

dr hab. inż. **Władysław HARMATA**, prof. WAT¹
dr inż. **Mirosław MAZIEJUK**²
mgr inż. **Michał CEREMUGA**²

Przyjęty/Accepted/Принята: 24.01.2012;
Zrecenzowany/Reviewed/Рецензирована: 10.12.2013;
Opublikowany/Published/Опубликована: 31.03.2014;

DETEKTORY DO WYKRYWANIA SKAŻEŃ CHEMICZNYCH DLA BEZZAŁOGOWEJ PLATFORMY LĄDOWEJ (STRAŻAK)³

Detectors For the Detection of Chemical Contaminations for the Unmanned Mobile Platform (Strażak)

Детекторы обнаружения химических загрязнений для беспилотной сухопутной платформы (Strażak)

Abstrakt

Cel: Celem artykułu jest prezentacja budowy oraz wyników działania detektora do wykrywania skażeń chemicznych zainstalowanego na bezzałogowej platformie lądowej (BPL) „Strażak”, którą zaprezentowano w artykule przeglądowym BiTP Vol. 30, Issue 2, 2013, pp. 81-90.

Wprowadzenie: Obecny stan zaawansowania techniki pożarniczej wymaga uwzględnienia w planach realizacji akcji ratowniczo-gaśniczych starannego rozpoznania zagrożeń, jakie mogą zaistnieć w trakcie wykonywania zadania. Oczywista jest konieczność rozpoznania wynikająca z charakteru gaszonego obiektu. Przygotowując środki do zdławienia pożaru, należy brać pod uwagę te niebezpieczne substancje chemiczne, jakie na danym obiekcie występują oraz ich charakter (bojowe środki trujące, toksyczne środki przemysłowe, materiały wybuchowe, gazy tworzące mieszanki łatwopalne lub samozapalne, źródła promieniotwórcze itp.). Do niedawna PSP nie dysponowała odpowiednim sprzętem, który umożliwiałby zdalną detekcję. Obecnie w dyspozycji CNBOP jest bezzałogowa platforma lądowa pn. „Strażak”, która została wyposażona w odpowiedni detektor monitorujący zagrożenie oraz generujący sygnał alarmowy w momencie wykrycia zagrożenia. Przyrząd taki jest elementem wspomagającym decyzje osób kierujących akcją ratowniczo-gaśniczą.

Metodologia: Detekcja zagrożeń realizowana jest za pomocą wieloczuJNIKOWEGO układu pomiarowego pn. „FireChem”. Układ pomiarowy został zainstalowany jako integralny element BPL „Strażak”. Służy on do detekcji emisji zanieczyszczeń niebezpiecznymi substancjami chemicznymi. Składa on się z trzech modułów: modułu z czujnikami elektrochemicznymi, spektrometru optycznego oraz spektrometru ruchliwości jonów (IMS). Dzięki tak unikalnej budowie układ ten jest w stanie wykrywać substancje chemiczne (toksyczne środki przemysłowe) z niekontrolowanych uwolnień oraz bojowe środki trujące, które mogą się pojawić w przypadku ataku terrorystycznego lub znaleziska. Istotną częścią układu detekcji jest spektrometr optyczny, który służy przede wszystkim do ostrzegania o wejściu w strefę zagrożoną wybuchem. Za jego pomocą można bardzo skutecznie wykrywać węglowodory alifatyczne (metan oraz mieszaninę propanu z butanem). W pracy przedstawiono podstawowe informacje na temat budowy i zasady działania detektora IMS oraz wyniki pomiarów wybranych substancji przez detektor „FireChem”.

Wnioski: Podstawowe cele sformułowane w nazwie projektu badawczo-rozwojowego nr OR00004812 pt. „Technologia zmniejszenia zagrożenia wywołanego niekontrolowanym uwalnianiem substancji niebezpiecznych” zostały zrealizowane poprzez budowę BPL „Strażak” oraz wyposażenie go w m.in. detektor „FireChem”. Pojazd oddany do użytku jest wszechstronnie testowany i poddany szeregom prób terenowych. Po okresie prób na terenie CNBOP przewidziane jest jego przekazanie do wytypowanej JRG i użycie w warunkach realnej akcji ratowniczo-gaśniczej. Projekt traktuje zbudowanie BPL „Strażak” jako demonstratora technologii. Oznacza to, że po okresie prób i testów sporządzone zostanie sprawozdanie przedstawiające wnioski na temat dalszych losów tej konstrukcji. Autorzy żywią nadzieję, że konstrukcja po uwzględnieniu tych wniosków będzie mogła zostać wdrożona do produkcji seryjnej i wejdzie na wyposażenie jednostek PSP.

¹ Wojskowa Akademia Techniczna, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa / Military University of Technology; dnw@wat.edu.pl;

² Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, aleja gen. Antoniego Chruściela „Montera” 105, 00-910 Warszawa; sekretariat@wichir.waw.pl / Military Institute of Chemistry and Radiometry;

³ Autorzy wnieśli jednakowy wkład w powstanie artykułu / The authors contributed equally to this paper

Слова ключевые: детекция, спектрометрия подвижности ионов

Тип статьи: обзорная статья

Abstract

Objective: The aim of the article is to present the structure and performance of the detector for the chemical contamination detection, installed on the unmanned mobile platform "Strażak" (Fireman) presented in the review article BiTP Vol. 30 Issue 2, 2013, pp. 81-90.

Introduction: The current advancement state of the firefighting techniques requires to take into account in rescue and firefighting action plans a thorough diagnosis of the risks that may appear during the execution of the task. The need to recognize the type of burning object is obvious. Preparing means to suppress the fire, one should take into account dangerous chemicals that are present on the site (chemical warfare agents, toxic industrial agents, explosives, gases forming a flammable mixture, radioactive sources, etc.). Until now, the PSP did not have appropriate equipment that would enable remote detection. Currently at the disposal of CNBOP is an unmanned platform "Strażak", which was equipped with a detector for monitoring risk and generating an alarm signal when the threat is detected.

Methodology: The detection of the threats was done by the multi-sensing measuring set: "FireChem". This device was mounted as an integral part of "Strażak". It is used to detect the emission of hazardous chemicals. It consists of three modules: electrochemical sensors, optical spectrometer and ion mobility spectrometer (IMS). With such a unique design this system is able to detect chemicals (toxic industrial compounds) with uncontrolled releases and chemical warfare that may arise in the event of a terrorist attack. An important part of the detection system is an optical spectrometer, which is primarily used to warn of entry into the hazardous zone. Using it, aliphatic hydrocarbons may be detected with high precision (methane, propane and butane mixture). This paper presents basic information about the construction and operation of the IMS detector and the results of measurements of selected substances by the detector "FireChem".

Conclusions: Main objectives in the R&D project no. OR00004812 "Technology for decreasing threat caused by uncontrolled releasing hazardous substances" were achieved by developing "Strażak" and equipping it with detector "FireChem". The vehicle has been thoroughly tested and subjected to a series of field trials. After a period of testing CNBOP is anticipated to transfer to JRG and use under real emergency response. The project takes to build a BPL "Strażak" as a demonstrator of technology. This means that after a period of trial and testing, the report will be submitted with applications for the further aspects of the construction.

Keywords: detection, Ion Mobility Spectrometry (IMS)

Type of article: review article

Аннотация

Цель: Целью данной статьи является представление структуры и результатов работы детектора для обнаружения химического загрязнения, установленного на беспилотной сухопутной платформе „Strażak” [Стражак], описанной в обзорной статье BiTP Vol. 30, номер 2, 2013, стр. 81-90.

Введение: Современная степень развития пожарной техники требует учесть при составлении планов выполнения спасательно-гасящих работ тщательную идентификацию опасностей, которые могут возникнуть в ходе выполнения задачи. Факт, что идентификация опасностей проводится с учётом характера объекта, которого тушат - это очевидная необходимость. При подготовке средств для потушения пожара следует учесть те опасные химические вещества, которые выступают на данном объекте, также их характер (боевые отравляющие вещества, токсичные промышленные вещества, взрывчатые вещества, газы образующие легковоспламеняющиеся и самовоспламеняющиеся смеси, радиационные источники и т.д.).

До недавнего времени, у Государственной Пожарной Службы (PSP) не было соответствующих устройств дистанционного обнаружения веществ. В настоящее время CNBOP располагает беспилотной сухопутной платформой под названием „Strażak”, которая использует соответствующий детектор, который наблюдает за риском и подает сигнал тревоги при обнаружении угрозы. Такое устройство является элементом сопровождающим процесс принятия решений лицами, управляющими спасательно-гасящей работой.

Методология: Опасности обнаруживаются при помощи мультисенсорной технологии измерения под названием „FireChem”. Измерительная система была установлена в виде неотъемлемой части беспилотной платформы „Strażak”. Система используется для обнаруживания выбросов вредных химических веществ. Она состоит из трех модулей: модули с электрохимическими сенсорами, оптического спектрометра и спектрометра подвижности ионов (IMS). Благодаря так уникальной постройке, система может обнаружить неконтролируемые выборсы химических веществ (токсичных промышленных веществ), а также боевые токсичные вещества выбрасываемые террористами или просто найденные. Важной частью системы обнаружения является оптический спектрометр, который в основном используется, чтобы предупредить о вступлении в опасную зону. С его помощью можно очень успешно обнаружить алифатические углеводороды (метан, смеси пропана и бутана). В статье представлены основные сведения о строении и эксплуатации детектора IMS и результатов измерений выбранных веществ, обнаруженных детектором „FireChem”.

Выводы: Основные задачи, поставленные в названии исследовательского проекта номер OR00004812 под названием «Технология снижения риска, вызванного неконтролируемым выбросом опасных веществ» выполнены. Выполнение этой задачи заключалось в постройке платформы „Strażak” и оборудованием её, среди других, в детектор „FireChem”. Поставленный на использование автомобиль был протестирован на многие способы и подан многим тестам на полигоне. После тестирования на территории CNBOP предусматривается его передача в выбранное спасательно-гасящее подразделение и использование в условиях реальной спасательно-гасящей работы. Проект трактует построение „Strażak” в виде демонстратора технологии. Это обозначает, что после проб и тестировок будет составлен отчёт с выводами, касающимися дальнейшего использования конструкции. Авторы надеются, что когда уже относятся к выводам, конструкция будет могла быть внедрена в серийную продукцию и станет частью оснащения подразделений Государственной Пожарной Службы (PSP).

Ключевые слова: обнаружение, спектрометрия подвижности ионов

Вид статьи: обзорная статья

1. Wstęp

Prezentowane wyniki badań pochodzą z projektu badawczo-rozwojowego „Technologia zmniejszania zagrożenia wywołanego niekontrolowanym uwalnianiem substancji niebezpiecznych” nr OR00004812.

Sygnalizatory skażeń chemicznych są to urządzenia, które wykrywają bojowe środki toksyczne oraz toksyczne substancje przemysłowe (TSP) w postaci gazów w miejscach umieszczenia wlotów powietrza. Sygnalizatory po wykryciu skażenia chemicznego powinny wysłać sygnały ostrzegawcze np. w postaci sygnału dźwiękowego i/lub świetlnego oraz sygnał do włączenia urządzeń zdefiniowanych przez użytkownika np. zaworów, urządzeń filtrowentylacyjnych, klimatyzatorów lub układów regeneracji powietrza. Dla substancji fosforoorganicznych ich czułość powinna być rzędu 10^{-5} g/m³, dla substancji parzących 10^{-3} g/m³, a dla TSP na poziomie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Wysoka czułość w sposób istotny wskazuje na konieczność przyjęcia odpowiednich rozwiązań. Do detekcji wysokotoksycznych substancji chemicznych najczęściej wykorzystywana jest metoda spektrometrii ruchliwości jonów (IMS), ponieważ zapewnia pożądaną czułość przy dość niskich kosztach wytwarzania. Jednocześnie konstrukcja detektora IMS umożliwia stosowanie go w sprzęcie wojskowym. Technika spektrometrii ruchliwości jonów została wynaleziona w latach 1890–1910, lecz praktyczne rozwiązania zostały wprowadzone do technik analitycznych dopiero w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Najszybciej technika ta znalazła zastosowanie do detekcji wysokotoksycznych substancji chemicznych, głównie do detekcji skażeń substancjami fosforoorganicznymi [1-4]. Powstały sygnalizatory skażeń chemicznych, które do swojego działania nie potrzebowały odczynników chemicznych. Za pomocą detektora IMS można również wykryć część TSP, jednak do ich oznaczania (zwłaszcza dla wyższych stężeń) korzystniejsze jest stosowanie specjalizowanych układów opartych np. na czujnikach elektrochemicznych albo na metodach optycznych (NDIR).

2. Detektory do wykrywania skażeń dla straży pożarnej

2.1. Założenia

Detektory do wykrywania skażeń montowane na bezzałogowej platformie samojazdnej przeznaczonej dla straży pożarnej zapewniają:

- wykrywanie bojowych środków trujących (BST);
- wykrywanie wytypowanych toksycznych substancji przemysłowych (TSP);
- określanie poziomu stężenia CO₂ oraz węglowodorów typu C_nH_m.



Ryc. 1. Samojazdna platforma

Fig. 1. Unmanned platform

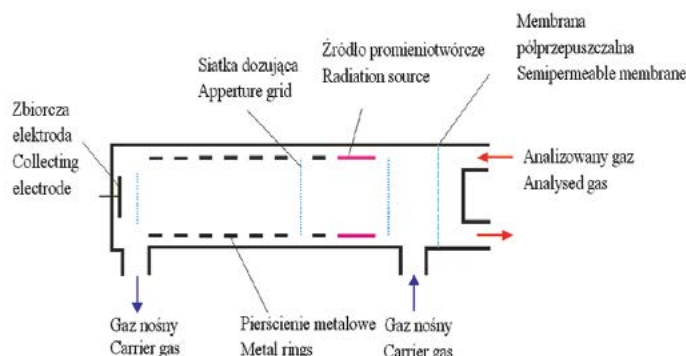
2.2. Budowa układu pomiarowego

Układ pomiarowy składa się z trzech podstawowych modułów:

- modułu detekcji BST, gdzie detektorem jest liniowy spektrometr ruchliwości jonów;
- modułu detekcji wytypowanych toksycznych substancji przemysłowych, gdzie detektorem jest matryca czujników elektrochemicznych;
- spektrometru w podczerwieni do określania stężenia CO₂ i C_nH_m oraz do wykrywania bojowych środków trujących dla bardzo wysokich stężeń.

3. Budowa modułu detekcji BST

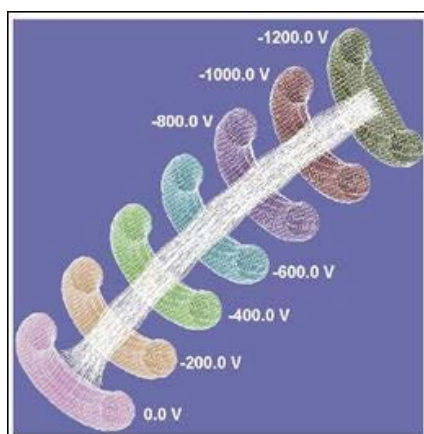
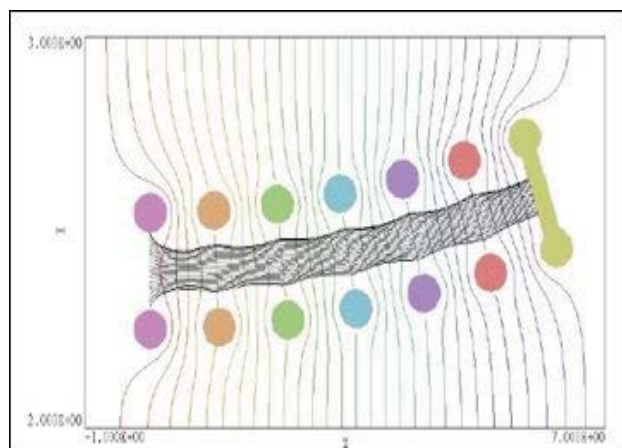
Detektorem jest spektrometr ruchliwości jonów (IMS), którego schemat budowy przedstawiono na ryc. 2.



Ryc. 2. Schemat konstrukcji spektrometru ruchliwości jonów [5]

Fig. 2. Scheme of the ion mobility spectrometer [5]

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

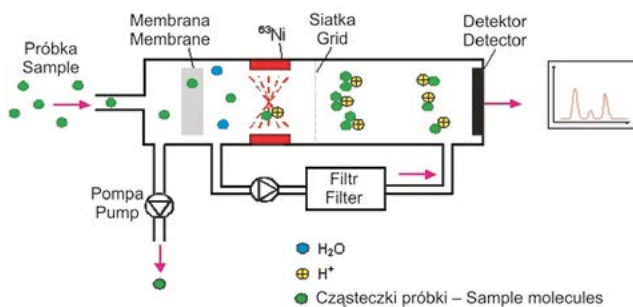


Ryc. 3. Kształt pola elektrycznego i trajektorie jonów w części driftowej spektrometru IMS [5]

Fig. 3 Shape of electric field and ion trajectories through the drift region the ion mobility spectrometer [5]

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

Siatka dozująca ma tak dobrany potencjał, by umożliwić sterowanie prądem jonowym tzn. pracować w systemie „otwórz-zamknij”. Podanie na siatkę krótkich (o szerokości ok. 100 μ s) impulsów powoduje chwilowe otwarcie komory (umożliwienie przepływu prądu jonowego). Czas przelotu jonów przez obszar driftowy jest zależny od ciężaru zjonizowanej cząsteczki, jej ładunku, długości obszaru driftowego oraz od pola elektrycznego wewnątrz komory.



Ryc. 4. Schemat rozdzielania jonów w spektrometrze IMS [5]

Fig. 4. Gas flows in the detectors IMS [5]

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

$$t_d = \frac{L^2}{K \cdot V} \quad (1)$$

gdzie:

t_d – czas dryftu (s),

K – ruchliwość jonów ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$),

L – długość obszaru driftowego (cm),

V – potencjał na siatce dozującej (V).

Mierząc eksperymentalnie czas t_d , możemy obliczyć współczynnik K , korzystając z zależności (1). W tabeli 1 przedstawiono współczynniki ruchliwości obliczone w trakcie badań własnych. Otrzymane wyniki porównano z danymi literaturowymi.

Dla określonego rodzaju gazu driftowego ruchliwość jonów jest zależna liniowo od temperatury i ciśnienia. Większość substancji gazowych ma różne ruchliwości, a zatem czas przelotu jonów przez obszar driftowy jest różny, co daje możliwość ich identyfikacji. Teoretyczna zależność dla współczynnika ruchliwości jonów została opisana przez Masona i Schampa [6] i nazywana jest równaniem Masona-Schampa:

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

gdzie:

q – ładunek jonu (C),

N – liczba gęstości gazu driftowego ($N = P/kT$),

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura,

α – współczynnik korekcyjny (mniejszy od 0,02),

μ – masa zredukowana jon – molekula gazu,

Ω – współczynnik cross-kolizyjności jonu.

W celu łatwego wprowadzenia korekty dla określonych warunków pomiaru, wprowadzono pojęcie ruchliwości zredukowanej K_0 , która jest wielkością charakterystyczną dla określonego gazu:

$$K_0 = K \cdot \left(\frac{273}{T} \right) \cdot \left(\frac{P}{760} \right) \quad (3)$$

gdzie:

T – temperatura w obszarze driftowym (K),

P – ciśnienie (Torr),

K_0 – ruchliwość zredukowana ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

4. Badania toru detekcji BST

Za pomocą specjalistycznego stanowiska [8] generowano niskie stężenia BST i uzyskano następujące rezultaty:

- dla fosforoorganicznych BST (sarin, soman) uzyskano próg detekcji na poziomie kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- dla nekrozujących BST (iperyt siarkowy) na poziomie 0,5 mg/m^3 .

Poniżej przedstawiono spektrogramy dla sarinu, somanu oraz iperytu siarkowego zarejestrowane dla kilku wybranych stężeń.

Tabela 1.

Zestawienie wartości ruchliwości uzyskanych w wyniku badań własnych z danymi literaturowym

Nazwa substancji	Ruchliwość dla jonów ujemnych według danych literaturowych [7]	Ruchliwość dla jonów ujemnych według badań własnych	Ruchliwość dla jonów dodatnich według danych literaturowych [7]	Ruchliwość dla jonów dodatnich według badań własnych
Sarin GB	-	-	1,6 ; 1,2	1,65 ; 1,20
Soman GD	-	-	1,4 ; 1,0	1,32 ; 1,02
Amoniak / Ammonia	-	-	2,2 ÷ 2,4	2,2 ÷ 2,4
Tabun	-	-	1,5 ; 1,1	1,46 ; 1,15
Vx	-	-	1,6 ; 1,3	1,54; 1,25
Chlor / Chlorine	1,9	2,20 ; 1,95	-	-
Iperyt Siarkowy HD	1,6	1,72 ÷ 1,53 1,46 ÷ 1,38	-	-
DMMP (symulant G)	-	-	1,5 ; 1,2	1,48 ; 1,17
MS (Symulant H)	1,6	1,55	-	-

Table 1.

Comparison of ion mobility from own research and literature

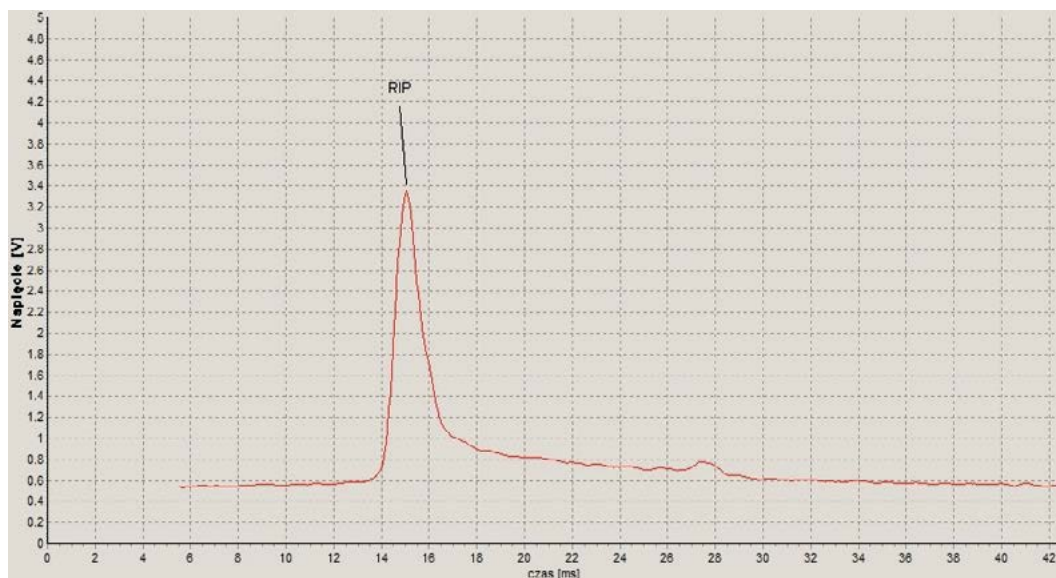
Name of substance	Negatively charged ions' mobility according to literature data [7]	Negatively charged ions' mobility according to own research	Positively charged ions' mobility according to literature data [7]	Positively charged ions' mobility according to own research
Sarin GB	-	-	1.6 ; 1.2	1.65 ; 1.20
Soman GD	-	-	1.4 ; 1.0	1.32 ; 1.02
Ammonia	-	-	2.2 ÷ 2.4	2.2 ÷ 2.4
Tabun	-	-	1.5 ; 1.1	1.46 ; 1.15
Vx	-	-	1.6 ; 1.3	1.54; 1.25
Chlorine	1.9	2.20 ; 1.95	-	-
Sulfur mustard (yperite)	1.6	1.72 ÷ 1.53 1.46 ÷ 1.38	-	-
DMMP (symulant G)	-	-	1.5 ; 1.2	1.48 ; 1.17
MS (Symulant H)	1.6	1.55	-	-

W przypadku braku oznaczanych substancji na spektrogramie widoczny jest tylko pik od jonów reakcyjnych powietrza RIP (reactant ion peak) (ryc. 5). Dla jonów dodatnich są to jony $(H_2O)_nH^+$. Na spektrogramach uzyskanych po podaniu analizowanej substancji do układu pomiarowego widoczne są charakterystyczne piki pochodzące od badanych związków (ryc. 6-10). W przypadku niskich stężeń sarinu i somanu widoczne są tylko piki pochodzące od RIP-u i monomeru próbki (ryc. 6, 8 i 9). Wraz ze wzrostem stężenia analizowanych związków maleje ilość jonów reakcyjnych. Na spektrogramach jest to widoczne jako spadek intensywności piku pochodzącego od jonów reakcyjnych wraz ze wzrostem intensywności

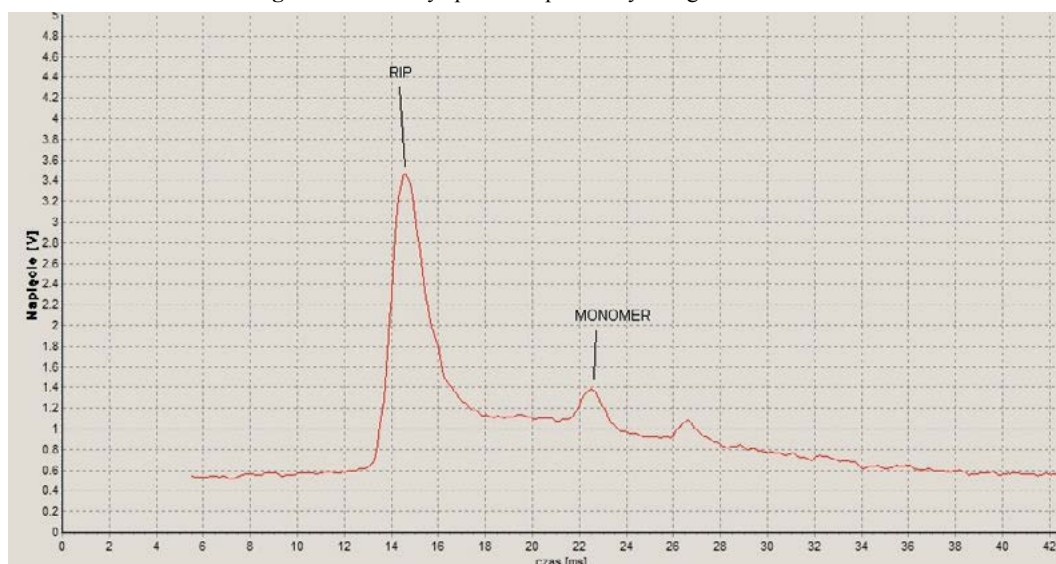
ności piku od protonowanego monomeru $(M+H)^+$. Další wzrost stężenia próbki powoduje powstanie dimeru $(M_2+H)^+$ (ryc. 7 i 10).

Podobnie jak w przypadku jonów dodatnich próbki, intensywność pików pochodzących od ujemnych jonów reakcyjnych $O_2^-(H_2O)_n$ maleje wraz ze wzrostem stężenia cząstek próbki (ryc. 12-14). Wraz ze wzrostem stężenia iperytu siarkowego obserwowany jest wzrost intensywności piku monomeru.

Przy dużym stężeniu iperytu siarkowego ($c=380 \text{ mg/m}^3$) na spektrogramie widoczny jest pik od dimeru z jednoczesnym spadkiem intensywności piku pochodzącego od monomeru (ryc. 15).



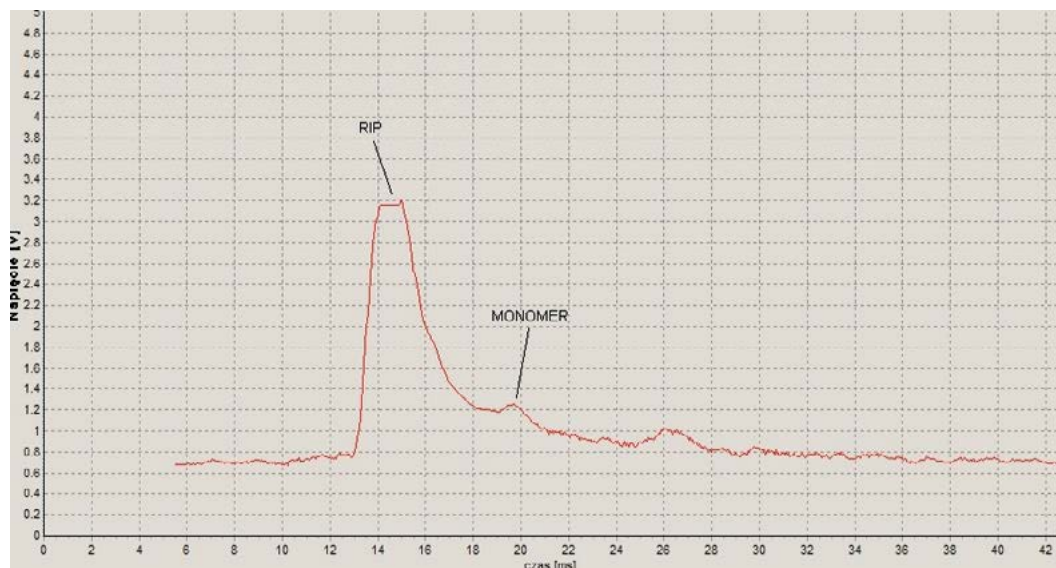
Ryc. 5. Spektrogram reakcji IMS na jony dodatnie powietrza
Fig. 5. Ion mobility spectra of positively charged ions of air



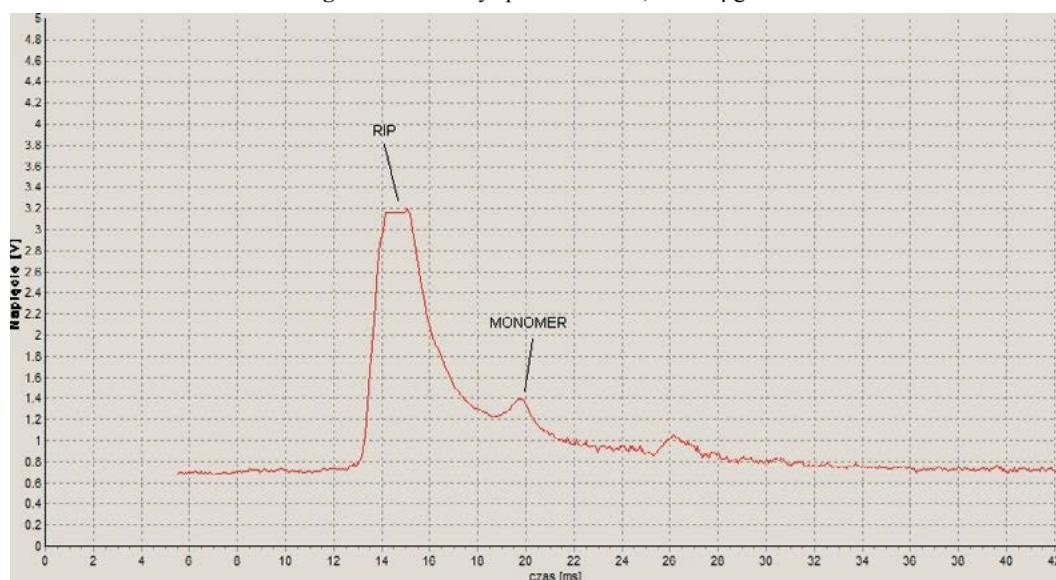
Ryc. 6. Spektrogram reakcji IMS na soman, $c = 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Fig. 6. Ion mobility spectra of soman, $c = 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$



Ryc. 7. Spektrogram reakcji IMS na soman, $c = 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Fig. 7. Ion mobility spectra of soman, $c = 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$



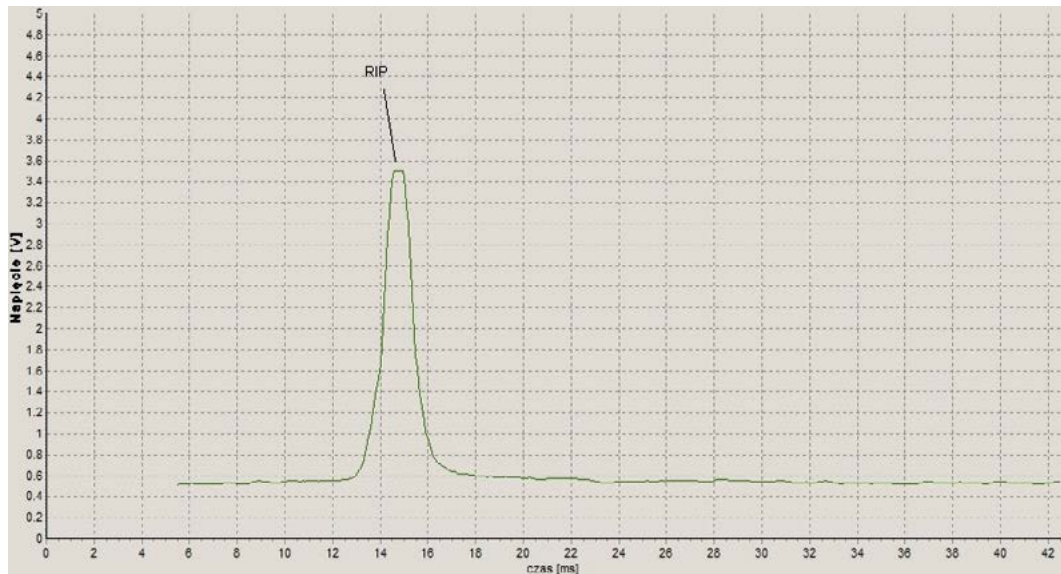
Ryc. 8. Spektrogram reakcji IMS na sarin, $c = 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 Fig. 8. Ion mobility spectra of sarin, $c = 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$



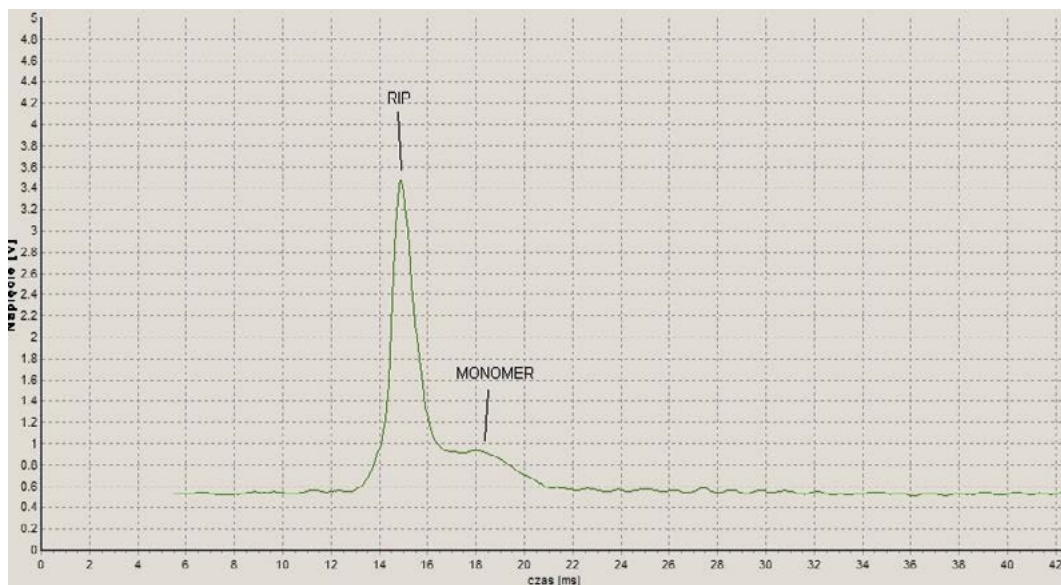
Ryc. 9. Spektrogram reakcji IMS na sarin, $c = 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 Fig. 9. Ion mobility spectra of sarin, $c = 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$



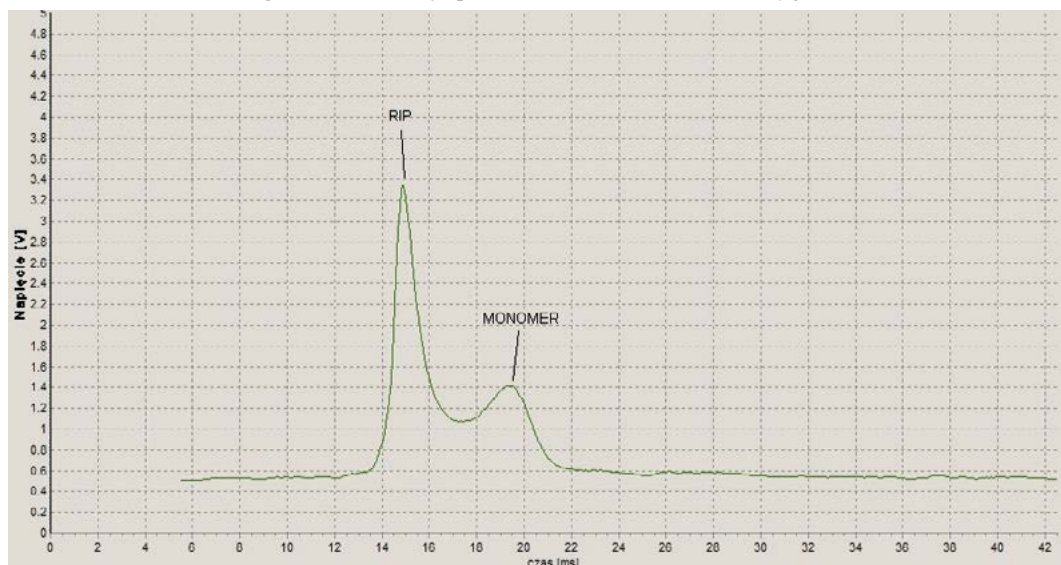
Ryc. 10. Spektrogram reakcji IMS na sarin, $c = 380 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 Fig. 10. Ion mobility spectra of sarin, $c = 380 \mu\text{g}/\text{m}^3$



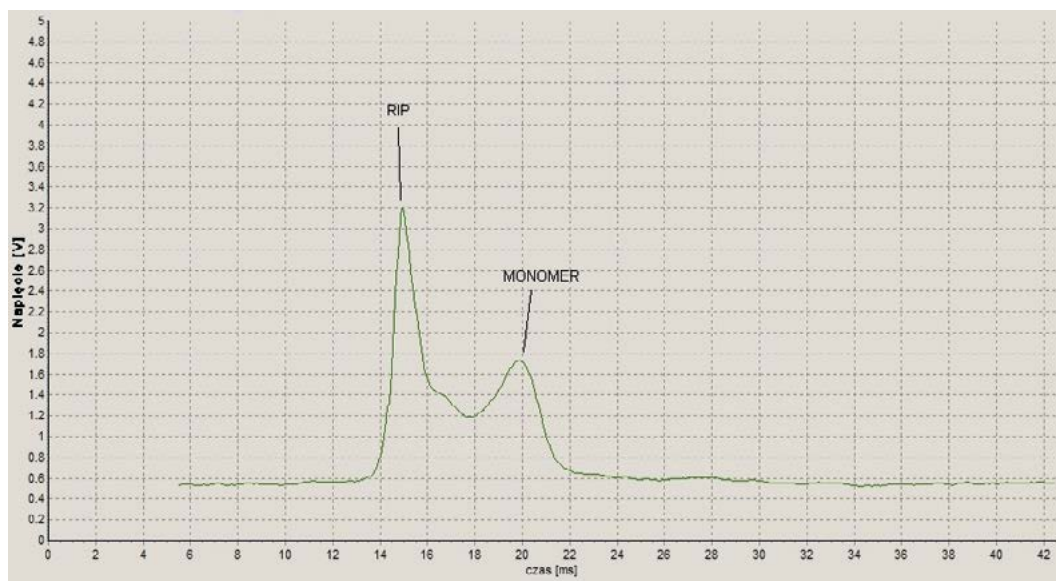
Ryc. 11. Spektrogram reakcji IMS na jony ujemne powietrza
Fig. 11. Ion mobility spectra of negatively charged ions of air



Ryc. 12. Spektrogram reakcji IMS na iperyt siarkowy, $c = 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Fig. 12. Ion mobility spectra of sulfur mustard, $c = 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$

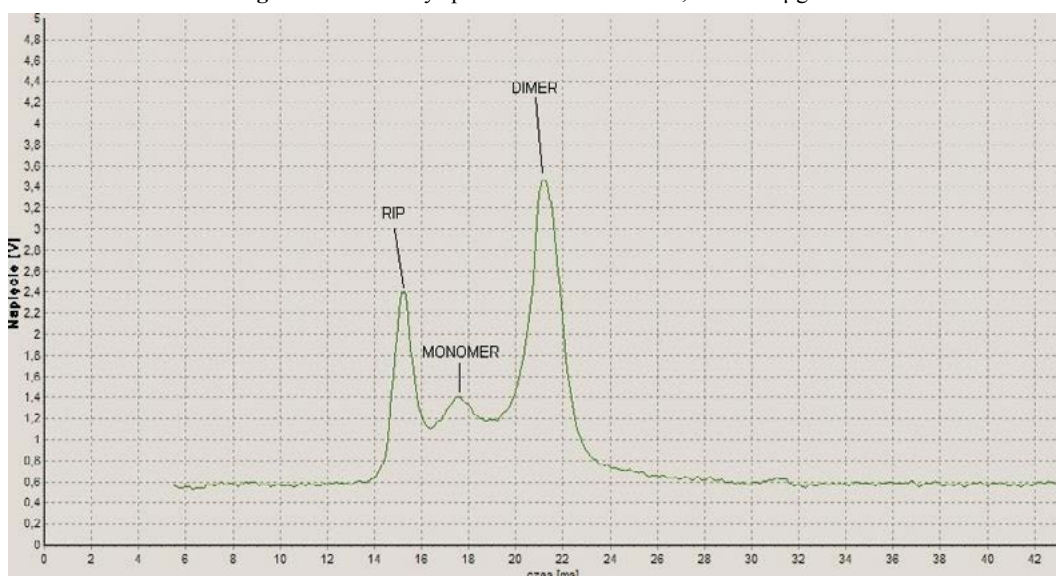


Ryc. 13. Spektrogram reakcji IMS na iperyt siarkowy, $c = 1300 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Fig. 13. Ion mobility spectra of sulfur mustard, $c = 1300 \mu\text{g}/\text{m}^3$



Ryc. 14. Spektrogram reakcji IMS na iperyt siarkowy, $c = 2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Fig. 14. Ion mobility spectra of sulfur mustard, $c = 2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$



Ryc. 15. Spektrogram reakcji IMS na iperyt siarkowy, $c = 380 \text{ mg}/\text{m}^3$

Fig. 15. Ion mobility spectra of sulfur mustard, $c = 380 \text{ mg}/\text{m}^3$

5. Budowa modułu detekcji TSP

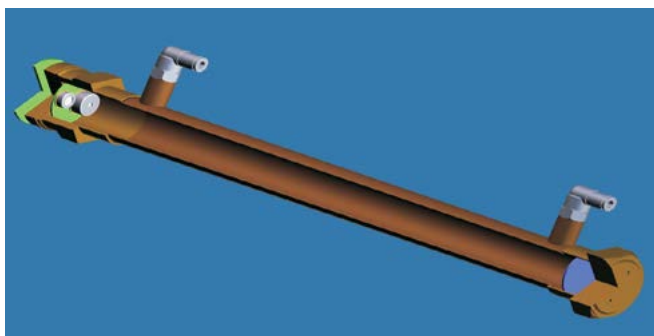
Na ryc. 16 przedstawiono schemat układu optycznego, którego detektorem jest pyrodetektor (detektor podczerwieni) wraz z filtrem interferencyjnym Fabry-Perot przestrajającym napięciem. Jest to pyrodetektor typu LFP-3041L. Zakres przestrajania od 3 do $4,3 \mu\text{m}$. Jako nadajnik jest użyty promiennik podczerwieni typu reflect IR-P1N firmy Ion Optics INC. Promiennik zasilany jest napięciem prostokątnym o wypełnieniu 50% i o częstotliwości 8 Hz. Do filtru Fabry-Perot naniesionego bezpośrednio na strukturę piezoelektryka doprowadzone jest napięcie piłokształtne od 0 do 30V. Powoduje to przestrajanie filtru w pełnym zakresie detektora tzn. od $3 \mu\text{m}$ do $4,3 \mu\text{m}$, czas pełnego przestrajania w całym zakresie widmowym wynosi 20 sekund. Na wyjściu detektora otrzymujemy sygnał sinusoidalny o częstotliwości nadajnika. Sygnał ten poddawany jest analizie fourierowskiej, gdzie wyodrębniana jest amplituda pierwszej harmonicznej. Je-

śli analizowany gaz pochłania promieniowanie, wówczas amplituda sygnału istotnie maleje. Stosunek amplitud z kanałem referencyjnym, w którym nie zachodzi pochłanianie (np. $3,95 \mu\text{m}$), mówi nam o stężeniu analizowanego gazu. Zaletą tego rodzaju pomiaru jest:

- stabilność wyniku pomiarowego w czasie,
- wysoka dokładność pomiaru,
- brak konieczności schładzania detektora.

Wadą jest dość duża wrażliwość na wibracje i wstrząsy, detektor emituje wtedy sygnał zakłócony. W naszym rozwiązaniu obróbka matematyczna sygnału skutecznie eliminuje zakłócenia (drżania mechaniczne) generowane przez silnik pojazdu „STRAŻAK”.

Detektor ten służy do wykrywania bardzo wysokich stężeń wielu substancji toksycznych oraz do określania poziomu dwutlenku węgla i węglowodorów.



Ryc. 16. Przekrój komory pyrodetektora (opracowanie własne)
Fig. 16. Section of pyroelectric detector chamber
 (own elaboration)

Na ryc. 17 przedstawiono spektrogram zarejestrowany dla powietrza atmosferycznego. Na osi X są przyporządkowane kanały pomiarowe, gdzie kanał 0 odpowiada $3,0 \mu\text{m}$ natomiast kanał 110 odpowiada $4,3 \mu\text{m}$. Odstępy pomiędzy kanałami rosną liniowo co 12 nm . Oś Y odpowiada amplitudzie i jest odcięta dla wartości najmniejszej

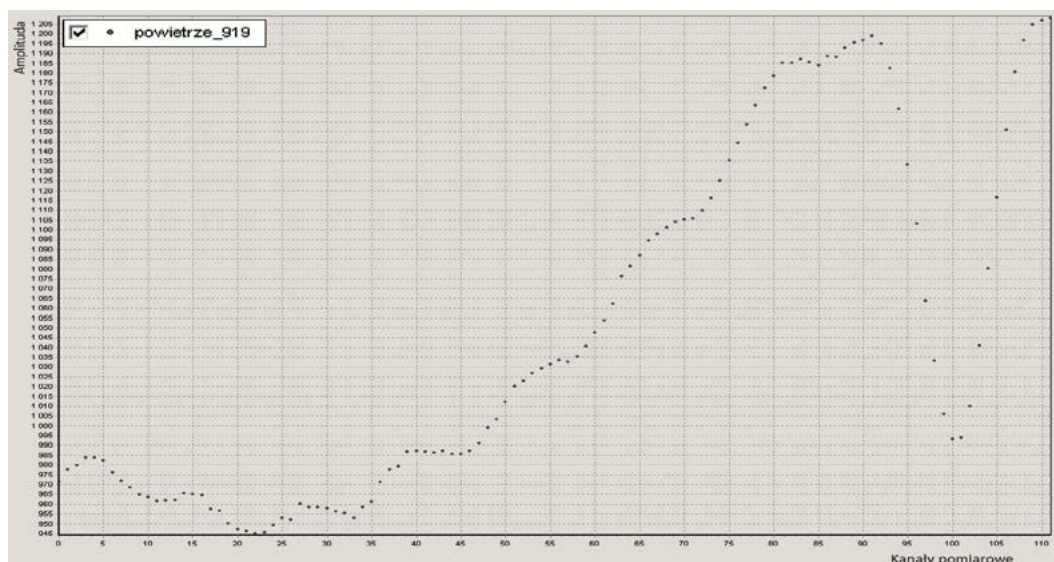
z mierzonych. W kanałach od 96 do 102 można oznaczać stężenia CO_2 w bardzo szerokim zakresie stężeń. Dla niskich stężeń np. $0,05\%$ można określić CO_2 z dobrą dokładnością (w tym przypadku na poziomie $0,1\% \text{ v/v}$).

Na spektrogramie ryc. 18 przedstawiono reakcję detektora na mieszaninę metanu oraz propanu z butanem. Reakcję układu zaobserwowano w kanałach 10-25 ($3,12\text{-}3,29 \mu\text{m}$).

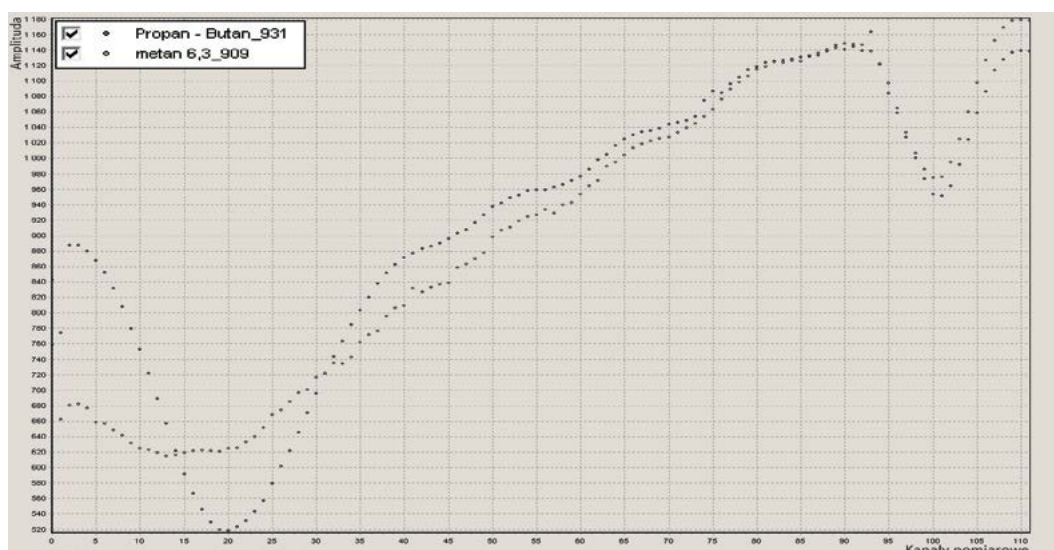
Z danych przedstawionych na spektrogramie wynika, że transmisja dla kanałów od 0 do 10 oraz od 25 do 111 nie uległa zmianie. Reakcja na węglowodory jest bardzo charakterystyczna w kanałach 10-25 i na jej podstawie (po wcześniejszym wzorcowaniu układu) można obliczyć stężenie procentowe zawartości węglowodorów najlepiej w porównaniu do kanału 80.

Na poniższych ryc. 19-20 przedstawiono przykładowe spektrogramy metanu i dwutlenku węgla dla określonych stężeń.

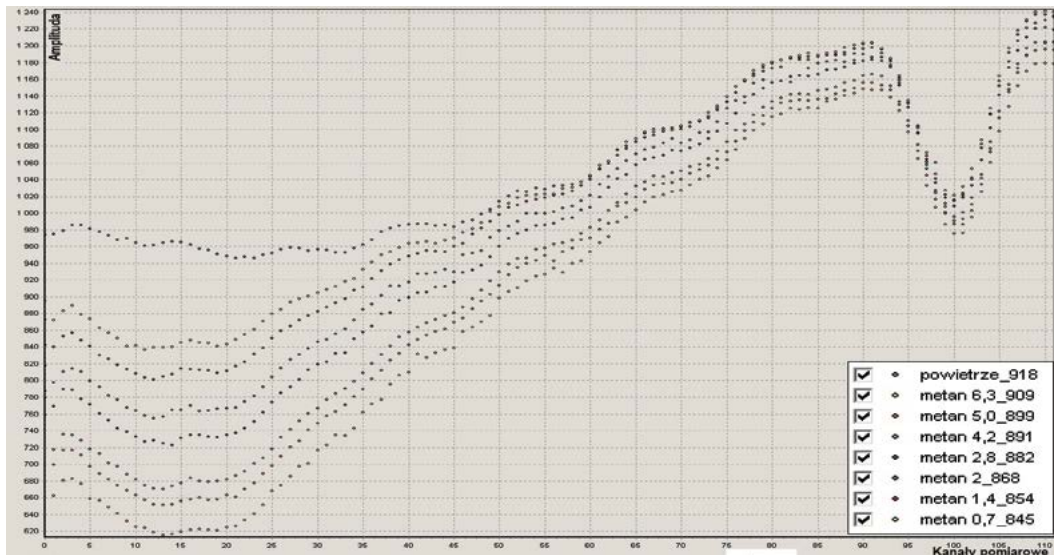
Na ryc. 21 przedstawiono odpowiedzi spektrometru na standardowe rozpuszczalniki organiczne.



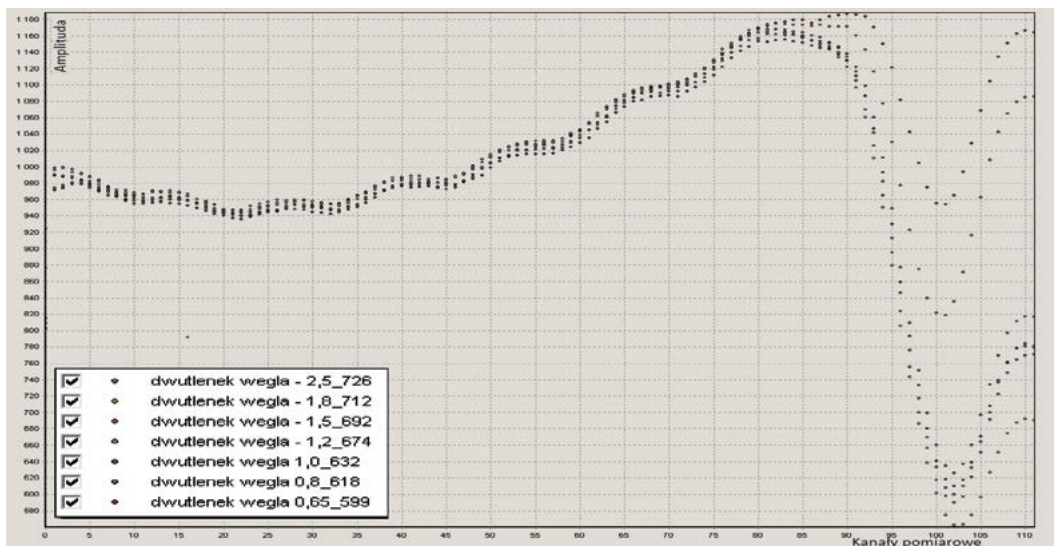
Ryc. 17 Spektrogram powietrza
Fig. 17. Spectrum for the air



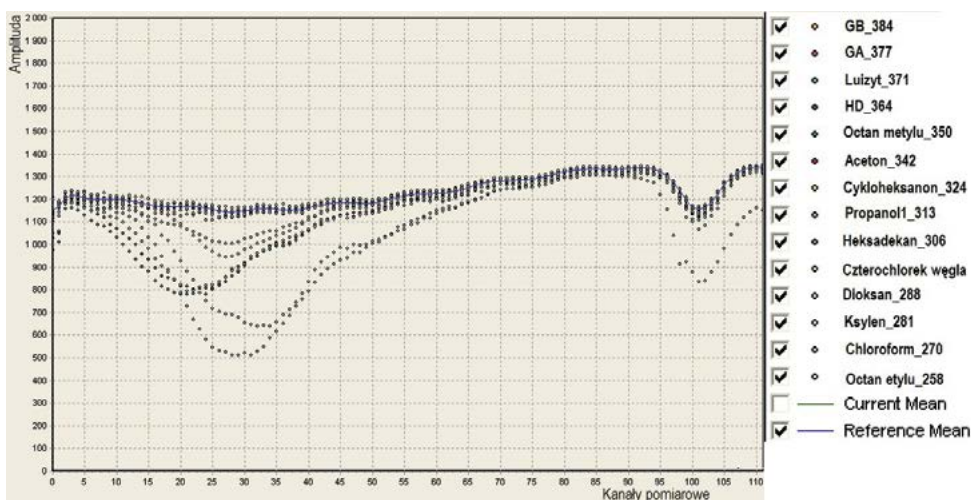
Ryc. 18. Spektrogram mieszaniny węglowodorów metan, propan-butan
Fig. 18. Spectrum for the mixture of methane and propane-butane



Ryc. 19. Spektrogram detekcji metanu dla różnych stężeń
 Fig. 19. Methane detection spectrum for different concentrations



Ryc. 20. Spektrogram detekcji CO₂ dla różnych stężeń
 Fig. 20. CO₂ detection spectrum for different concentrations



Ryc. 21. Spektrogram detekcji rozpuszczalników organicznych oraz BST
 Fig. 21. Organic solvents detection spectrum and CWA

Powyższe spektrogramy świadczą o możliwości precyzyjnych i pewnych pomiarów jakościowych i ilościowych substancji organicznych. Analiza charakteru krzywych dla kanałów od 10 (3,12 μm) do 45 (3,53 μm) umożliwia określenie z wysokim prawdopodobieństwem rodzaj rozpuszczalnika.

Dla badanych BST niestety nie zaobserwowano istotnych zmian w zarejestrowanym widmie w porównaniu do widma powietrza, zatem zastosowany spektrometr optyczny nie może być zastosowany do detekcji BST lecz jak wcześniej pokazano przedstawiony wcześniej spektrometr ruchliwości jonów IMS.

6. Układ na czujnikach elektrochemicznych – wykrywanie gazów toksycznych

Jako detektory toksycznych gazów nieorganicznych zastosowano matrycę czujników elektrochemicznych firm Sensoric i e2v (tabela 2). Zastosowane czujniki elektrochemiczne posiadają następujące cechy [9]:

- wysoka selektywność,
- małe wymiary,
- niski pobór energii,
- krótki okres trwałości (do 2 lat).

Zasada działania tego typu czujników polega na wytworzeniu takiego elektrolitu, by w obecności analizowanego gazu popłynął niewielki prąd, od elektrody referencyjnej do elektrody pomiarowej. Sensorami elektrochemicznymi są elektrody różnych typów.

Tabela 2.

Zakresy pomiarowe czujników elektrochemicznych

Wykrywany gaz	Typ czujnika	Zakres pomiarowy	Producent
chlorowódor	HCl 3E 30	0 do 30 p.p.m.	Sensoric
dwutlenek azotu	NO ₂ 3E 50	0 do 50 p.p.m.	Sensoric
tlenek azotu	NO 3E 100	0 do 100 p.p.m.	Sensoric
fluorowódor	HF 3E 10 SE	0 do 10 p.p.m.	Sensoric
chlor	Cl ₂ 3E 10	0 do 10 p.p.m.	Sensoric
amoniak	NH ₃ 3E 100 SE	0 do 100 p.p.m.	Sensoric
dwutlenek siarki	EC4-20-SO ₂	0 do 20 p.p.m.	e2v

Table 2.

Measuring range of electrochemical sensors

Detected gas	Type of sensor	Measuring range	Producer
hydrogen chloride	HCl 3E 30	0 do 30 p.p.m.	Sensoric
nitrogen dioxide	NO ₂ 3E 50	0 do 50 p.p.m.	Sensoric
nitrogen monoxide	NO 3E 100	0 do 100 p.p.m.	Sensoric
hydrogen fluoride	HF 3E 10 SE	0 do 10 p.p.m.	Sensoric
chlorine	Cl ₂ 3E 10	0 do 10 p.p.m.	Sensoric
ammonia	NH ₃ 3E 100 SE	0 do 100 p.p.m.	Sensoric
sulfur dioxide	EC4-20-SO ₂	0 do 20 p.p.m.	e2v

Badania oznaczania toksycznych gazów nieorganicznych wymienionych w tabeli 2, potwierdziły, że pomiary wartości gazów mieszczą się w zadanym zakresie podanym przez producenta. Po 2 latach eksploatacji nie stwierdzono znaczącego spadku.

7. Podsumowanie

Skażenia niebezpiecznymi środkami chemicznymi stanowią poważne zagrożenia dla środowiska naturalnego oraz dla zdrowia i życia ludzi. Działania polegające na zminimalizowaniu skutków tych skażeń polegają na ich szybkim wykryciu i zidentyfikowaniu. W sytuacji wystąpienia zagrożenia skażeniami chemicznymi, obok bardzo wysokiej czułości sprzętu, wymagana jest również najwyższa szybkość reakcji na skażenia.

Zaprojektowany układ pomiarowy do detekcji skażeń chemicznych umożliwia wykrywanie i identyfikację par wysokotoksycznych substancji chemicznych typu BST i TSP na odpowiednio wysokim poziomie czułości. Opisany układ pomiarowy stwarza możliwość szybkiej, bardzo czułej i selektywnej detekcji.

Zastosowanie różnego typu sensorów na jednej platformie pozwoliło na stworzenie unikalnego i wszechstronnego narzędzia do wykrywania skażeń chemicznych. Dotychczasowe badania prowadzone w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii potwierdzają własności detekcyjne zastosowanych czujników.

Detektory mogą znaleźć zastosowanie w wozach straży pożarnej do identyfikacji bezpośrednich zagrożeń, jak również jako element dla systemów monitoringu skażeń grup zarządzania kryzysowego.

Literatura

1. Asury G. R., Wu C., Siems W. F., Hill H. H. Jr, *Separation and identification of some chemical warfare degradation products using electrospray high resolution ion mobility spectrometry with mass selected detection*, *Analytica Chimica Acta*, 404, 2000, 273-283.
2. Maziejuk M., Harmata W., *Spektrometr ruchliwości jonów jako element układów do wykrywania wysokotoksycznych substancji chemicznych* *Przemysł Chemiczny*, 11, 2006, 1495-1499.
3. Krylova N., Krylov E., Eiceman G. A., Stone J. A., *Effect of Moisture on the Field Dependence of Mobility for Gas-Phase Ions of Organophosphorus Compounds at Atmospheric Pressure with Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry*, *Journal of Physical Chemistry*, 107, 2003, 3648-3654.
4. Kanu A. B., Hill H. H., Jr., Gribb M. M., Walters R. N., *A small subsurface ion mobility spectrometer sensor for detecting environmental soil-gas contaminants* *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 2007, 51-60.
5. Maziejuk M., *Różnicowa spektrometria ruchliwości jonów*, Wydawnictwo WAT, ISBN 978-83-62954-47-6, Warszawa 2012.
6. Mason E. A., Schamp H. W. Jr, *Mobility of gaseous ions in weak electric fields*, *Annals of Physics*, 4, 1958, 233-270.
7. Eiceman G. A., Karpas Z., *Ion mobility spectrometry*, CRC Press, Boca Raton 2005.
8. Wiktoro M., Kot P., Wertejuk K., Mateja J., *Modernizacja stanowiska do generacji par bojowych środków trujących o niskich stężeniach z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem PFPD do analizy ilościowej*, *Biuletyn WICHiR*, 1(37), 2007, 57-64.

9. Maziejuk M., Ziętek S., Harmata W., *Spektrometry ruchliwości jonów w zastosowaniu do automatycznych sygnalizatorów skażeń chemicznych*, Biuletyn WICHiR, 1 (33), 2003, 33-44.

dr inż. Mirosław MAZIEJUK w roku 1991 ukończył studia na Wydziale Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej. Stopień doktora nauk technicznych uzyskał w 1995 r. Jest Zastępcą Kierownika Zakładu Radiometrii i Maskowania w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii w Warszawie.

mgr inż. Michał CEREMUGA w roku 1999 ukończył studia na Wydziale Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej. Jest Kierownikiem Zakładu Rozpoznania i Likwidacji Skażeń w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii w Warszawie.

dr hab. inż. Władysław HARMATA prof. WAT w roku 1978 ukończył studia na Wydziale Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej. Stopień doktora uzyskał w 1988r., a doktora habilitowanego w 1993r. Jest profesorem na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.