auton. Robots*. – 2006. – Vol. 20. – № 1. – P. 239-249.
54. Dutta, R. Stochastic resonance-based electronic nose: A novel way to classify bacteria / R. Dutta, A. Das, N. G. Stocks, D. Morgan // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Vol. 115. – № 1. – P. 17-27.
55. Caulfield, M. P. Direct Determination of Lipoprotein Particle Sizes and Concentrations by Ion Mobility Analysis / M. P. Caulfield, S. Li, G. Lee, P. J. Blanche, W. A. Salameh, W. H. Benner, R. E. Reitz, R.M. Krauss // *Clinical Chemistry*. – 2008. – № 54. – P. 1307-1316.
56. Арсеньев, А.Н. Спектроскопия пептидов, белков и олигонуклеотидов из растворов методом ионной подвижности / А.Н. Арсеньев, Д.Н. Алексеев, Г.В. Бельченко, М.А. Гаврик, Н.В.



- Краснов, П.С.Корякин, И.А.Краснов, И.В. Курнин, Ш.У. Мьяльдзин, М.З. Мурадымов, А.Г. Монаков, В.Г. Павлов, А.В. Зверева, С.Н. Никитина, Е.П. Подольская, С.С. Присяч, С.Ю. Семенов, М.Н. Краснов, А.В. Самокиш // Научное приборостроение. – 2015. –Т. 25. – № 1. – С. 17-26.
57. Lovino, M. Electronic nose screening of ethanol release during sol–gel encapsulation: A novel non-invasive method to test silica polymerization / M. Lovino, M. F. Cardinal, D. B. V. Zubiri, D. L. Bernik // Biosensors and Bioelectronics. – 2005. – Vol. 21. – № 6. – P.857-862.
  58. He, L. Molecular Structural Characterization and Quantitative Prediction of Reduced Ion Mobility Constants for Diversified Organic Compounds / L. He, G.-Z. Liang, Z.-L. Li // Chinese J. Struct. Chem. – 2008. – Vol. 27. – № 10. – P. 1187-1194.
  59. Ohmori, S. Application of an electronic nose system for evaluation of unpleasant odor in coated tablets / S. Ohmori, Y. Ohno, T. Makino, T. Kashihara. // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2005. – Vol. 59. – № 2. – P. 289-297.
  60. Zhou, L. Ion-Mobility Spectrometry of Nickel Nanoparticle Oxidation Kinetics: Application to Energetic Materials / L. Zhou, A. Rai, N. Piekiet, X. Ma, M. R. Zachariah // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. – № 42. - P. 16209-16218.
  61. Brudzewski, K. Classification of gasoline with supplement of bio-products by means of an electronic nose and SVM neural network / K. Brudzewski, S. Osowski, T. Markiewicz, J. Ulaczyk // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 113. – № 1. – P. 135-141.
  62. Sobanski, T. Electronic nose applied to automotive fuel qualification / T. Sobanski, A. Szczurek, K. Nitsch, B.W. Licznarski, W. Radwan // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 116. – № 1-2. – P. 207-212.
  63. Dodds, J. N. Ion Mobility Spectrometry: Fundamental Concepts, Instrumentation, Applications, and the Road Ahead / J. N. Dodds, E. S. Baker // J. Am. Soc. Mass Spectrom. – 2019.– Vol. 30. – № 11. – P. 2185–2195.
  64. Smith, C. D. Detection of N-phenylpropanamide vapor from fentanyl materials by secondary electrospray ionization-ion mobility spectrometry (SESI-IMS) / C. D. Smith, A. C. Fulton, M. Romanczyk, C. G. Braden, J. K. Christopher, L. DeGreeff // Talanta Open. – 2022. – Vol. 5. – № 2. – P. 100-114.
  65. Yinon, J. Counterterrorist Detection Techniques of Explosives / Amsterdam; Boston: Elsevier, 2011. – P. 454.
  66. Yamaguchi, S. Detection Performance of a portable IMS with  $^{63}\text{Ni}$  radioactive ionization for chemical warfare agents / S. Yamaguchi, R. Asada, S. Kishi, R. Sekioka, N. Kitagawa, K. Tokita, S. Yamamoto, Y. Seto // Forensic Toxicology. – 2010. – Vol. 28. – № 2. – P. 84-95.

67. Kroening, K.K. Analysis of CWA Degradation Products /K.K. Kroening, R.N. Easter, D.D. Richardson, S.A. Willison, J.A. Caruso. – John Wiley&Sons, 2011. – P. 141.
68. Tabrizchi, M. A novel electron source for negative ion mobility spectrometry / M. Tabrizchi, A. Abedi // International Journal of Mass Spectrometry. – 2002. – Vol. 218. – P.75-85.
69. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах: монография / И. Мак-Даниель; пер. с англ. под ред. академика Я. А. Арцимовича. – М.: Мир, 1967 – 832 с.
70. Мак-Даниель, И. Подвижность и диффузия ионов в газах: монография / И. Мак-Даниель; пер. с англ. канд. физ.-мат. наук Е. З. Мейлихова и канд. физ.-мат. наук А. А. Радцига; под ред. д-ра физ.-мат. наук, проф. Б. М. Смирнова. – М.: Мир, 1976 – 422 с.
71. Леб, Л. Б. Основные процессы разрядов в газах: монография / Л. Б. Леб; пер. с англ. под ред. проф. Н. А. Капцова - Москва; Ленинград: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1950. – 672 с.
72. Fernandez-maestre, R. Ion mobility spectrometry: history, characteristics and applications // Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica. – 2012. – Vol. 15. – № 2. – P. 467-479.
73. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл; пер. с англ. канд. хим. наук Н.А. Донской, канд. хим. наук Б.Н. Тарасевича; под. ред. д-ра хим. наук А.А. Мальцева. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.
74. Wilkins, C. L. Ion Mobility Spectrometry - Mass Spectrometry: Theory and Applications / C.L. Wilkins, S. Trimpin. – CRC Press, 2010. – P. 374.
75. Mason, E.A. Transport Properties of Ions in Gases / E.A. Mason, E.W. McDaniel. – New York 1: Wiley-Interscience Publication, 2005. – P. 560.
76. Золотое, Ю.А. Спектрометрия ионной подвижности // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61. – № 6. – С. 565.
77. Hernandez, D. Ion dynamics in a trapped ion mobility spectrometer / D. Hernandez, J. D. Debord, M. Ridgeway, D. A. Kaplan, M. A. Park, F. Fernandez-Lima // The Analyst. – 2014. – Vol. 139. – № 48. – P. 1913-1921.
78. Guevremont, R. High-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry: A new tool for mass spectrometry // Journal of Chromatography A. – 2004. – № 1058 – P. 3-19.
79. Буряков, И.А. Явления переноса ионов в газе в электрическом поле. Спектрометрия приращения ионной подвижности: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.01 / Буряков Игорь Александрович. – Новосибирск. – 2005. – 190 с.
80. Deng, W. High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry Interface Enhances Parallel Reaction Monitoring on an Orbitrap Mass Spectrometer / W. Deng, J. Sha, F. Xue, Y. Jami-Alahmadi, K. Plath, J. Wohlschlegel // Anal. Chem. – 2022. – Vol. 94. – P. 15939-15947.

81. Tabrizchi, M. Ion mobility spectrometry in helium with corona discharge ionization source / M. Tabrizchi, T. Khayamian // *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*. – 2001. – Vol. 4. – № 1. – P. 52-56.
82. Беляков, В.В. Использование источников рентгеновского, ультрафиолетового излучения и коронного разряда в спектрометрии ионной подвижности / В.В. Беляков, Н.В. Варламов, В.К. Васильев, Е.А. Громов, А.В. Головин, Е.К. Малкин, А.М. Никитин, В.С. Першенков, А.Д.Тремасов, В.В. Шуренков, Ю.Р. Шалтаева, А.А. Филипенко. // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2011. – Т. 2. – № 6. – С. 529–537.
83. Бисярин, Н.Н. Математическая модель для анализа движения ионов в области дрейфа спектрометра ионной подвижности / Н.Н. Бисярин // *Материалы 20 международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*. – М.: МАКС Пресс, – 2013.
84. Lawrence A.H., Detection of drug residues on the hands of subjects by surface sampling and ion mobility spectrometry // *Forens. Sci. Int.* – 1987. — Vol. 34. – P. 73-83.
85. Пат. 2398309 Российская Федерация, МПК G01N27/64, H01J49/40. Устройство дрейфовой трубки спектрометра ионной подвижности // авторы изобретения: Беляков В. В., Головин А. В., Першенков В. С.; заявитель и патентообладатель ООО «Смэл». – № RU 2 398 309 C1; заявл. 16 июля 2009; опубл. 27 авг 2010. – 14 с.
86. Смолин, Ю. М. Метод спектрометрии ионной подвижности для обнаружения химических загрязнений окружающей среды / Ю.М. Смолин, Б.Н. Кобцев, Н.П. Новоселов // *Вестник ТГТУ*. – 2009. – Т. 15.– № 3. – С. 620.
87. Пат. 2439738 Российская Федерация, МПК H01J49/00. Способ поджига коронного разряда в ионном источнике спектрометра ионной подвижности // авторы изобретения: Беляков В.В., Першенков В.С., Громов Е.А., Васильев В.К.; заявитель и патентообладатель Громов Евгений Анатольевич. – № RU 2439738 C2; заявл. 11 марта 2010 г., опубл. 10 января 2012 г. – 8 с.
88. Karpas, Z. Ion distribution profiles in the drift region of an ion mobility spectrometer / Z. Karpas, G.A. Eiceman, R.G. Ewing, A. Algom, R. Avida, M. Friedman, A. Matmor, O. Shahal // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1993. – Vol. 127. – P. 95-104.
89. 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.
90. Eiceman, G.A. Chemical standards in ion mobility spectrometry/ G.A. Eiceman, E.G. Nazarov, J.A. Stone // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Vol. 493. – № 2. – P. 185-194.

91. Fernandez-Maestre, R. Chemical standards in ion mobility spectrometry / R. Fernandez-Maestre, C. S. Harden, R. G. Ewing, C. L. Crawford, H. H. Hill // *Analyst*. – 2010. – Vol. 135. – № 6. – P. 1433–1442.
92. Moseley, J.T. Mobilities, Diffusion Coefficients, and Reaction Rates of Mass-Identified Nitrogen Ions in Nitrogen / J.T. Moseley, R.M. Snuggs, D.W. Martin, E.W. McDaniel. – *Phys. Rev.*, 1969. – P. 178, 240.
93. Gabelica, V. Fundamentals of ion mobility spectrometry/ V. Gabelica, E. Marklund // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2018. – Vol. 42. – P. 51-59.
94. Carr, T.W. *Plasma Chromatography* / Ed. by Timothy W. Carr. – New York; London: Plenum, 1984. – P. 259.
95. Заикин, В. Г. Основы масс-спектрометрии органических соединений / В. Г. Заикин, А. В. Варламов, А. И. Микая, Н. С. Простаков; Рос. акад. наук. Ин-т нефтехим. синтеза им. А. В. Топчиева. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 285 с.
96. Хмельницкий, Р.А. Хромато-масс-спектрометрия / Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. – М.: Химия, 1984. – 211 с.
97. Marquez-Sillero, I., Ion-mobility spectrometry for environmental analysis / I. Marquez-Sillero, E.Aguilera-Herrador, S.Cardenas, M.Valcarcelon // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 30.–№ 5.– P. 677-690.
98. Begley, P. Photo-emissive ionization source for ion mobility detectors / P. Begley P., R. Corbin, B.E. Foulger, P.G. Simmonds // *Journal of Chromatography*. – 1991. – Vol. 588. – № 1-2. – P. 239-249.
99. Steiner, W.E. Rapid screening of aqueous chemical warfare agent degradation products: ambient pressure ion mobility mass spectrometry / W.E. Steiner, B.H. Clowers, L.M. Matz, W.F. Siems, H.H. Hill // *Analytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 74 – №17 – P. 4343-4352.
100. Гречников, А. А. Дериватизация ионов в условиях лазерной десорбции/ионизации, активируемой поверхностью / А. А. Гречников, А. С. Бородков, С. М. Никифоров // *Журнал аналитической химии*. – 2019. – Т. 74. – № 3. – С. 211-217.
101. Kostarev, V.A. Enhancement of Characteristics of Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometer with Laser Ionization for Detection of Explosives in Vapor Phase / V.A. Kostarev, G.E. Kotkovskii, A.A. Chistyakov, A.E. Akmalov // *Chemosensors*. – 2020. – Vol. 8. – № 4. – P. 91-102.
102. Kostyukevich, Y. Remote detection of explosives using Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometer installed on multicopter / Y. Kostyukevich, D. Efremov, V. Ionov, E. Kukaev, E. Nikolaev // *J. Mass Spectrom.* — 2017. — Vol. 52. — N 11. — P. 777-782.
103. Kukaev, E.N. Atmospheric pressure thermal ionization ion source for peptide analysis / E.N. Kukaev, A.S. Kononikhin, N.L. Starodubtseva, Y.I. Kostyukevich, I.A. Popov., V. Chagovets, K.O.

- Nagornov, Yu.V. Popov, E.N. Nikolaev // *Eur. J. Mass Spectrom.* — 2016. — V. 22. — № 6. — P. 307-311.
104. Мартынов, И.Л. Спектрометр ионной подвижности с ионным источником на основе лазерного воздействия на пористый кремний / И.Л. Мартынов, В.А. Караванский, Г.Е. Котковский, Ю.А. Кузищин, А.С. Цыбин, А.А. Чистяков // *Письма в ЖТФ.* — 2011. — Т. 37. — В. 1. — С. 56-63.
  105. Atar, E. Pulsed flame – a novel concept for molecular detection / E. Atar, S. Cheskis, A. Amirav // *Analytical Chemistry.* – 1991. – Vol. 63, – № 18. – P. 2061–2064.
  106. Печатников, П.А. Новый ионный источник на основе барьерного разряда / П.А. Печатников, А.Н. Ключарев // *Естественные и технические науки.* – 2012. — Т. 5. – № 61. – С. 59-63.
  107. Головин, А.В. Приборы и системы для спектрометрии ионной подвижности / А.В. Головин, В.В. Беляков, В.К. Васильев, Е.К. Малкин, Е.А. Громов, В.С. Першенков // *Датчики и системы.* – 2011. – № 6. – С. 1-11.
  108. Бисярин, Н. Н. Исследование влияния аппаратных параметров на характеристики спектрометра ионной подвижности с источником ионов на основе коронного разряда / Н. Н. Бисярин, Е. Я. Черняк // *Датчики и системы.* – 2014. – № 3. – С. 35-40.
  109. Беликов, В. Г. Фармацевтическая химия: учебн. пособие: в 2 ч. / В.Г. Беликов. — 3 е изд. – М.: МЕДпресс-информ, 2009. – 616 с.
  110. Schofield, K. Heteroaromatic Nitrogen Compounds: The Azoles./ K Schofield , M. Grim-mett , B. Keene. – Cambridge: Cambridge University Press, 1967. – 437 p.
  111. Radulescu, C. Compact condensed thiazolo-pyridine systems with biological activity / C. Radulescu, I. Ionita, E. I. Moater, C. Stihi // *Studii si Cercetari Stiintifice: Chimie si Inginerie Chimica, Biotehnologii, Industrie Alimentara (Universitatea Bacau).* – 2008. – Vol. 2. – № 9. – P. 243-258.
  112. Полякова, Ю.Л. О связи "структура - физико-химическое свойство" некоторых азолов и азолидов сульфокислот: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 05.10.2000 / Полякова Юлия Львовна. – Самара, 2000. – 147 с.
  113. Ишигеев, Р. С. Синтез новых гетероциклических соединений на основе ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил) дихалькогенидов, дигалогенидов халькогенов и алкенов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.08: защищена 05.10.2000 / Ишигеев Роман Семенович. – Иркутск, 2020. – 146 с.
  114. Quin, L. D. Fundamentals of Heterocyclic Chemistry. Importance in Nature and in the Synthesis of Pharmaceuticals / L. D. Quin, J. A. Tyrell – John Wiley & Sons, Inc., 2010. – 327 p.
  115. Машковский, М. Д. Лекарственные средства: пособие для врачей / М. Д. Машковский. – 16-е изд., перераб., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2012. – 1216 с.

116. Al-Mulla, A. A Review: Biological Importance of Heterocyclic Compounds / A. Al-Mulla // *Der Pharma Chemica*. – 2017. – Vol. 9. – № 13. – P. 141-147.
117. Мажарова, А. Г. Азотистые гетероциклы в медицине и сельском хозяйстве / А. Г. Мажарова // Юж. - Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2013. – 79 с.
118. Manfroni, G. Pyridobenzothiazole derivatives as new chemotype targeting the HCV NS5B polymerase / G. Manfroni, F. Meschini, M. L. Barreca, P. Leyssen, A. Samuele, N. Iraci, S. Sabatini, S. Massari, G. Maga, J. Neyts, V. Cecchetti // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 20. – № 2. – P. 866-876.
119. Lukevits, E. Pyridine derivatives in the drug arsenal (150 years of pyridine chemistry) / E. Lukevits // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1995. – Vol. 31. – № 6. – P. 639-650.
120. Краснов, Е. А. Курс лекций по фармацевтической химии: учебное пособие. В 2-х ч. Ч. 1. Лекарственные средства гетероциклического ряда / Е.А. Краснов, Е.В. Ермилова – Томск: СибГМУ, 2010. – 196 с.
121. 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, A.E. Kovalenko, A.A. Gushchina, D.A. Aleksandrova, Y.E. Shutova., A.P. Zharikov, E.V. Dorskaya, Y.R. Shaltaeva, V.V. Belyakov, A.V. Golovin, E.A. Gromov., M.A. Matusko, V.F. Khamraev // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2019. – Vol. 498. – № 1. – P. 012036.
122. Siriwardena, A. H. Synthesis of (6R,7R,8S,8aR)-6,7,8- trihydroxyperhydro[1,3]thiazolo[3,2-a]pyridine and its 8aS-epimer. Novel, biologically active analogs of castanospermine / A. H. Siriwardena, A. Chiaroni, C. Riche, D. S. Grierson // *J. Org. Chem.* – 1992. – Vol. 57. – № 21. – P. 5661-5666.
123. Бабаев, Е. В. Новые мезоионные системы ряда азолопиридина Сообщение 2. Синтез, строение и биологическая активность солей 2-аминотиазоло[3,2-а] пиридиния и тиазоло[3,2-а]пиридиний-2-имидатов / Е. В. Бабаев, А. А. Буш, И. А. Орлова, В. Б. Рыбаков, И. Иватаки // *Химия гетероциклических соединений*. – 2005. – Т. 54. – № 1. – С. 226-232.
124. Александрова, Д. А. Исследование спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклов на ионно-дрейфовом детекторе “Кербер” / Д. А. Александрова, Е. П. Баберкина, С. С. Гришин, А. А. Гущина, Д. М. Курбанова, В. В. Трефилова, А. Е. Коваленко, Ю. Р. Шалтаева, В. В. Беляков // Тез. докл. XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 2019. – С. 277.
125. Полякова, Ю. Л. Гидролиз в водных растворах имидазолида и-толуолсульфо кислоты по данным жидкостной хроматографии и трансляционной подвижности молекул / Ю. Л.

- Полякова, А. В. Буланова, Р. Ш. Вартапетян, О. Г. Ларионов // Тез. Докл. Всеросс. конф. «Химический анализ веществ и материалов». Москва, 2000. – С. 293.
126. Александрова, Д. А. Исследование спектров ионной подвижности ароматических азотсодержащих гетероциклических соединений на ионно-дрейфовом детекторе “Кербер” / Д. А. Александрова, Е. П. Бабёркина, Е. А. Дубкина, А. Е. Коваленко, Ю. Р. Шалтаева, В. В. Беляков // Тез. докл. Актуальных аспектов химической технологии биологически-активных веществ: сб. научных трудов. Москва, 2020. – С. 34.
127. Ирадян, М.А. Противоопухолевая активность производных имидазола - дакарбазина и нового алкилирующего агента имидазена (обзор) /М. А. Ирадян, Н. С. Ирадян, Г. М. Степанян, Ф. Г. Арсенян, Б. Т. Гарибджанян // Химико-фармацевтический журнал. – 2010. – Т. 44. – № 4. – С.11-18.
128. Апушкин, Д. Ю. Характеристика метаболизма и разработка методик определения синтетического каннабиноида THJ-2201 в моче лабораторных животных / Д. Ю.Апушкин, Т. Л. Малкова // Фармация и фармакология. – 2017. – Т.5. – № 4 – С. 318-330.
129. Portera, S. Breaking into BIM: Performing static and dynamic security analysis with the aid of BIM / S. Portera, T. Tanb, T. Tanc, G. West //Automation in Construction. – 2014. – Vol. 40. – P. 84-95.
130. Diao, X. Strategies to distinguish new synthetic cannabinoid FUBIMINA(BIM-2201) intake from its isomer THJ-2201: metabolism of FUBIMINA in human hepatocytes / X. Diao, K. B. Scheidweiler, A. Wohlfarth, M. Zhu, S. Pang, M. A. Huestis // Forensic Toxicol. – 2016. – Vol. 34. – № 2. – P. 256-267.
131. Fischer, J. .Analogue-based drug discovery / edited by J. Fischer, C. Ganellin. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – P. 606.
132. Chaban, T. I. Synthesis of novel thiazolo[4,5-b] pyridines as potential biologically active substances / T. I. Chaban; O. V. Klenina, B. S. Zimenkovsky, I. G. Chaban, V. V. Ogurtsov, L. S. Shelepeten // Pharma Chemica. – 2016. – Vol. 19. – № 8. – P. 534-542.
133. Rao, J. P. Synthesis characterization and biological activity of some pyrimidine derivatives / J. P. Rao, V. M. Gopal, M. S. Shaheen, B. V. Chakrathi // World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. – 2015. – Vol. 11. – № 4. – P. 896-910.
134. Березина, Г. Р. Химия гетероциклических соединений: учеб. пособие/ Г. Р. Березина, Г. П. Шапошников; М-во образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – 112 с.
135. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс – 2-е изд. перераб и доп. – М: Мир, 2004. – 728 с.

136. Юровская, М. А. Химия ароматических гетероциклических соединений: учебник для высшей школы / М.А. Юровская. – 2-е изд. – М: Лаборатория знаний, 2020. – 211 с.
137. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер; пер. с англ. канд. хим. наук Б.Н.Тарасевича. – М.: Бином: Мир, 2006. – 438 с.
138. Крыльский, Д.В. Гетероциклические лекарственные вещества. Учебное пособие по фармацевтической химии / Д.В. Крыльский, А.И. Сливкин. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2007. – 234 с.
139. Солдатенков, А.Т. Основы органической химии лекарственных веществ. / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, И.В. Шендрик. – М. – 2003. – С. 18-22.
140. Пожарский, А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине/ А. Ф. Пожарский // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 2. – № 6. – С. 25-32.
141. Пожарский, А.Ф. Концепция  $\pi$ -избыточности в химии гетероароматических соединений. Пятичленные ароматические соединений / А.Ф. Пожарский. – Рига: Зинатне, 1979. – С. 25-42.
142. Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты: монография / под ред. доктора химических наук, академика РАН В. Г. Карцева. – М.: ICSPF press, 2014. – 619 с.
143. Иванский, В. И. Химия гетероциклических соединений: учебное пособие для вузов / В. И. Иванский. – М.: Высшая школа, 1978. – 559 с.
144. Пожарский, А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов / А. Ф. Пожарский. – М: Химия, 1985. – 278 с.
145. Allers, M. Detection of Volatile Toxic Industrial Chemicals with Classical Ion Mobility Spectrometry and High-Kinetic Energy Ion Mobility Spectrometry / M. Allers, C. Schaefer, A. Ahrens, F. Schlottmann, M. Hitzemann, T. Kobelt, S. Zimmermann, R. Hetzer // Anal. Chem. – 2022. – № 94. – P. 1211-1220.
146. Kassebacher, T. Investigations of chemical warfare agents and toxic industrial compounds with proton-transfer-reaction mass spectrometry for a real-time threat monitoring scenario / T. Kassebacher, P. Sulzer, S. Jürschik, E. Hartungen, A. Jordan, A. Edtbauer, S. Feil, G. Hanel, S. Jaksch, L. Märk, C. A. Mayhew, T. D. Märk, R. Commun // Mass Spectrom. – 2013. – Vol. 27. – № 2. – P. 325-332.
147. Ungethüm, B. Comparative measurements of toxic industrial compounds with a differential mobility spectrometer and a time of flight ion mobility spectrometer / B. Ungethüm, A. Walte, W. Münchmeyer, G. Matz // Int. J. Ion Mobil. Spec. – 2009. – Vol. 12 – № 4. – P. 131-137.
148. Bocos-Bintintan, V. The immediate prospects for the application of ontologies in digital libraries / V. Bocos-Bintintan, I. A. Ratiu, J. L. DeRidder // Knowledge Organization. – 2007. – Vol. 34. – № 4. – P. 227 - 246.



149. Allinson, G. Application of hand-held mobility spectrometers as sensors in manufacturing industries // The Journal of automatic chemistry. – 1998. – Vol. 20. – № 1. – P. 1-7.
150. Yamaguchi, S. Detection performance of a portable ion mobility spectrometer with  $^{63}\text{Ni}$  radioactive ionization for chemical warfare agents / S. Yamaguchi, R. Asada, S. Kishi, R. Sekioka // Forensic Toxicol. – 2010. – Vol. 28. – № 2. – P. 84-95.
151. Karpas, Z. Qualitative and quantitative response characteristics of a capillary gas chromatography/ion mobility spectrometer to halogenated compounds / Z. Karpas, Y. Wang, G. A. Eiceman // Analytica Chimica Acta. – 1993. – Vol. 282. – № 1. – P. 19-31.
152. Франке, Э. Химия отравляющих веществ. Т.1: монография / Э. Франке, П. Франц, В. Варнке; под ред. акад. И. Л. Кнунянца и д-ра хим. наук Р. Н. Стерлина; перевод канд. хим. наук Ю. Д. Корешкова. – М. «Химия», 1973 – 437 с.
153. Военная токсикология и медицинская защита от ядерного и химического оружия : учебное пособие / ред. В. В. Жеглов. – М.: Военное изд-во, 1992. – 362 с.
154. Военная токсикология, радиология и медицинская защита: учебник Воен.-мед. акад. им. С.М. Кирова / Н.В. Саватеев, А.В. Попов, М.Н. Линючев и др.; под ред. проф. Н.В. Саватеева. – Ленинград: [б. и.], 1978. – 333 с.
155. Франке, Э. Химия отравляющих веществ. Т.2: монография / Э. Франке, П. Франц, В. Варнке; под ред. акад. И. Л. Кнунянца и д-ра хим. наук Р. Н. Стерлина; перевод с нем. – М. «Химия», 1973 – 406 с.
156. Лос, К. Синтетические яды / К. Лос; перевод с нем. канд. хим. наук Ф. Л. Макляева [и др.]; под ред. акад. И. Л. Кнунянца. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 258 с.
157. Починок, А.П. Энциклопедия по безопасности и гигиене труда / Encyclopaedia of occupational health and safety: Пер. с англ.: [В 4 т.] / Международная организация труда. Женева. Т.4. – 4 изд. – Москва: М-во труда и соц. развития, 2001. – 711 с.
158. Организация медицинского обеспечения населения при химических авариях: руководство / М-во здравоохранения и соц. развития Рос. Федерации, Всерос. центр медицины катастроф "Защита"; [Ю. Ю. Бонитенко и др.]. – Москва: Всерос. центр медицины катастроф "Защита", 2004 (Всерос. центр медицины катастроф "Защита"). – 221 с.
159. The Portable Ion Mobility Spectrometry (IMS) Chemical Agent Detectors Market Survey Report / The National Urban Security Technology Laboratory, 2013. – P. 29.
160. Основы противодействия терроризму: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Я. Д. Вишняков, Г. А. Бондаренко, С.Г. Васин, Е.В. Грацианский; под ред. Я.Д.Вишнякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 240 с.

161. Зубков, Б. В. Комплексные методы и средства против угрозы актов незаконного вмешательства на объектах воздушного транспорта / Б. В. Зубков, А. Н. Бочкарев // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – Т. 16. – № 4. – С. 49-52.
162. Головин, А.В. Двухполярный спектрометр ионной подвижности / А. В. Головин, В. К. Васильев, И. А. Иванов, В. В. Беляков, Е. А. Громов, Е. К. Малкин, М. А. Матуско, В. С. Першенков. // Датчики и системы. – 2018. – № 2. – с. 4-9.
163. Шалтаева, Ю.Р. Двухполярный трансимпедансный усилитель тока для спектрометра ионной подвижности / Ю.Р. Шалтаева, Е.А. Громов, А.В. Головин, В.С. Першенков, Л.В. Несмачная, Н.В. Матвеев, А.И. Жуков, А.С. Родин, А.А.Матейко // Датчики и системы. – 2023. – №3. – с. 54-59.
164. Sadley, J. Theoretical studies of vibrational spectra of imidazole and its various forms / J. Sadley, A. Jaworski // J. Mol. Struct. – 1992. – Vol. 274. – P. 247-257.
165. Зеленцов, С.В. Введение в современную квантовую химию: учебное пособие / С. В. Зеленцов; Федеральное агентство по образованию, Нижегородский гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского. – Нижний Новгород: Изд-во гос. ун-та, 2006. – 128 с.
166. Беленький, Л.И. Развитие квантово-химических исследований гетероциклов в Институте органической химии Российской академии наук / Л. И. Беленький, Н. Д. Чувылкин // Химия гетероциклических соединений. – 2011. – №1. – С. 7-26.
167. Cook, D. B. Handbook of Computational Chemistry / D. B. Cook. – Ed. by Ruslan Mitkov. – Oxford [etc.]: Oxford univ. press, 2003. – 784 p.
168. Печенкина, Л.С. Методы контроля и анализа веществ: учебное пособие/; ГОУВПО "Воронежский гос. технический ун-т. - Воронеж: Воронежский гос. технический ун-т, 2010. Ч. 1: Аналитический контроль. Химические методы анализа. Ч. 1. – 2010. – 168 с.
169. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: учеб, для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др.; под ред. К. С. Краснова –3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – Кн. 1. – 512 с.
170. Пат.105622600 КНР. Bromomethyl scopolamine synthesis technology; заявитель и патентообладатель 赵建英. – № CN105622600A; заявл. 29 октября 2014; опубл. 01 июня 2014. – 4 с.
171. Пат. 5449801 США, C07F 7/08. Reactive distillation process for free radical halogenation // авторы изобретения: Barnum Chris S., Blaisdell Charles T.; заявитель и патентообладатель University of Delaware. – № US5449801A; заявл. 14 июля 1993; опубл. 12 сен 1995. – 9 с.
172. Южполиметалл-холдинг. Автоматизированная система обнаружения токсичных химикатов, отравляющих и взрывчатых веществ «Сегмент». [Электронный ресурс] / URL: <https://www.analizator.ru/production/ims/segment/> (дата обращения: 10.04.2023).

173. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Т.А.Большова и др]; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд. – Москва: Издательский центр «Академия», 2012. – Т. 1. – 384 с.
174. Гармаш, А.В. Метрологические основы аналитической химии: учеб. пособие по курсу «Аналитическая химия» / А.В. Гармаш, Н.М.Сорокина – М: МГУ, 2017. – 52 с.
175. Степанова Д.В. Спектрометрия ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений / Д.В. Степанова, Д.А. Александрова, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина, Р.В. Якушин, В.В. Беляков // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации: Тезисы докладов IV Школы молодых ученых, Москва, 15 – 19 апреля 2024 года. – Москва: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2024. – С. 157.
176. Waltman, M. J. Atmospheric pressure chemical ionization sources used in the detection of explosives by ion mobility spectrometry / M. J. Waltman . – Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry, 2013. – P. 40-58.
- 177.Высоковольтные электротехнологии: Учеб. пособие по курсу Основы электротехнологии: Для студентов высш. техн. учеб. заведений / Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. Филол. фак.; [Аношин О. А. и др.]; Под ред. И. П. Верещагина. - М: Изд-во МЭИ, 2000. - 204 с.
- 178.Старцев, А.Н. Сероводород как источник получения водорода / А.Н. Старцев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – №8. – С. 1378-1397.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## Акт о внедрении



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

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047  
Тел.: +7 (499) 978-86-60; Факс: +7 (495) 609-29-64  
E-mail: pochta@muctr.ru; https://www.muctr.ru  
ОКПО 02066492; ОГРН 1027739123224  
ИНН/КПП 7707072637/770701001

03.07.2023 № АИХ-25.04/2944  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

## АКТ

практического использования результатов диссертационной работы  
Александровой Дарьи Алексеевны  
«Исследование спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений  
и аварийно химически опасных веществ и разработка методов их детектирования»

Настоящим актом подтверждается, что в период с 09.01.2023 г. по настоящее время в рамках проекта программы развития университета V.2 (Приоритет – 2030) и созданной лаборатории «Технические системы для химической безопасности» проводится разработка методов детектирования отравляющих веществ в почтовой корреспонденции с помощью комплекса неразрушающего экспресс-контроля почтовых отправлений «Сегмент-Пост», включающего спектрометр ионной подвижности с ионизацией пробы импульсным коронным разрядом – газоанализатор автоматический стационарный «Сегмент» (ГАС «Сегмент»).

Полученные данные по ионной подвижности и условиям определения акрилонитрила, бромциана, сероуглерода, хлорацетона, метилмеркаптана, трис(2-хлорэтил)амин, бромметана и хлорацетофенона позволили отделить сигналы целевых анализируемых соединений от сигналов матрицы, а также фоновых компонентов.

Отмечена целесообразность использования результатов разработок Александровой Дарьи Алексеевны, заключающихся в установлении характеристических сигналов и условий определения аварийно химически опасных веществ методом спектрометрии ионной подвижности.

Проректор по науке

Заведующий лабораторией  
«Технические системы для химической безопасности»



Щербина А.А.

Якушин Р.В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

## Акт о внедрении в рамках проекта «Приоритет-2030»

«16» мая 2023 г.

## АКТ

практического использования результатов диссертационной работы Александровой Дарьи Алексеевны «Исследование спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ и разработка методов их детектирования»

Комиссия в составе:

председатель – генеральный директор ООО «Модус» Сазонов Андрей Гаврилович;  
члены комиссии: заместитель генерального директора Шабля Алексей Олегович,  
заместитель главного инженера Соловьев Алексей Викторович  
составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Исследование спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ и разработка методов их детектирования» использованы в производственной деятельности ООО «Модус».

Настоящим актом подтверждается, что в период с 01.06.2022 г. по 30.04.2023 г. были проведены испытания по детектированию азотсодержащих гетероциклических соединений на спектрометре ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т» (далее «ИДД Кербер-Т»), аварийно химически опасных веществ на «ИДД Кербер-Т» и газоанализаторе автоматическом стационарном «Сегмент» (далее ГАС «Сегмент») — спектрометрах ионной подвижности с ионизацией пробы импульсным коронным разрядом.

На основе полученных данных по ионной подвижности имидазола, N-метилимидазола, 1,2-диметилимидазола, пиразола, 1,2,4-триазола, тиазола, акрилонитрила, бромциана, сероуглерода, хлорацетона, метилмеркаптана, трис(2-хлорэтил)амин, бромметана, хлорацетофенона составлена и внедрена в текущую линейку продукции расширенная база данных спектрометров ионной подвижности «ИДД Кербер-Т» и ГАС «Сегмент».

Результаты научного исследования Александровой Дарьи Алексеевны, заключающиеся в разработке методов детектирования азотсодержащих гетероциклических соединений и аварийно химически опасных веществ использованы в серийно выпускаемой продукции ООО «Модус», а также в качестве практических рекомендаций для подготовки технического задания на проектирование комплекса неразрушающего экспресс-контроля почтовых отправлений «Сегмент-Пост» с целью обнаружения посторонних вложений токсичных химических веществ, которые представляют потенциальную опасность для получателя корреспонденции.

Председатель комиссии \_\_\_\_\_ Сазонов А.Г.

Члены комиссии \_\_\_\_\_ Шабля А.О.

\_\_\_\_\_ Соловьев А.В.





## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

**Сертификат соответствия технических средств обеспечения транспортной безопасности  
спектрометра ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т»**

<b>ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА БЕЗОПАСНОСТИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ</b>	
<b>ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ СЕРТИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТРАНСПОРТНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ</b>	
<b>СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ</b> <b>технических средств обеспечения транспортной безопасности</b> <b>требованиям к их функциональным свойствам</b>	
Дата выдачи:	16.12.2020
Срок действия:	с 16.12.2020 по 15.12.23 <small>(для серийно выпускаемых технических средств обеспечения транспортной безопасности)</small>
Настоящий сертификат соответствия удостоверяет, что <u>спектрометр ионной подвижности «ИДД КЕРБЕР-Т», ТУ 4215-002-38343004-12</u> <small>(наименование технического средства обеспечения транспортной безопасности, номер партии (количество), заводской номер)</small>	
соответствует подпунктам <u>а, б, в, г, д, е пункта 20 Раздела IV</u> <small>(номера подпунктов, пунктов)</small>	
требований к функциональным свойствам технических средств обеспечения транспортной безопасности, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 26 сентября 2016 г. № 969.	
Сертификат соответствия выдан:	<u>ФГУП «НТЦ «Орион»</u> <small>(наименование органа по сертификации)</small>
Заявитель: <u>ООО «Модус», 117638, Российская Федерация, город Москва, Варшавское шоссе, дом 56, строение 2, этаж 4, помещение IV, комната 9</u> <small>(наименование, адрес местонахождения организации-заявителя)</small>	
Производитель:	<u>ООО «Модус»</u> <small>(наименование организации-производителя)</small>
Директор ФГУП «НТЦ «Орион»-руководитель органа по сертификации <small>(должность руководителя (лицензионного лица) органа по сертификации)</small>	
	<u>А.В. Маркин</u> <small>(инициалы, фамилия)</small>
Настоящий сертификат соответствия зарегистрирован в реестре выданных сертификатов соответствия технических средств обеспечения транспортной безопасности требованиям к их функциональным свойствам	
<u>16.12.2020</u> <small>(дата)</small>	регистрационный номер <u>00166</u>
<u>000618</u> <small>(учетный номер бланка)</small>	



## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Сертификат соответствия технических средств обеспечения транспортной безопасности  
газосигнализатора автоматического стационарного «Сегмент»

<p align="center"><b>ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА БЕЗОПАСНОСТИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ</b></p> <p align="center"><b>ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ СЕРТИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТРАНСПОРТНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ</b></p> <p align="center"><b>СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ</b> <b>технических средств обеспечения транспортной безопасности</b> <b>требованиям к их функциональным свойствам</b></p>	
Дата выдачи:	27.12.2021
Срок действия:	с 27.12.2021 по 26.12.2024 <small>(для серийно выпускаемых технических средств обеспечения транспортной безопасности)</small>
<p>Настоящий сертификат соответствия удостоверяет, что газосигнализатор автоматический стационарный «Сегмент» АПИМУ 04.00.00.000, ТУ 26.51.53-004-38343004-2018 <small>(наименование технического средства обеспечения транспортной безопасности, номер партии (количество), заводской номер)</small></p>	
<p>соответствует подпунктам а, б, в, г, д, е пункта 20 Раздела IV <small>(номера подпунктов, пунктов)</small></p>	
<p>требований к функциональным свойствам технических средств обеспечения транспортной безопасности, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 26 сентября 2016 г. № 969.</p>	
Сертификат соответствия выдан:	ФГУП «НТЦ «Орион» <small>(наименование органа по сертификации)</small>
Заявитель:	Общество с ограниченной ответственностью «Модус», 117638, Российская Федерация, город Москва, Варшавское шоссе, дом 56, строение 2, этаж 4, помещение IV, комната 9 <small>(наименование, адрес местонахождения организации-заявителя)</small>
Производитель:	ООО «Модус» <small>(наименование организации-производителя)</small>
<p>Директор ФГУП «НТЦ «Орион» -руководитель органа по сертификации <small>(должность руководителя (полномочного лица) органа по сертификации)</small></p>	
 <p><small>(подпись)</small></p>	<p>А.В. Маркин <small>(инициалы, фамилия)</small></p>
<p>Настоящий сертификат соответствия зарегистрирован в реестре выданных сертификатов соответствия технических средств обеспечения транспортной безопасности требованиям к их функциональным свойствам</p>	
27.12.2021 <small>(дата)</small>	регистрационный номер 00331
<p>000787 <small>(учетный номер бланка)</small></p>	



## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025617813

KerberImporter

Правообладатель: *Меламед Татьяна Борисовна (RU)*Авторы: *Александрова Дарья Алексеевна (RU), Баберкина Елена Петровна (RU), Зыкова Дарья Ильинична (RU), Меламед Татьяна Борисовна (RU)*

Заявка № 2025616198

Дата поступления 20 марта 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 28 марта 2025 г.

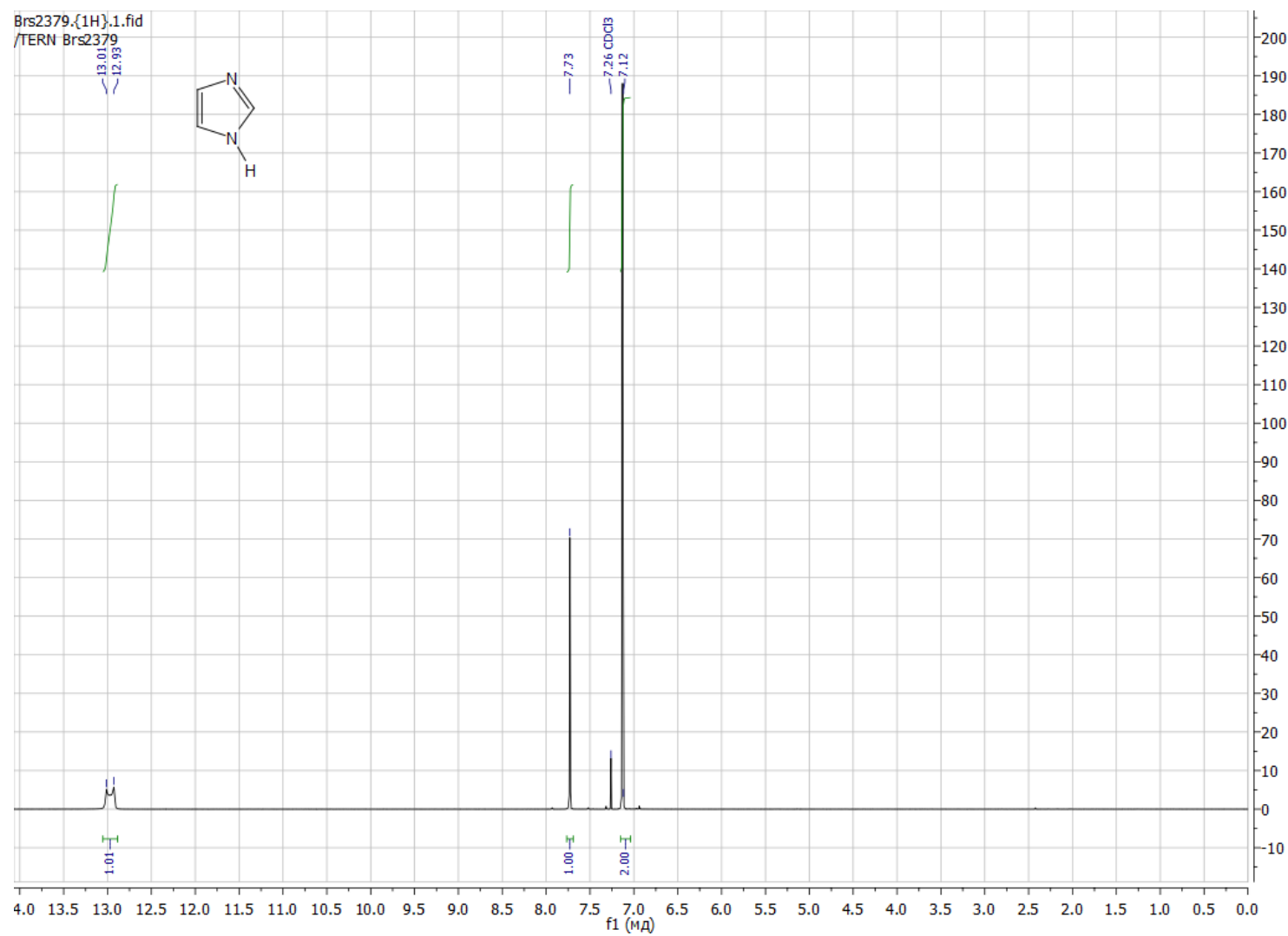
Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственностиДокумент подписан электронной подписью  
Сертификат 0692e7c10e300b154f2401670b0c0206  
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов

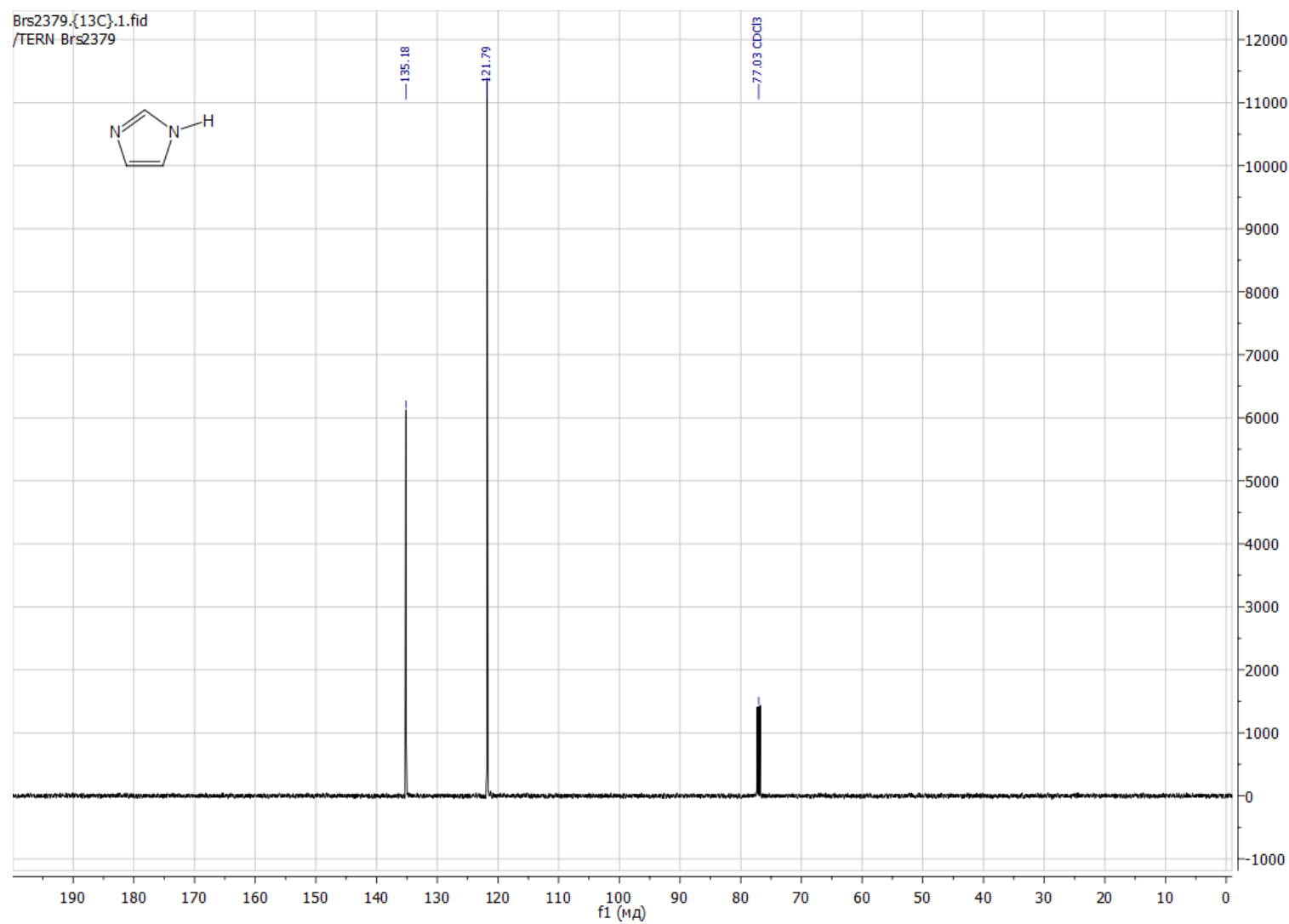


# ПРИЛОЖЕНИЕ 6

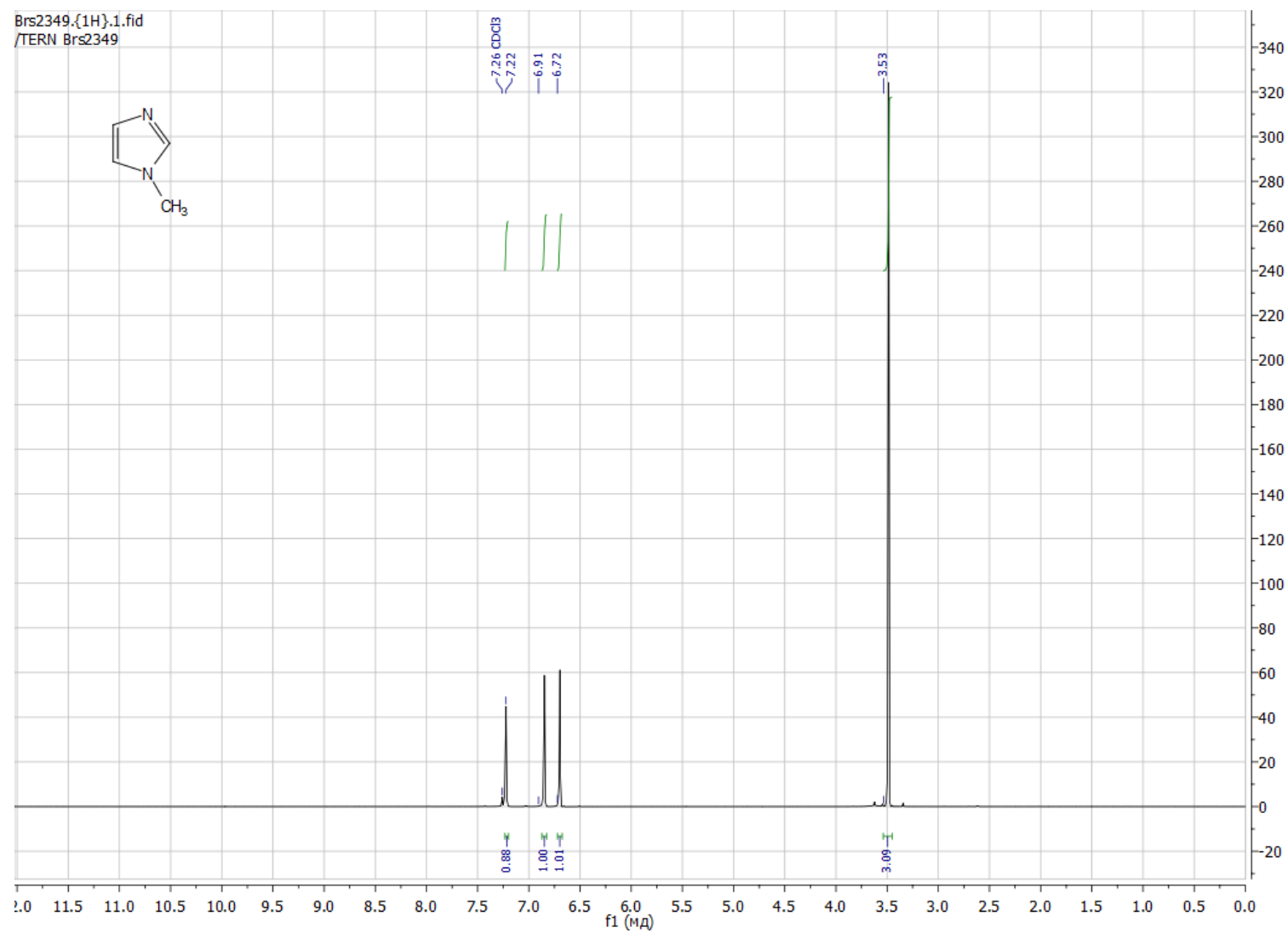
## $^1\text{H}$ ЯМР-спектр имидазола



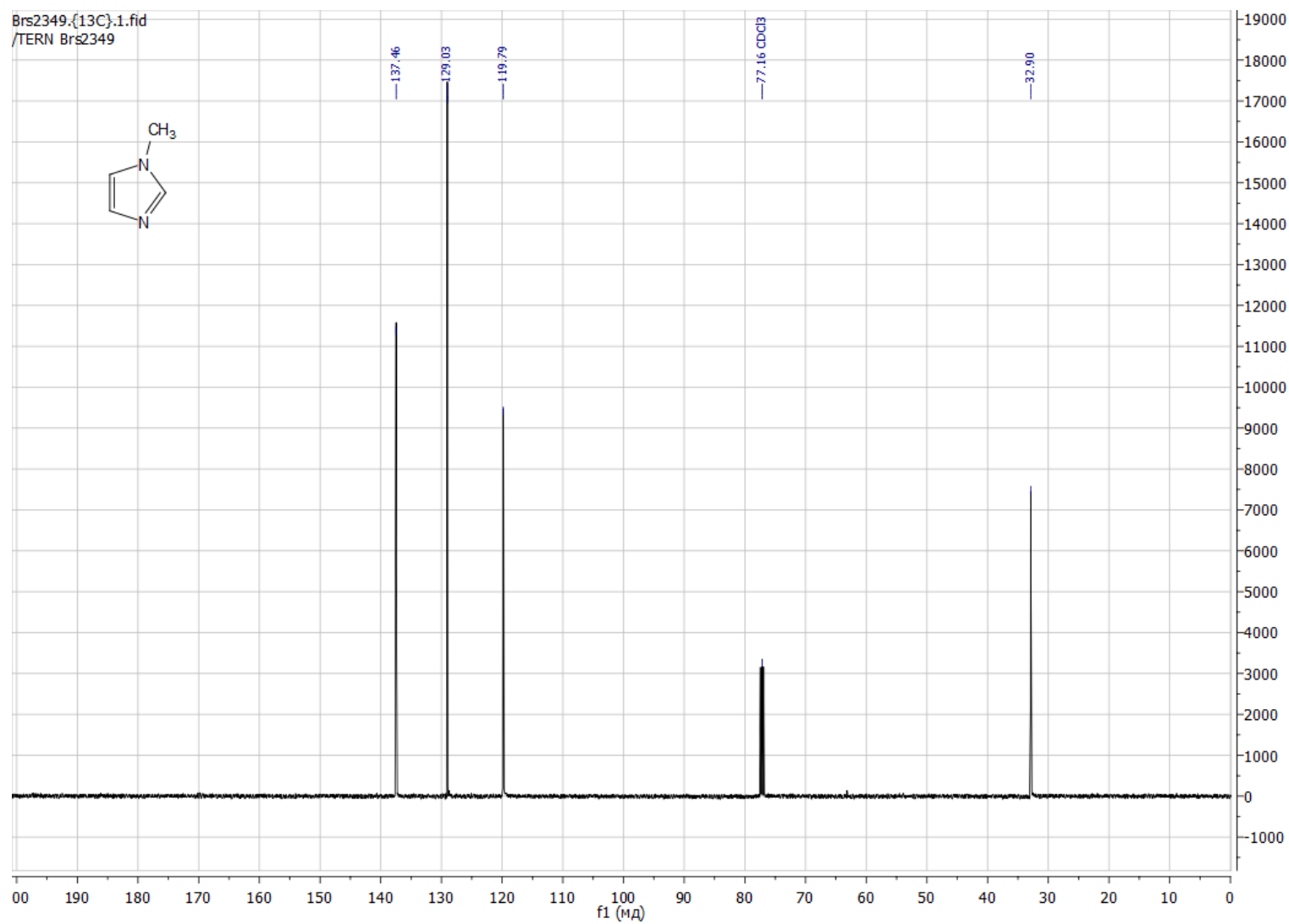
## ПРИЛОЖЕНИЕ 7

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр имидазола

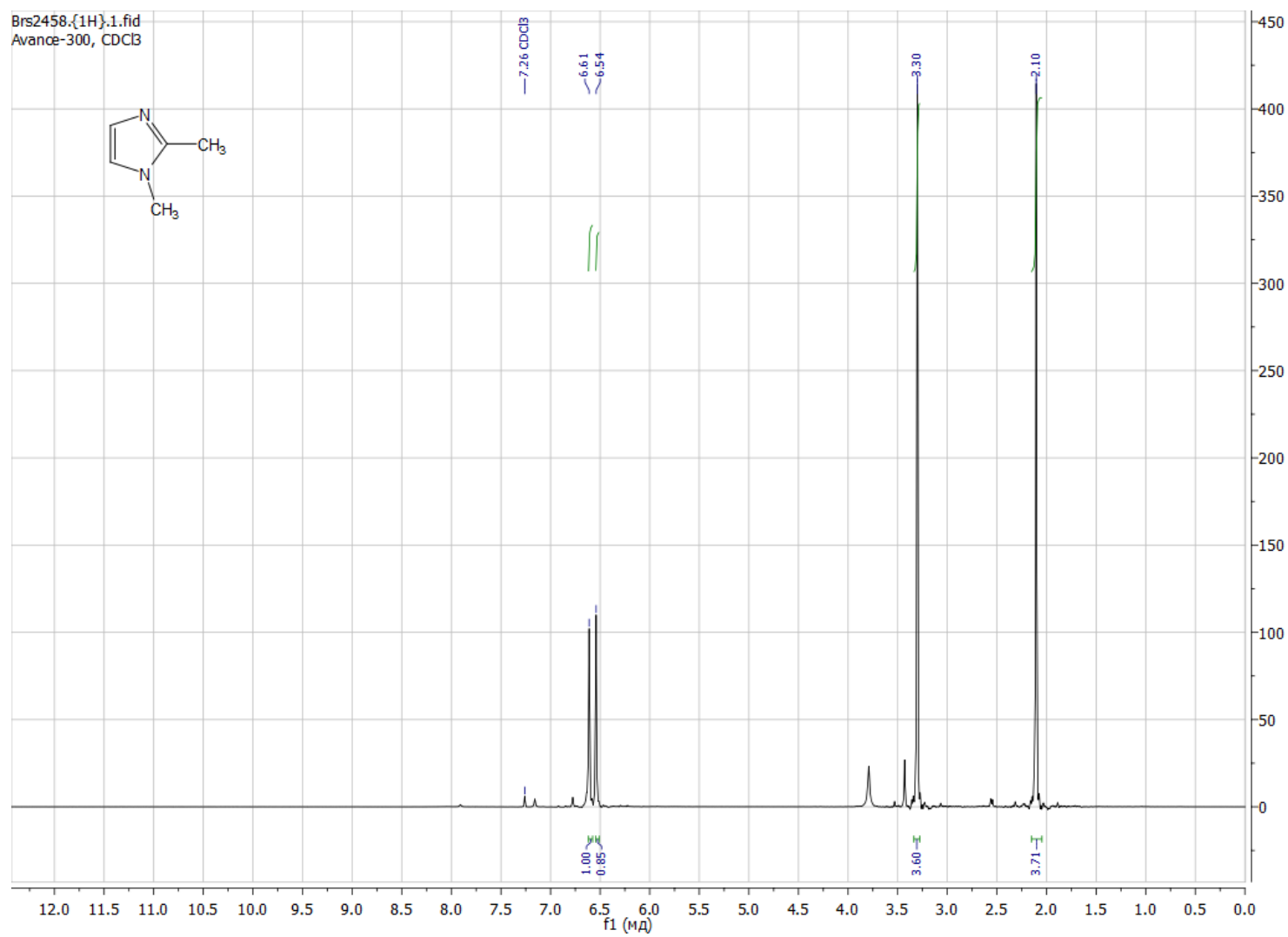
## ПРИЛОЖЕНИЕ 8

 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр N-метилимидазола

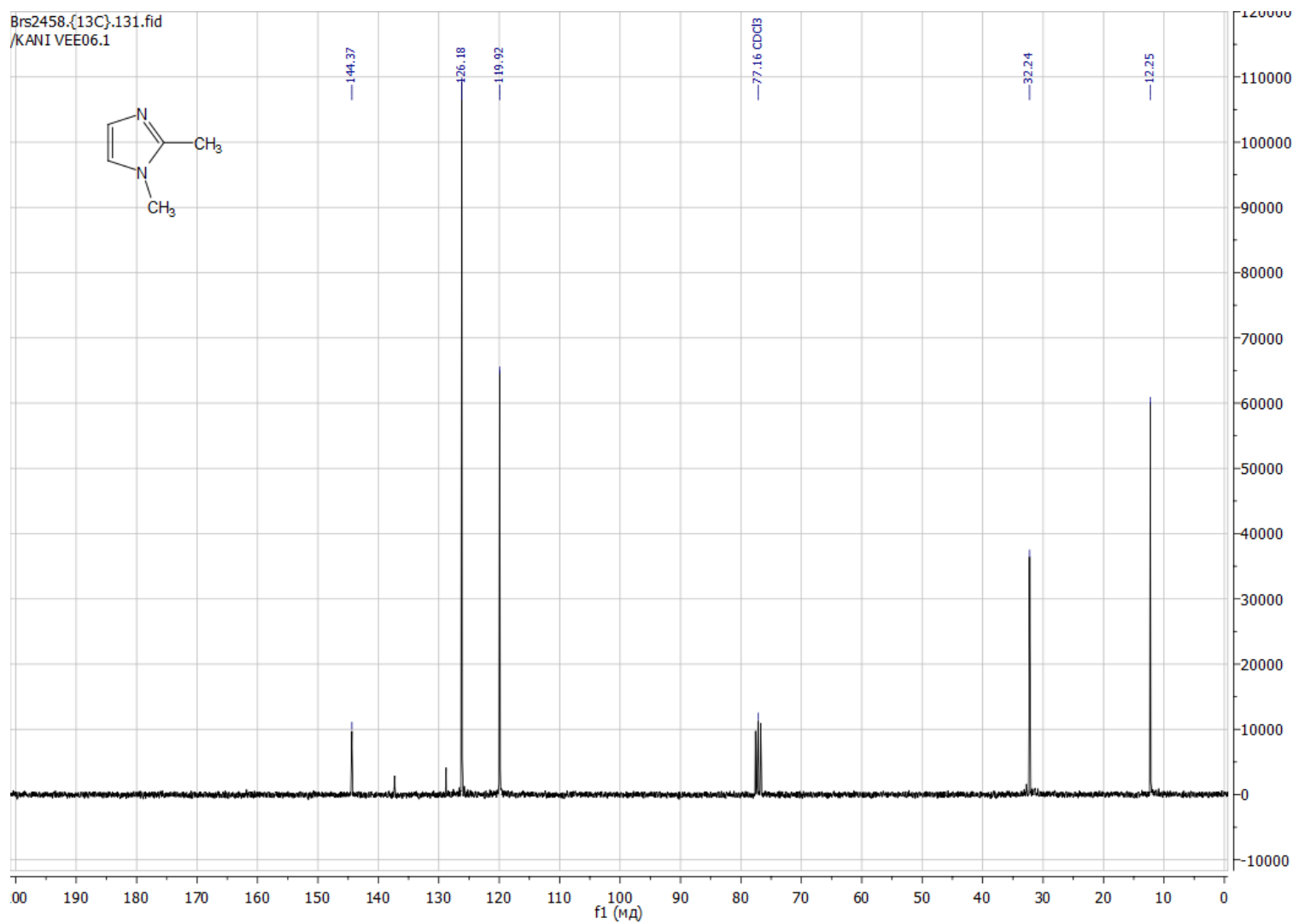
## ПРИЛОЖЕНИЕ 9

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр N-метилимидазола

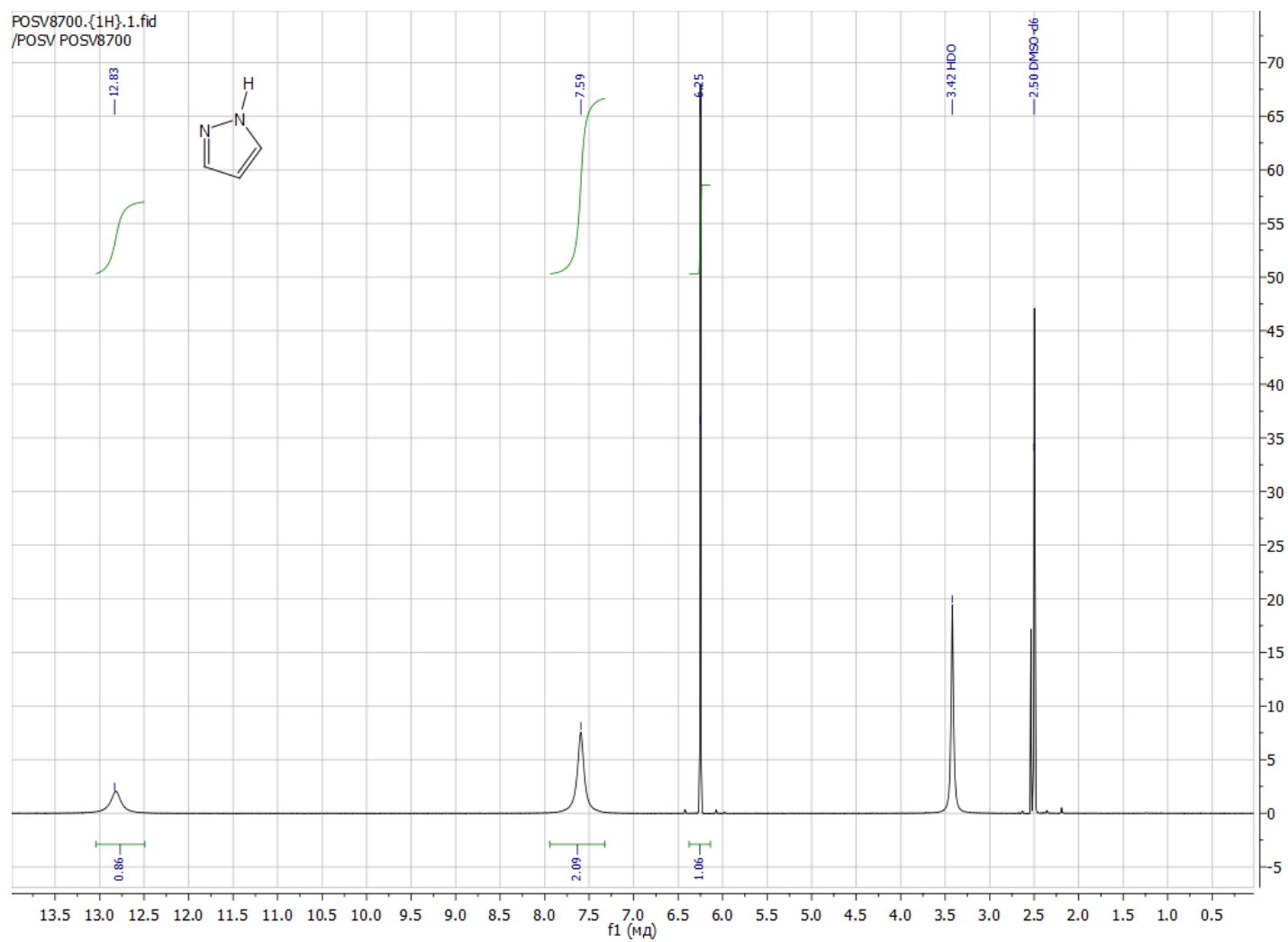
## ПРИЛОЖЕНИЕ 10

 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 1,2-диметилимидазола

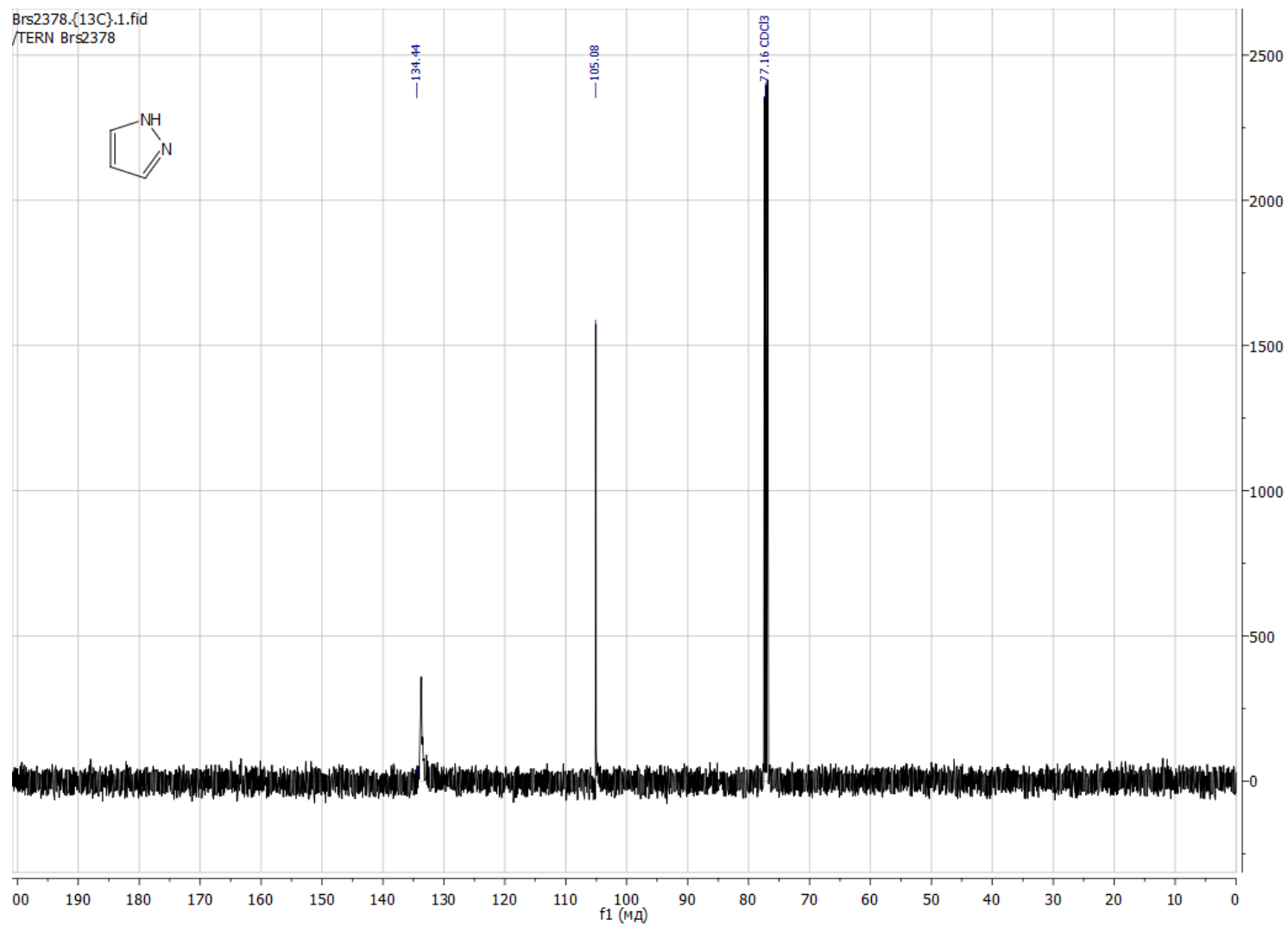
## ПРИЛОЖЕНИЕ 11

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр 1,2-диметилимидазола

## ПРИЛОЖЕНИЕ 12

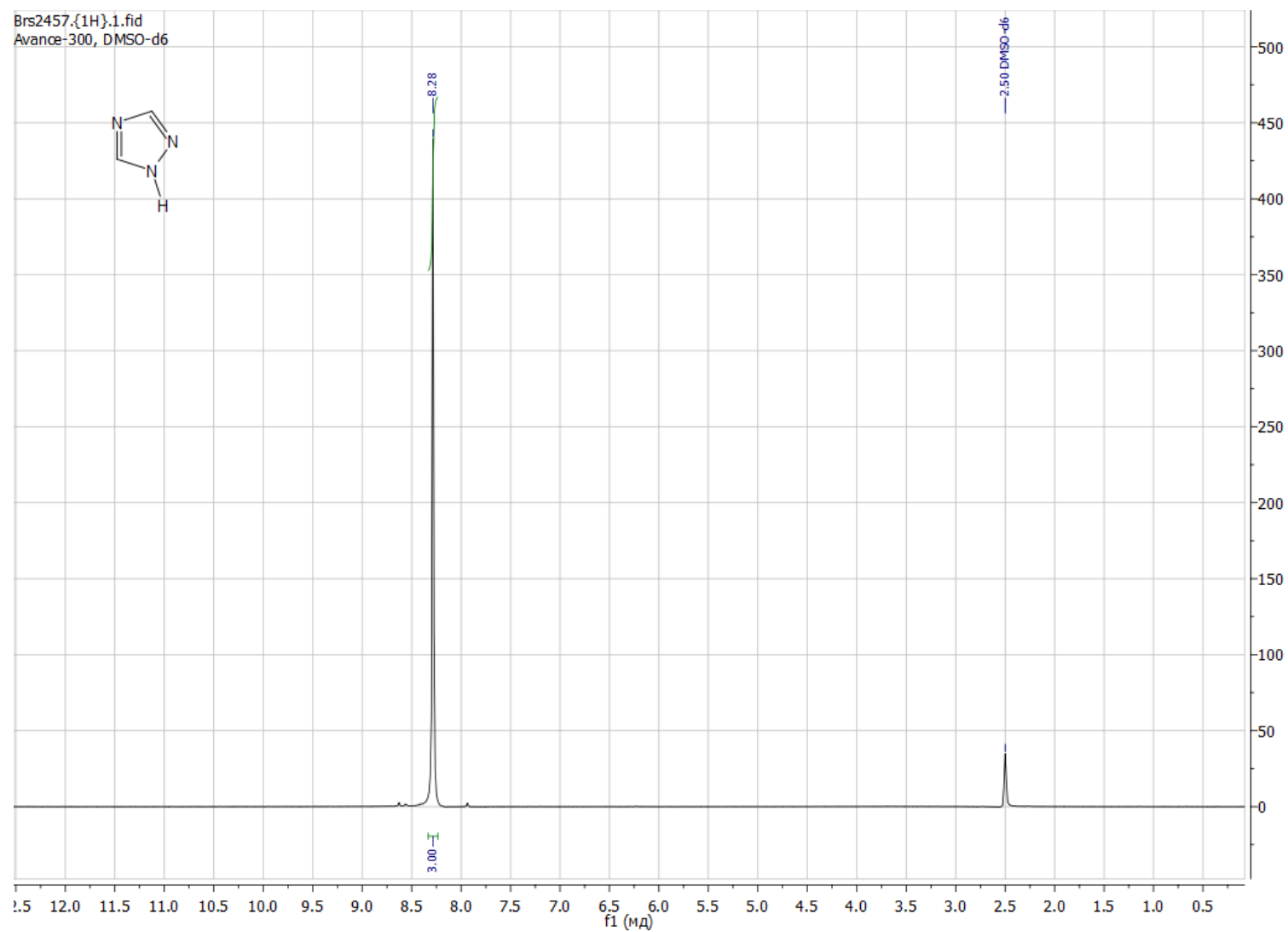
 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр пиразола

## ПРИЛОЖЕНИЕ 13

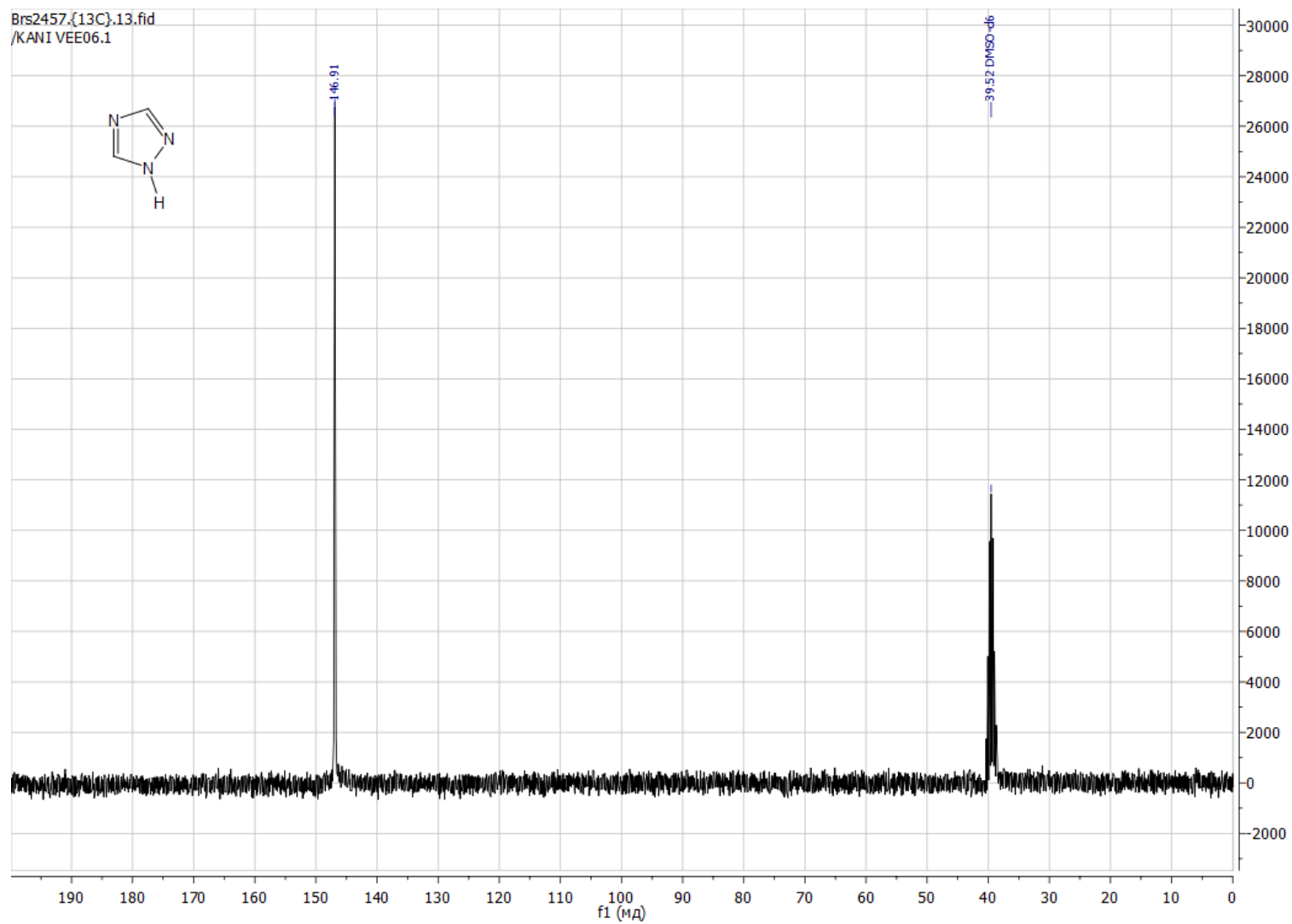
 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр пиразола



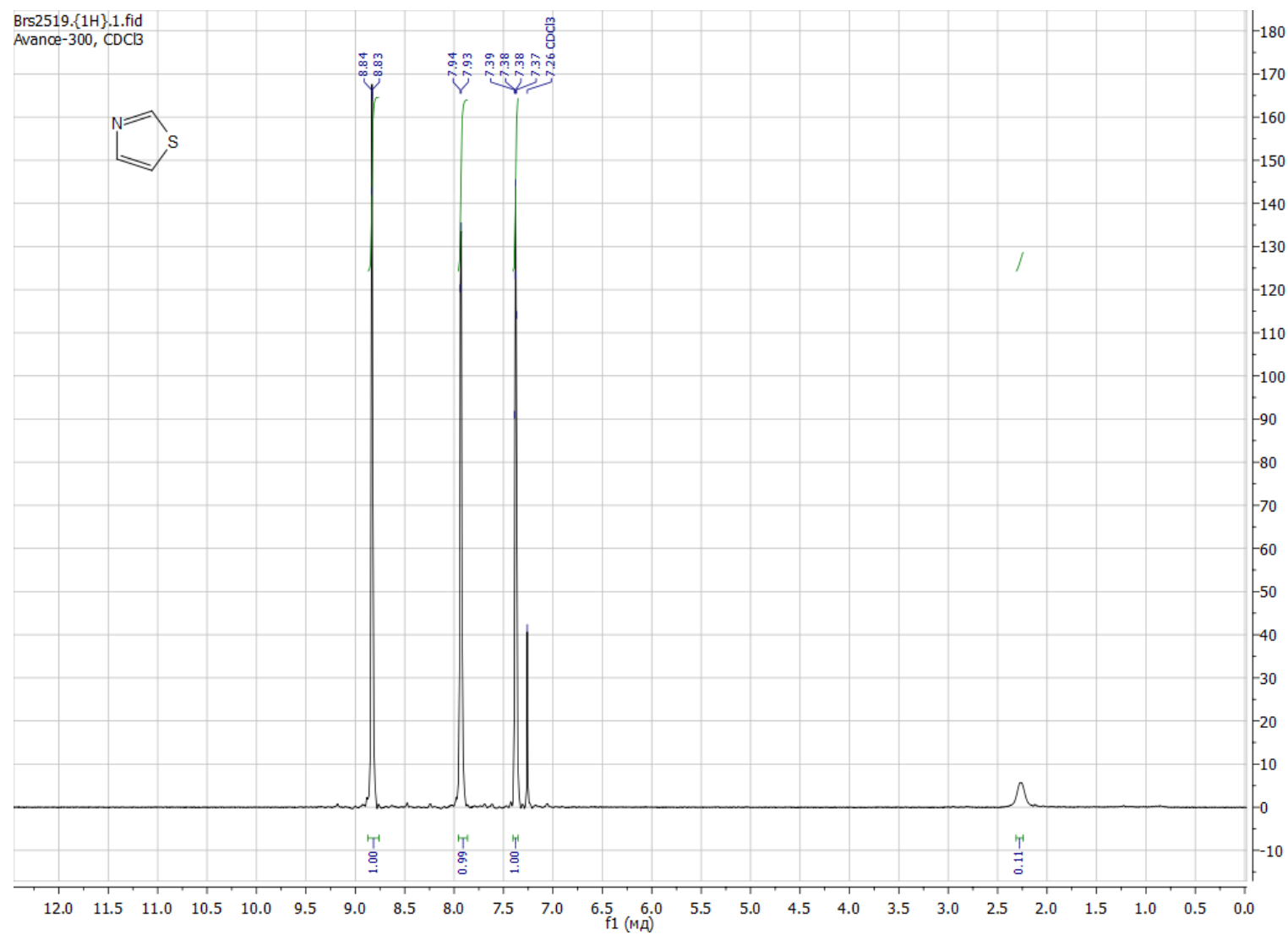
## ПРИЛОЖЕНИЕ 14

 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 1,2,4-триазола

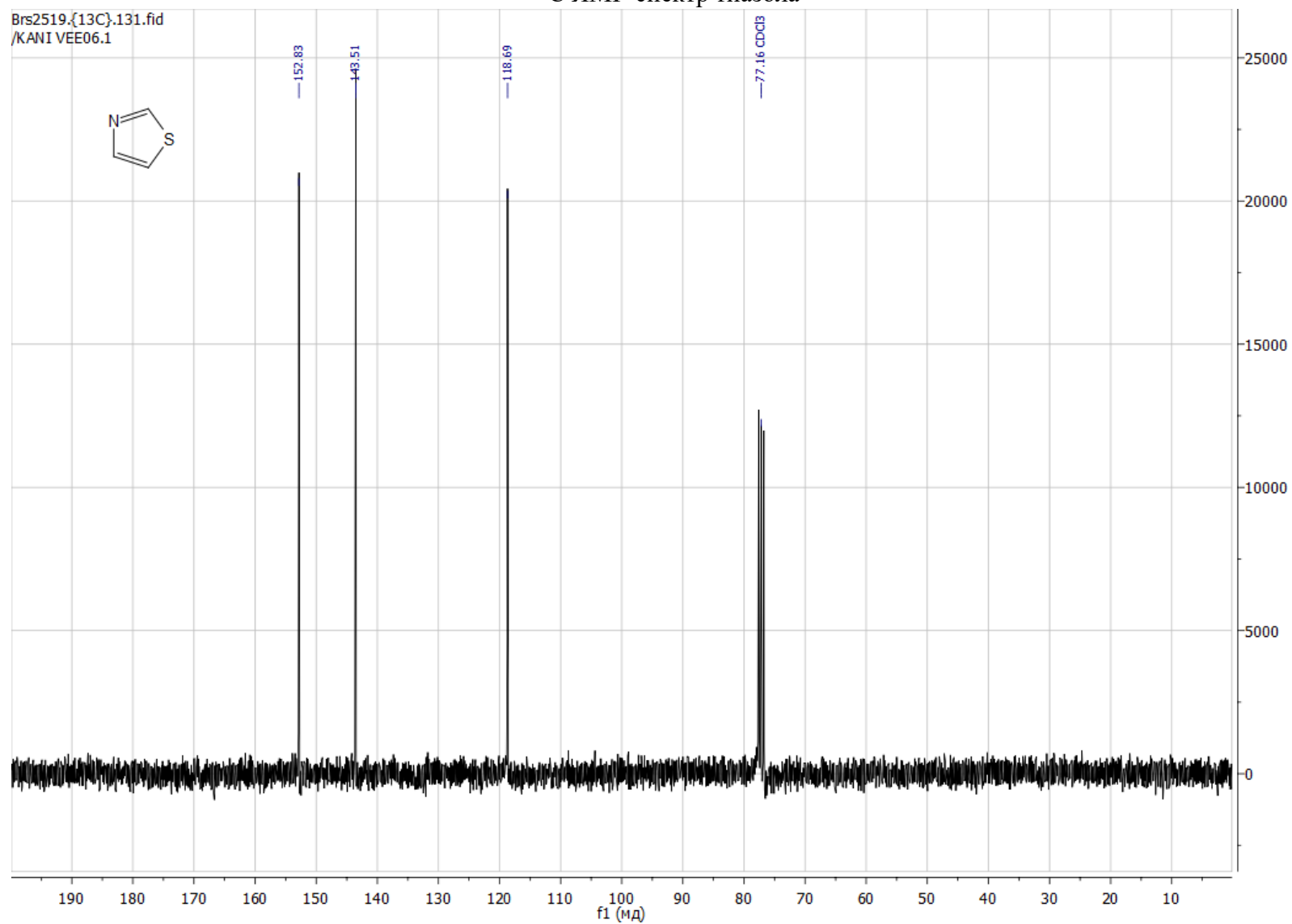
## ПРИЛОЖЕНИЕ 15

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр 1,2,4-триазола

## ПРИЛОЖЕНИЕ 16

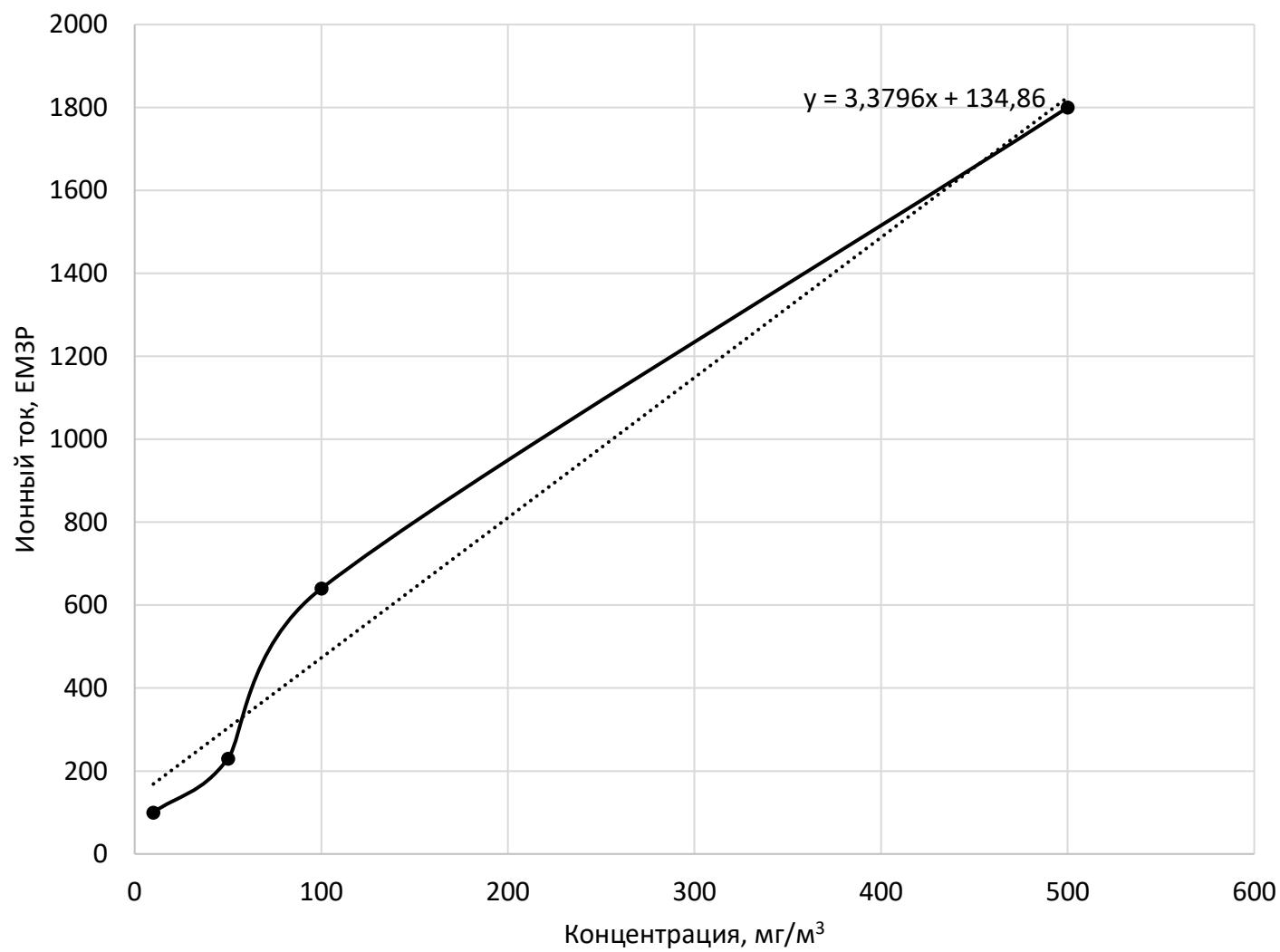
 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр тиазола

## ПРИЛОЖЕНИЕ 17

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр тиазола

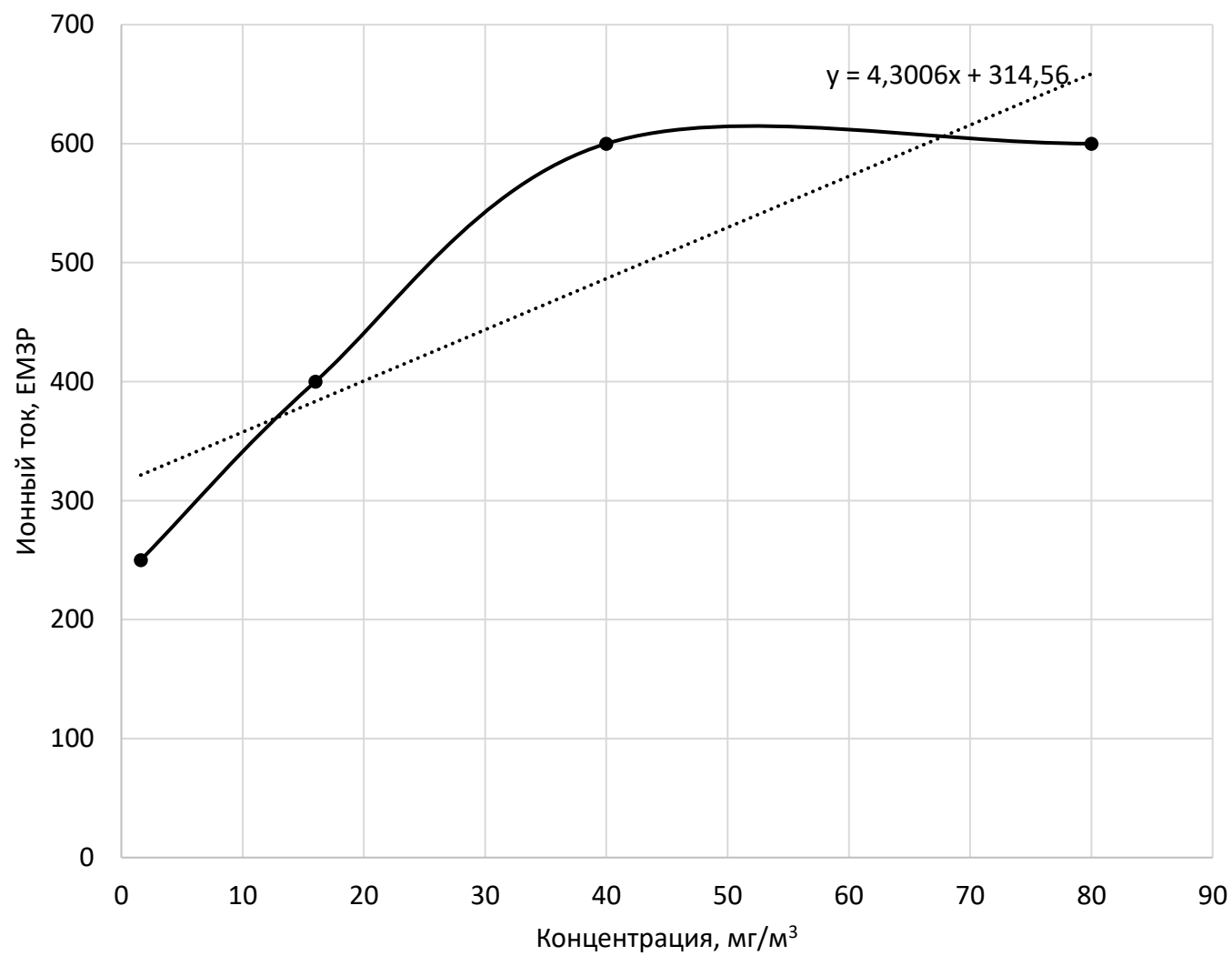
## ПРИЛОЖЕНИЕ 18

## Градуировочный график сероуглерода

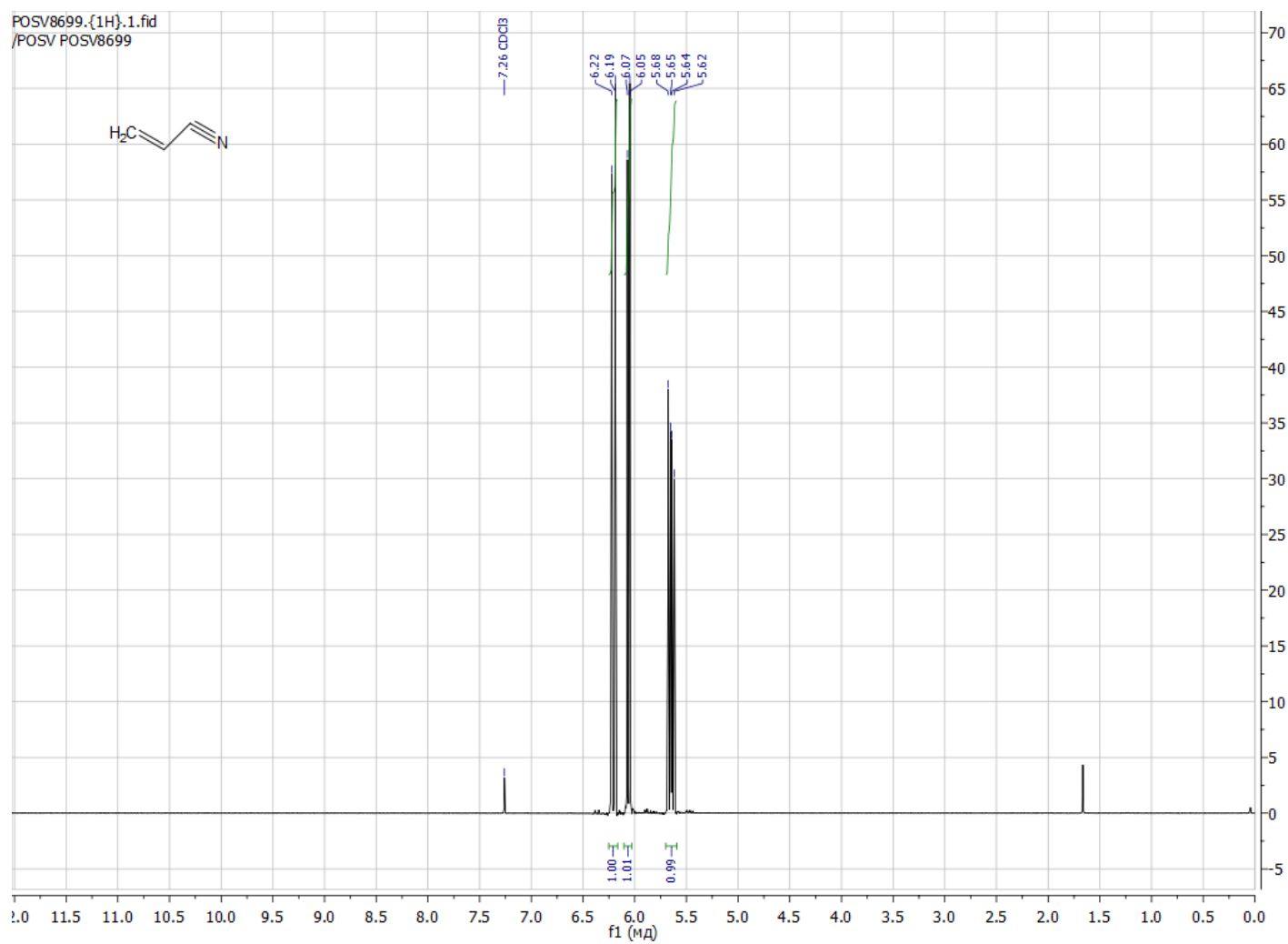


## ПРИЛОЖЕНИЕ 19

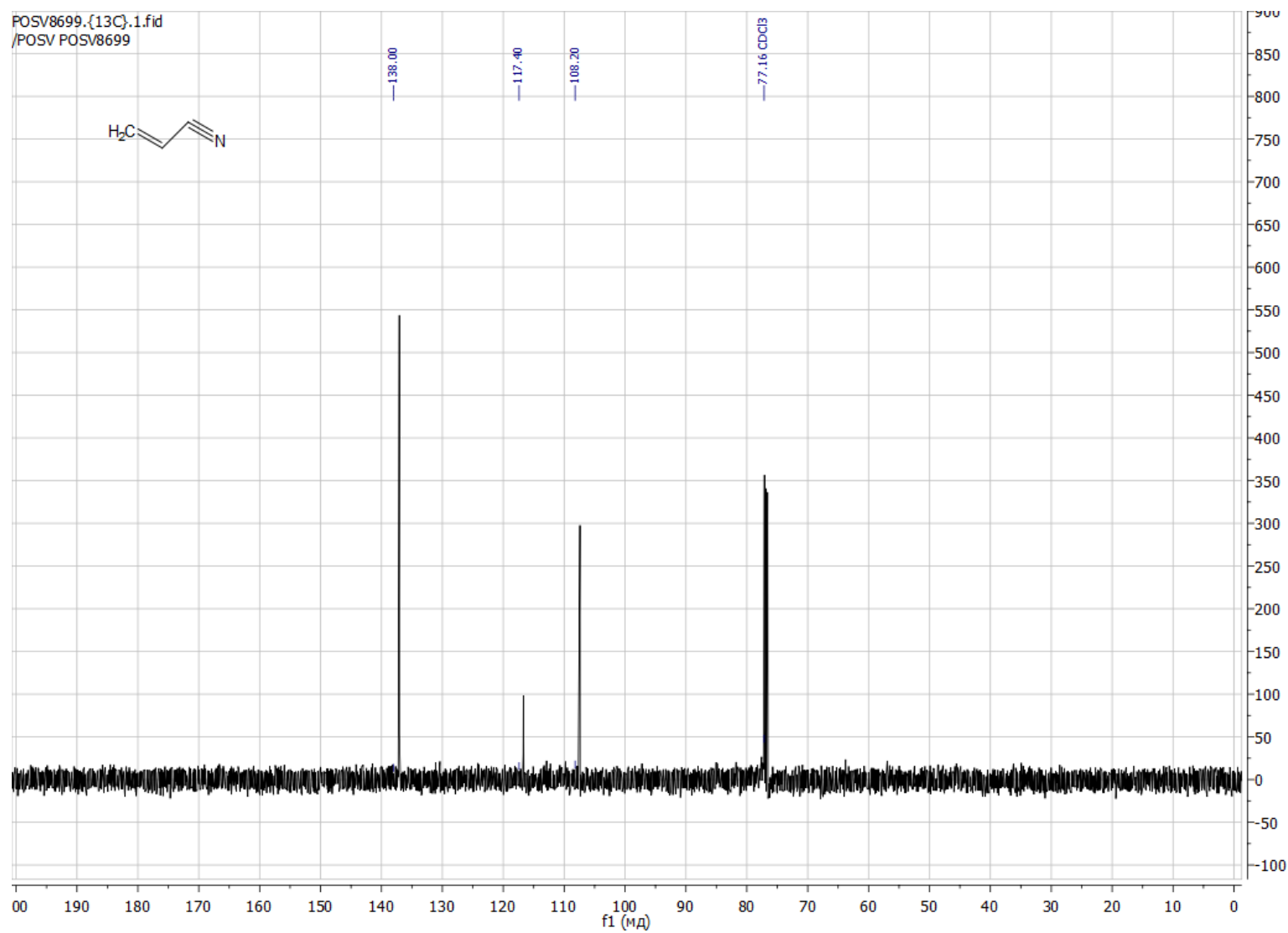
## Градуировочный график метилмеркптана



## ПРИЛОЖЕНИЕ 20

 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр акрилонитрила

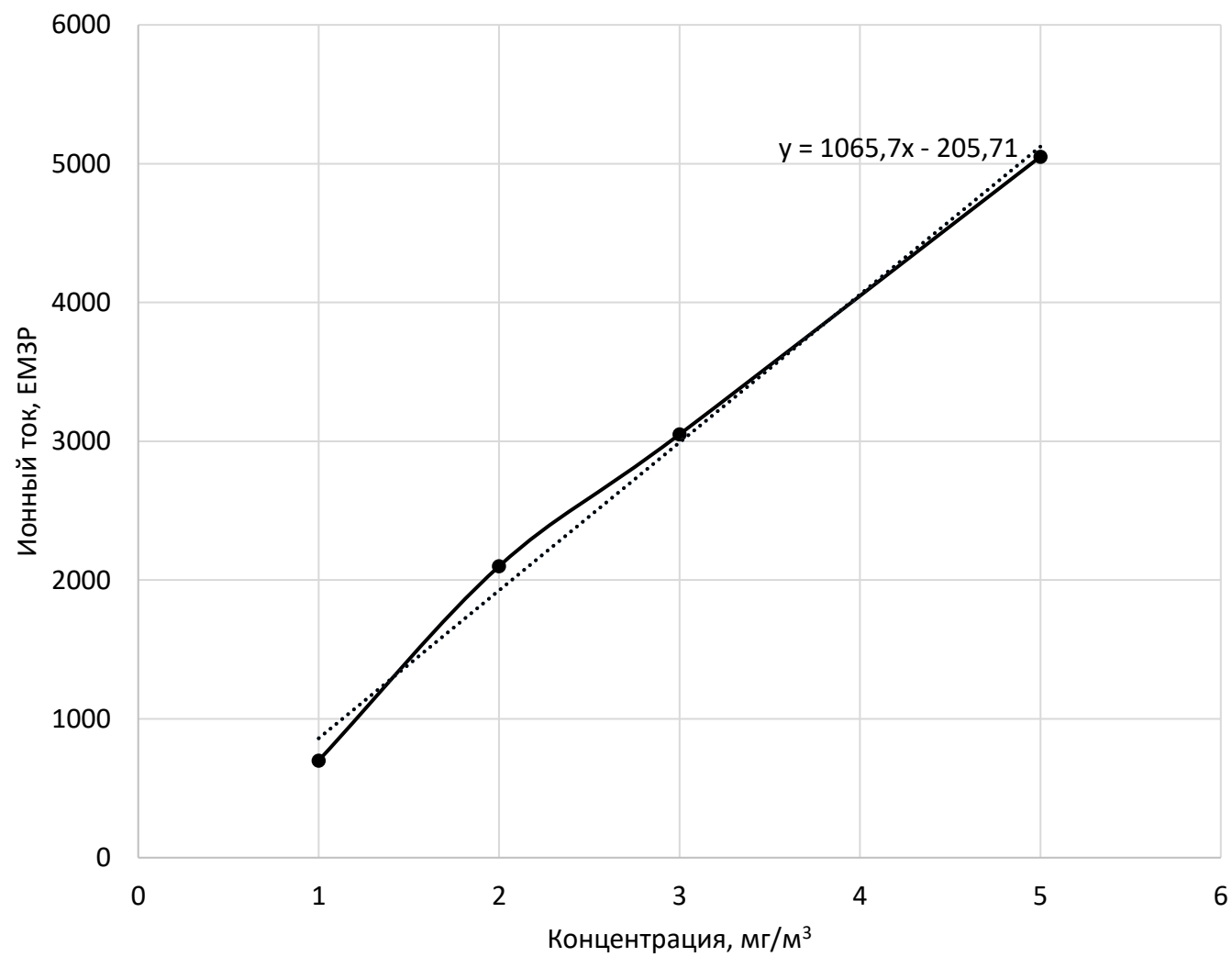
## ПРИЛОЖЕНИЕ 21

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр акрилонитрила

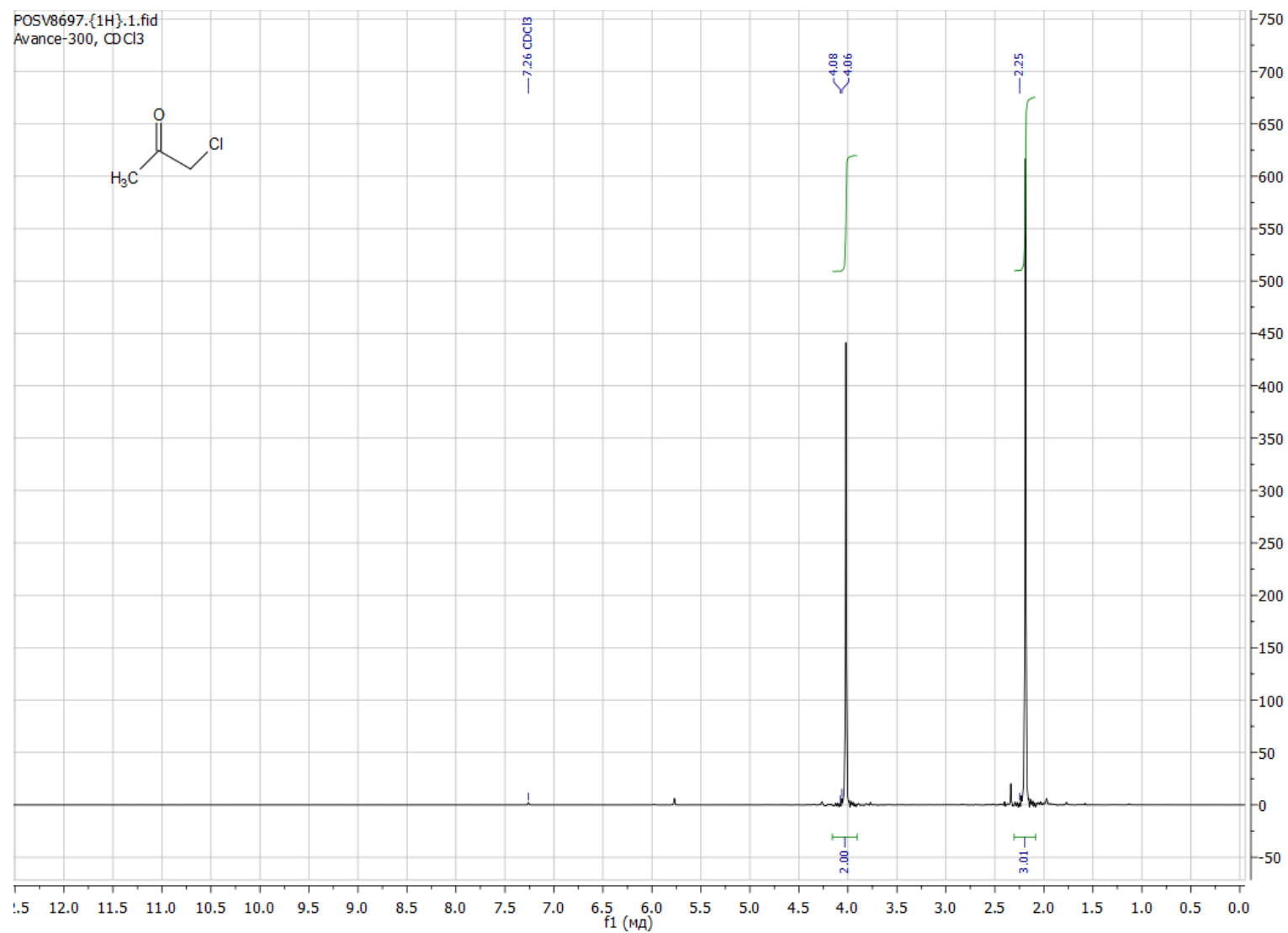


## ПРИЛОЖЕНИЕ 22

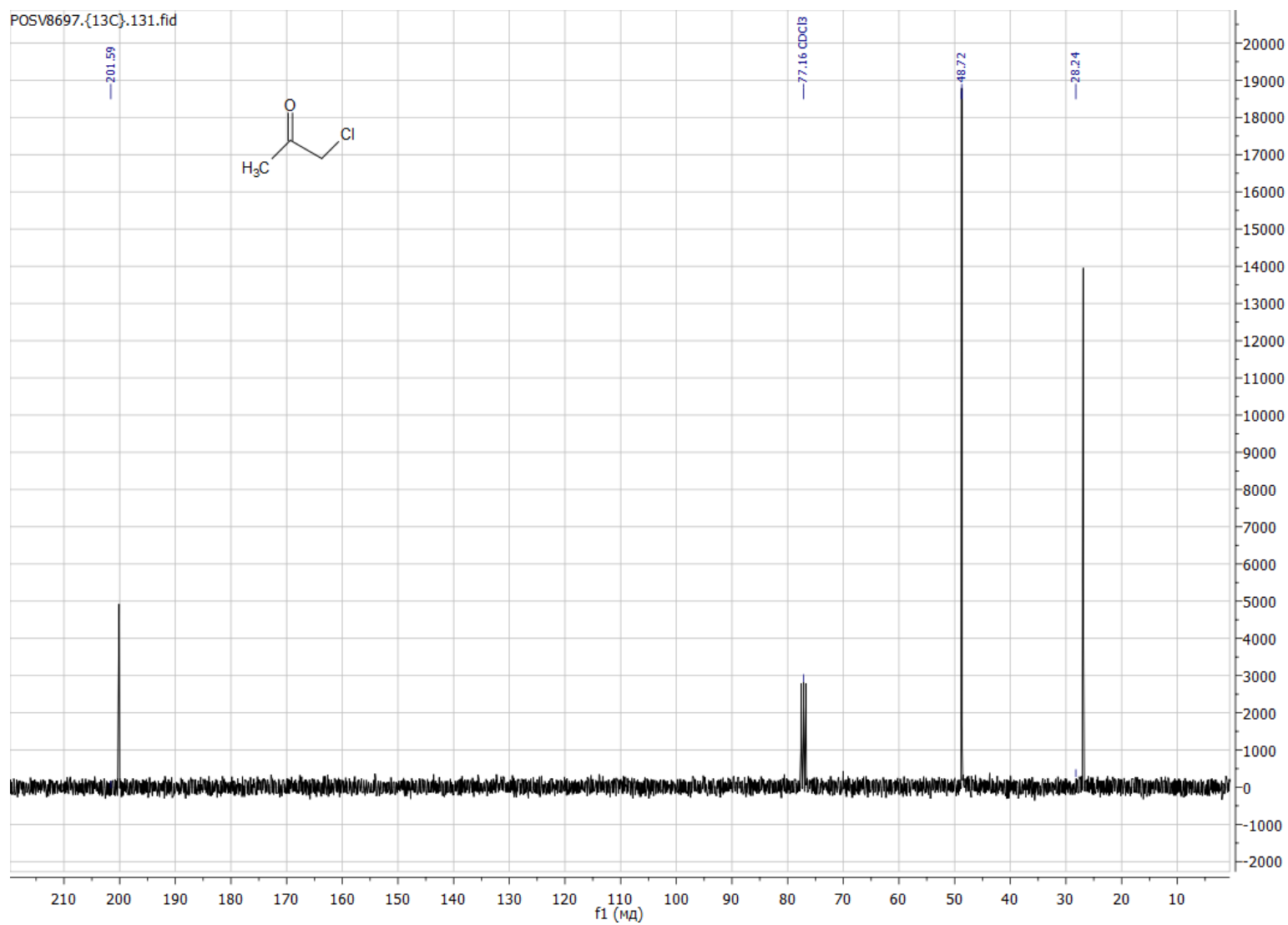
## Градуировочный график хлорацетона



## ПРИЛОЖЕНИЕ 23

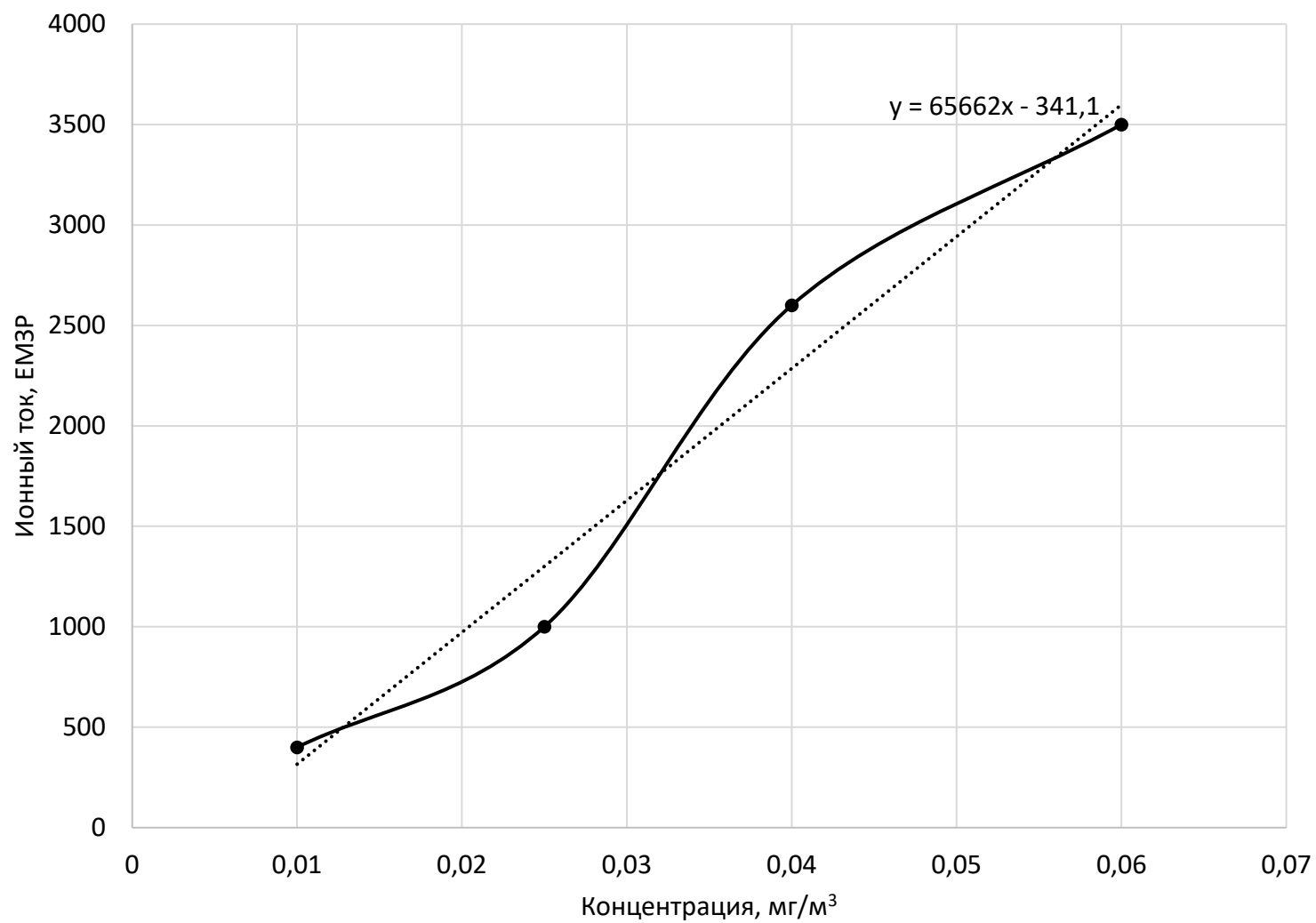
 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр хлорацетона

## ПРИЛОЖЕНИЕ 24

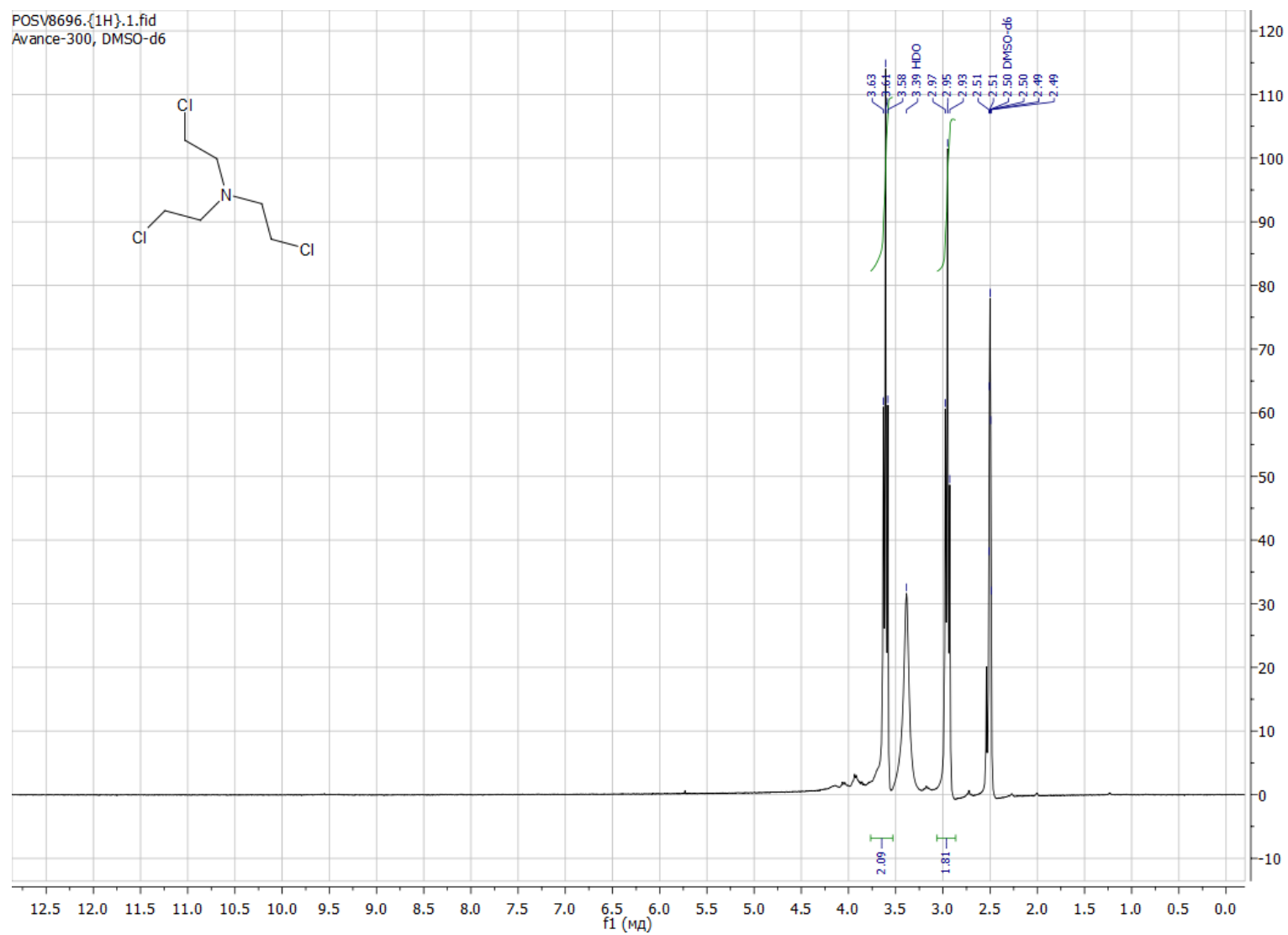
 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр хлорацетона

## ПРИЛОЖЕНИЕ 25

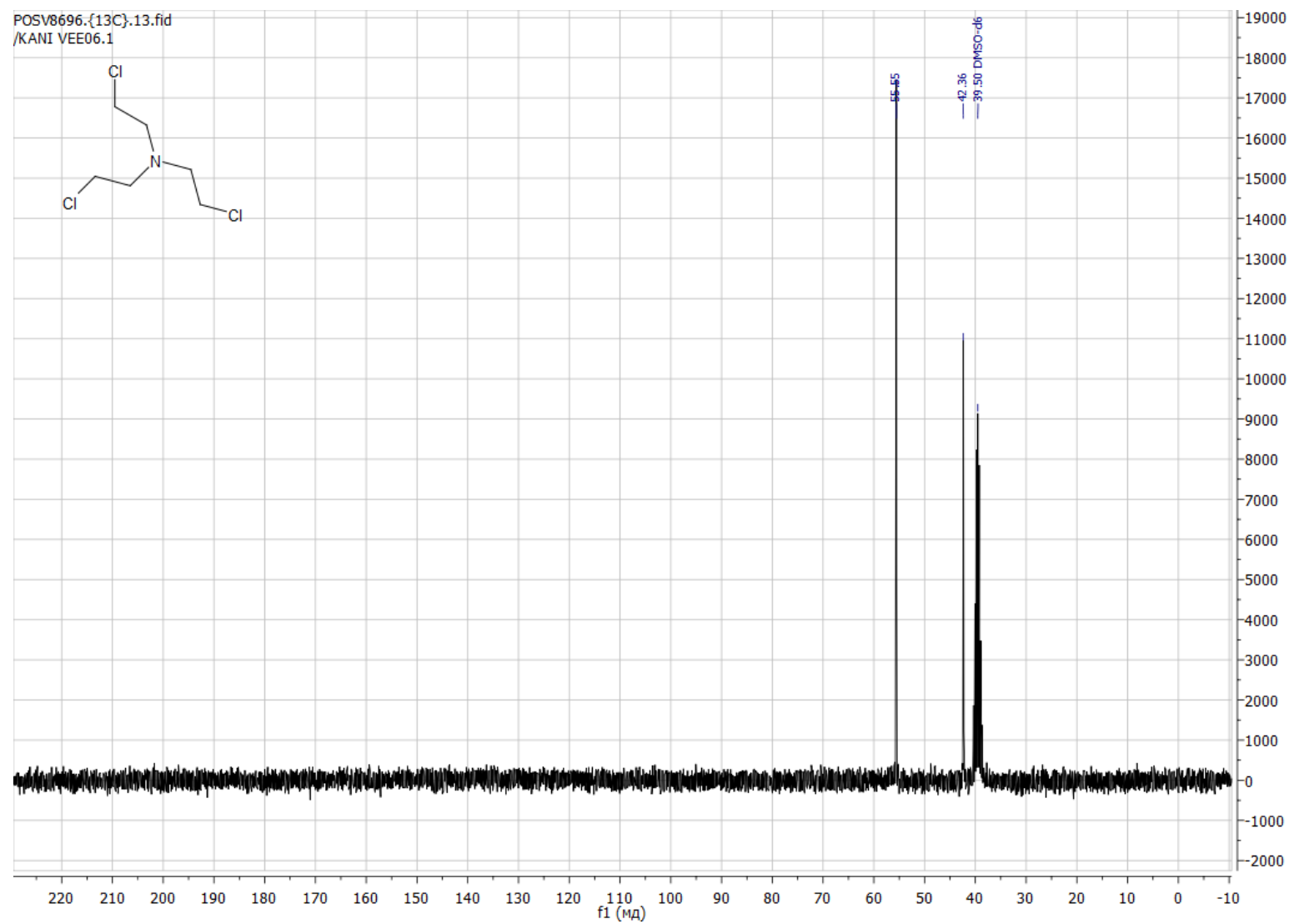
Градуировочный график трис(2-хлорэтил)аминa



## ПРИЛОЖЕНИЕ 26

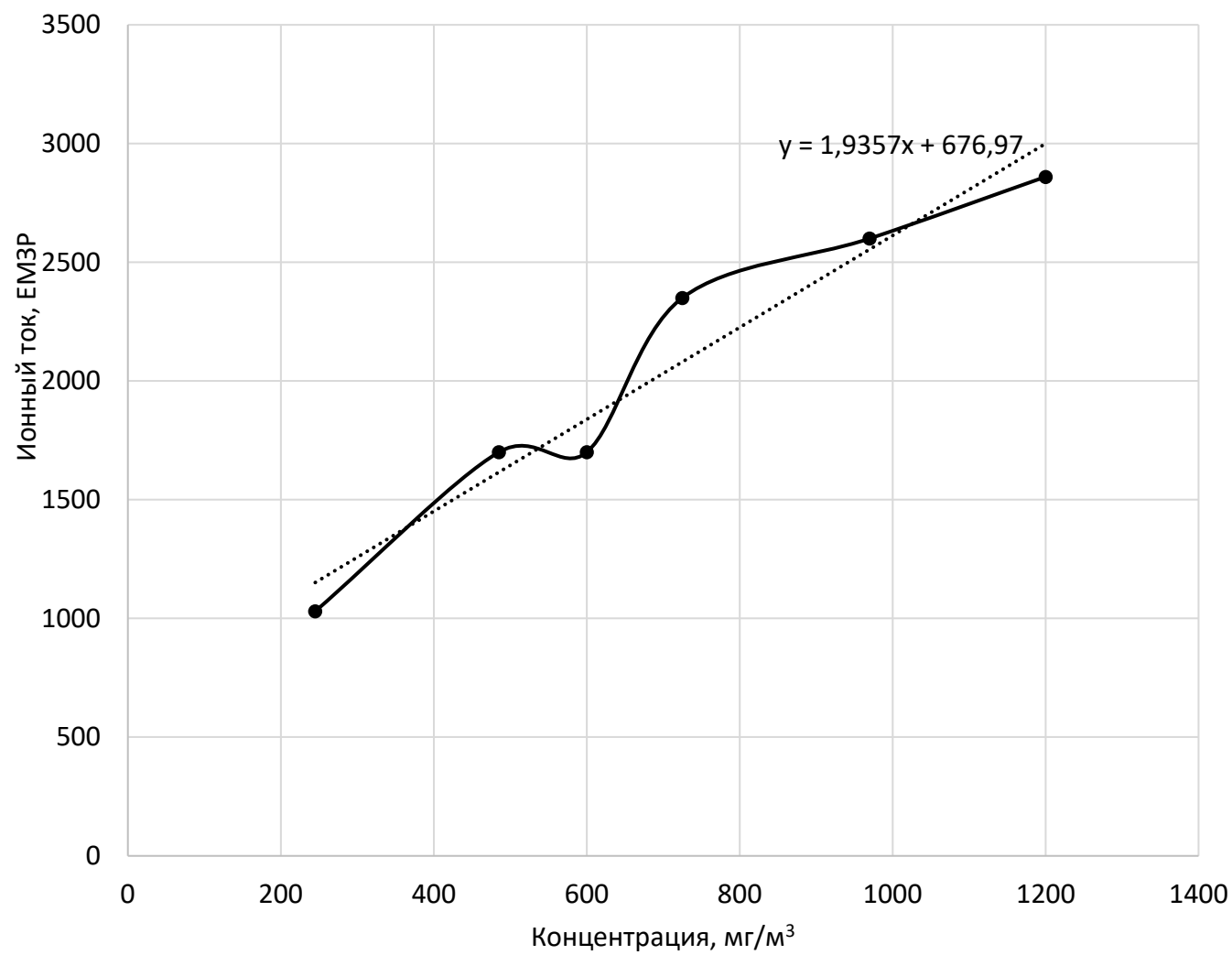
 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр трис(2-хлорэтил)амин

## ПРИЛОЖЕНИЕ 27

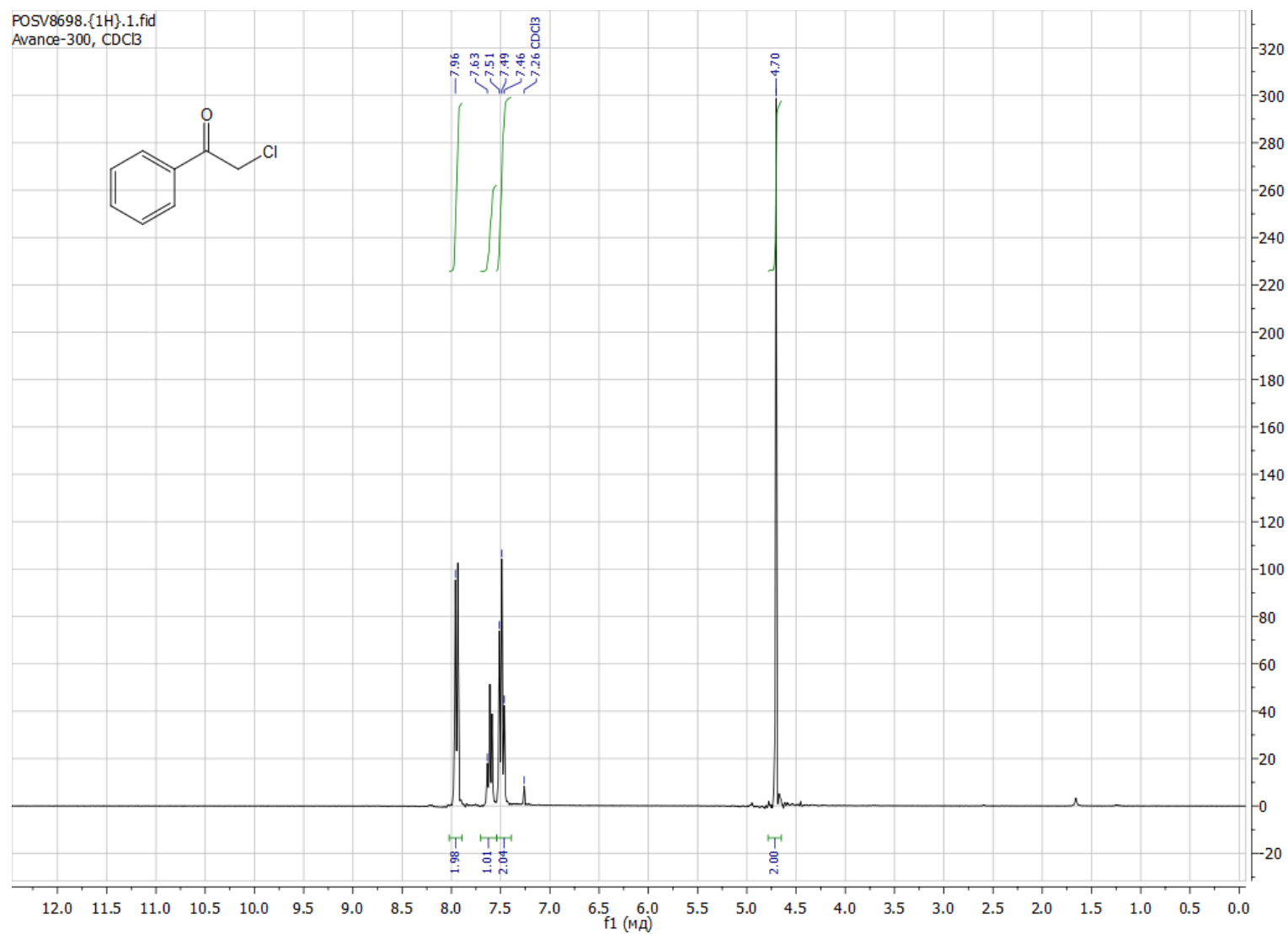
 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр трис(2-хлорэтил)амин

## ПРИЛОЖЕНИЕ 28

Градуировочный график хлорацетофенона

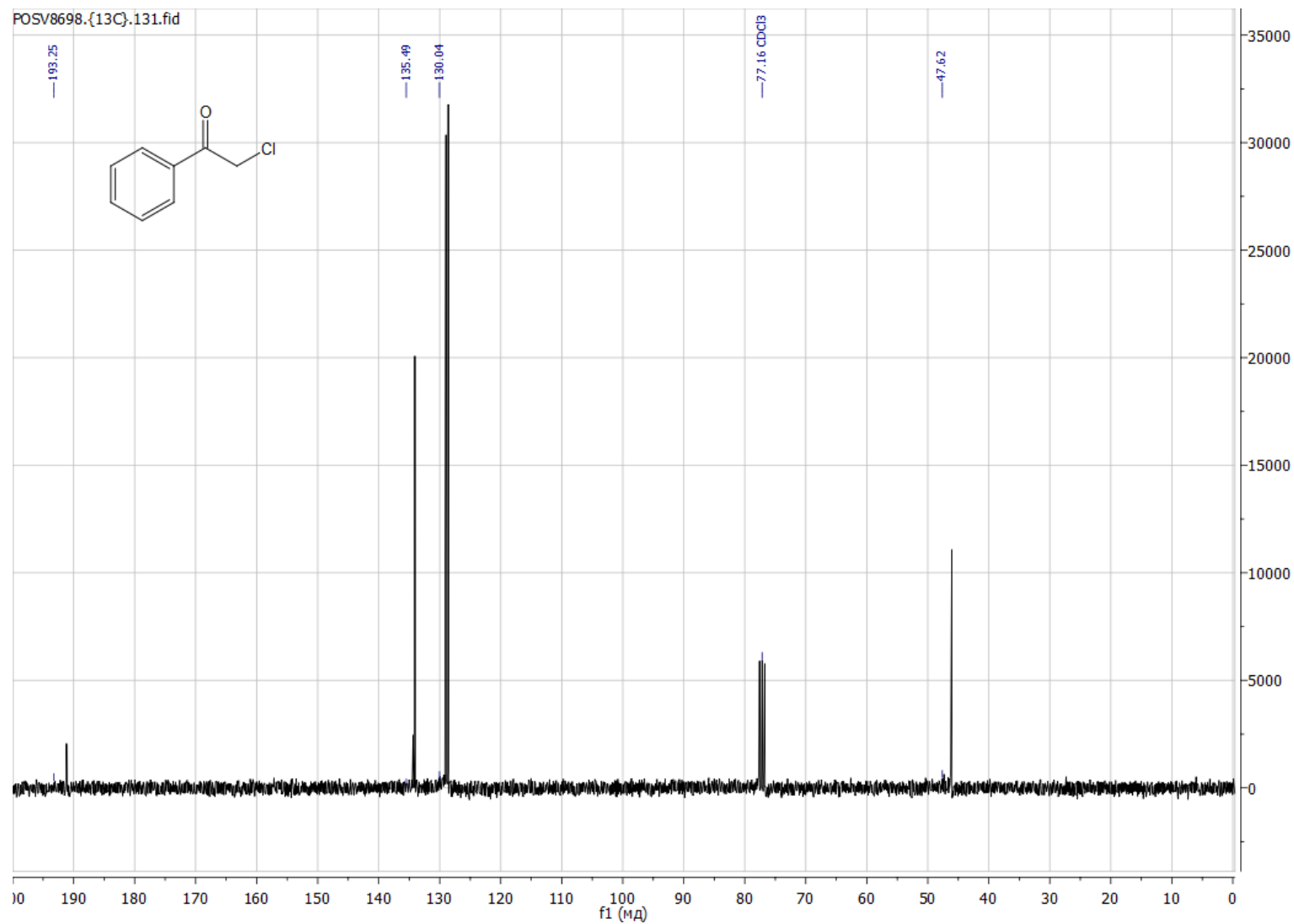


## ПРИЛОЖЕНИЕ 29

 $^1\text{H}$  ЯМР-спектр хлорацетофенона

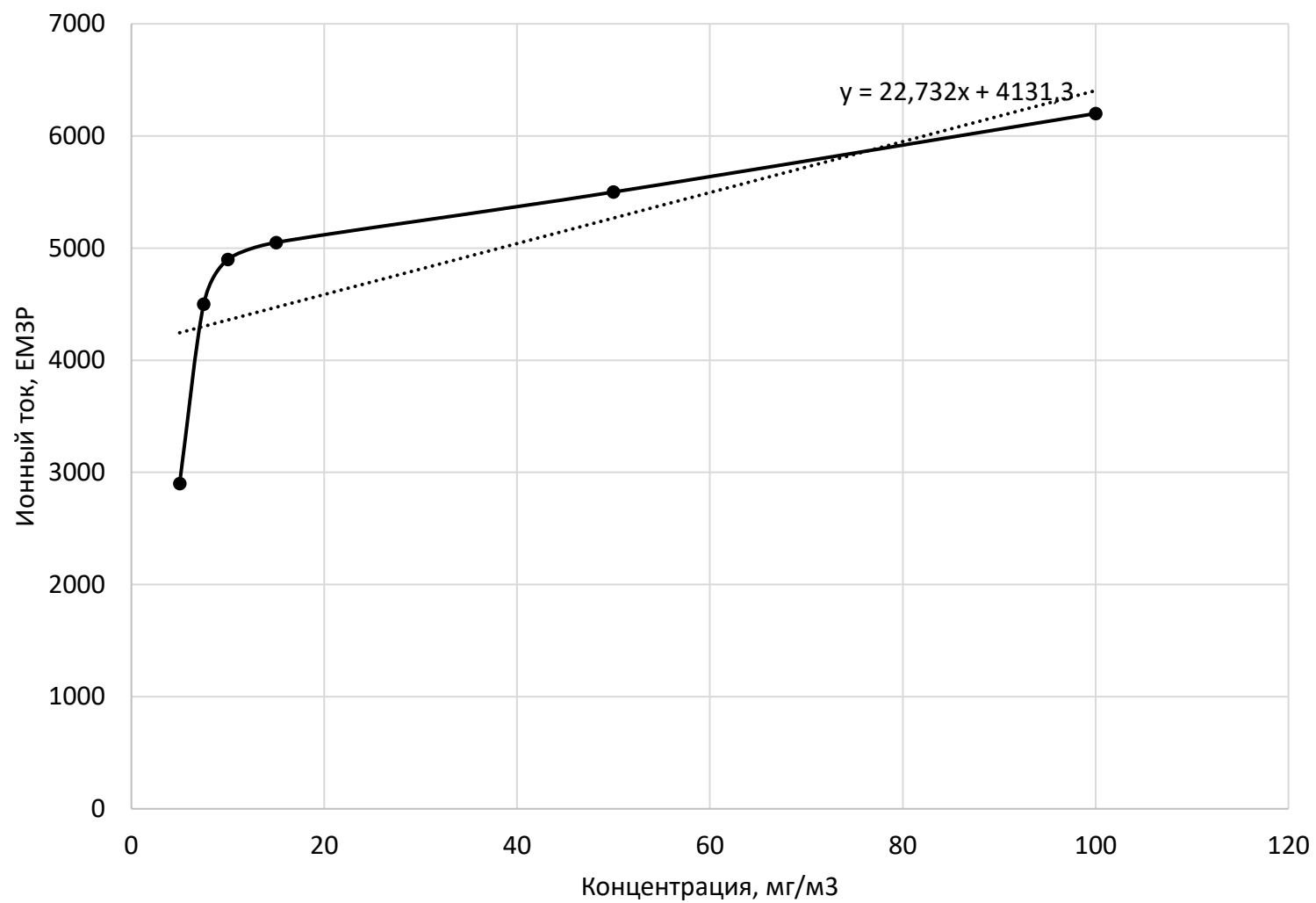


## ПРИЛОЖЕНИЕ 30

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр хлорацетофенона

## ПРИЛОЖЕНИЕ 31

Градуировочный график бромциана



## ПРИЛОЖЕНИЕ 32

 $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр бромциана