

03;10

Зависимость приращения коэффициентов подвижности ионов нитросоединений в воздухе от напряженности электрического поля при варьировании концентрации паров воды

© И.А. Буряков

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука
СО РАН, Новосибирск
E-mail: buryakov@uiggm.nsc.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2007 г.

Определены зависимости приращения коэффициентов подвижности α ионов взрывчатых веществ (2,4-динитротолуол (ДНТ), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ)) и продуктов их деградации (1,3-динитробензол (ДНБ), 1,3,5-тринитробензол (ТНБ)) в воздухе от напряженности электрического поля при варьировании концентрации паров воды в диапазоне $C = (0.3 \div 15) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Степень зависимости $\alpha(C)$ убывает в ряду ДНБ > ТНБ > ДНТ > ТНТ. Найденные зависимости могут быть использованы при проектировании и эксплуатации исследовательских и аналитических ионизационных устройств, предназначенных для обнаружения взрывчатых веществ.

PACS: 51.50.+v

Информация о влиянии паров воды на зависимости подвижности (K) ионов в воздухе от напряженности электрического поля (E), нормированной на плотность газа (N), имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Например, пользуясь данными о зависимостях $K(E/N)$, можно определить коэффициенты продольной и поперечной диффузии ($D_{L,T}$), потенциал взаимодействия иона с частицей газа [1,2]. На практике эта информация необходима при проектировании и эксплуатации исследовательских и аналитических ионизационных устройств — дрейфовой трубки [3], спектрометра ионной подвижности [4], спектрометра приращения ионной подвижности (СПИП) [5–7], в которых в качестве дрейфового газа используют воздух, содержащий пары воды. Присутствие паров воды даже в малой концентрации

приводит к образованию связанных состояний ионов (кластеров). Зависимости $K(E/N)$ кластерных ионов отличаются от зависимостей $K(E/N)$ простых ионов, формирующих эти кластеры, причем степень зависимости будет определяться концентрацией молекул воды (C) в воздухе, температурой воздуха, типом иона.

В условиях умеренно сильной напряженности электрического поля зависимость $K(E/N)$ можно представить в виде ряда

$$K(E/N) = K(0)(1 + \alpha(E/N)) = K(0) \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n}(E/N)^{2n} \right), \quad (1)$$

где $K(0)$ ($\text{cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$) есть коэффициент подвижности ионов в малом поле ($E/N < 6 \text{ Td}$ — „таунсенд“, $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$) — постоянная величина, $\alpha(E/N)$ — приращение коэффициента подвижности, α_{2n} — коэффициенты при степенях разложения.

В данной работе исследованы зависимости приращения коэффициентов подвижности ионов взрывчатых веществ (2,4-динитротолуол (ДНТ), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ)) и продуктов их деградации (1,3-динитробензол (ДНБ)) 1,3,5-тринитробензол (ТНБ)) в воздухе от напряженности электрического поля при варьировании концентрации паров воды $\alpha_C(E/N)$.

Методика определения зависимостей $\alpha(E/N)$ с помощью переменного периодического несимметричного по полярности электрического поля (спектрометрии приращения ионной подвижности) подробно описана в [8,9]. Под действием такого поля $E_d(t) = E_d f(t)$ (E_d — амплитуда поля, $f(t)$ — форма поля), удовлетворяющего условиям

$$\int_t^{t+P} f(t) dt = 0, \quad \frac{1}{P} \int_t^{t+P} f^{2n+1}(t) dt \equiv \langle f^{2n+1} \rangle \neq 0 \quad (2)$$

($n \geq 1$ — целое число), ионы определенного типа, совершая быстрые колебания с периодом P , дрейфуют вдоль силовых линий поля со средней скоростью $\langle V \rangle$, пропорциональной $\alpha(E/N)$. Скорость можно компенсировать ($V = 0$) постоянным электрическим полем E_c , тогда выражение для компенсирующего поля, с учетом разложения (1), имеет вид

$$E_c \approx \left(E_d \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_{2n} \left(\frac{E_d}{N} \right)^{2n} \langle f^{2n+1} \rangle \right) / \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \alpha_{2n} \left(\frac{E_d}{N} \right)^{2n} \langle f^{2n} \rangle \right). \quad (3)$$

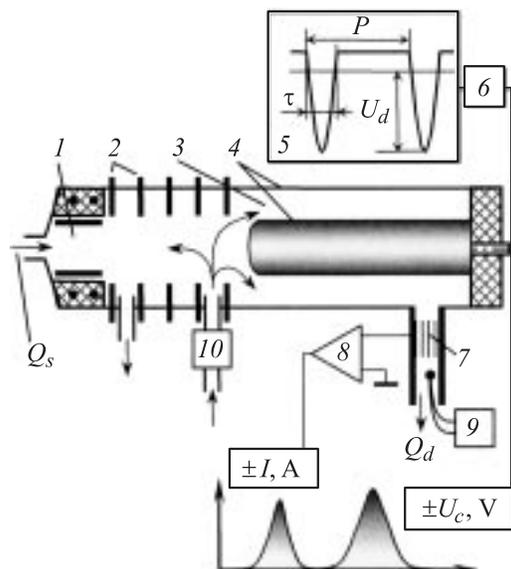


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — камера ионизации, 2 — система электродов, 3 — камера разделения, 4 — коаксиальные цилиндрические электроды, 5 — генератор несимметричного по полярности напряжения, 6 — источник компенсирующего напряжения, 7 — коллектор, 8 — электрометрический усилитель, 9 — измеритель влажности, 10 — фильтр.

Получив зависимости $E_c(E_d/N)$ при разных значениях C и решая обратную задачу уравнения 3, находим $\alpha_C(E/N)$.

Зависимости $E_c(E_d/N)$ определяли с помощью экспериментальной установки (рис. 1), в которую подавали поток паровоздушных смесей (скорость потока $Q_s = 1.5 \text{ cm}^3/\text{s}$, лабораторный воздух, относительная влажность $RH = 35 \pm 10\%$, концентрация паров исследуемых веществ вблизи концентрации насыщения). В камере ионизации (температура 120°C , β -источник ^{63}Ni) происходило формирование ионов. Эти ионы через систему электродов транспортировали из камеры ионизации в дрейфовую камеру, образованную между двумя коаксиальными цилиндрическими электродами (радиусами $r_1 = 0.7$ и $r_2 = 0.52 \text{ cm}$, длиной 7 cm), продуваемую потоком дрейфового газа (воздух, содержащий пары воды в диапазоне концентрации $C = 120 \div 6000 \text{ ppm}$

$((0.3 \div 15) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3})$, скорость потока $Q_d = 30 \text{ cm}^3/\text{s}$, температура $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$, $N = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Для разделения ионов к электродам были подключены генератор знакопеременного периодического несимметричного по полярности напряжения и источник компенсирующего напряжения. Регистрацию ионного тока проводили с помощью электрометрического усилителя, подключенного к коллектору. Влажность дрейфового газа контролировали измерителем влажности. Варьирование концентрации паров воды в дрейфовом газе происходило при естественном насыщении фильтра (силикагель, $\approx 300 \text{ cm}^3$).

Параметры генератора: форма напряжения (рис. 1): $f(t) = (\sin[\pi(t - bP)/\tau] - 2\tau/\pi P)/(1 - 2\tau/\pi P)$ при $bP \leq t \leq (bP + \tau)$; $f(t) = -(2\tau/\pi P)/(1 - 2\tau/\pi P)$ при $(bP + \tau) \leq t \leq (b + 1)P$, $b \geq 0$ — целое число, диапазон изменения амплитуды напряжения $U_d = -800 \div -4280 \text{ V}$; период $P = 6 \mu\text{s}$; длительность импульса $\tau = 1.6 \mu\text{s}$. Пределы допускаемых значений погрешности измерения: $\delta U_c = \pm 2\%$, $\delta U_d = \pm 10\%$, $\delta t = \pm 7\%$, $\delta C = \pm 20 \text{ ppm}$.

Ионизация молекул ДНТ и ТНТ в воздухе при атмосферном давлении происходит в реакциях отрыва протона [10] с образованием отрицательных ионов $(M-H)^-$ (M — молекула вещества, H — атом водорода), а ионизация молекул ДНБ и ТНБ — в реакциях передачи электрона с образованием отрицательных ионов M^- [11,12].

Сигнал, регистрируемый на экспериментальной установке, представляет собой зависимость тока ионов от напряжения компенсации $I(U_c)$ — спектр. Каждый тип иона на спектре регистрируется как ионный пик. Значения U_{ci} , соответствующие максимумам пиков, наблюдаются при выполнении соотношения (3) для каждого i -го типа ионов. Связь между напряженностью электрического поля и прикладываемым напряжением определяется уравнением

$$U = Er \ln(r_2/r_1), \quad r \approx (r_1 + r_2)/2. \quad (4)$$

На рис. 2, для иллюстрации, приведены фрагменты спектров, содержащие основные типы ионов ТНТ, ТНБ, ДНТ и ДНБ, при $U_d = -4280 \text{ V}$: а) $C = 120 \text{ ppm}$, б) $C = 1140 \text{ ppm}$. Приведенные спектры демонстрируют степень влияния концентрации паров воды C в дрейфовом потоке воздуха на величины напряжения компенсации U_{ci} ионов, характеризуемые зависимостями $\alpha_i(E/N)$.

Для ионов исследуемых веществ экспериментально определяли зависимости $U_c(U_d)$ при различных концентрациях паров воды C в

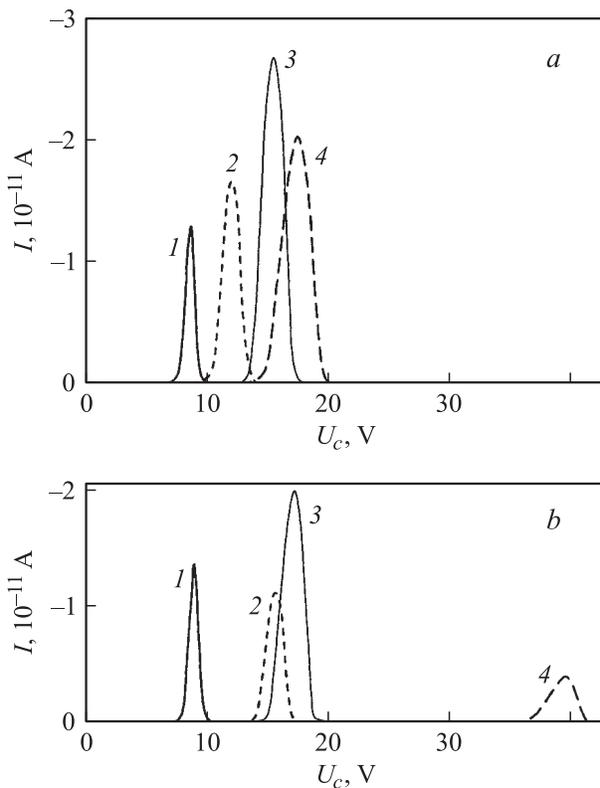


Рис. 2. Фрагменты спектров, содержащие основные типы ионов исследуемых веществ, при: *a* — $C = 120$ ppm, *b* — $C = 1140$ ppm. 1 — TNT, 2 — TNB, 3 — ДНТ, 4 — ДНБ. $U_d = -4280$ V.

потоке дрейфового газа Q_d . Далее, по методике, использующей метод наименьших квадратов и описанной в [9], были вычислены коэффициенты разложения α_2 , α_4 , приведенные в таблице. Минимальное значение $C = 120$ ppm ограничено осушительными свойствами наполнителя фильтра (силикагель) при температуре 25°C . Для ионов ДНТ и ДНБ в таблице отсутствуют значения коэффициентов α_{2n} при больших C . Это связано с тем, что ионный пик ДНТ, наблюдаемый при малых значениях C , практически исчезал при $C > 3450$ ppm, а ионный пик

Коэффициенты α_{2n} для ионов ТНТ, ДНТ, ТНБ и ДНБ при различных значениях концентрации паров воды C в дрейфовом газе

C , ppm	ТНТ		ДНТ		ТНБ		ДНБ		
	$\alpha_2, 10^{-6}$, Td $^{-2}$	$\alpha_4, 10^{-10}$, Td $^{-4}$	$\alpha_2, 10^{-6}$, Td $^{-2}$	$\alpha_4, 10^{-10}$, Td $^{-4}$	$\alpha_2, 10^{-6}$, Td $^{-2}$	$\alpha_4, 10^{-10}$, Td $^{-4}$	$\alpha_2, 10^{-6}$, Td $^{-2}$	$\alpha_4, 10^{-10}$, Td $^{-4}$	
120	2.72	-1.1	4.67	-1.63	3.72	-1.38	4.84	-1.49	
150	2.69	-1.09	4.63	-1.59	3.63	-1.38	5.01	-1.66	
250	2.77	-1.14	4.73	-1.72	3.72	-1.38	7.09	-3.28	
380	2.9	-1.27	4.98	-1.89	4.15	-1.71	10.02	-5.41	
620	2.88	-1.23	5.15	-1.99	4.8	-2.18	12.9	-7.06	
1140	3.03	-1.35	5.75	-2.44	5.55	-2.61	16.34	-8.84	
2000	3.15	-1.4	6.67	-3.01	7.0	-3.46	ТНБ, $\alpha_6, 10^{-14}$, Td $^{-6}$		
3450	3.63	-1.75	8.36	-4.07	11.09	-9.18			2.94
5270	3.91	-1.86			13.27	-10.41			3.03
6000	4.22	-2.04			14.52	-11.08			3.0

ДНБ при $C > 1140$ ppm. Чтобы обеспечить приемлемые численные значения относительных среднеквадратических отклонений ($\sigma < 0.01$) экспериментальных точек $U_c(U_d)$ от теоретических кривых, восстановленных по коэффициентам α_{2n} , для ионов ТНБ при $C > 2000$ ppm вычисляли три коэффициента разложения $\alpha_2, \alpha_4, \alpha_6$ (в таблице обведено жирной чертой).

Влияние концентрации паров воды в дрейфовом газе C на величину приращения коэффициента подвижности α исследуемых ионов наглядно демонстрирует рис. 3, где приведены эти зависимости при величине параметра $E/N = 90$ Td. Величина α практически не меняется при увеличении C : от 120 до 150 ppm для ионов ДНБ и ТНБ; от 120 до 380 ppm для ионов ДНТ; от 120 до 1140 ppm для ионов ТНТ. Увеличение C со 150 до 1140 ppm для ионов ДНБ приводит к увеличению α в 2.5 раза, ТНБ в 1.3 раза, ДНТ в 1.1 раза, а увеличение C с 1140 до 6000 ppm для ионов ТНБ приводит к увеличению α в 2.2 раза, а ТНТ в 1.3 раза. Таким образом, более сильную зависимость α от C демонстрируют: ионы веществ, содержащих две нитрогруппы, по сравнению с ионами веществ, содержащих три нитрогруппы; ионы

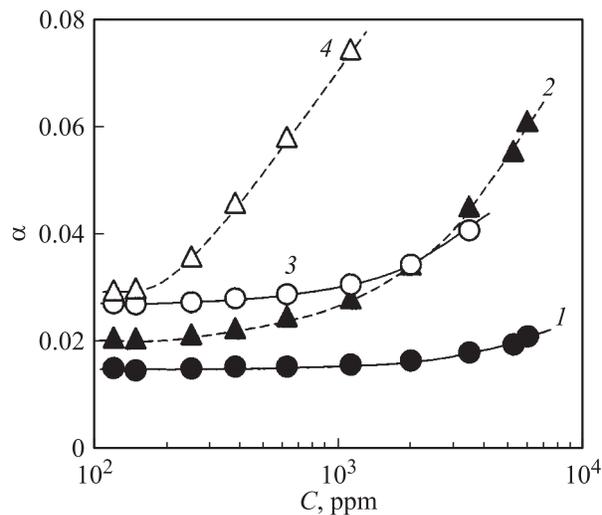


Рис. 3. Зависимости $\alpha(C)$ при величине параметра $E/N = 90 \text{ Td}$ для ионов: 1 — TNT, 2 — TNБ, 3 — DNT, 4 — DNБ.

нитробензолов по сравнению с ионами нитротолуолов, хотя, например, масса иона TNБ (213 amu) существенно больше, чем масса иона DNT (181 amu).

Найденные зависимости $\alpha(C)$ могут быть использованы при проектировании и эксплуатации любых ионизационных устройств, функционирование которых основано на различиях подвижности ионов в воздухе в электрическом поле и использующих осушаемый воздух в качестве газа-носителя.

Список литературы

- [1] Waldman M., Mason E.A. // Chem. Phys. 1981. V. 58. P. 121.
- [2] Viehland L.A., Kirkpatrick C.C. // Chem. Phys. 1996. V. 202. P. 285–294.
- [3] Warneke C., van der Veen C., Luxembourg S., de Gouw J.A., Kok A. // Int. J. of Mass Spectrometry. 2001. V. 207. P. 167–182.
- [4] Eiceman G.A., Nazarov E.G., Rodriguez J.E., Bergloff J.F. // Int. J. Ion Mobility Spectrometry. 1998. V. 1. N 1. P. 28–37.

- [5] *Buryakov I.A., Krylov E.V., Nazarov E.G., Rasulev U.Kh.* // Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1993. V. 128. P. 143–148.
- [6] *Krylova N., Krylov E., Eiceman G.A., Stone J.A.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 3648–3654.
- [7] *Shvartsburg A.A., Bryskiewicz T., Purves R.W., Tang K., Guevremont R., Smith R.D.* // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. N 43. P. 21 966–21 980.
- [8] *Буряков И.А.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 11. С. 109–113.
- [9] *Буряков И.А.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 8. С. 15–20.
- [10] *Spangler G.E., Lawless P.A.* // Anal. Chem. 1978. V. 50. N 7. P. 884–892.
- [11] *Asbury G.R., Klasmeier J., Hill H.H.* // Talanta. 2000. V. 50. P. 1291–1298.
- [12] *Eiceman G.A., Krylov E.V., Krylova N.S., Nazarov E.G., Miller R.A.* // Anal. Chem. 2004. V. 76. N 17. P. 4937–4944.