



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 660 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 23/00

G 01 N 31/22

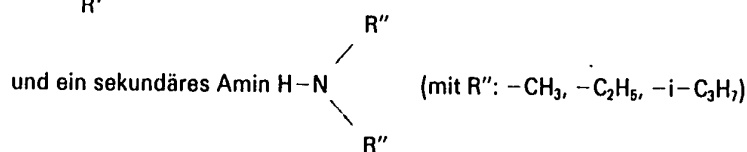
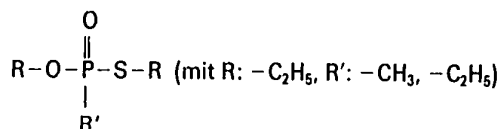
DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 01 N / 328 873 8	(22)	22.05.89	(44)	25.06.92
(71)	Militärtechnisches Institut der NVA „Anton Ackermann“, PF 8 93 51, O - 1600 Königs Wusterhausen, DD				
(72)	Döring, Hans-Rüdiger, Dipl.-Phys.; Arnold, Gerd, Dr. rer. nat.; Adler, Joachim, Dipl.-Chem.; Wehrstedt, Klaus-Dieter, Dr. rer. nat.; Krischok, Frank, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch den Bundesminister für Verteidigung, dieser vertreten durch den Präsidenten des Bundesamtes für Wehrtechnik und Beschaffung, PF 73 60, W - 5400 Koblenz; Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Permoserstraße 15, O - 7050 Leipzig, DE				
(54)	Verfahren zur Simulation von V-Kampfstoffen für die qualitative Eichung von Ionenbeweglichkeits-Spektrometern				

(55) Simulation; Ionenbeweglichkeitsspektrometrie; V-Kampfstoffe; Geräteeichung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Simulation phosphororganischer chemischer Kampfstoffe vom Typ der V-Kampfstoffe für die Eichung von Ionenbeweglichkeits-Spektrometern, wobei die Substanzen (z. B. Kampfstoffe) durch die unterschiedliche Beweglichkeit der aus ihnen gebildeten Quasimoleküle identifiziert werden. Verwendet werden Substanzen, die im Vergleich zu den realen V-Kampfstoffen wesentlich untoxischer sind und in der Ionenquelle des Ionenbeweglichkeits-Spektrometers Ionen erzeugen, deren Beweglichkeit denen der realen V-Kampfstoffe entsprechen. Erfindungsgemäß werden ein Phosphororganika der Struktur



gleichzeitig in das Ionenbeweglichkeits-Spektrometer dosiert, wobei im Plasma der Ionenquelle durch Patronentransfer von den Trägergasionen $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ Adduktionen (Phosphororganika) (Amin) $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ entstehen, deren Molmasse nur 2 amu größer ist als die der zu simulierenden Ionen (V-Kampfstoff) $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Simulation von V-Kampfstoffen mit wenig toxischen Substanzen für die qualitative Eichung von Ionenbeweglichkeitsspektrometern, **dadurch gekennzeichnet**, daß in das Plasma der Ionenquelle des Ionenbeweglichkeitsspektrometers ein Gemisch aus O,S-Diethylmethylthiolphosphonat oder O,S-Diethylethylthiolphosphonat und einem Amin im ppm- bzw. sub-ppm-Bereich und einem Verhältnis der Konzentrationen von Phosphororganika und Amin von 1:1 000 bis 1:10 000 dosiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Amin Dimethyl-, Diethyl- oder Diisopropylamin verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Auswahl der einzusetzenden Bestandteile des Gemisches in Abhängigkeit vom zu simulierenden V-Kampfstoff erfolgt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist anwendbar auf dem Gebiet der Militärtechnik zur herstellungsseitigen Eichung von Kampfstoffnachweisgeräten mit Ionenbeweglichkeitsspektrometern und zur Einsatzvorbereitung oder Ausbildung an derartigen Geräten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der sicherheitstechnische Aufwand bei der qualitativen Eichung von substanzerkennenden Detektionssystemen steigt enorm mit der Toxizität der nachzuweisenden Substanzen. Das gilt insbesondere für Kampfstoff-identifizierende Systeme. Zu den modernen Kampfstoff-Identifizierungssystemen gehören die Gaschromatographie, die Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie und die Ionenbeweglichkeitsspektrometrie (IMS).

Beim IMS-Verfahren gilt als Meßgröße die Zeit, in der eine bestimmte Kampfstoff-Ionenart einen vorgegebenen Driftraum durchläuft. Diese Zeiten, auch Driftzeiten genannt, bzw. die aus ihnen berechneten Ionenbeweglichkeiten hängen nicht nur von der Masse, sondern auch von der räumlichen Struktur der aus dem jeweiligen Kampfstoff erzeugten Ionen ab, wodurch eine zur Zeit nicht exakt vorausberechenbare, gekrümmte Ionenmasse-Ionenbeweglichkeits-Funktion entsteht. Für die Nachbildung der kleineren und leichteren Moleküle der Kampfstoffe Sarin und Soman eignen sich die bekannten Simulationsstoffe Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Diisopropylmethylphosphonat (DIMP), während für die schwereren, verzweigten Moleküle der V-Kampfstoffe bislang keine geeigneten Simulationsstoffe bekannt sind.

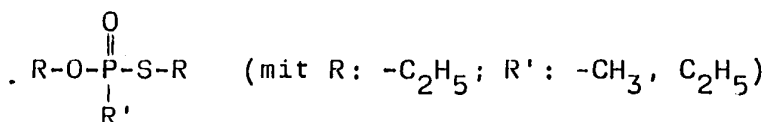
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur qualitativen Eichung von Ionenbeweglichkeitsspektrometern zum Nachweis von V-Kampfstoffen zu entwickeln, das keine Verwendung toxischer Substanzen und damit keinen gesonderten sicherheitstechnischen Aufwand erfordert.

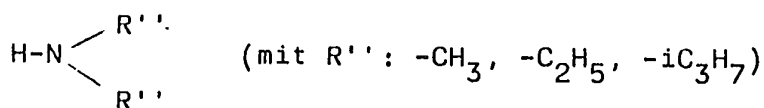
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Eichung von Ionenbeweglichkeitsspektrometern zum Nachweis von V-Kampfstoffen durch die Verwendung von Substanzen geringer Toxizität zu entwickeln, die im Plasma der Ionenquelle des Ionenbeweglichkeitsspektrometers Ionen bilden, deren Molmassendifferenz zu unter gleichen Bedingungen gebildeten Ionen von V-Kampfstoffen geringer ist, als die Massenauflösung des Spektrometers.

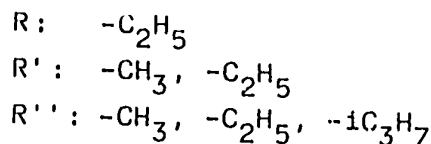
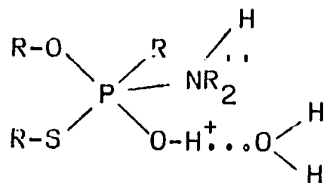
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Simulationsstoff ein Gemisch aus einem Phosphororganika der Struktur



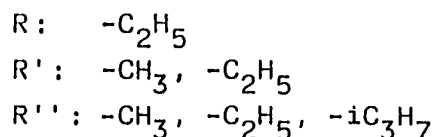
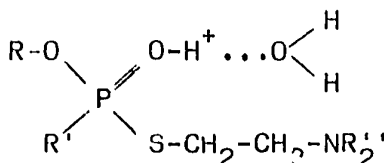
und einem Amin, vorzugsweise einem sekundären Amin der Struktur



und einem Konzentrationsverhältnis von 1:1000 bis 1:10000, vorzugsweise 1:1000 bis 1:500, mit einer Konzentration im Trägergas im ppm- bzw. sub-ppm-Bereich hergestellt und in das Plasma der Ionenquelle des Spektrometers dosiert wird. Die Alkylreste R, R', R'' werden in Abhängigkeit vom zu simulierenden V-Kampfstoff gewählt, wobei die einzusetzenden Phosphororganika 100 bis 1000mal untoxischer sind als die bekannten V-Kampfstoffe. In der Ionenquelle entstehen durch Protonentransfer von den Trägergasionen $(H_2O)_nH^+$ Adduktionen der Art (Phosphororganika) (Amin) $(H_2O)_nH^+$, deren Molmasse nur um 2 amu größer ist, als die der zu simulierenden V-Kampfstoffe. Die Unterschiede in den Strukturen des Simulationsions



und des unter gleichen Bedingungen entstehenden V-Kampfstoffions



und ihr Einfluß auf die sich nach der Formel

$$K_0 = \frac{3}{16} \frac{e}{N} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{kT} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega_0}$$

mit K_0 – reduzierte Ionenbeweglichkeit

- e – Elementarladung
- N – Anzahl dichte des Driftgases
- m – Masse des Ions
- M – Masse des Driftgasmoleküls
- k – Boltzmann-Konstante
- T – absolute Temperatur
- Ω_0 – mittlerer Stoßquerschnitt zwischen Ion und Driftgasmolekül

und $\Omega_0 \approx \pi(r_m + r_M)^2$, r_m – Ionenradius
 r_M – Driftgasmolekülradius

ergebenden Ionenbeweglichkeit sind bei Molmassen größer 200 amu vernachlässigbar. Die Molmassendifferenz ist kleiner als die Massenauflösung des IMS-Verfahrens.

Ausführungsbeispiel

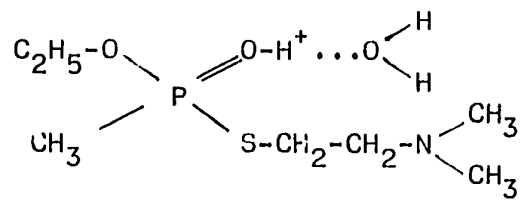
Als Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren soll die Simulation von IMS-detektabeln Ionen des Kampfstoffes EDMM dienen. Figur 1 zeigt das Schema der gleichzeitigen Dosierung von Phosphororganika und sekundärem Amin in die Ionenquelle des Ionenbeweglichkeitsspektrometers.

In Figur 2 sind die positiven Ionenbeweglichkeitsspektren für das Trägergas Luft, für Dimethylamin, für das Phosphororganika O,S-Diethylmethylthiolphosphonat (im weiteren mit SIM 1 abgekürzt) und für das Gemisch von Dimethylamin und SIM 1 dargestellt.

Figur 3 gibt die Ionenmasse-Ionenbeweglichkeits-Abhängigkeit wieder.

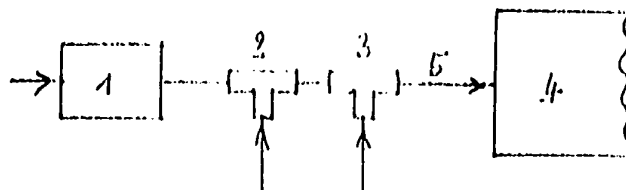
- Am Eingang des Ionenbeweglichkeitsspektrometers 4 befindet sich ein Gasweg 5 mit dem Aktivkohlefilter 1 und den Dosiervorrichtungen 2 für das Phosphororganika und 3 für das sekundäre Amin. Die Dosiervorrichtungen 2 und 3 können bei Verwendung von Permeationsgefäßen räumlich zusammenfallen. Die angesaugte Luft wird durch das Aktivkohlefilter 1 von störenden Substanzen befreit. Die so gereinigte Luft gelangt in ein Dosiergefäß, in dem sich Permeationsgefäße befinden, die mit den Substanzen SIM 1 und Dimethylamin gefüllt sind. Die aus diesen Permeationsgefäßen austretenden Substanzdämpfe gelangen auf diese Weise gleichzeitig über den Gasweg 5 in die Ionenquelle des Spektrometers 4.
- Wird von dem Spektrometer 4 die vom Filter 1 gereinigte Luft angesaugt, erhält man das Spektrum 1 (Figur 2) für die positiven Trägergasionen $(H_2O)_nH^+$, dessen Maximum der Beweglichkeit $K_0^+ = 2,36 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ entspricht. Erfolgt die Dosierung von z. B. 8 ppm Dimethylamin $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, dann entsteht das Spektrum 2 mit einem Peak für Amin-Ionen $\text{HN}(\text{CH}_3)_2H^+$ (Beweglichkeit $K_0^+ = 2,17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Würden anstelle des Amins z. B. 16 ppm SIM 1 in den Gasweg 5 dosiert, dann wäre das Spektrum 3 das Resultat. Die beiden Peaks im Spektrum 3 entsprechen den Ionen $(\text{SIM } 1)(H_2O)_nH^+$ ($K_0^+ = 1,70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und $(\text{SIM } 1)_2H^+$ ($K_0^+ = 1,25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Bei gleichzeitiger Dosierung von Dimethylamin und SIM 1 mit den oben genannten Konzentrationen

bildet sich das Spektrum 4 heraus. Die beiden Peaks des Spektrums 4 gehören zu den Ionen $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ ($K_0^+ = 2,17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und $(\text{SIM } 1)(\text{HN}(\text{CH}_3)_2)(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ ($K_0^+ = 1,58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), von denen der 2. Peak von der erfindungsgemäß erzeugten Ionen herrührt, die die Ionen der Substanz EDMM



nachbilden.

Fig. 1:



- 4 -

- 1 - Kellholzfaser
 2 - Dosiervorrichtung für SiH4
 3 - Dosiervorrichtung für Amin
 4 - HRS
 5 - Gasweg

Fig. 2:

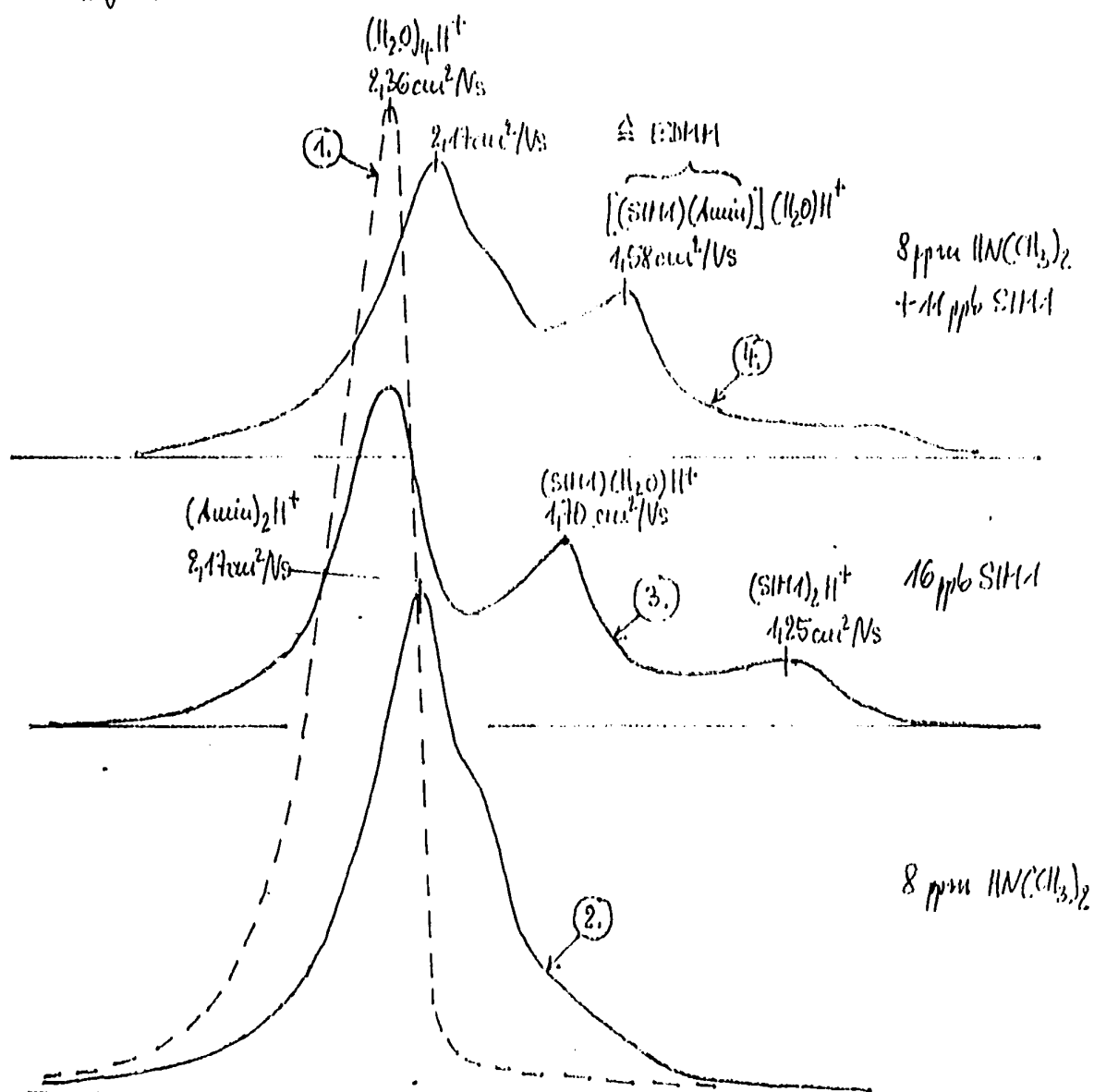


Fig. 3