4843213

На правах рукописи

СМОЛИН ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ИОНИЗОВАННОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

27 ЯНВ 2011

Санкт-Петербург
2010 г.

Работа выполнена на кафедре теоретической и прикладной химии в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» и в ОАО «ГосНИИхиманалит»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Новоселов Николай Петрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пак Вячеслав Николаевич

кандидат химических наук
Зевадский Юрий Эдуардович

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Защита состоится "28" декабря 2010 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, дом 18, в аудитории №241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского Государственного университета технологии и дизайна по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18.

Автореферат разослан "28" ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
Доктор химических наук, профессор _____ /Е.С. Сашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Подписание и ратификация Россией "Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожении" накладывает на нее международные обязательства. Мероприятия по защите персонала объектов хранения и уничтожения химического оружия (ХО), населения прилегающих районов и окружающей среды в период уничтожения запасов ХО считаются одними из основополагающих требований Конвенции. В арсенале ХО, накопленного за долгие годы Россией, подавляющее количество (2/3) составляют фосфорорганические отравляющие вещества (ФОВ: «*зарин*» – $C_4H_{10}PO_2F$, «*зоман*» – $C_7H_{16}PO_2F$, «*Vx*» – $C_{11}H_{26}NO_2PS$). По своим токсическим показателям именно они являются наиболее опасным ХО для человека.

Обеспечение гарантированной безопасности работ по уничтожению ХО требует создания высокоэффективной, надежной системы мониторинга рабочих параметров технологических процессов и состояния окружающей среды в районе размещения объектов уничтожения ХО. Основой системы мониторинга является химико-аналитический контроль, успешное функционирование которого возможно при наличии соответствующих приборов химического контроля (ПХК). Самые высокие требования к ПХК предъявляются при проведении автоматического непрерывного контроля содержания ФОВ, что вызывает наибольшие трудности. Необходима высокая чувствительность, быстродействие, специфичность. Так, например, для выполнения санитарно-гигиенического контроля ФОВ чувствительность должна быть не ниже предельно допустимой концентрации рабочей зоны (ПДКр.з.), для приборов, используемых в аварийном контроле, – не ниже 100 ПДКр.з. При этом ПДКр.з. для ФОВ составляет порядка $10^{-5} + 10^{-6}$ мг/м^3.

Анализ данных, проведенный нами, показал, что разработанные в России ПХК, отвечающие предъявляемым требованиям обладают рядом существенных недостатков. Показано, что в основу работы ПХК целесообразно положить метод спектрометрии ионной подвижности (СИП). Приборы, с использованием этого метода, наиболее часто применяются при обнаружении взрывчатых, наркотических и высокотоксичных веществ. Реализация метода СИП позволяет достичь высокой чувствительности, быстродействия, специфичности, при этом нет необходимости в использовании расходных материалов.

Однако, до сих пор метод СИП не получил широкого применения. Причиной этого являются факторы, влияющие на чувствительность и специфичность. Также не до конца изучено влияние концентрации ФОВ и влажности воздуха на получаемые спектры. Для решения поставленных задач необходимо исследование физико-химических характеристик протекания ион-молекулярных реакций.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы являлось проведение теоретических и экспериментальных исследований физико-химических процессов, протекающих в ионизованной воздушной среде в присутствии молекул ФОВ для реализации метода СИП при разработке новых приборов химического контроля.

В связи с этим в диссертации было необходимо:

- сформулировать требования, предъявляемые к современным ПХК. Провести анализ реализации физико-химических методов, используемых в приборах химического контроля ФОВ. Обосновать выбор метода СИП, как наиболее перспективного для обнаружения молекул ФОВ;

- проанализировать современные теории подвижности и диффузии ионов в газах;
- провести теоретические исследования физико-химических процессов, протекающих в ионизованной воздушной среде в присутствии молекул ФОВ. Изучить процессы начальной ионизации в модельной воздушной среде, формирование положительных и отрицательных первичных ионов, образование вторичных ионов ФОВ, процессы рекомбинации ионов ФОВ;
- выполнить экспериментальные исследования физико-химических характеристик ионизованной воздушной среды в присутствии молекул ФОВ. На основании полученных спектров проанализировать влияние концентрации ФОВ и влажности воздуха на состав и подвижность ионов ФОВ, получить данные по коэффициентам переноса ионов ФОВ, константам скорости и сечениям ион-молекулярных реакций образования ионов ФОВ, изучить кинетику образования ионов ФОВ.

Научная новизна работы

1. Получены экспериментальные данные о подвижностях, коэффициентах продольной и поперечной диффузии ионов ФОВ, константы скорости образования ионов ФОВ.
2. Проведен анализ влияния концентрации ФОВ и влажности воздуха на состав и подвижность ионов молекул ФОВ.
3. На основании полученных спектров предложена и обоснована кинетическая схема образования ионов ФОВ при их взаимодействии с первичными ионами воздуха.
4. Разработана методика расчета констант скоростей и сечений разветвленно-последовательных ион-молекулярных реакций по спектрам подвижности ионов.

Положения, выносимые на защиту

1. Обоснование перспективности и необходимости проведения исследований метода спектрометрии ионной подвижности.
2. Кинетика формирования первичных положительных ионов.
3. Экспериментальные данные о подвижности, коэффициентах продольной и поперечной диффузии ионов ФОВ, сечений и констант скорости образования ионов ФОВ.
4. Влияние концентрации ФОВ и влажности воздуха на состав и подвижность ионов молекул ФОВ.
5. Кинетическая схема образования ионов ФОВ при их взаимодействии с первичными ионами воздуха.
6. Методика расчета констант скоростей и сечений разветвленно-последовательных ион-молекулярных реакций по спектрам подвижности ионов.

Практическая значимость работы

Полученные данные о кинетике формирования кластерных ионов в ионизованной воздушной среде в присутствии молекул ФОВ, подвижностях, коэффициентах продольной и поперечной диффузии ионов, сечениях и константах скорости ион-молекулярных реакций могут быть использованы при расчете и проектировании различных видов ионизационных газосигнализаторов с радиоактивным источником ионизации для обеспечения безопасности людей и окружающей среды.

Внедрение результатов работы

В ОАО «ГосНИИхиманалит» на базе опытного образца спектрометра ионной подвижности был разработан новый газосигнализатор «СИП-100». Полученные в работе теоретические и экспериментальные данные внесли существенный вклад в его разработку, повысив чувствительность и уменьшив быстродействие. Газосигнализатор «СИП-100» получил сертификат об утверждении типа средства измерения и был принят на объекты уничтожения ХО взамен устаревшего газосигнализатора «Терминатор ФОВ-100» для выполнения задачи аварийного контроля содержания ФОВ в воздухе рабочей зоны.

Достоверность результатов исследований базируется на применении сертифицированных средств измерений, а также совокупности аттестованных и апробированных методик выполнения измерений.

Апробация результатов диссертационной работы

Основные теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Четвертой научно-практической конференции «Научно – технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия», г. Москва, октябрь 2008 г.; на Международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов», г. С-Петербург, 24-26 ноября 2008 г.; на Всероссийском научном конгрессе «Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей», г. Тамбов, 4-5 декабря 2008 г., на Российской научной конференции «Стратегия развития научно-производственного комплекса российской федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности», г. Тамбов, 14 октября 2009 г.

По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, из них 4 в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка литературы. Содержание работы изложено на 109 страницах печатного текста, содержит 17 рисунков и 11 таблиц. Список литературы состоит из 115 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана суть научной проблемы; обоснована актуальность выбранной темы; сформулирована цель работы и задачи для ее достижения; изложены основные положения, выносимые на защиту; подчеркнута научная новизна и практическая значимость результатов работы.

Первая глава посвящена проблемным аспектам обнаружения соединений ФОВ. Определен и обоснован наиболее технически сложный аспект химико-аналитического контроля, проводимого в системе мониторинга на объектах уничтожения ХО – непрерывный автоматический контроль содержания ФОВ на уровне 1 и 100 ПДКр.з., на котором акцентировано внимание в работе.

В разделе 1.2 проведен анализ реализации физико-химических методов, используемых в приборах химического контроля ФОВ. Данные по приборам структурированы и приведены в таблице 1.

Таблица 1

Название прибора	Метод анализа	Вещество	Предел обнаружения, мг/м^3	Определяемое ПДКр.з.	Быстродействие
ГАИ-1	Ионизационный	Зарин	$3{,}0\times10^{-2}$	1500	5 сек.
		Зоман		3000	
		Vx		6000	
ГСБ-М	Биохимический	Зарин	$2{,}0\times10^{-5}$	1	15 мин.
		Зоман	$1{,}0\times10^{-5}$	1	
		Vx	$5{,}0\times10^{-6}$	1	
ГС-М	СИП	Зарин	$3{,}0\times10^{-3}$	150	2 мин.
		Зоман		300	
		Vx		600	
Терминатор ФОВ-1	ГХ+СИП	Зарин	$2{,}0\times10^{-5}$	1	15 мин.
		Зоман	$1{,}0\times10^{-5}$	1	
		Vx	$5{,}0\times10^{-6}$	1	
Терминатор ФОВ-100	ГХ+СИП	Зарин	$2{,}0\times10^{-3}$	100	15 сек.
		Зоман	$1{,}0\times10^{-3}$	100	
		Vx	$5{,}0\times10^{-4}$	100	
ИДГ-010	СИП	Зарин	$(1{,}0\text{-}5{,}0)\times10^{-3}$	50-250	2 мин.
		Зоман	$5{,}0\times10^{-3}$ ... $5{,}0\times10^{-4}$	50-500	
		Vx	$1{,}0\times10^{-3}$ .... $2{,}0\times10^{-4}$	40-200	

На основании проведенного анализа данных, представленных в Таблице 1, было определено, что при формальном удовлетворении предъявляемых к приборам требований они обладают определенными недостатками. Из наиболее существенных отмечены: использование большого количества расходных материалов, а также сложности с точки зрения конструкции приборов и использования в них физико-химических методов. В результате был сделан вывод о необходимости продолжать проводить исследования в направлении изучения физико-химических методов с тем, чтобы разработать новые ПХК с улучшенными характеристиками.

В разделе 1.3, *на основе проведенного сравнительного анализа различных* физико-химических методов обоснован выбор наиболее перспективного для ПХК – метода спектрометрии ионной подвижности (СИП). Дана общая характеристика данного метода. Показано, что СИП имеет значительное количество преимуществ, такие как высокая чувствительность, селективность, скорость выдачи информации и другие. Простота в использовании и портативность позволяют работать в реальном масштабе времени. Данный метод является физическим и не требует использования расходных комплектов. Однако при этом отмечено, что его развитие и реализация потенциальных возможностей в ПХК сдерживается отсутствием ясной картины протекающих в ионизованной воздушной среде физико-химических процессов и количественных характеристик сечений данных процессов. Это связано, как с многообразием видов этих элементарных взаимодействий, так и с одновременностью их протекания в ионизованном объеме в присутствии молекул анализируемых соединений. Также мало изучено влияние концентрации анализируемых соединений и влажности воздуха на состав и подвижность ионов.

В разделе 1.4 рассмотрены современные теории подвижности и диффузии ионов в газах. Установлено, что в условиях атмосферного давления в присутствии молекул ФОВ образуются сложные гидратированные кластеры. На их состав значительно влияет влажность и температура, поэтому основным источником

данных по коэффициентам переноса подобных ионов являются непосредственные экспериментальные измерения.

В выводах по главе 1 определена научная проблема, поставленная в работе, и составлен алгоритм, необходимый для четкого и эффективного ее решения.

Вторая глава посвящена рассмотрению принципов экспериментального стенда, определению его возможностей и оптимальных рабочих параметров.

Экспериментальный стенд состоял из следующих составных частей:

1. Газодинамическая установка (ГДУ), на базе которой создавались нормированные концентрации соединений ФОВ с заданной температурой и влажностью воздуха.
2. Опытный образец газосигнализатора «СИП». На его базе были получены спектры подвижности ионов.
3. Программное обеспечение, которое позволило непосредственно снимать спектры и идентифицировать их.

Все используемое оборудование прошло необходимую сертификацию и аттестацию.

В разделе 2.2 математически описано движение ионов в детекторе СИП. В результате определено, что потеря начальной концентрации ионов происходит как за счет рекомбинации на стенках детектора, так и за счет поперечной диффузии ионов к стенкам, а распределение концентрации ионов, приходящих на коллектор, описывается функцией Гаусса с характеристическим параметром $(2D_L t)^{1/2}$ (D_L – скалярный коэффициент продольной диффузии вдоль поля). Положение максимума концентрации ионов соответствует значению $\ell_\delta = \mu E t$ (ℓ_δ – длина дрейфовой трубки спектрометра, μ – подвижность ионов, E – напряженность эл. поля), а полуширина распределения определяется значением D_L. Измерение времени, соответствующего максимуму ионного потока на спектре подвижности ионов, позволит определить μ, а анализ формы ионного пика дает возможность оценить величину D_L. При этом была учтена поправка влияния электродов, коллектора и сеточных затворов.

Раздел 2.3 посвящен оценке точности экспериментальных результатов по коэффициентам переноса ионов. Были рассмотрены следующие влияющие факторы:

1. Создание и измерение однородного электрического поля внутри спектрометра ионной подвижности.
2. Точность измерения расстояния между электрическим сеточным затвором и изолятором.
3. Определение плотности или давления воздуха в спектрометре.
4. Точность поддержания и измерения температуры дрейфового газа.
5. Протекание ион-молекулярных реакций в зоне дрейфа.
6. Точность измерения времени дрейфа ионов.
7. Точность теоретического выражения для вычисления подвижности.

С учетом всех вышеперечисленных факторов суммарная относительная погрешность измерения коэффициентов переноса ионов составила 8 %.

В разделе 2.4 проведена оценка разрешающей способности спектрометра ионной подвижности и выбор его оптимальных рабочих параметров. Определены и рассмотрены в отдельности следующие факторы, влияющие на разрешающую способность:

1. Протекание ион-молекулярных реакций в зоне дрейфа ионов.

2. Уширение ионного слоя в результате взаимного электростатического отталкивания ионов.
3. Уширение ионного слоя в результате продольной диффузии.
4. Форма и длительность управляющих импульсов на электрических сеточных затворах.

На основании проведенного анализа были определены оптимальные рабочие параметры детектора «СИП»: значение длительности отпирающих импульсов 0,2 - 0,3 мс., напряженность электрического поля $E_{опт} \approx 350$ В×см$^{-1}$.

В разделе 2.5 проанализирована зависимость подвижности от массы ионов. В результате определено, что данные о подвижности ионов ФОВ в дрейфовом газе не могут служить основой для заключения о массе и природе иона, однако, могут быть полезными при заключении о наиболее вероятном виде иона, направлениях фрагментации иона, степени гидратации и т. д.

Третья глава посвящена теоретическому изучению физико-химических процессов, протекающих в ионизованной воздушной среде в присутствии молекул ФОВ. Детально и последовательно рассмотрены все процессы в том порядке, в каком они протекают в детекторе СИП при проведении анализа целевых веществ.

В разделе 3.1 рассмотрены процессы начальной ионизации в модельной воздушной среде при участии β-частиц. В результате определено, что заряженными начальными частицами радиолиза модельной воздушной среды являются, главным образом, молекулярные ионы N_2^+ и O_2^+ в возбужденных электронно-колебательных состояниях, примерно 1–2% атомных ионов N^+ и O^+, менее 1% молекулярных ионов H_2O^+ и тепловые электроны.

Поскольку вышеуказанные ионы являются инициаторами целой цепи превращений, ведущей к образованию гидратированных кластерных ионов, в разделе 3.2 внимание было акцентировано на рассмотрении механизма формирования положительных первичных ионов в модельной воздушной среде. Отметим, что константы скорости были пересчитаны для условий детектора СИП (температура 323 К). Из анализа скоростей процессов предложена простая кинетическая схема формирования первичных ионов в ионизованной модельной воздушной среде (схема 1):

$$N_2^+ \rightarrow N_4^+ \rightarrow H_2O^+ \rightarrow H_3O^+ \rightarrow H^+(H_2O)_2 \rightarrow H^+(H_2O)_3 \rightarrow H^+(H_2O)_4 \rightarrow и.т.д.$$

$$O_2^+ \rightarrow O_4^+ \rightarrow O_2^+(H_2O) \rightarrow O_2^+(H_2O)_2 \rightarrow H^+(H_2O)_2OH$$

Схема 1

Важно подчеркнуть, что все реакции гидратации являются обратимыми, и все семейство ионов $H^+(H_2O)_n$ находится в состоянии равновесия, которое определяется температурой и влажностью воздуха.

В ходе работы получены спектры подвижности положительных и отрицательных ионов, образующихся в чистом воздухе при температуре 323 К и абсолютной влажности 13 мг×л$^{-1}$. Для этих ионов были рассчитаны значения коэффициентов переноса. На основании анализа полученных данных выявлено, что значение коэффициента продольной диффузии ($D_{Lэфф}$) более чем на порядок превышает значение коэффициента поперечной диффузии (D_T). Полученная разница была объяснена тем обстоятельством, что $D_{Lэфф}$ является суммарной

характеристикой процесса уширения ионного слоя за счет электростатического *отталкивания, градиента концентрации ионов* и протекания обратимых реакций гидратации, причем последний фактор является доминирующим.

По уравнению Вант-Гоффа для температуры детектора СИП (323 К) рассчитаны константы равновесия реакций гидратации, тепловые эффекты реакций и суммарное эффективное сродство к протону гидратированных ионов, образующихся в воздухе. По полученным данным рассчитан равновесный состав гидратированных кластерных ионов при температуре 323 К и различных влажностях воздуха. Установлено, что при влажности, соответствующей температуре минус 40 °С основным ионным видом является $H^+(H_2O)_4$, с увеличением влажности воздуха равновесие сдвигается в сторону более сложных.

Взаимодействие молекул ФОВ происходит с первичными положительными ионами, состав которых определяет скорость взаимодействия и вид вторичных ион-молекулярных комплексов. В связи с этим, проведен расчет кинетики формировании первичных положительных ионов, результаты отображены в виде графиков (рис. 1 и 2).

Из анализа полученных результатов кинетических расчетов сделаны следующие выводы:

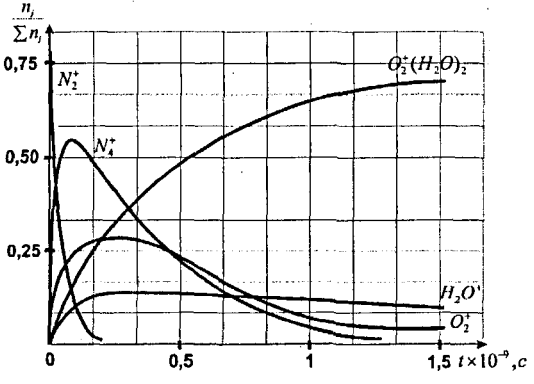

Рис.1 Масштаб времени – 10^{-9} с.

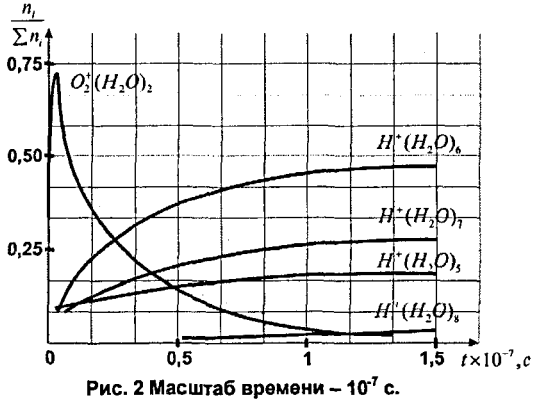

Рис. 2 Масштаб времени – 10^{-7} с.

1. Наибольшее разнообразие ионных видов наблюдается в масштабе времени ~ 10^{-9} с.
2. Основной канал формирования положительных ионов происходит через кислородные ионы, так как существенная часть ионов N_4^+ перезаряжается на молекулах кислорода.
3. Наиболее медленной стадией является конверсия ионов $O_2^+(H_2O)_2$ в $H^+(H_2O)_2OH$. За время ~ $2{,}5\times10^{-8}$ с ионы $O_2^+(H_2O)_2$ являются доминирующими, далее начинают превалировать гидратированные кластерные ионы.
4. Время установления равновесия между гидратированными протонами $H^+(H_2O)_n$ меньше времени превращения $O_2^+(H_2O)_2$ в $H^+(H_2O)_2OH$.
5. Полное время формирования положительных первичных ионов и установление равновесия между видами ионов составляет ~ $1{,}5\times10^{-7}$ с.

В разделе 3.3 кратко рассмотрен процесс формирование отрицательных первичных ионов в модельной воздушной среде в силу того, что молекулы ФОВ не вступают во взаимодействие с отрицательными ионами.

При попадании молекул анализируемых соединений в ионизованную воздушную среду первичные ионы, образовавшиеся по механизмам, описанным в разделе 3.2, вступают с ними в ион-молекулярные реакции (ИМР), в результате которых происходит изменение природы носителей заряда и, соответственно, их свойств. В связи со сказанным раздел 3.4 был посвящен изучению и анализу процессов, в результате которых образуются вторичные ионы ФОВ.

Рассмотрены наиболее вероятные ИМР и условия их протекания:

1. Реакция переноса протона - переход тяжелой частицы с участием молекул ФОВ: $H^+(H_2O)_n + M \rightarrow MH^+(H_2O)_m + (n-m)H_2O$.
2. Фрагментация образующего вторичного иона, поскольку с усложнением органических молекул и разветвлением боковых цепей сродство к протону возрастает и тепловой эффект реакции может превысить энергию наиболее слабой связи.
3. Образование димерных и тримерных вторичных ионов. Подобно молекулам воды полярные молекулы ФОВ при высоких концентрациях могут образовывать ион-молекулярные комплексы, в состав которых входят более одной молекулы, что при условии, когда сродство к протону анализируемой молекулы больше сродства к протону воды термодинамически выгодно.

Анализ методов расчета сечений и констант скоростей применительно к рассматриваемым ИМР показал, что для их расчета часто используется статистическая теория реакций. При этом отмечено, что наличие дипольного момента у молекулы может в несколько раз увеличить сечение ИМР. В целом точность теоретических расчетов при данном подходе не на много выше, чем при использовании других методов, так как не учитываются особенности строения взаимодействующих частиц, и в результате дается лишь оценка сечения реакции. Все это заставляет достаточно критично подходить к теоретическим расчетам сечений ИМР, особенно для сложных кластерных ионов и разветвленных органических молекул с переходом тяжелой частицы.

В завершение кратко рассмотрены процессы рекомбинации ионов, поскольку при обычных рабочих напряжениях в детекторе «СИП» они не играют существенной роли.

Четвертая глава посвящена проведению экспериментальных исследований физико-химических процессов в ионизованной воздушной среде в присутствии молекул ФОВ. В ходе этих исследований получены спектры подвижности положительных и отрицательных ионов в присутствии различных концентраций ФОВ при различных влажностях воздуха.

В разделе 4.1 на основании полученных спектров рассчитаны коэффициенты переноса ионов ФОВ. Используя полученные значения коэффициентов переноса ионов ФОВ, сделан вывод о наиболее вероятном составе ионов.

При анализе и обработке данных по спектрам ионной подвижности установлен важный экспериментальный факт, вытекающий из отсутствия изменения спектров подвижности отрицательных ионов в присутствии паров ФОВ – ни одно из исследованных соединений («зарин», «зоман» и «Vx») в любых концентрациях не образует отрицательных ионов.

Состав образующихся ионов ФОВ сравнивали с масс-спектрами при химической ионизации (МСХИ) молекул ФОВ, взятыми из литературных данных. Показано, что механизм ионизации анализируемых молекул в МСХИ во многом сходен с механизмом ионизации в СИП. При этом учитывалось, что в МСХИ ионы находятся в возбужденном состоянии, увеличивая долю передаваемой при взаимодействии энергии и повышая степень фрагментации.

Для ФОВ «зарин» получены спектры подвижности в порядке увеличения его концентрации при температуре 298 К и относительной влажности 65%. По спектру подвижности (рис. 3) для концентраций «зарина» - 2×10^{-4} мг×л$^{-1}$ рассчитаны коэффициенты переноса его ионов, на основании которых предложена кинетическая схема образования ионов «зарина»:

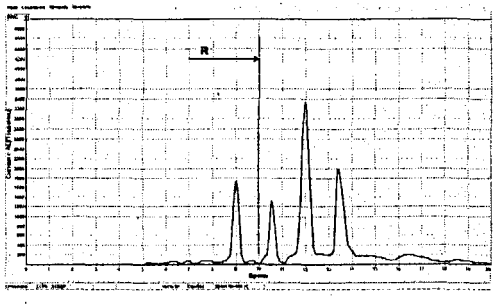

Рис. 3 Концентрация «зарина» - 2×10^{-4} мг/л

$$H^+(H_2O)_n + M \xrightarrow{K_1} [MH^+ - R](H_2O)_l$$

$$H^+(H_2O)_n + M \xrightarrow{K_2} MH^+(H_2O)_m + M \xrightarrow{k_3} M_2H^+(H_2O)_j$$

Схема 2

В соответствии с предложенной схемой образования ионов «зарина» пик с $t_э$ = 10,6 мс на спектре подвижности был отождествлен с фрагментационным ионом, возникающим при отщеплении изопропильного радикала от молекулы «зарина»; пик с $t_э$ = 12 мс – с квазимолекулярным гидратированным ионом, а пик с $t_э$ = 13,5 мс – с ионом, отвечающим димерной структуре. При этом отмечено, что образование димерных ионов при высоких концентрациях чрезвычайно широко наблюдается в СИП, что подтверждается также тем фактом, что пики с $t_э$ = 12 мс и $t_э$ = 13,5 мс на спектре подвижности взаимосвязаны: с увеличением концентрации падает интенсивность одного пика и увеличивается интенсивность другого пика и наоборот. Из полученных спектров видно, что при дальнейшем росте концентрации «зарина» происходит полное расходование первичных ионов и наблюдаются еще менее подвижные ионы, отвечающие тримерным образованиям.

Также для ФОВ «зарин» получены спектры подвижности при температуре 298 К и различных влажностях воздуха (рис. 4–5). На основании анализа представленных спектров подвижности, сформулированы следующие выводы:

1. С изменением влажности меняется подвижность ионов, связанная со степенью гидратации кластерных ионов «зарина».
2. Подвижность димерных ионов значительно меньше зависит от

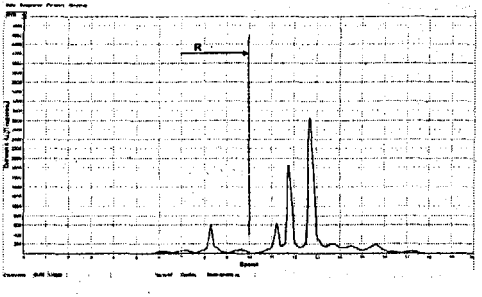

Рис.4 Абсолютная влажность – 0,1 мг/л

влажности, что связано с меньшей степенью их гидратации.

3. С уменьшением влажности воздуха повышается доля израсходованных первичных ионов, то есть возрастает суммарная константа скорости ИМР.
4. С уменьшением влажности воздуха повышается доля фрагментационных ионов за счет повышения экзотермичности реакции при уменьшении сродства к протону воды.

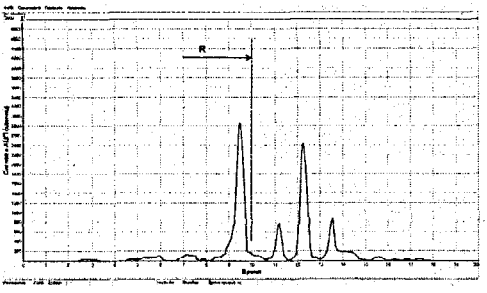

Рис. 5 Абсолютная влажность – 23 мг/л

5. С повышением влажности уменьшается константа скорости реакции димеризации.

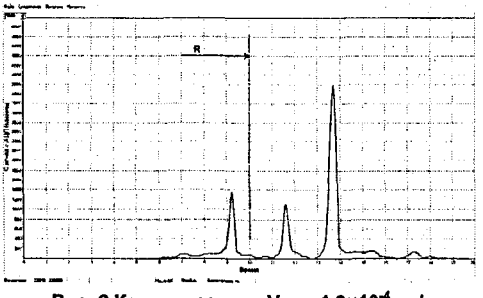

Рис. 6 Концентрация «Vx» - 1,3×10^{-4} мг/л

Для ФОВ «Vx» получен спектр (рис. 6) при температуре - 298 К и относительной влажности – 55%, на основании которого были рассчитаны коэффициенты переноса его ионов. Анализ спектров показал, что вещество «Vx» всегда дает два пика, но с разной интенсивностью. Во всех работах по МСХИ фосфорорганических соединений и СИП с масс-спектрометрической идентификацией отмечается, что «Vx» образует главный квазимолекулярный пик состава MH^+ с m/e = 268. Приведенная подвижность $\mu_0 = 1{,}30 см^2 \times B^{-1} \times c^{-1}$ при температуре 150°С достаточно близка к значению подвижности, рассчитанной для второго пика, учитывая различия в условиях проведения экспериментов. Исходя из вышесказанного, второй пик на спектре подвижности отнесен к ионам структуры $MH^+(H_2O)_i$, причем из-за больших линейных размеров молекулы «Vx» степень гидратации образующихся квазимолекулярных ионов меньше, чем у ионов «зарина». Анализ данных МСХИ выявил, что наиболее интенсивным фрагментационным ионом является ион с m/e=128, образующийся при разрыве тиоэфирной связи. Исходя из этого, предложен механизм образования ионов, соответствующих первому пику на спектре подвижности: при переносе протона происходит разрыв тиоэфирной связи, как наименее прочной, при этом протон остается у третичного амина, который обладает высоким сродством к протону.

Для ФОВ «зоман» получен спектр (рис. 7) при температуре - 298 К и относительной влажности – 65%. В результате анализа спектра показано, что с увеличением молекулярного веса и разветвленности углеродной цепи органических соединений повышается сродство к протону и экзотермичность ИМР, и, как следствие, растет доля осколочных ионов, что и наблюдается для ФОВ «зоман», спектр подвижности ионов которого значительно сложнее, чем в случае «зарина».

Исходя из спектральных данных (рис. 7) рассчитаны коэффициенты переноса положительных ионов «зомана». На основании анализа полученных данных были сделаны следующие выводы:

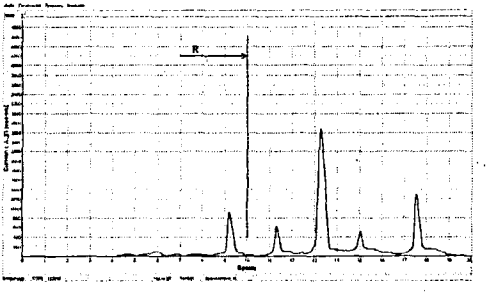

Рис. 7 Концентрация «зомана» - 1×10^{-4} мг/л

1. Первый пик на спектре подвижности ионов «зомана» с $t_д$ = 11,2 мс в пределах экспериментальной погрешности совпадает с положением первого пика ионов «зарина». С учетом результатов МСХИ, показывающих для «зарина» и «зомана» одинаковый фрагментационный ион с m/e=99, указанный пик был отождествлен с осколочным ионом, возникающим в результате разрыва эфирной связи с отщеплением пинаколилового радикала по схожему с «зарином» механизму.
2. Наиболее интенсивные второй пик с $t_д$ = 13,6 мс и четвертый с $t_д$ = 17,6 мс отвечают квазимолекулярным ионам $MH^+(H_2O)_i$ и димерным структурам $M_2H^+(H_2O)_j$, поскольку между ними наблюдается концентрационная связь.
3. Для слабого третьего пика с $t_д$ = 15,1 мс наиболее вероятно образование димерных ионов с отщеплением радикала.

Раздел 4.2 посвящен получению экспериментальных данных по сечениям и константам скорости ИМР первичных ионов и молекул ФОВ. С этой целью разработана расчетная методика, алгоритм которой продемонстрирован для кинетической схемы образования ионов «зарина» (схема 2):

1. Концентрация нейтралей принимается однородной по объему ион-молекулярного реактора (реактор идеального смешения).
2. Система кинетических уравнений для схемы образования ионов «зарина» имеет вид:

$$\frac{\partial[H^+]}{\partial t}=-(k_1+k_2)[H^+][M] \qquad \frac{\partial[MH^+]}{\partial t}=k_2[H^+][M]-k_3[MH^+][M]$$

$$\frac{\partial[MH^+-R]}{\partial t}=k_1[H^+][M] \qquad \frac{\partial[M_2H^+]}{\partial t}=k_3[MH^+][M]$$

3. Вводится эффективная константа скорости $k_i'=k_i[M]$ (изменением концентрации молекул зарина в процессе реакции можно пренебречь), что приводит к переходу к реакциям псевдопервого порядка.
4. Использование метода преобразования Лапласа, по обычным правилам операционного исчисления для каждого кинетического уравнения с последующим возвращением к оригиналу функций по таблицам изображений приводит к системе из трех уравнений, достаточной для решения относительно трех переменных:

$$[H^+]=[H_0^+]e^{-(k_1'+k_2')t};\ [MH^+-R]=[H_0^+]\frac{k_1'}{k_1'+k_2'}\left[1-e^{-(k_1'+k_2')t}\right];$$

$$[MH^+] = [H_0^+] \frac{(k_2')^2}{(k_3' - k_2')(k_1' + k_2')} \left[e^{-k_2' t} - e^{-k_3' t} \right]$$

5. Двойное логарифмирование с учетом движения ионов с разными скоростями, а также влияние размера области ионизации позволяет получить выражения вида:

$$\ln\left(\frac{[H^+]}{\varepsilon[H_0^+]}\right) = -(k_1' + k_2') \frac{\ell_p}{\mu_n E_p};$$

$$\ln\left(\frac{[MH^+ - R]}{\varepsilon[H_0^+]}\right) = \ln\left(\frac{k_1'}{k_1' + k_2'}\right) + (k_1' + k_2') \frac{\ell_p}{\mu_n E_p} \ln\left(\frac{k_1'}{k_1' + k_2'}\right)$$

$$\ln\left(\frac{[MH^+]}{\varepsilon[H_0^+]}\right) = -k_2' \frac{\ell_p}{\mu_n E_p} \ln\left(\frac{(k_2')^2}{(k_3' - k_2')(k_1' + k_2')}\right) + k_3' \frac{\ell_p}{\mu_n E_p} \ln\left(\frac{(k_2')^2}{(k_3' - k_2')(k_1' + k_2')}\right)$$

6. Для получения зависимости концентрации ионов в ион-молекулярном реакторе у сеточного затвора с параметрами соответствующего ионного пика на спектре подвижности ионов используется уравнение:

$$n = 0{,}99 \frac{J_{max}}{eS_p \mu E} \times \frac{Tt_{\frac{1}{2}}}{{}_{\Delta}t^2}$$

Результаты расчетов констант скоростей и сечений соответствующих ИМР для кинетической схемы образования ионов «зарина» при различных влажностях представлены в таблице 2.

Таблица 2

Абсолютная влажность воздуха, мг×л$^{-1}$	$[MH^+ - R](H_2O)_l$		$[MH^+](H_2O)_m$		$[M_2H^+](H_2O)_j$	
	$k_1 \times 10^{10}$, см^3×с$^{-1}$	$\sigma_1 \times 10^{15}$, см^2	$k_2 \times 10^{10}$, см^3×с$^{-1}$	$\sigma_2 \times 10^{15}$, см^2	$k_3 \times 10^{10}$, см^3×с$^{-1}$	$\sigma_3 \times 10^{15}$, см^2
0,1	2,6±0,8	6,9±2,1	1,3±0,4	3,3±1,0	2,0±0,6	5,3±1,6
14	1,5±0,5	4,2±1,3	1,1±0,3	3,1±0,9	1,5±0,5	4,2±1,3
23	1,1±0,3	3,1±0,9	0,87±0,26	2,5±0,8	1,0±0,3	2,8±0,8

Предложенная методика расчета сечений и констант скоростей ион-молекулярных реакций пригодна для любых соединений.

Итоги и выводы:

1. Показано, что наиболее перспективным аналитическим методом для обеспечения безопасности людей и окружающей среды является метод СИП. Определены оптимальные рабочие параметры детектора «СИП», обеспечивающие максимальную разрешающую способность: длительность отпирающих импульсов ${}_{\Delta}t$ = 0,2 - 0,3 мс, напряжение электрического поля $E_{опт} \approx 350$ В×см$^{-1}$.
2. Установлено, что в результате формирования первичных ионов в воздухе образуются гидратированные протоны $H^+(H_2O)_n$, где n зависит от температуры и влажности воздуха. Предложена кинетическая схема формирования первичных ионов в ионизованной модельной воздушной среде.
3. Обнаружено, что при обычных температурах функционирования детектора

«СИП» первичные ионы в воздухе существенно гидратированы. С увеличением влажности воздуха равновесие сдвигается в сторону более сложных кластеров и в обычных климатических условиях протоны гидратированы 5-7 молекулами воды.

4. Определено, что формирование первичных положительных ионов в основном идет через кислородные ионы, так как существенная часть ионов N_4^+ перезаряжается на молекулах кислорода. Лимитирующей стадией является конверсия ионов $O_2^+(H_2O)_2$ в $H^+(H_2O)_2OH$, которая определяет время формирования ионов. Период времени, когда ионы $O_2^+(H_2O)_2$ являются доминирующими, составляет $2{,}5\times10^{-8}$ с, далее начинают преобладать гидратированные кластерные ионы. Полное время формирования положительных первичных ионов и установление равновесия между ионными видами составляет $1{,}5\times10^{-7}$ с. Первичные положительные ионы вступают в ИМР с молекулами ФОВ в равновесном состоянии, так как время жизни ионов в детекторе «СИП» лежит в интервале $10^{-5} - 10^{-2}$ с.
5. Показано, что подобно молекулам H_2O полярные молекулы ФОВ при высоких концентрациях могут образовывать ион-молекулярные комплексы, в состав которых входит более одной молекулы ФОВ. Получены экспериментальные данные подвижностей, коэффициентов продольной и поперечной диффузии ионов ФОВ, значений сечений и констант скоростей образования ионов ФОВ. Определено влияние концентрации ФОВ и влажности воздуха на состав и подвижность ионов.
6. Предложена и проанализирована кинетическая схема образования ионов молекул «зарина», «зомана» и «Vx» при взаимодействии первичных ионов воздуха с молекулами этих веществ. Разработана методика расчета констант скоростей и сечений разветвленно-последовательных ИМР по спектрам подвижности ионов.

Список работ, в которых опубликованы основные положения диссертации:

1. Давренов Н.М., Кобцев Б.Н., Смолин Ю.М. «Разработка технических средств химического контроля воздуха, основанных на методе спектрометрии ионной подвижности, предназначенных для постоянного автоматического контроля токсичных веществ на объектах по хранению и объектах по уничтожению химического оружия//В кн.: Четвертая научно-практическая конференция «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия», г. Москва, октябрь 2008 г., с. 130-143.
2. Смолин Ю.М., Кобцев Б.Н., Давренов Н.М. «Разработка технических средств химического контроля воздуха на основе спектрометрии ионной подвижности»//В кн.: Международная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов», г. С-Петербург, СПБГУТД, 24-26 ноября 2008 г., с. 44-45.
3. Кобцев Б.Н., Смолин Ю.М. «Метод спектрометрии ионной подвижности, как научно-техническая основа создания приборов для обеспечения химической безопасности человека в процессе уничтожения химического оружия»//В кн.:

Всероссийский научный конгресс «Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей», г. Тамбов, 4-5 декабря 2008 г., с. 96-98.

4. Кобцев Б.Н., Новоселов Н.П., Смолин Ю.М. «Метод спектрометрии ионной подвижности и приборы на его основе»//Известия вузов «Химия и химическая технология», 2009 г., Т. 52, № 12, с. 108-113.
5. Смолин Ю.М., Кобцев Б.Н., Новоселов Н.П. «Использование метода спектрометрии ионной подвижности для анализа присутствия отравляющих газов в воздухе»//Вестник ТТГУ, 2009 г., Т. 12, № 3, с. 620-627.
6. Кобцев Б.Н., Смолин Ю.М. «Метод спектрометрии ионной подвижности, как научно-техническая основа создания приборов для обеспечения химической безопасности человека в процессе уничтожения химического оружия»//В кн.: Российская научная конференция «Стратегия развития научно-производственного комплекса российской федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности», г. Тамбов, 14 октября 2009 г., с. 187-194.
7. Михайличенко В.А., Смолин Ю.М. «Приборы химической разведки для обеспечения химической безопасности»//В кн.: Российская научная конференция «Стратегия развития научно-производственного комплекса российской федерации в области разработки и производства систем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности», г. Тамбов, 14 октября 2009 г., с. 176-180.
8. Смолин Ю.М., «Химическая разведка – основа химической безопасности»//Журнал «Стандарты и качество», 2010 г., № 8, с. 68-69.
9. Смолин Ю. М., Новосёлов Н.П., Коваленко И.В. «К вопросу идентификации фосфорорганических отравляющих веществ: исследование кинетики формирования ионов в условиях спектрометрии ионной подвижности»//«Российский химический журнал», 2010 г., Т. LIV, № 4, с. 175-179.
10. Смолин Ю.М., Новоселов Н.П. «Константы скорости и сечения ион-молекулярных реакций первичных (реактантных) ионов воздуха и молекул фосфорорганических веществ»//Вестник СПБГУТД, 2010 г., №3, с. 8-11.