

ChemPro 100-kaasunilmaisimen membraaninäytteenäyttö

Niko Luntamo
Pro gradu
Luonnonyhdisteiden kemia
Kemian laitos
Turun yliopisto
Kesäkuu 2020

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

TURUN YLIOPISTO

Kemian laitos

LUNTAMO NIKO: ChemPro100-kaasunilmaisimen membraaninäytteensyöttö

Pro Gradu, 75 sivua

Kemia

Kesäkuu 2020

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -järjestelmällä.

ChemPro100-kaasunilmaisimen on Puolustusvoimien suojelutiedustelussa käytettävä kenttäkäyttöinen ilmaisim. Environics Oy:n (Mikkeli, Suomi) valmistaman laitteen toiminta perustuu aspiraatioioniliikkuvuuspektrometriaan sekä puolijohdeanalytiikkaan. Laitteen toiminnan kannalta on olennaista, minkälaisessa ympäristössä sitä käytetään, sillä esimerkiksi ilmankosteuden muutokset ja ympäristön häiriöaineet saattavat tuottaa laitteen antureissa vasteen, joka voi joko aiheuttaa virheellisen hälytyksen tai peittää haitallisen yhdisteen signaalin pohjatason noustessa. Ympäristön olosuhteiden vakiointi ja selektiivinen näytteenotto kuitenkin mahdollistaisivat laitteen paremman toimintavarmuuden ja luotettavuuden.

Tässä tutkimuksessa laitteen toimintavarmuutta pyrittiin parantamaan membraaninäytteensyötöllä, jonka avulla voitaisiin vakioida laitteen sisäinen ilmankosteus ja estää häiriöaineiden päätyminen laitteen antureille. Lisäksi tarkasteltiin taisteluainesimulanttien ja taisteluaineiden diffuusionopeutta polydimetyylisiloksaanikalvossa, jotta voitiin todeta materiaalin soveltuvan kyseiseen tarkoitukseen.

Tutkimuksessa havaittiin, että polydimetyylisiloksaanikalvon avulla laitteen sisäänsä imemä ilman kosteus voitiin vakioida varsin tehokkaasti, vaikka ulkoinen ilmankosteus muuttui. Täten voitiin pienentää ympäristön muutoksen vaikutusta antureihin. Lisäksi havaittiin, että 2-kloorietyylietyylisulfidi, rikkisinappikaasu, sariini ja somaani sekä osa VX:n hajoamistuotteista diffundoituvat polydimetyylisiloksaanikalvon läpi. Diffuusioprosessi kasvatti kuitenkin anturien vasteaikaa 1–35 minuuttia riippuen kemikaalista.

Polydimetyylisiloksaanikalvo kykeni osittain täyttämään lisälaitteelle annetut toimintavaatimukset. Siitä huolimatta, jotta laitetta voitaisiin käyttää membraaninäytteensyötön kera turvallisesti, pitäisi kalvomateriaalin päästää lävitseen mahdollisimman suuren kirjon erilaisia kemiallisissa sodankäynnissä käytettyjä kemikaaleja käyttötarkoituksen huomioiden.

Avainsanat: CBRN, ChemPro100, ilmaisu, kemiallinen taisteluaine, membraaninäytteensyöttö, polydimetyylisiloksaani

Sisällysluettelo

Lyhenteet	iii
1. Johdanto	1
1.1 Työn tarkoitus.....	1
1.2 Ioniliikkuvuusspektrometria.....	2
1.3 Analyyttien ionisaatiomenetelmät ja ioninmuodostus	9
1.4 Dopanttiaineet.....	12
1.5 Metallioksidipuolijohdeanturit	16
1.6 ChemPro 100-kaasunilmaisin.....	18
2. Materiaalit ja menetelmät.....	21
2.1 Käytetyt kemikaalit.....	21
2.2 Polydimetyylisiloksaanikalvo.....	22
2.3 Mittauslaitteisto	22
2.4 PerkinElmer Spectrum 100 -FTIR-spektrometri	27
2.5 Environics ChemPro 100-kaasunilmaisin	28
2.6 Agilent kaasukromatografimassaspektrometrit (GC-MS) ja XAD-2-ilmanäyte.....	28
2.7 Vaisala Humidity & Temperature Transmitter Humicap HMT330 -kosteus- ja lämpötilalähetin sekä HMT333-kosteus ja lämpötila-anturi.	32
2.8 3D-mallinnus ja -tulostin.....	32
3. Tulokset ja tulosten tarkastelu	33
3.1 Ilmankosteuden vaikutus puolijohdeantureihin.....	33
3.2 Ilmankosteuden vaikutus ioniliikkuvuusspektrometriin	35
3.3 Polydimetyylisiloksaanikalvon vedenläpäisevyys.....	37
3.4 2-kloorietyylietyylisulfidin diffuusio PDMS-kalvossa.....	39
3.5 Dimetyylimetyylifosfaatin diffuusio PDMS-kalvossa.....	43
3.6 Rikkisinappikaasun diffuusio PDMS-kalvossa	45
3.7 Sariinin diffuusio PDMS-kalvossa	46
3.8 Somaanin diffuusio PDMS-kalvossa	47

3.9	VX:n diffuusio PDMS-kalvossa	48
3.10	Membraninäytteenytön rakenne.....	54
3.11	Laiteohjelmiston vaatimukset	59
4.	Johtopäätökset ja yhteenveto	60
	Viitteet.....	62

Lyhenteet

AIMS	aspiraatioioniliikkuvuusspektrometri (engl. aspiration ion mobility spectrometer)
(DES) ₂	bis-N,N-diisopropyyliminoetaanidisulfidi
DESH	2-(N,N-diisopropyylimino)etaanitioli
DMA	differentiaalinen liikkuvuuden analysaattori (engl. differential mobility analyser)
DTIMS	ajautumisaikaioniliikkuvuusspektrometri (engl. drift time ion mobility spectrometer)
EIC	Eristetyn ionin kromatogrammi (engl. extracted ion chromatogram)
FAIMS	kenttäasymmetrinen ioniliikkuvuusspektrometri (engl. field asymmetric ion mobility spectrometer)
IMS	ioniliikkuvuusspektrometria (engl. ion mobility spectrometry)
ISO	kansainvälinen standardoimisjärjestö (engl. International Organization of Standardization)
MCT-detektori	elohopea-kadmium-telluridi-detektori (engl. mercury cadmium telluride detector)
MOS	metallioksidipuolijohdeanturi (engl. metal oxide sensor)
MRM	usean reaktion seurantamenetelmä (engl. multiple reaction monitoring)

OMS	ylivärshtelyliikkuvuusspektrometri (engl. overtone mobility spectrometer)
OPCW	kemiallisten aseiden kieltojärjestö (engl. Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons)
TIC	myrkyllinen teollisuuskemikaali (engl. toxic industrial chemical)
TIMS	loukkuioniliikkuvuusspektrometri (engl. trapped ion mobility spectrometer)
TMIMS	poikittaisen modulaation ioniliikkuvuusspektrometri (engl. transversal modulation ion mobility spectrometer)
TWIMS	etenevän aallon ioniliikkuvuusspektrometri (engl. travelling-wave ion mobility spectrometer)
VX	O-etyyli-S-[2-(diisopropyliamino)etyyli]metyylifosfonotiolaatti

1. Johdanto

1.1 Työn tarkoitus

Puolustusvoimilla on ollut jo 1990-luvulta saakka käytössään Environics Oy:n (Mikkeli, Suomi) valmistamia kaasunilmaisimia, joita on käytetty kaasunilmaisuun yksittäisinä laitteina ja liitettynä erilaisiin järjestelmiin osana suojelutiedustelua (Seulanto, 2013). Environics Oy valmistaa muun muassa ChemPro100-kaasunilmaisimia, joiden toiminta perustuu ioniliikkuvuuspektrometriaan ja metallioksidipuolijohdeantureihin (MOS), minkä vuoksi laitteella on mahdollista havaita ja tunnistaa lukuisia eri yhdisteitä. Näin ollen se soveltuu erilaisiin suojelutiedustelutehtäviin, joihin saattaa liittyä useita erilaisia haitallisia yhdisteitä, kuten myrkyllisiä teollisuuskemikaaleja (TIC) ja kemiallisia taisteluaineita (Environics Oy, 2006).

ChemPro100-laite on aspiraatioioniliikkuvuuspektrometri, joten laite pumppaa sisäänsä ympäröivää ilmaa sellaisenaan lukuun ottamatta hiukkasia, jotka suodatetaan, mutta esimerkiksi ilmassa oleva vesihöyry päätyy antureille vaikuttaen niiden vasteisiin. Ympäristön muutosten aiheuttamia poikkeamia voidaan kompensoida huomioimalla esimerkiksi erilaiset kosteusolosuhteet kaasukirjastoissa tai vähentämällä kosteuden aiheuttama anturivaste kokonaisvasteesta (Utriainen et al., 2008). Koska muuttujia on lukematon määrä, on erehtymätön laite miltei mahdotonta rakentaa, mikäli herkkyydestä tai kyvystä tunnistaa lukuisia eri yhdisteitä ei tingitä.

Toinen, erilainen, lähestymistapa tähän ongelmaan on ympäristön olosuhteiden vakiointi mahdollisimman hyvin, jolloin laitteen kalibrointi olisi helpompaa, kun virheitä aiheuttavien muuttujien määrä olisi pienempi. Ympäristön olosuhteiden vakiointi voidaan tehdä esimerkiksi antamalla haitallisten kemikaalien diffuuntoitua kalvon läpi laitteen sisäänsä pumppaamaan ilmaan, jolloin esimerkiksi vesihöyryn määrä ilmassa on pienempi, ja siten virheilmaisujen todennäköisyys olisi vapaata aspiraatiotekniikkaa parempi. Toisaalta diffuusioprosessi rajoittaa yhdisteiden siirtymistä laitteen sisään, mikä voi pienentää mahdollisuutta anturien saturoitumiseen hyvin saastuneissa ympäristöissä. Kalvona voidaan käyttää esimerkiksi ohuita silikonikalvoja, joiden kaasunläpäisevyys on hyvä (Beeskow-Strauch et al., 2015; Lee et al., 1988; Mead ja Rivin, 2008; Stern et al., 1977).

Tässä tutkimuksessa tutkittiin polydimetyylisiloksaanikalvoa (PDMS), jota voitaisiin käyttää ChemPro100-kaasunilmaisimen membraaninäytteensyötössä. Erityisesti tutkittiin erilaisten simulanttien ja taisteluaineiden diffuuntoitumista polydimetyylisiloksaanissa sekä kaasunilmaisimen antamia anturivasteita, joiden perusteella voitiin tehdä johtopäätöksiä materiaalin toimivuudesta kyseiseen tarkoitukseen. Lisäksi mallinnettiin ja 3D-tulostettiin membraaninäytteensyötön prototyyppi.

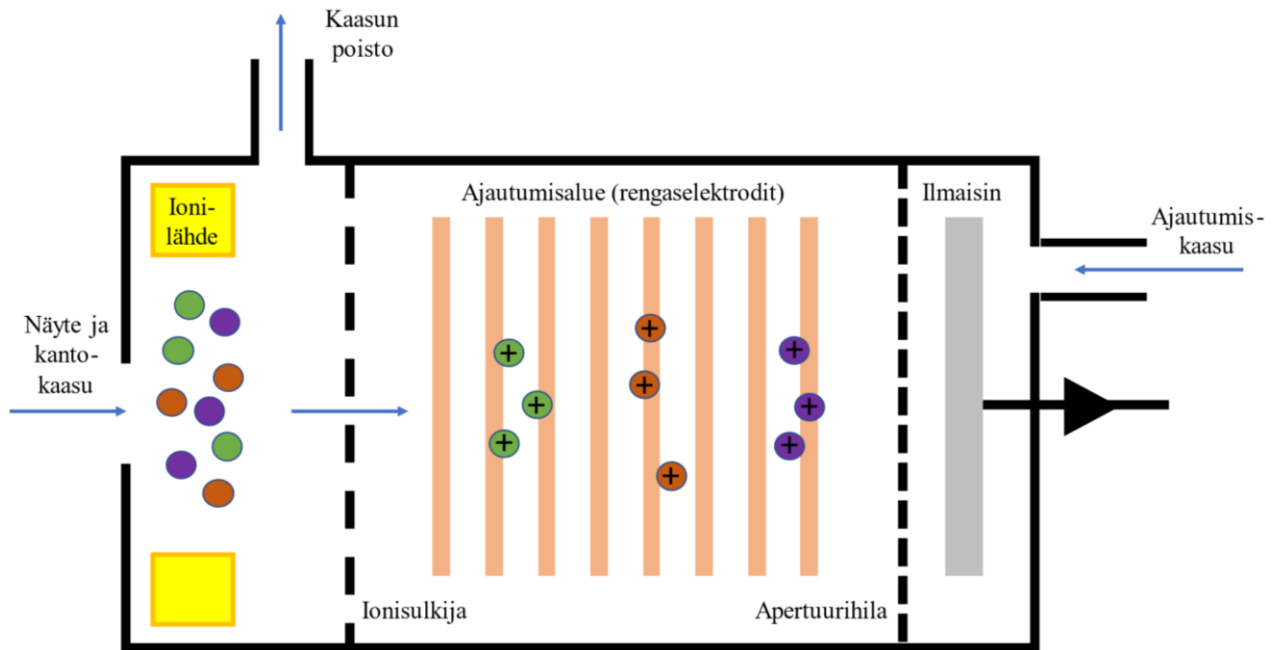
1.2 Ioniliikkuvuusspektrometria

Ioniliikkuvuusspektrometria (IMS) perustuu kaasufaasissa olevien ionien liikkuvuuden mittaamiseen sähkökentässä. Mittalaitteessa on neljä päärakenneosaa: näytteesyöttö, ionilähde, analysaattori ja ilmaisim. Analysaattorin toimintaperiaatteen mukaan IMS-laitteet voidaan jakaa karkeasti kahdeksaan ryhmään: perinteiseen (DTIMS, kuva 1), vapaasti hengittävään (AIMS, kuva 3), etenevän aallon (TWIMS), loukku- (TIMS), kenttäasymmetriseen (FAIMS, kuva 4), differentiaalin liikkuvuuden analysaattori (DMA), poikittaisen modulaation (TMIMS) ja ylivärähtelyioniliikkuvuuslaitteeseen (OMS) (Borsdorf ja Eiceman, 2006; Cumeras et al., 2015; Mäkinen et al., 2010). Laitteiden ominaisuuksia on esitelty taulukossa 1. Tämän tutkimuksen kannalta merkittävin tekniikka on vapaasti hengittävä eli aspiraatioioniliikkuvuusspektrometri, mutta DTIMS:n, AIMS:n ja FAIMS:n toimintaperiaate on esitetty vertailun vuoksi, koska niitä voidaan käyttää vastaavanlaisissa laitteissa (Mäkinen et al., 2010).

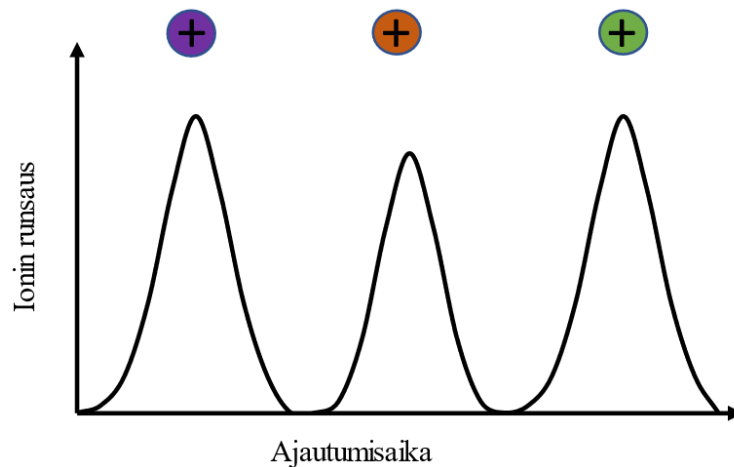
Menetelmää hyödyntävien laitteiden pienen koon, massan ja energian kulutuksen vuoksi ne soveltuvat hyvin käytettäväksi kenttäolosuhteissa (Borsdorf ja Eiceman, 2006). Menetelmää käytetäänkin näiden ominaisuuksien vuoksi useissa kaupallisissa laitteissa, joita käyttävät sekä siviilit että sotilasviranomaiset (Mäkinen et al., 2010). Menetelmää voidaan myös hyödyntää laboratorioolosuhteissa. IMS-laite voidaan muun muassa liittää kaasu- ja nestekromatografeihin ja voidaan käyttää massaspektrometrin rinnalla, jolloin saadaan kaksidimensioinen kromatogrammi, mikä edelleen parantaa menetelmän erotuskykyä (Laphorn et al., 2013; Mäkinen et al., 2010).

Perinteisissä ajautumisaikaioniliikkuvuusspektrometreissä (DTIMS) ionisoidut analyytit ohjataan ionien liikesuunnan kanssa yhdensuuntaiseen homogeeniseen sähkökenttään, jossa ne liikkuvat kohti elektrodiä ja ilmaisinta. Ionien liikesuuntaa vastaan syötetään reagoimatonta kaasua, kuten typpeä, argonia tai heliumia, jolloin mitataan ionien liikkuvuutta kaasuvirtauksessa (Borsdorf, 2014; Hill Jr. et al., 1990). Ionit saapuvat ilmaisimelle kokonsa, massansa, muotonsa ja varauksensa perusteella eri nopeudella (Harland et al., 1986; Puton et al., 2008), jolloin ne voidaan erotella toisistaan ajautumisajan (drift time) suhteen. Ionisulkijalla ionien virtausta säädelään estämällä niiden pääsy ajautumisalueelle 50–200 μ s välein, jolloin saadaan ajautumisspektri kullekin ajan hetkelle (Cumeras et al., 2015). Spektrometrin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1. Kyseistä toimintaperiaatetta käytetään muun muassa Smiths Detection Ltd.:n (Lontoo, Yhdistynyt kuningaskunta) LCD 3.3 -kaasunilmaisimessa, jonka toimintaperiaate on esitetty kuvassa 2.

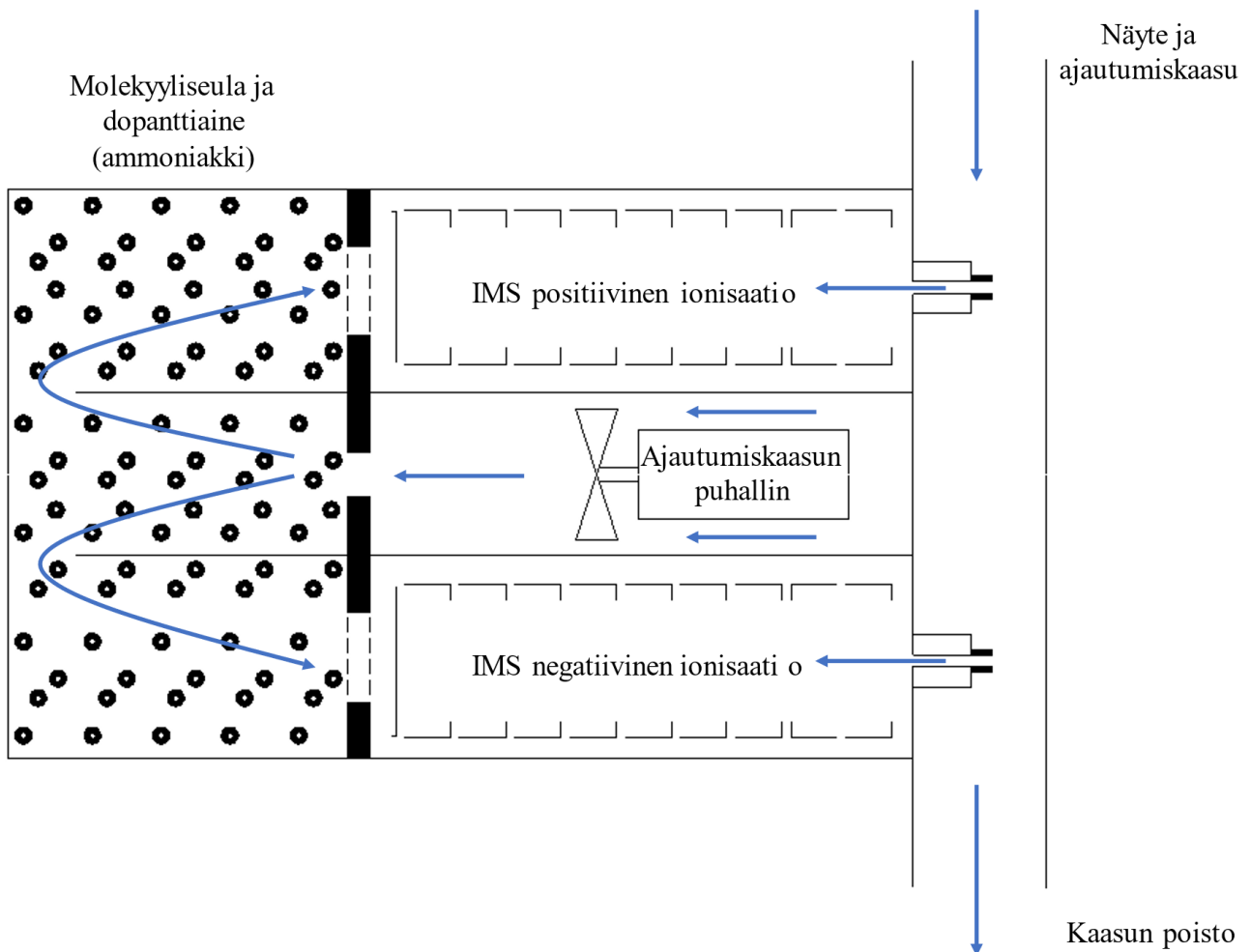
A



B



Kuva 1. Ajautumisaika-ioniliikkuvuuspektrometrissä näyteyhdisteet tuodaan kantokaasun avulla ionilähteeseen, missä ne ionisoidaan. Ionisulkija katkoo ionien virtausta ajautumisalueelle, jossa on sähkökenttää vastaan ajautumiskaasuvirtaus. Ionit erottuvat liikkuvuutensa perusteella kaasuvirtauksessa. Ionit havaitaan ilmaisimella saapumisjärjestyksessä (A) ja analyysin tuloksena saadaan kromatogrammi, jossa ionien intensiteetti on esitetty ajautumisajan funktiona (B).

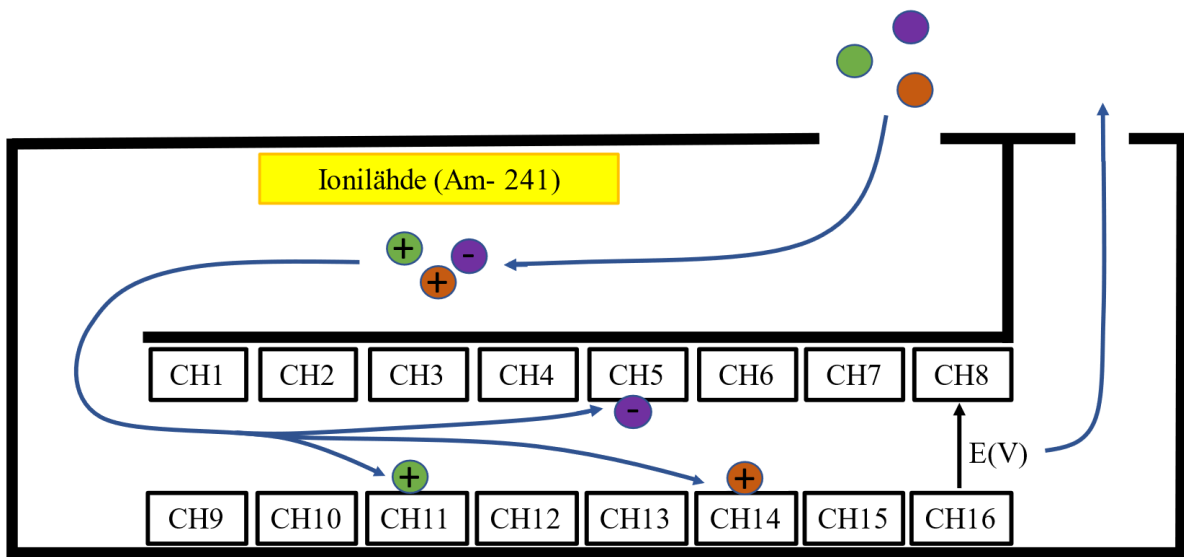


Kuva 2. Smiths Detection Ltd.:n valmistaman LCD 3.3 -kaasunilmaisimen havaitsee kaasut kahdella perinteisellä ioniliikkuvuuspektrometrillä, joista samanaikaisesti toisella havainnoidaan positiivisia ja toisella negatiivisia ioneja. Ajautumiskaasuna käytetään ilmaa, jonka kosteus poistetaan molekyyliseulalla. Analyyttien ionisaatio tehdään koronapurkauksella ja ajautumisalueella ionit reagoivat molekyyliseulasta vapautuvan ammoniakkin kanssa muodostaen klusteri-ioneja. Kuva on piirretty Smiths Detection Ltd.:n LCD 3.3 -kaasunilmaisimen toimintaperiaatekuvauksen perusteella (Smiths Detection Ltd., 2008).

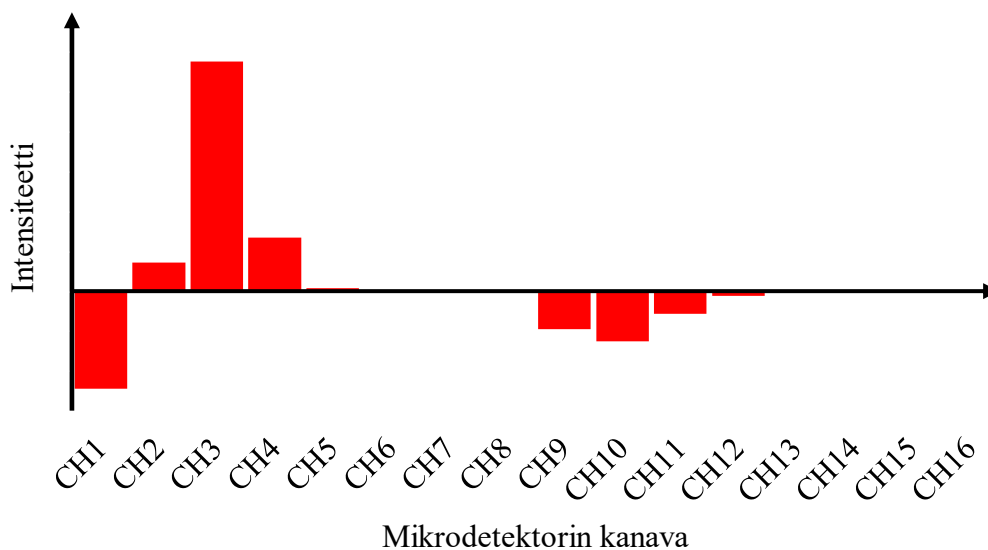
Vapaasti hengittävissä eli aspiraatioioniliikkuvuuspektrometrissä (AIMS) ionin muodostus tapahtuu vastaavasti kuin perinteisessä ioniliikkuvuuspektrometrissä. Koska kyseisessä spektrometrissä ei käytetä ajautumiskaasua ja sisään imetään kuitenkin jatkuvasti ympäristön ilmaa, tapahtuu ionisaatio ja klusterien muodostus suhteellisen korkeassa ilmankosteudessa. Ionit ohjataan niiden liikesuuntaa kohtisuoraan olevaan sähkökenttää, jossa ionit poikkeutuvat ja törmäävät ajautumisalueen seinämällä oleville mikrodetektoreille tuottaen niille pikoampeeriluokkaa olevan sähkövirran (Borsdorf, 2014; Mäkinen et al., 2010; Mikedi et al., 2016). Ionit erottuvat toisistaan nopeuden perusteella; mitä nopeammin ionit liikkuvat, sitä nopeammin ne törmäävät mikrodetektorille. Aspiraatioioniliikkuvuuspektrometrissä ei tarvita ionisulkijaa ja ioneja voidaan havaita keskeytyksettä toisin kuin perinteisessä ioniliikkuvuuspektrometrissä. Lisäksi sekä

positiivisia että negatiivisia ioneja voidaan havaita samanaikaisesti (Mäkinen et al., 2010). Kuvassa 3 on esitetty aspiraatioioniliikkuvuuspektrometrin toimintaperiaate.

A



B

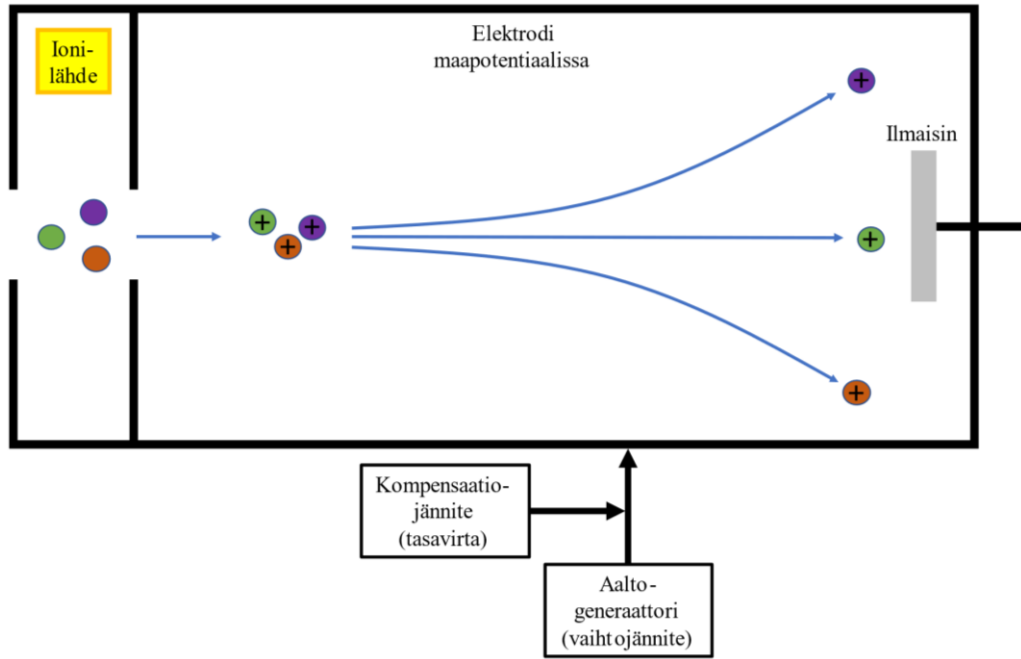


Kuva 3. Aspiraatioioniliikkuvuuspektrometri imee jatkuvasti näyteilmaa ympäristöstä. Analyytit ionisoidaan amerirkium-241-lähteellä, jonka jälkeen ionit poikkeutetaan ioninen liikesuuntaa kohtisuorassa olevalla sähkökentällä. Ionit törmäävät ajautumisalueen seinämällä oleviin mikrodetektoreihin (A), joihin muodostuva sähkövirta havaitaan signaaleina. Mikrodetektorien signaalien perusteella voidaan muodostaa kullekin aineelle ominainen spektri (B), joka voidaan halutessa tunnistaa kirjastospekttrin perusteella.

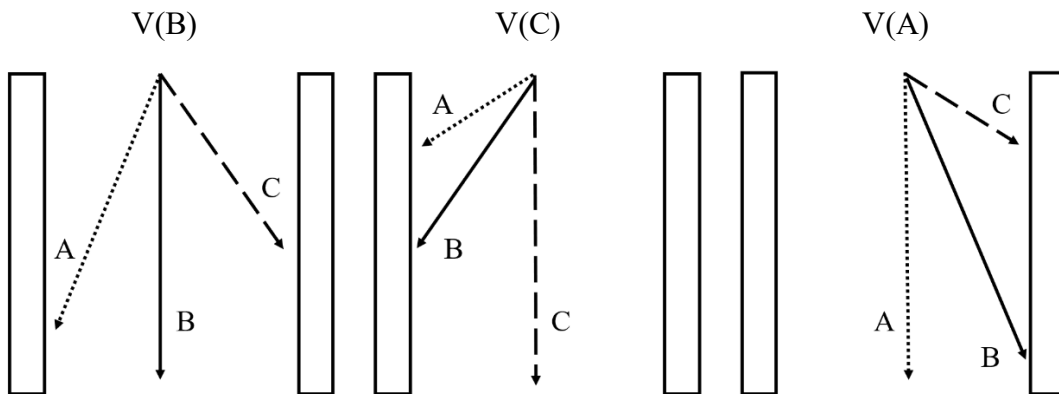
Kolmas kenttäkäyttöisissä laitteissa käytetty menetelmä on kenttäasymmetrinen ioniliikkuvuuspektrometri. Vastaavasti kuin perinteisessä menetelmässä tässäkin laitteessa ionit ovat sähkökentässä liikkeessä ajautumisalueella, mutta sähkökentän suuntaa muutetaan säännöllisesti

vaihtojännitteen avulla, jolloin ionit joutuvat sahaavaan liikkeeseen edetessään kohti ilmaisinta. Kun tätä sähkökentän muutosta kompensoidaan tietyllä kompensatiojännitteellä, ainoastaan tietyt ionit päätyvät ilmaisimelle ja loput törmäävät ajautumisalueen seinämiin. Näin ollen saadaan kunkin ionin tuottama vaste kompensatiojännitteen funktiona.

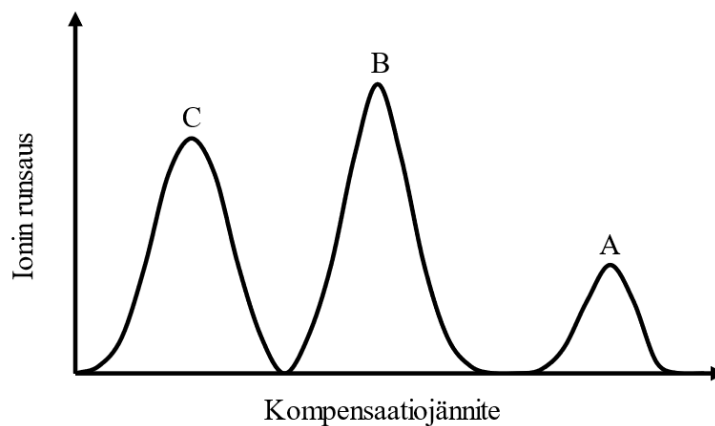
A



B



C



Kuva 4. Kenttäasymmetrisessä ioniliikkuvuusspektrometrissä (FAIMS) ionit poikkeutetaan vaihtojännitteen avulla siten, että valitut ionit päätyvät ilmaisimelle (A). Valinta tehdään käyttämällä valitulle ionille ominaista kompensatiojännitettä, jonka avulla ionin lentorata päättyy ilmaisimelle (B). Spektrometristä saadaan spektri, jossa ionin runsaus on kompensatiojännitteen funktiona (C).

Taulukko 1. Ioniliikkuvuuspektrometrityyppien ominaisuuksia

Laitetyyppi	Ajautumisaika-IMS	Etenevän aallon IMS	Kenttäsymmetrinen IMS	Loukku-IMS	Vapaasti hengittävä IMS	Differentiaalinen liikkuvuuden analyysaattori
Ajautumis/kanto kaasu	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Kyllä	Ei	Kyllä
Dopantiaine	Yleinen	Ei käytetä	Harvinainen	Yleinen	Harvinainen	Harvinainen
Käyttöpaine	Ilmanpaine	0,025–3 mbar	Ilmanpaine	2,6–3,4 mbar	Ilmanpaine	80 mbar–1 bar
Käyttölämpötila	~300 K	~360 K	~300 K	~300 K	~300 K	~300 K
Sähkökentän voimakkuus	Matala, yhdensuuntainen	Matala, muuttuva, ei-yhdensuuntaunen	Matala tai korkea, asymmetrisesti muuttuva	Matala, radiotaaajuus	Matala, yhdensuuntainen	Korkea, yhdensuuntainen
Kosteuden vaikutus	Vaikeuttaa toimintaan	Vaikeuttaa toimintaan	Vaikeuttaa toimintaan	Vaikeuttaa toimintaan	Vaikeuttaa toimintaan	Vaikeuttaa toimintaan
Viitteet	[1–4]	[5], [6], [7]	[8], [9], [10]	[11], [12]	[13], [14]	[15], [16], [17]

- [1] Vautz ja Baumbach, 2008, [2] Crawford et al., 2011, [3] Metz et al., 2008, [4] Mukhopadhyay, 2008, [5] Shvartsburg ja Smith, 2008, [6] Hilton et al., 2010, [7] Li et al., 2012, [8] Borsdorf ja Eiceman, 2006, [9] Schumann et al., 2012, [10] Owlstone Nanotech Inc., [11] Fernandez-Lima et al., 2011, [12] Hernandez et al., 2014, [13] Sacristan ja Solis, 1998, [14] Mochalski et al., 2013, [15] Tippayawong ja Intra, 2008, [16] Hogan Jr ja Fernández de la Mora, Juan, 2009, [17] Hogan Jr et al., 2011.

1.3 Analyttien ionisaatiomenetelmät ja ioninmuodostus

Räjähteiden ja kemiallisten taisteluaineiden tunnistamiseen tarkoitetuissa laitteissa on yleisesti käytössä radioaktiiviseen hajoamiseen perustuvia kemiallisia ionisaatiomenetelmiä (Borsdorf ja Eiceman, 2006; Hill ja Thomas, 2003), joissa alfa- tai beetasäteilijällä ionisoidaan kaasufaasissa olevia reagenssimolekyylejä (Leasure et al., 1986), kuten vettä, happea, typpeä tai ammoniakkaa. Reagenssimolekyylien ionit reagoivat edelleen keskenään ja varsinaisten analyttien kanssa muodostaen ioniryppäitä, jotka erotetaan toisistaan liikkuvuuden perusteella (Borsdorf ja Eiceman, 2006; Carroll et al., 1975; Karasek, Francis W. ja Denney, 1974). IMS-laitteissa ionilähteen beetasäteily voidaan tuottaa esimerkiksi nikkeli-63- tai tritiumlähteillä ja alfasäteilyä amerikum-241-lähteellä, joka tuottaa lisäksi gammasäteilyä (Borsdorf ja Eiceman, 2006).

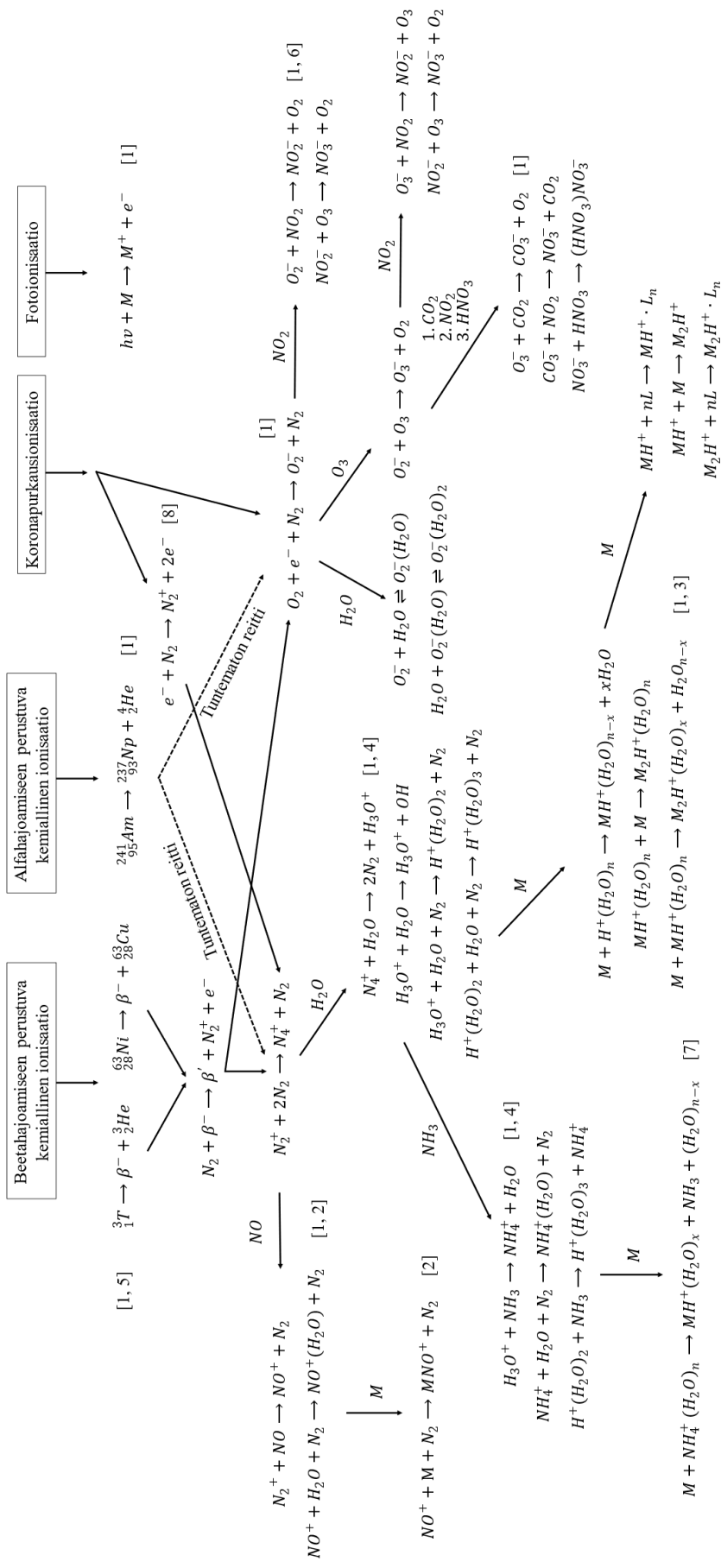
Vastaavanlainen reagenssi-ioneihin perustuva ionisaatio voidaan tuottaa myös koronapurkauksella. Kun kahden elektrodin välille asetetaan korkea jännite, jolla tuotetaan elektronivirta reagenssikaasun läpi, syntyy reagenssi-ioneja, jotka reagoivat keskenään ja analyttimolekyylien kanssa (Borsdorf ja Eiceman, 2006). Koronapurkauksella toteutettu ionisaatio on mekanismiltaan monimutkaisempi kuin radioaktiiviseen hajoamiseen perustuvat menetelmät ja tuottaakin siten osittain erilaisia ioneja (Hill ja Thomas, 2003).

Kolmas ionisaatiomenetelmä, joka ei perustu reagenssi-ionien muodostukseen, on fotoionisaatio. Tällä menetelmällä voidaan ionisoida analyttimolekyylit ilman, että reagenssi-ionit tuottavat häiritseviä tai varsinaisia analyyttejä peittäviä ioneja. Yksinkertaisempi ionisaatiomekanismi helpottaa täten myös spektrien tulkintaa. Menetelmä soveltuu suurille molekyyleille sekä erityisesti aromaattisille ja tyydyttymättömille yhdisteille matalan ionisaatioenergian vuoksi (Borsdorf ja Eiceman, 2006; Leasure et al., 1986).

Reagenssi-ioneihin perustuvissa ionisaatiomenetelmissä ioninmuodostus alkaa reagenssimolekyylien ionisoimisella. Ilmakehässä tapahtuvassa ionisaatiossa reagenssimolekyyleinä ovat pääasiassa typpi-, happi- ja vesimolekyylit, joista typpi- ja vesimolekyylit muodostavat positiivisia ioneja ja happi negatiivisia. Kuvassa 5 on esitetty, kuinka 3_1T :n ja ${}^{63}_{28}Ni$:n hajotessa muodostuu beetahiukkasia, joiden edelleen reagoidessa ilman typen kanssa muodostuu vapaita elektroneja ja positiivisesti varautuneita N_2^+ -ioneja (Borsdorf ja Eiceman, 2006). Ionit taas muodostavat klustereita typen, veden sekä ilmassa pieninä määrinä esiintyvien typen oksidien ja ammoniakin kanssa (Kim et al., 1978a). Typen oksidien ja ammoniakin muodostamia klustereita ei kuitenkaan havaita alle 100 °C lämpötiloissa eikä korkeissa ilmankosteuksissa. Näin ollen niitä ei havaita käsikäyttöisillä laitteilla epäsuotuisten olosuhteiden ja liian alhaisen resoluution vuoksi (Borsdorf ja Eiceman, 2006).

Kemiallisten ilmanpaineessa tapahtuvien ionisaatiomenetelmien lisäksi voidaan analyytit ionisoida käyttäen massaspektrometreissä yleisemmin käytettyjä ionisaatiomenetelmiä, kuten sähkösumutus- (ESI) ja matriisiavusteista laserdesorptioionisaatiota (MALDI) (Trim et al., 2008; Wittmer et al., 1994), mikä laajentaa mahdollisuuksia analysoida molekyylipainoltaan suuria ja termisesti epävakaita yhdisteitä, kuten proteiineja. Erityisesti liitettäessä ioniliikkuvuuspektrometri nestekromatografi-massaspektrometriin massaspektrometrin rinnalle saadaan kahden eri laitteen muodostama kaksiulotteinen kromatogrammi, jossa yhdisteet erottuvat retentioajan ja ajautumisnopeuden suhteen. Tällöin esimerkiksi isomeerit, jotka eivät eroa kromatografisesti, voivat erottua ajautumisajan perusteella ioniliikkuvuuspektrometrissä. Lisäksi tunnistusta tukee massaspektri, joka tuottaa kolmannen ulottuvuuden (Cumeras et al., 2015; Valentine et al., 2001).

Kuva 5. Ioniliikkuvuuspektrometriassa käytettävien ionisaatiomenetelmien ionisaatiomekanismit ovat varsin samankaltaisia keskenään. Esimerkiksi koronapurkaus- ja beetahajoamiseen perustuvien ionisaatiomenetelmien tuottamat ionikirjot ovat keskenään varsin samanlaisia (Hill ja Thomas, 2003). Näiden mekanismien ensimmäisen vaiheen reaktiot ovat tunnettuja, mutta alfahajoamiseen perustuvan menetelmän reaktioketjun ensimmäiset vaiheet ovat tuntemattomia (Borsdorf ja Eiceman, 2006).



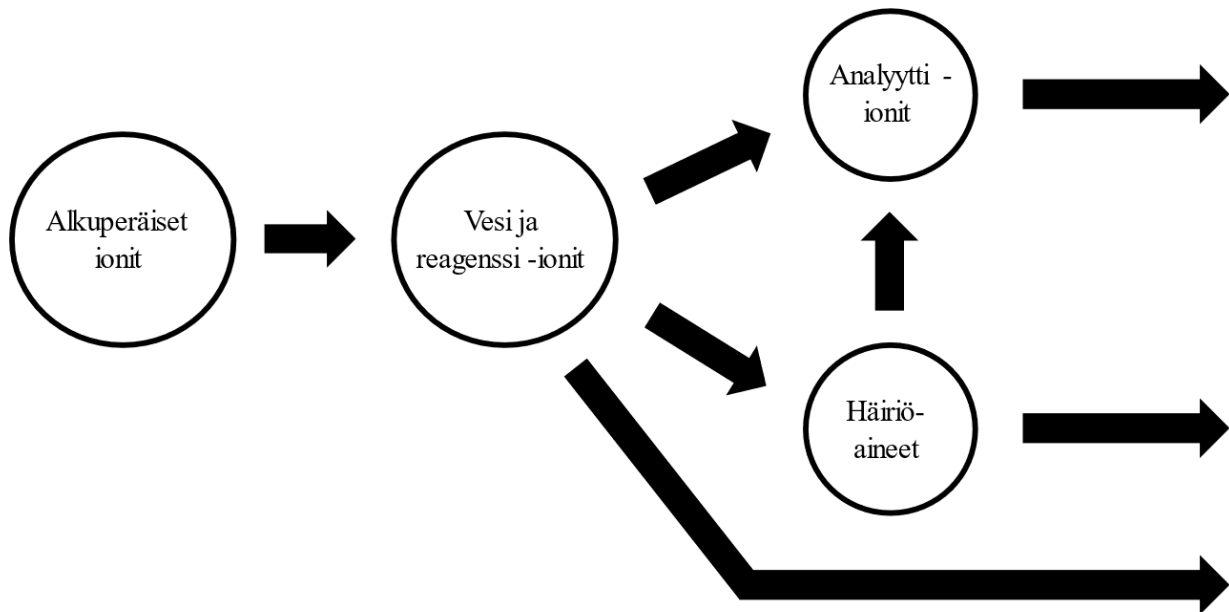
[1] Borsdorf ja Eiceman, 2006, [2] Sabo ja Matejčík, 2013, [3] Stimac et al., 1982, [4] Horning et al., 1973, [5] Hill Jr. et al., 1990, [6] Ewing, Robert G. ja Waltman, 2009, [7] Valadbeigi et al., 2019, [8] Hill ja Thomas, 2003.

1.4 Dopanttiaineet

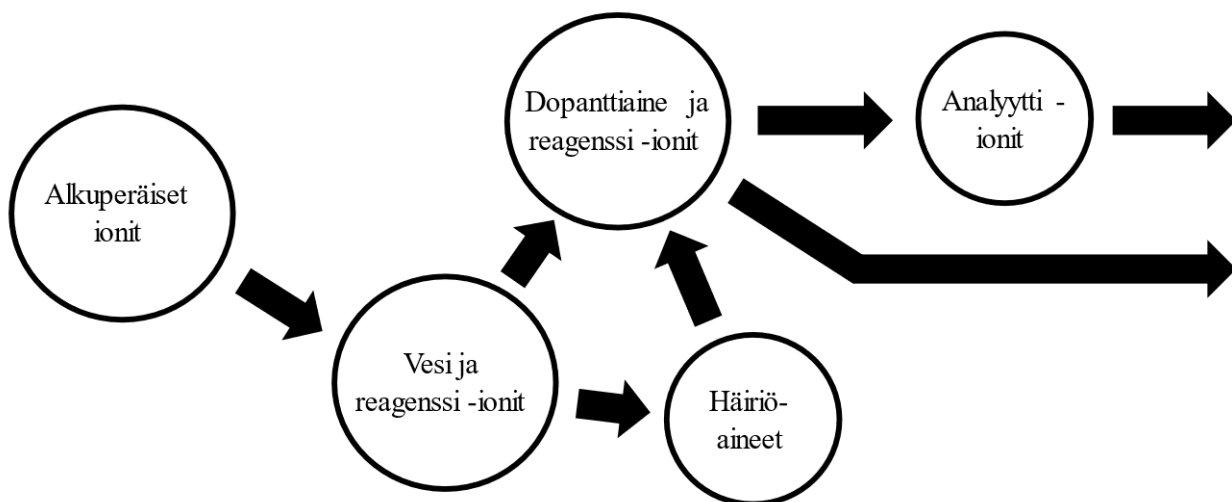
Ioniliikkuvuusspektrometrien herkkyyttä ja selektiivisyyttä voidaan säätää muun muassa optimoimalla laitteen kaasuvirtoja, sisäistä lämpötilaa, sähkökentän voimakkuutta ja potentiaalia sekä rakenteellisia ominaisuuksia, kuten ionisulkijan halkaisijan kokoa muuttamalla (Eiceman et al., 2001; Wu et al., 2002). Mikäli laite mittaa vapaasti ympäristön kaasuja, vaikuttavat ympäristön muutokset sekä häiriöaineet ioni–molekyylireaktioihin. Vaikka reaktioihin voidaan vaikuttaa olosuhteita muuttamalla, varsin toimiva tapa parantaa selektiivisyyttä, herkkyyttä ja luotettavuutta on käyttää dopanttiaineita ionisaation säätämiseksi (Puton et al., 2008).

Dopanttiaineiden käyttö voi parantaa laitteiden toimintaa monin eri tavoin. Muun muassa dopanttiaineet kilpailevat ionisaatioreaktiosta häiriöaineiden kanssa, joten hyvin valittu dopanttiaine voi estää häiriöaineiden ioni–molekyylireaktiot eikä ajautumisspektrissä havaita häiriöaineen aiheuttamia piikkejä. Toisaalta dopanttiaineet muodostavat erilaisia klustereita verrattuna puhtaan kantokaasun tuottamiin klustereihin, mikä voi muuttaa normaalisti päällekkäisten piikkien erottumisen toisistaan ajautumisajan muuttuessa. Lisäksi luotettavuus ja spektrin luettavuus saattaa parantua dopanttiaineita käytettäessä, koska dopanttiaineiden klusteri-ionit voivat olla pysyvämpiä kuin vastaavien puhtaassa kantokaasussa muodostuneet klusterit (Puton et al., 2008). Kuvassa 6 on esitetty yksinkertaistettu dopanttiaineiden toimintaperiaate.

A

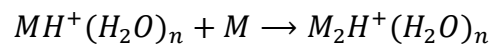
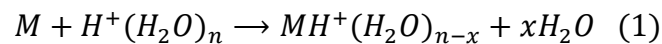


B



Kuva 6. Ionisaatiossa muodostuvat ionit reagoivat reagenssi-ioneiksi, jotka reagoivat edelleen analyyttien kanssa. Ilman dopanttiainetta (A) häiriöaineet pääsevät reagoimaan analyyttien kanssa ja tuottavat siten häiritseviä piikkejä ajautumisspektriin. Kun käytetään dopanttiainetta (B), se ohjaa reaktiota, koska analyytit ja häiriöaineet reagoivat dopanttiaineiden kanssa. Jos häiriöaineiden protoniaffiniteetti on selvästi dopanttiaineita ja analyyttejä alhaisempi, häiriöaineet eivät pääse osallistumaan protoninsiirtoon, mikä vähentää häiriöaineiden vaikutusta (Puton et al., 2008). Piirretty Putonin et al. (2008) perusteella.

Sekä positiivisten että negatiivisten ionien muodostumista voidaan ohjata dopanttiaineilla. Positiivisen ioninmuodostuksen dopanttiaineena käytetään erityisesti asetonia tai ammoniakkaa ja negatiiviseen klooria, mutta muitakin vaihtoehtoja on erilaisiin tarkoituksiin, joita on esitetty taulukossa 2. Dopanttiaineiden toiminta perustuu niiden protoniaffiniteettiin verrattuna analyyttiin, koska ionisaatioreaktion todennäköisyys riippuu siitä. Näin ollen ionisoituvat ainoastaan analyytit, joiden protoniaffiniteetti on korkeampi kuin reagenssi-ioneilla, eli tässä tilanteessa dopanttiaineen ionit. Alhaisemman protoniaffiniteetin yhdisteet eivät ionisoidu, joten niitä ei siten havaita ioniliikkuvuuspektrometrillä (Long et al., 2000). Kappaleessa 1.3 esitetty ioninmuodostusreaktio (1) määrittää tietyn analyytin kykyä ionisoitua.

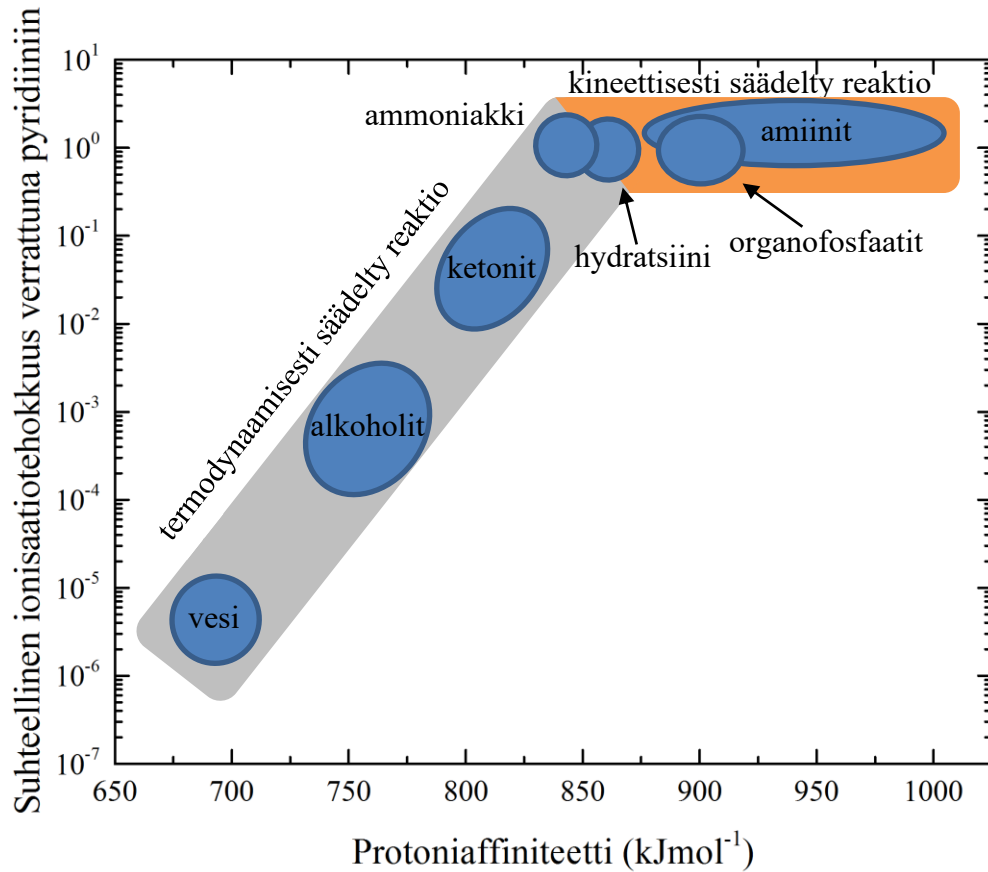


Protoniaffiniteetin ja sen perusteella reaktioon (1) osallistumisen perusteella yhdisteet voidaan jakaa karkeasti kahteen ryhmään: korkean ja matalan protoniaffiniteetin yhdisteisiin (Nicol et al., 1988; Sunner, Nicol et al., 1988; Sunner, Ikonomou et al., 1988). Korkean protoniaffiniteetin yhdisteillä, kuten ammoniakilla ja organofosfaateilla reaktion tasapaino on voimakkaasti tuotteiden puolella, joten reaktiotuotteiden konsentraatio on riippuvainen reaktiokinetiikasta. Näin ollen kaikki reaktioon potentiaalisesti osallistuvat yhdisteet ionisoituvat ja tuotteiden konsentraatio on kineettisesti säädelty. Sen sijaan alhaisen protoniaffiniteetin yhdisteillä reaktion (1) vastakkaissuuntainen reaktio on myös vallitseva ja tasapainovakio määrittää ionisessa muodossa olevien tuotteiden konsentraation. Näin ollen reaktio on termodynaamisesti säädelty. Kuvassa 7 on esitetty yhdisteryhmien sijoittuminen näihin kahteen ryhmään protoniaffiniteetin perusteella.

Taulukko 2. Ioniliikkuvuusspektrometreissä käytetään useita erilaisia dopanttiaineita, joiden avulla voidaan selektiivisesti ohjata tiettyjen yhdisteryhmien ionisaatiota (Puton et al., 2008).

Dopanttiaine	Ionisaatio	Dopantin vaikutusmekanismi	Havaittavat analyytit	Viitteet
asetoni	+	protonisiirron säätely	organofosfaatit	[1–4]
dimetyylisulfoksidi	+	protonisiirron säätely	organofosfaatit	[2, 3]
nonyyliamiini	+	protonisiirron säätely	biogeeniset amiinit	[6, 7]
nikotiiniamidi	+	protonisiirron säätely	huumausaineet	[8, 9]
ammoniakki	+	protonisiirron säätely, klusteri-ionien muodostus	organofosfaatit, huumausaineet, pyridiini, formaldehydi, dinitroalkaanit	[10–18]
organofosfaatit	+	protonisiirron säätely, klusteri-ionien muodostus	ammoniakki	[19, 20]
pitkäketjuiset ketonit	+	klusteri-ionien muodostus, protonisiirron säätely	hydratsiini, ammoniakki, aminoalkoholit	[10, 21, 22]
halogeenit	-	pysyvien adduktien muodostus	räjähteet	[23–30]
metyylisalisylaatti	-	klusterien selektiivinen muodostus	happojen kaasut	[31]
naftaleeni	+	selektiivisen fotoionisaation jälkeinen varauksenvaihto	huumausaineet	[15]
(S)-(+)-2-butanoli	+	törmäyksen vaikutusalan muuttaminen ajautumisalu- eella liikkuvilla ioneilla	stereoisomeerit	[32]

[1] Eiceman ja Stone, 2004, [2] Eiceman et al., 1995, [3] Meng et al., 1995, [4] Long et al., 1998, [5] Long et al., 2000, [6] Karpas, Chaim et al., 2002, [7] Karpas, Tilman et al., 2002, [8] Miki et al., 2003, [9] Parmeter et al., 2001, [10] Bolland et al., 2007, [11] Hill ja Thomas, 2003, [12] Hill ja Thomas, 2005, [13] Kim et al., 1978b, [14] Khayamian et al., 2006, [15] Kunz et al., 2003, [16] Leonhardt, 2003, [17] Munro et al., 1998a, [18] Munro et al., 1998b, [19] Myles et al., 2006, [20] Przybylko et al., 1995, [21] Eiceman et al., 1993, [22] Gan ja Corino, 2000, [23] Spangler et al., 1985, [24] Ewing, R. G. et al., 2001, [25] Karasek, F. W. et al., 1973, [26] Bocos-Bintintan et al., 2001, [27] Proctor ja Todd, 1984, [28] Lawrence ja Neudorfl, 1988, [29] Lawrence et al., 2001, [30] Daum et al., 2001, [31] Bacon ja Webber, 2005, [32] Dwivedi et al., 2006.



Kuva 7. Alhaisen protoniaffiniteetin yhdisteillä ionisaatiotehokkuus kasvaa lineaarisesti logaritmisella asteikolla protoniaffiniteetin funktiona. Tällöin ionisaatioreaktio (1) on termodynaamisesti säädelty. Korkeamman protoniaffiniteetin yhdisteillä ionisaatioreaktio on voimakkaasti reaktiotuotteiden puolella, jolloin reaktio on kineettisesti säädelty. Ionisaatiotehokkuus on ilmoitettu suhteellisena verrattuna pyridiinin ionisaatiotehokkuuteen (Puton et al., 2008; Sunner, Nicol et al., 1988). Piirretty Putonin et al. (2008) perusteella.

Erityisesti positiivisesti ionisoituvien organofosfaattien havaitsemisen parantamiseen on käytetty asetonia, dimetyylisulfoksidia ja ammoniakkaa (Eiceman et al., 1995; Puton et al., 2008; Smiths Detection Ltd., 2008). Asetonilla protoniaffiniteetti on $812,0 \text{ kJmol}^{-1}$ ja ammoniakilla $853,6 \text{ kJmol}^{-1}$ (Haynes et al., 2014), joten käytettäessä niitä dopanttiaineina ne kykenevät vähentämään häiritsevien yhdisteiden vaikutusta. Muun muassa ympäristössä esiintyvät hiilivedyt, alkoholit ja esterit eivät siten häiritse ionien muodostusta, koska niiden protoniaffiniteetti on selvästi kyseisiä dopanttiaineita alhaisempi. Vastaavasti negatiivisesti ionisoituvien sinappikaasujen ja lewisiittien havaitsemisen parantamiseksi on dopanttiaineina käytetty asetonia ja ammoniakkaa (Seto et al., 2019; Smiths Detection Ltd., 2008).

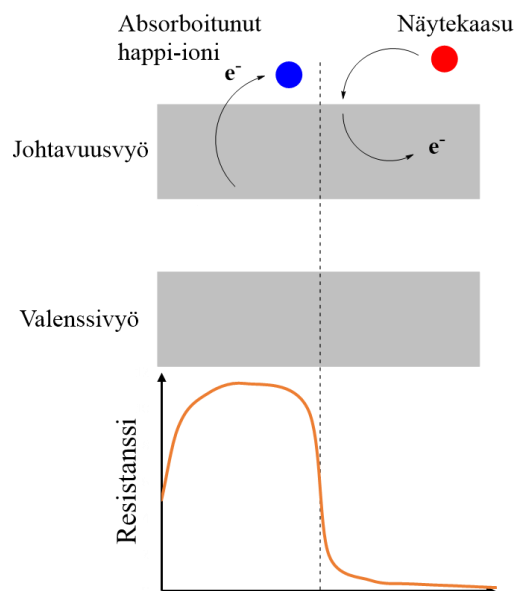
1.5 Metallioksidipuolijohdeanturit

Metallioksidipuolijohdeanturit ovat yleisesti kaasujen havaitsemiseen ja pitoisuuden määrittämiseen käytettyjä metallioksideilla pinnoitettuja antureita, joissa voidaan käyttää muun muassa SnO_2 -, WO_3 -

ZnO-, In₂O₃-, CuO- ja NiO-pinnoitteita. Niitä voidaan käyttää suoraan ilmakehässä olosuhteissa, mutta anturien yleispätevän luonteen vuoksi anturien antamien vasteiden tulkinta voi olla vaikeaa, koska useat kaasumaiset yhdisteet voivat aiheuttaa anturivasteen ja häiritsevät tarkasteltavan kaasun havainnointia. Näin ollen erilaisten selektiivisten näytteenottotekniikoiden käyttö voi olla tarpeen, jotta saadaan todellinen kuva tarkasteltavan kaasun pitoisuudesta (Barsan ja Weimar, 2001).

Metallioksidipinnotettujen puolijohdeanturien kyky havaita kaasuja ja niiden muuttuvia pitoisuuksia perustuu anturien pinnan hapetus-pelkistysreaktioihin, jotka muokkaavat niiden sähköisiä ominaisuuksia, kuten johtavuutta. Anturien pintaa kuumennetaan 100–500 °C:een, jolloin pinnalla olevat happimolekyylit absorboivat elektroneja metallioksidipinnoitteesta ja muodostavat tasapainon molekulaarisen O₂-ionien ja atomaaristen O⁻- ja O²⁻-ionien kanssa. Yli 150 °C:n lämpötiloissa atomaariset ionit tulevat vallitseviksi (Barsan ja Weimar, 2001; Ponzoni et al., 2012). Hapen ionien lisäksi ilmakehän vesimolekyylit dissosioituvat OH⁻-ioneiksi metallioksidipinnalla (Wurzinger ja Reinhardt, 2004).

Antureilla, jotka ovat n-tyypin puolijohdeita, johtavuus paranee, kun pelkistävät kaasut, kuten hiilimonoksidi ja hiilivedyt, hapettuvat reagoidessaan hapen ja veden ionien kanssa anturin pinnalla, koska negatiivisten ionien määrä anturin pinnalla pienenee. Hapettavien kaasujen, kuten NO₂ ja O₃, tapauksessa johtavuus heikkenee. Anturit, jotka ovat p-tyypin puolijohdeita, muuttavat johtavuusominaisuuksiaan päinvastoin kuin n-tyypin puolijohdeanturit (Fine et al., 2010; Ponzoni et al., 2012; Shankar ja Rayappan, 2015).



Kuva 8. Metallioksidipuolijohdeanturin resistanssi muuttuu, kun negatiivisesti varautuneet ionit anturin pinnalla reagoivat ympäristön kaasujen kanssa. Kun kyseessä on n-tyypin puolijohde ja läsnä on pelkistävää kaasua, resistanssi pienenee. Hapettavat kaasut kasvattavat vastaavasti resistanssia. Sen sijaan p-tyypin puolijohdeanturien tapauksessa resistanssi muuttuu päinvastoin. Piirretty Choopunin et al. (2012) perusteella.

Kuten jo aiemmin todettiin, pelkistävillä ja hapettavilla kaasuilla on vastakkainen vaikutus metallioksidipuolijohdeanturin johtavuuteen. Koska kaasujen aiheuttama vaste perustuu niiden pelkistys- tai hapetuskykyyn, voidaankin tehdä johtopäätös, että kyseisten anturien kyky tunnistaa kaasuja on rajallinen. Selektiivisyyttä voidaan kuitenkin parantaa säätämällä anturin lämpötilaa, selektiivisillä suodattimilla tai anturien koostumusta muokkaamalla, esimerkiksi muokkaamalla metallioksidikerroksen rakennetta ja paksuutta sekä dopanteja lisäämällä (Park ja Akbar, 2003).

Vähäisen selektiivisyyden lisäksi ympäristön vesihöyry häiritsee metallioksidipuolijohdeanturien toimintaa. Vesi tuottaa kemiallisen adsorption vuoksi vastaavanlaisen negatiivisten ionien kerroksen metallioksin pinnalle kuin happi ja vaikuttaa siten anturien sähköisiin ominaisuuksiin kasvattamalla elektronitiheyttä puolijohde pinnalla. Koska ilmankosteus voi vaihdella merkittävästi riippuen ympäristöstä, säästä ja mittausajankohdasta, on veden vaikutus anturien toimintaan merkittävä, mikä vaikeuttaa luotettavien mittausten tekemistä (Pavelko et al., 2010). Lisäksi metallioksidin pintareaktiot ovat tiettyjen yhdisteryhmien suhteen hyvin valikoivia. Esimerkiksi alkyynit reagoivat todennäköisimmin hydroksidi-ionien kanssa happi-ionien sijaan, jolloin ilmankosteus rajoittaa anturin sähköisten ominaisuuksien muutoksia, kun havainnoidaan tiettyjä yhdisteitä (Kanofsky et al., 1974).

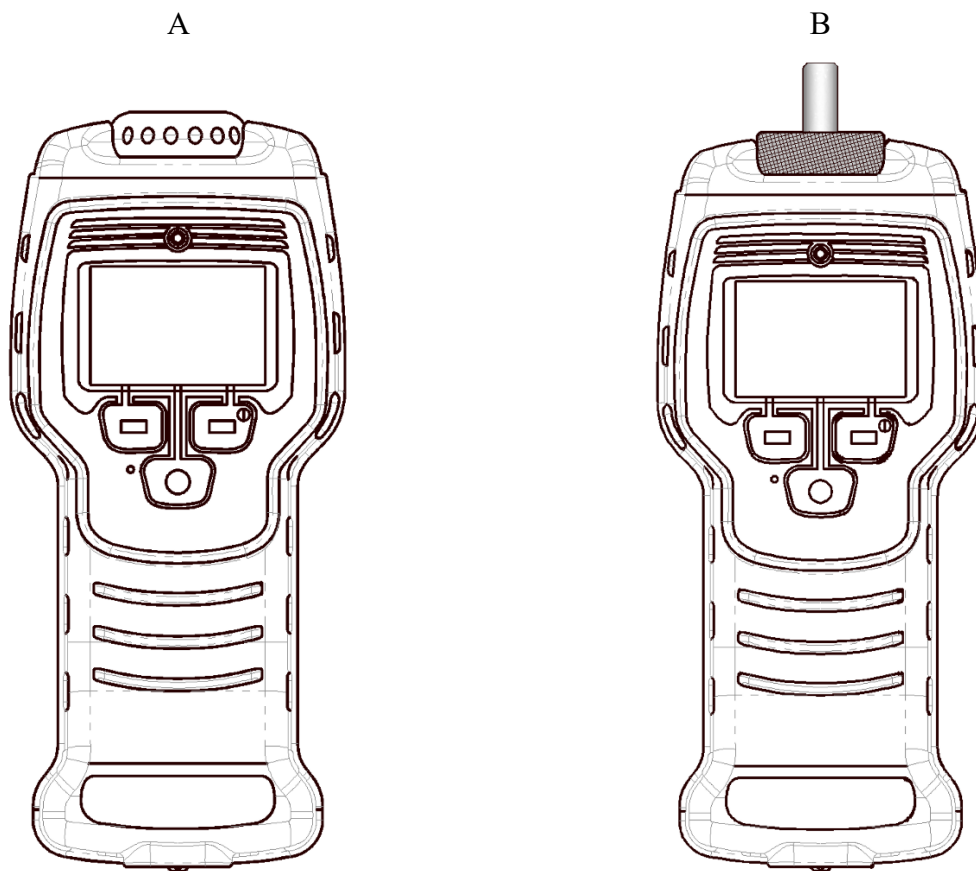
Vaikka vesihöyryn kemiallinen adsorptio vaikuttaa anturivasteisiin, vesi osallistuu myös katalyyttisiin pintareaktioihin, joilla on vastaavasti vaikutus vasteeseen (Noei et al., 2008). Mikäli anturin rakenteeseen ja ominaisuuksiin ei voida vaikuttaa, voidaan olosuhteita pyrkiä vakioimaan, jotta ympäristön muutoksista huolimatta anturi toimisi ennustettavasti ja luotettavasti.

1.6 ChemPro100-kaasunilmaisin

ChemPro100-kaasunilmaisin (Environics oy, Mikkeli) on puolustusvoimien suojelutiedusteluun käyttämä kenttäkäyttöinen laite (Burke, 2014), joka on esitetty kuvassa 9. Kaasunilmaisin käyttää kaasujen havaitsemiseen ioniliikkuvuuspektrometriä ja metallioksidipuolijohdenatureita. Lisäksi laitteessa on lämpötila- ja ilmankosteusmittarit, joita laite käyttää tunnistamaan ympäristön olosuhteet ja tarvittaessa kompensoimaan ympäristön aiheuttamia häiriöitä anturivasteisiin (Environics Oy; Utriainen et al., 2003; Utriainen et al., 2008). Laitteeseen on tallennettu kirjastospektrejä, joiden perusteella se kykenee tunnistamaan ja antamaan käyttäjälle tiedon mahdollisesta vaarallisesta aineesta (Mäkinen et al., 2010). Laitetta voidaan käyttää muun muassa kemiallisten taisteluaineiden ja myrkyllisten teollisuuskemikaalien havaitsemiseen ja tunnistamiseen.

Kaasunilmaisimen ioniliikkuvuuspektrometri on tyypiltään vapaasti hengittävä, joten se imee jatkuvasti ympäristöstä näyteilmaa. Näin ollen laite on altis ympäristön aiheuttamille häiriöille, kuten ilmankosteuden muutoksille sekä häiriöaineille (Mäkinen et al., 2010; Utriainen et al., 2003). Laitteen toimintaperiaate mahdollistaa toiminnan muuttuvissa olosuhteissa, koska ympäristön

muutoksia voidaan kompensoida käyttämällä hyödyksi eri ilmaisimien ja mittarien antamaa tietoa. Lisäksi laitteen kirjastospektrit voidaan mitata erityyppisissä olosuhteissa, jolloin olosuhteiden mukaan muuttuva mitattu spektri voidaan tunnistaa riippumatta esimerkiksi ilmankosteudesta (Kättö, 2019; Utriainen et al., 2003; Utriainen et al., 2008). Vaikka ilmankosteudella ja häiriöaineilla voi olla merkittävä vaikutus laitteen toimintaan varsinkin vaativissa ja muuttuvissa olosuhteissa, on yhdistekohtaista, kuinka suuri vaikutus niillä on laitteen kykyyn tunnistaa yhdiste, sillä esimerkiksi ilmankosteuden vaikutus yhdisteen ionisoitumiseen riippuu muun muassa sen protoniaffiniteetista. Näin ollen esimerkiksi organofosfaattien tunnistuksessa ilmankosteuden kasvaminen ei välttämättä aiheuta suurta vasteen pienenemistä verrattuna alhaisemman protoniaffiniteetin yhdisteisiin (Midey et al., 2008; Utriainen et al., 2003).



Kuva 9. ChemPro100-kaasunilmaisimien on pienikokoinen ja kevyt kannettava laite, minkä vuoksi se soveltuu suojelutiedustelijan käytettäväksi. Laite imee ilmaa näytön yläpuolella olevan korkin alta (A), mutta korkin sijaan voidaan käyttää lisäosaa (B), jolla laitteella voidaan ottaa pistemäinen näyte tai liittää esimerkiksi mittausjärjestelmän osaksi letkuliitännällä. Kuvat on piirretty Environics Oy:n rakennepiirrosten perusteella.

Kyseisessä ioniliikkuvuuspektrometrissä on kuusitoista mikrodetektoria, joita kahdeksan havainnoi positiivisia ja toiset kahdeksan negatiivisia ioneja. Mikrodetektorit kykenevät havaitsemaan ioneja, joilla on tietty liikkuvuus ajautumisalueella. Taulukossa 3 on esitetty mikrodetektorien ominaisuuksia ja laitteen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1.

Taulukko 3. ChemPro100-kaasunilmaisimen aspiraatioioniliikkuvuusspektrometrissä on kuusitoista mikrodetektoria, joista kukin mittaa tietyn liikkuvuuden ioneja. Kanavia 8 ja 16 käytetään toistettavuuden varmentamiseen. Mikrodetektorit mittaavat ionien aiheuttaman sähkövirran, joka on suuruudeltaan pikoampeereja (pA) (Bocos-Bintintan et al., 2020).

IMS-kanava	Polaarisuus	Ionin normalisoitu liikkuvuus / ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
1	+	3,250
2	+	1,620
3	+	1,080
4	+	0,814
5	+	0,651
6	+	0,543
7	+	0,465
8	+	
9	-	4,940
10	-	2,470
11	-	1,640
12	-	1,230
13	-	0,989
14	-	0,823
15	-	0,706
16	-	

Laitteessa käytettävät metallioksidipuolijohdeanturit ovat tyypiltään SnO_2 - ja WO_3 -ohutlevyantureita, joiden pintalämpötila on 300–400 °C pintareaktioiden nopeuttamiseksi (Utriainen et al., 2008). Anturien ominaisuuksia on esitetty taulukossa 4. Anturien epäselektiivisyyden vuoksi sitä voidaan käyttää korkeiden yhdistepitoisuuksien monitorointiin, mikä ei toisaalta ole mahdollista ioniliikkuvuusspektrometrillä, jonka vahvuus on herkkyys ja yhdisteiden tunnistuskyky. Tällöin saadaan nopea tunnistus alhaisessa konsentraatiossa, mutta laite voi edelleen seurata konsentraation muutoksia, vaikka ioniliikkuvuusspektrometri saturoituisikin korkeissa pitoisuuksissa (Mäkinen et al., 2010).

Taulukko 4. ChemPro100-kaasunilmaisimen anturien ominaisuuksia (Bocos-Bintintan et al., 2020).

Anturi	Mitattava suure	Yksikkö	Anturin tunniste
SnO ₂	Resistanssi	kΩ	ScCell2
WO ₃	Resistanssi	kΩ	ScCell1
Lämpötila	Lämpötila	°C	
Ilmakosteus	Absoluuttinen ilmankosteus	g m ⁻³	
	Suhteellinen ilmankosteus	%	

2. Materiaalit ja menetelmät

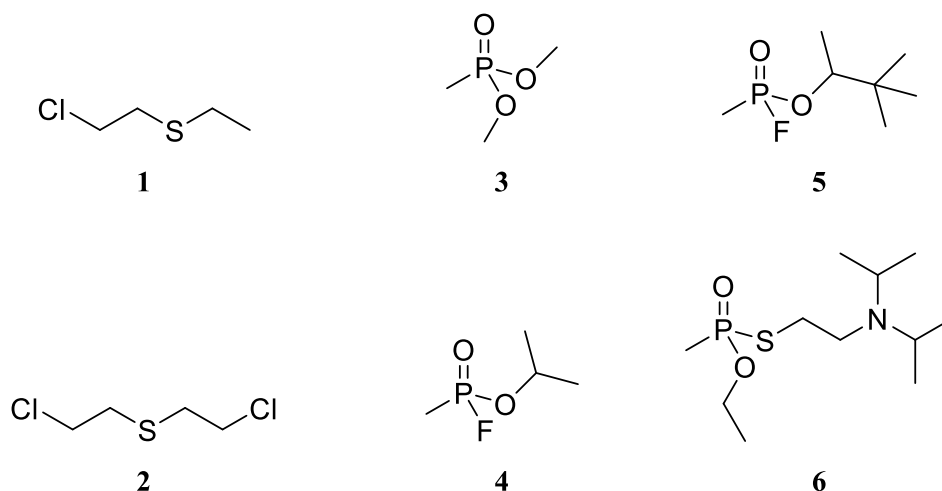
2.1 Käytetyt kemikaalit

Mittauksissa simulanttina käytetyt 1-kloori-2-(etyylitio)etaani (2-kloorietyylietyylisulfidi, CEES) ja dimetyylimetyylifosfaatti (DMMP) olivat Aldrich Chemical Company Inc:n (Steinheim, Länsi-Saksa) (nyk. Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA) valmistamaa.

Ilmanäytteet otettiin Sigma-Aldrichin (Saint Louis, Missouri, USA) Amberlite XAD-2-hartsiiin. Ilmanäytteiden uuttoon käytettiin analyysilaatuista etyyliasetaattia, joka oli VWR Internationalin (Randor, Pennsylvania, USA) valmistamaa. Analyyseissä käytettiin sisäisenä standardina Flukan (nyk. Honeywell, Morris Plains, New Jersey USA) analytical standard -dodekaania. Lisäksi taisteluaineiden analyyseissä käytettiin sisäisenä standardina puriss 99 % -laatuista tributyylifosfaattia (TBF), jonka oli valmistanut YA-Kemia Oy (nyk. Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA).

Agilentin kaasukromatografeissa käytettiin kantokaasuna Oy Aga Ab:n (Espoo, Suomi) valmistamaa Helium 5.6 Laboratory -heliumia. Agilentin kolmoiskvadrupolimassaspektrometrissä käytettiin törmäyskaasuna Oy Aga Ab:n (Espoo, Suomi) valmistamaa Nitrogen 5.0 -tyyppiä.

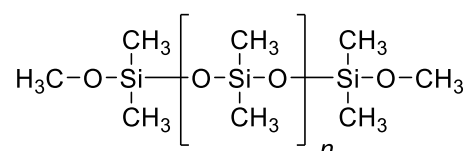
Rikkisinappikaasun (2,2'-di(kloorietyyli)sulfidi, sariinin (*O*-isopropyylimetyylifosfonofluoridaatti), somaanin (*O*-1,2,2-trimetyylipropyylimetyylifosfonofluoridaatti) ja VX:n (*O*-etyyli-*S*-[2-(diisopropyyliamino)etyyli]metyylifosfonotiolaatti) oli valmistanut Puolustusvoimien tutkimuslaitoksen suojelun erikoislaboratorio (Lakiala, Suomi), joka on kemiallisten aseiden kieltojärjestön OPCW:n (Haag, Alankomaat) määrittelemä Suomen pieni yksittäinen laitos. Taisteluaineiden ja niiden simulanttien rakenteet on esitetty kuvassa 10.



Kuva 10. Tutkimuksessa selvitettiin syövyttävien taisteluaineiden, hermokaasujen sekä niiden simulanttiaineiden kykyä läpäistä näytteensyötön polydimetyylisiloksaanikalvo. Syövyttävistä taisteluaineista käytettiin rikkisinappikaasua (**2**) ja sen simulanttia 2-kloorietyylietyylisulfidia (**1**). Hermokaasusimulanttina oli dimetyylimetyylifosfonaatti (**3**) ja hermokaasuista käytettiin sariinia (**4**), somaania (**5**) ja VX-kermokaasua (**6**).

2.2 Polydimetyylisiloksaanikalvo

Tutkimuksessa käytettiin Speciality Silicone Products, ltd:n (Ballston Spa, New York, USA) valmistamaa kaasunläpäisevää polydimetyylisiloksaanikalvoa (PDMS). Kalvon tuotenumero oli SSP-M823-005 ja sen paksuus oli 0,005 tuumaa eli 0,125 mm. Polydimetyylisiloksaanin yksittäisen polymeeriketjun rakenne on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Polydimetyylisiloksaanin yksittäisen polymeeriketjun rakenne.

2.3 Mittauslaitteisto

Mittauksissa käytettiin akryylimuovista valmistettua laatikkoa (120x80x80 cm), jossa ilmapuhallin kierrätti jatkuvasti sisällä olevaa ilmaa. Laatikoon oli kytketty erillisellä ilmapumpulla varustettu FTIR-laitteen läpivirtauskaasukyvetti, jolla tarkkailtiin reaaliaikaisesti tutkittavan aineen pitoisuutta. Mittauslaitteistosta otettiin ilmanäytteitä XAD-2-hartsia sisältäviin näyteputkiin ja ne analysoitiin Agilentin Technologies Inc.:n (Santa Clara, Kalifornia, USA) GC-MS-laitteella. Mittauksen aikana otettiin kolme rinnakkaista taustanäytettä sekä kolme rinnakkaista näytettä, jokaisesta mittauspisteestä kolmella eri ilmanäytteenottopumpulla. Aina ennen näytteenottoa tarkastettiin kunkin pumpun virtausnopeus ilmanäytteenottoputken kera. Laitteisto on esitetty kuvissa 12 ja 13.

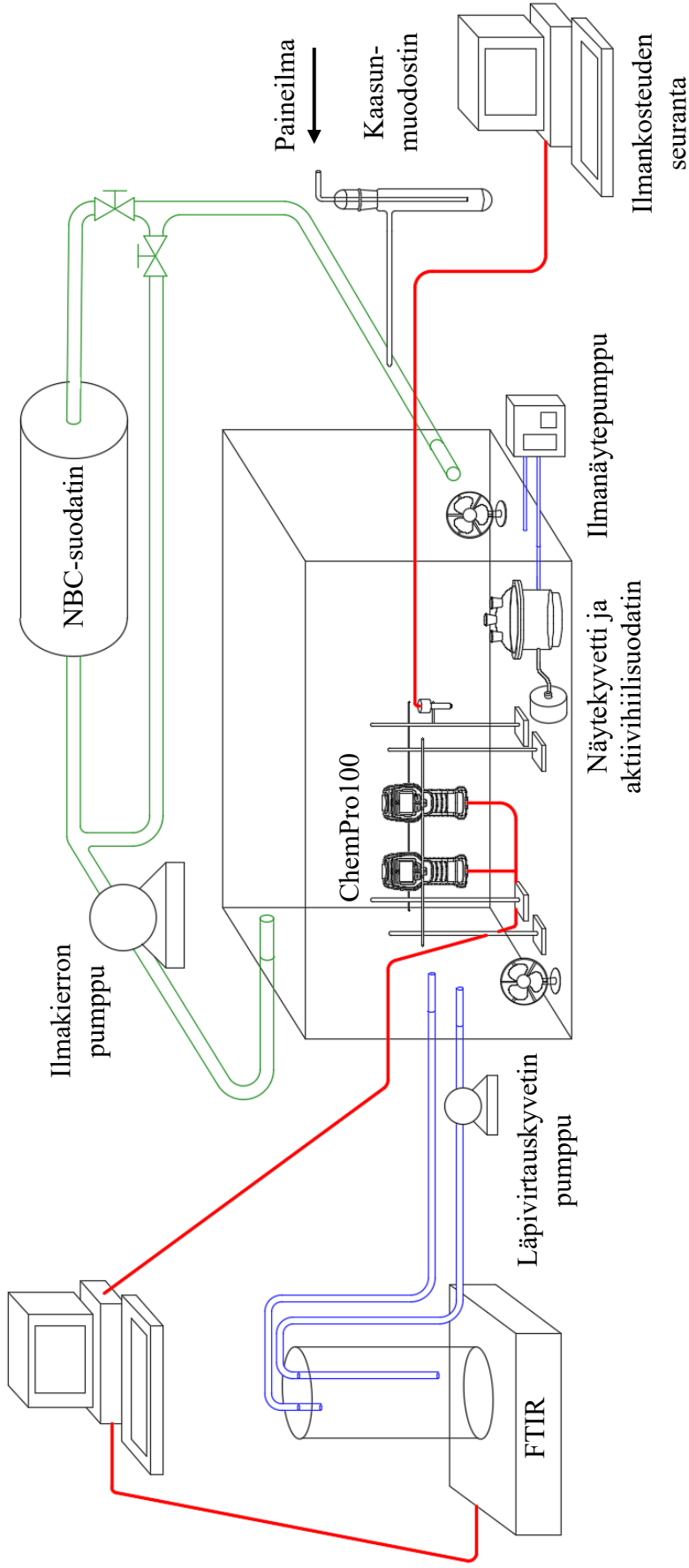
Mittauksessa käytetyt ChemPro100-laitteet oli asetettu laatikon sisälle statiivitelineeseen kahteen riviin. Laitteiden keräämä tieto siirrettiin mittauksen aikana tietokoneelle USB-kaapelilla. Laitteiden ohjaamiseen käytettiin ChemProPD-ohjelmaa, jolla asetettiin laitteen kellonaika, kaasukirjasto sekä aloitettiin ja lopetettiin mittaus.

Tutkittava aine oli pipetoitu kaasunmuodostimessa olleen ilmanäytteenottoastian pohjalle, mistä se puhallettiin mittauslaitteistoon sisälle synteettisellä ilmalla. Aineen virtausta säädettiin ilmavirtausta säätämällä sekä ohjaamalla aine osittain järjestelmään kiinteästi asennettuun NBC-suodattimeen. Laitteiston puhdistus tehtiin suodattamalla ilma aluksi kokonaan NBC-suodattimen läpi ja lopuksi huuhtelemalla sitä läpivirtaavalla ilmalla, joka imettiin laatikon läpi vetokaappiin.

Kalvo oli pingotettu eksikkaattorin hioksen päälle ja tiivistettiin vastaavasti hioksellisella kannella, kuten kuvassa 14 on esitetty. Eksikkaattorista imettiin Chempro100-laitteeseen ilmaa ja korvausilma saatiin paineilmasta, suodatettuna aktiivihiihliisuodattimen läpi tai laboratorion ilmasta johdettuna mittauslaitteiston ulkopuolelta riippuen mittauksen vaatimuksista. Käytössä oli kaksi eksikkaattoria, joista toisesta otettiin näytteitä ilmanäytteenottoputkilla, jolloin voitiin määrittää kalvon läpi diffuntoituneen kaasun määrä.

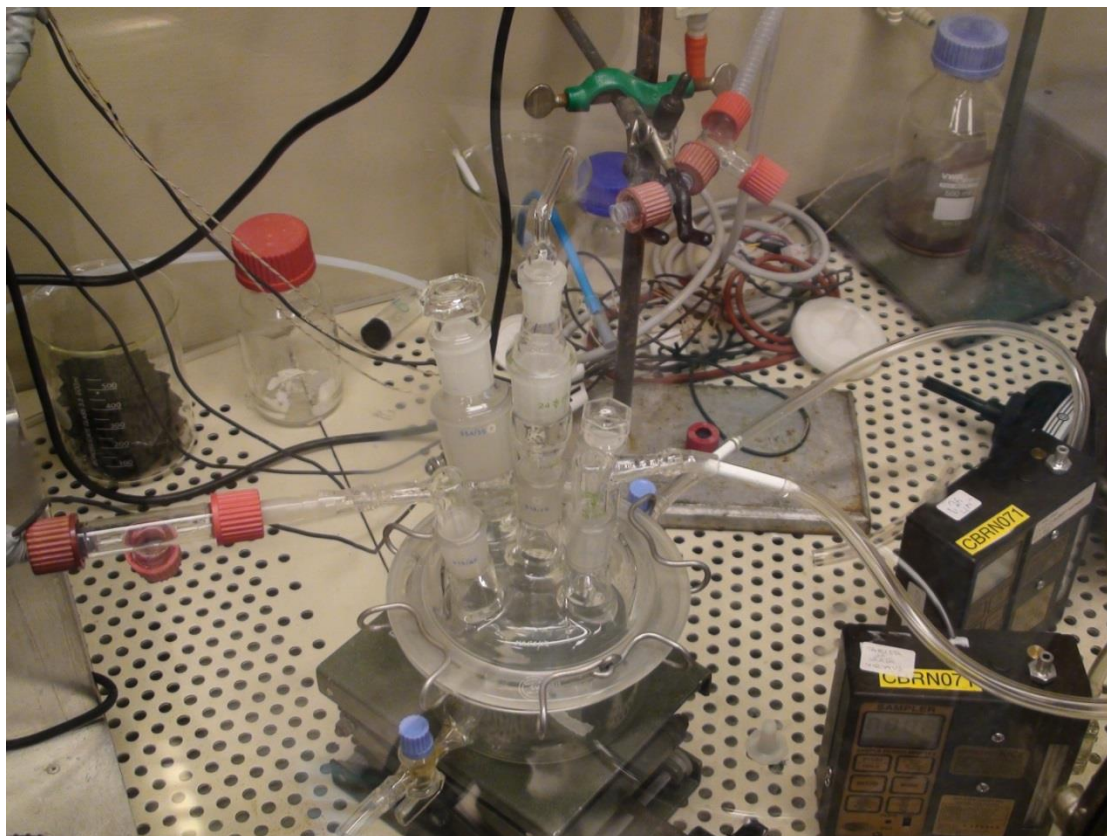


Kuva 12. Mittauksissa käytetty laitteisto, jossa ChemPro100-laitteet oli asetettu statiiveista rakennettuun telineeseen. Lisäksi mittauslaitteistossa oli sisällä eksikkaattori, jonka hiosten väliin oli pingotettu tutkittava polydimetyylisiloksaanikalvo. Kalvon molemmin puolin oli johdettu letkut laitteiston ulkopuolelle ilmanäytteenottoa varten.

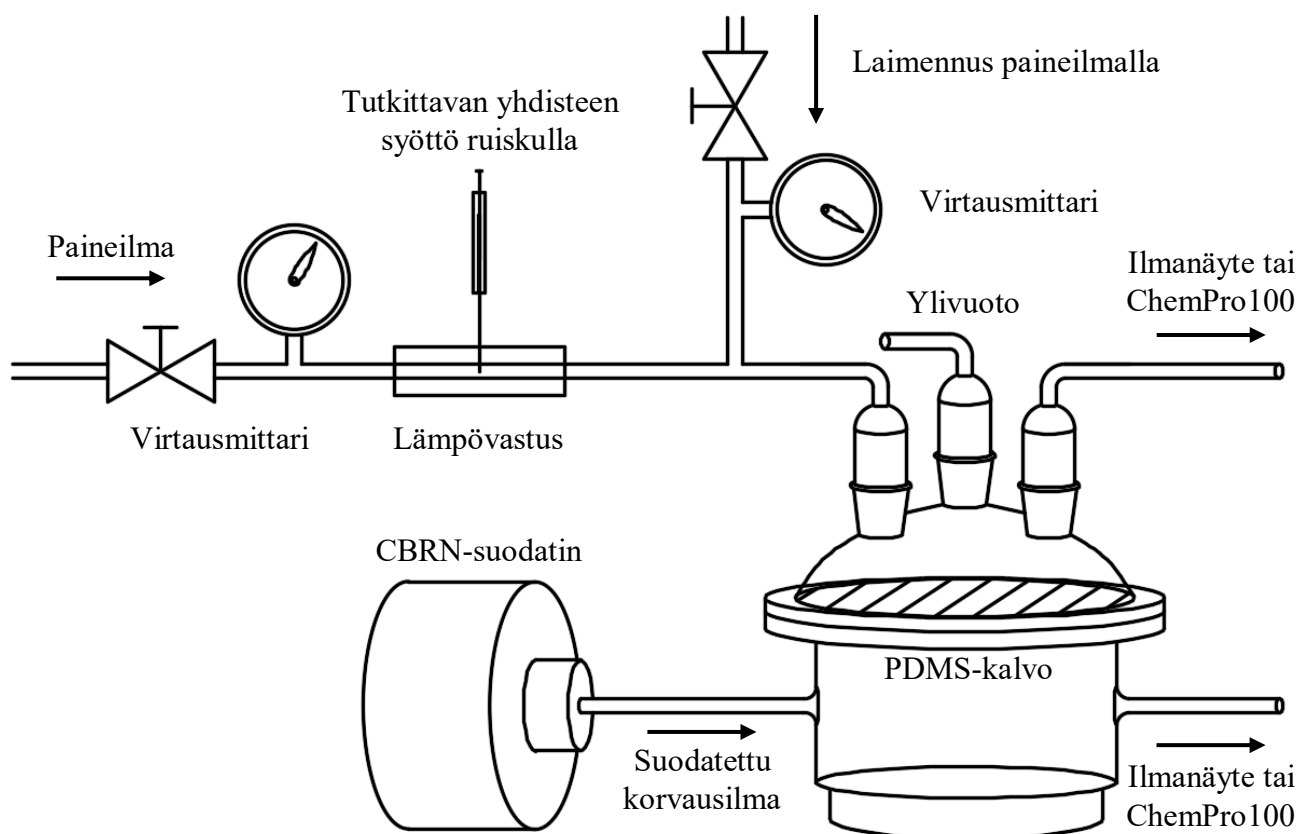


Kuva 13. Mittauksissa käytettiin kuvanmukaista laitteistoa, jossa akryylimuovista valmistettuun laatikkoon laitettiin tutkittavat ChemPro100-laitteet telineeseen. Laitteistossa oli jatkuva sisäinen ilmakierto, jossa oli rinnan NBC-suodatin. Laatikosta pumpattiin FTIR-laitteen läpivirtauskaasukyvetin läpi ilmaa. Laitteistoon höyrystettiin simulanttia ilmanäyteastiassa olevasta nestemäisestä simulanttista näytteenottopumpulla, jonka ilmavirtaus oli asetettu $1 \text{ dm}^3/\text{min}$:ssa. Lämpötilaa ja kosteutta monitoroitiin kosteus- ja lämpötilamittarilla. Ilmaa sekoitettiin jatkuvasti kahdella tuulettimella. Lisäksi laitteiston sisäilmaa oli mahdollista lämmitellä sisäilmalämmittimellä.

Diffuusiomittaukset taisteluaineilla tehtiin suojelun erikoislaboratorion kaasunkehityslaitteistolla, jossa ilmavirtaukseen ruiskutettiin taisteluainetta, joka höyrystyi lämmitettäessä injektioruiskun kärkeä. Mittauksia varten tarvittava pitoisuus saavutettiin laimentamalla kaasua edelleen ilmalla. Vastaavasti taisteluaineilla huuhdeltiin eksikkaattoriin asetetun kalvon toista puolta virtausnopeudella $10,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ja kummaltakin puolelta kalvoa otettiin ilmanäytteitä XAD-2-hartsiin. Kaasuntuottolaitteiston asetukset on esitetty taulukossa 5 ja kaasuntuotto- sekä diffuusiomittauslaitteisto kuvissa 14 ja 15.



Kuva 14. Kuvamukaisessa mittauslaitteistossa tutkittiin kaasujen diffuusiota polydimetyylisiloksaanikalvon läpi. Kalvo oli pingotettu eksikkaattorin ylä- ja alaosien hiosten väliin. Yläpuolelle syötettiin vakiovirtauksella tietty pitoisuus tutkittavaa yhdistettä. Kalvon molemmilta puolilta määritettiin yhdisteen pitoisuus sekä ChemPro 100-kaasunilmaisimen antama anturivaste.



Kuva 15. Taisteluaineiden diffuusiomittauslaitteistossa ruiskupumppua käyttäen injektoitiin taisteluaine paineilmavirtaan, joka laimennettiin edelleen lämmitetyllä paineilmalla. Kaasu puhallettiin eksikkaattoriin tutkittavan kalvon yläpuolelle. Kalvon molemmilta puolilta mitattiin taisteluaineen pitoisuutta XAD-2-ilmanäyttein tai Chempro100-kaasunilmaisimilla anturivasteita.

Taulukko 5. Taisteluaineilla tehtyjen mittausten kaasuntuottolaitteiston asetukset.

Mittauslaitteiston asetus	sinappikaasu	sariini	somaani	VX
Ilmavirtaus / ($\text{dm}^3 \text{ min}^{-1}$)	10,5	10,5	10,5	10,5
Määritetty pitoisuus / (mg m^{-3})	$1,69 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,22$	$0,86 \pm 0,10$	$2,38 \pm 0,23$
Ruiskun lämpötila / ($^{\circ}\text{C}$)	120	65	100	160
Linjaston lämpötila / ($^{\circ}\text{C}$)	70	70	70	70

2.4 PerkinElmer Spectrum 100 -FTIR-spektrometri

PerkinElmerin (Waltham, Massachusetts, USA) Spectrum 100 on FTIR-spektrometri (engl. fourier transform infrared spectrometer), jolla voitiin mitata erityyppisten näytteiden infrapunaspektrejä aaltolukualueella $7800\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$. Laitteen resoluutio on korkeintaan $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Spektrien perusteella näytteitä voitiin tutkia kvalitatiivisesti ja kvantitatiivisesti. Laitteessa oli litiumtantalaatti- (LiTaO_3) ja MCT-detektori (elohopea-kadmium-telluridi), joista litiumtantalaattidetektori oli keski-IR-alueella toimiva perusdetektori.

Laite oli varustettu läpivirtauskaasukyvetillä, jonka avulla voitiin monitoroida tutkittavan aineen pitoisuutta yhdisteen yksilöllisen spektrin muutoksen perusteella MonitorX-ohjelmalle luotujen metodien avulla. Mittauksia varten CEES:lle ja DMMP:lle tehtiin omat metodit, jotka kalibroitiin XAD-2-ilmanäyteputkilla ja Agilentin GCMS-laitteella määritetyillä pitoisuuksilla. Metodi monitoroi CEES:n intensiivistä piikkiä $740\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ ja DMMP:tä alueella $1040\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$.

2.5 Environics ChemPro100-kaasunilmaisin

Environics Oy:n (Mikkeli, Suomi) valmistama ChemPro100 on ioniliikkuvuuspektrometriaan ja metallioksidipuolijohdeantureilla tapahtuvaan detektioon perustuva kannettava kenttäilmaisin, jolla voidaan havaita ja monitoroida kemiallisia taisteluaaineita sekä myrkyllisiä teollisuuskemikaaleja (TIC).

Mittausten aikana laitteet oli liitetty USB-kaapelilla tietokoneeseen, joka keräsi mittausdatan log-tiedostoon. Log-tiedostoihin kerätty tieto analysoitiin edelleen Microsoftin (Redmond, Washington, USA) Excel -taulukkolaskentaohjelmalla. Laitteita ohjattiin tietokoneelta ChemProPD-ohjelmalla, jonka kautta asetettiin laitteisiin oikea kaasukirjasto ja kellonaika.

2.6 Agilent kaasukromatografimassaspektrometrit (GC-MS) ja XAD-2-ilmanäyte

XAD-2-hartsilla täytettyihin lasiputkiin otetut simulanttinäytteet analysoitiin Agilent Technologiesin (Santa Clara, Kalifornia, USA) kaasukromatografimassaspektrometrillä, jonka kaasukromatografi oli malliltaan 6890N Network GC system ja massaspektrometri 5973 Network Mass Selective Detector. Ionisointimenetelmänä oli elektroni-ionisaatio. Kolonni oli Agilentin HP-5MS $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$, jossa filmin paksuus oli $0,25\text{ }\mu\text{m}$ ja kantokaasuna oli helium. Kolonnin paine oli 4,6 psi ja kaasun virtaus $0,8\text{ ml min}^{-1}$. Kaasukromatografissa oli split/splitless-tyyppinen näytteensyöttö (inlet), jossa käytettiin splitless-asetusta. Inletin lämpötila oli $250\text{ }^\circ\text{C}$ ja paine 4,6 psi. Massaspektrometrin ionilähteen lämpötila oli $230\text{ }^\circ\text{C}$ ja kvadrupolin $150\text{ }^\circ\text{C}$. Törmäysenergia oli 70 eV.

Taisteluaainenäytteet analysoitiin Agilent Technologiesin (Santa Clara, Kalifornia, USA) kaasukromatografi-kolmoiskvadrupoli-massaspektrometrillä. Kaasukromatografi oli malliltaan 7890B ja massaspektrometri 7010 GC/MS Triple Quad. Ionisointimenetelmänä oli elektroni-ionisaatio. Kolonni oli Agilentin HP-5MS $30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$, jossa filmin paksuus oli $0,25\text{ }\mu\text{m}$. Kantokaasuna oli helium ja törmäyskaasuna typpi, jonka virtaus oli $1,5\text{ ml min}^{-1}$ ja paine 10 psi. Kolonnin paine oli 10 psi ja kaasunvirtaus 1,2 psi. Kaasukromatografissa oli split/splitless-tyyppinen näytteensyöttö (inlet), jossa käytettiin splitless-asetusta. Inletin lämpötila oli $250\text{ }^\circ\text{C}$ ja paine 10 psi. Massaspektrometrin ionilähteen lämpötila oli $230\text{ }^\circ\text{C}$ ja kolmoiskvadrupolin $150\text{ }^\circ\text{C}$. Törmäysenergia ionilähteessä oli 70 eV. CEES:lle, DMMP:lle, sinappikaasulle, sariinille, somaanille ja VX:lle kullekin luotiin kvantitointimetodit. Taisteluaaineille käytettiin usean reaktion seurantamenetelmää (MRM). Metodien parametrit on esitetty taulukossa 6.

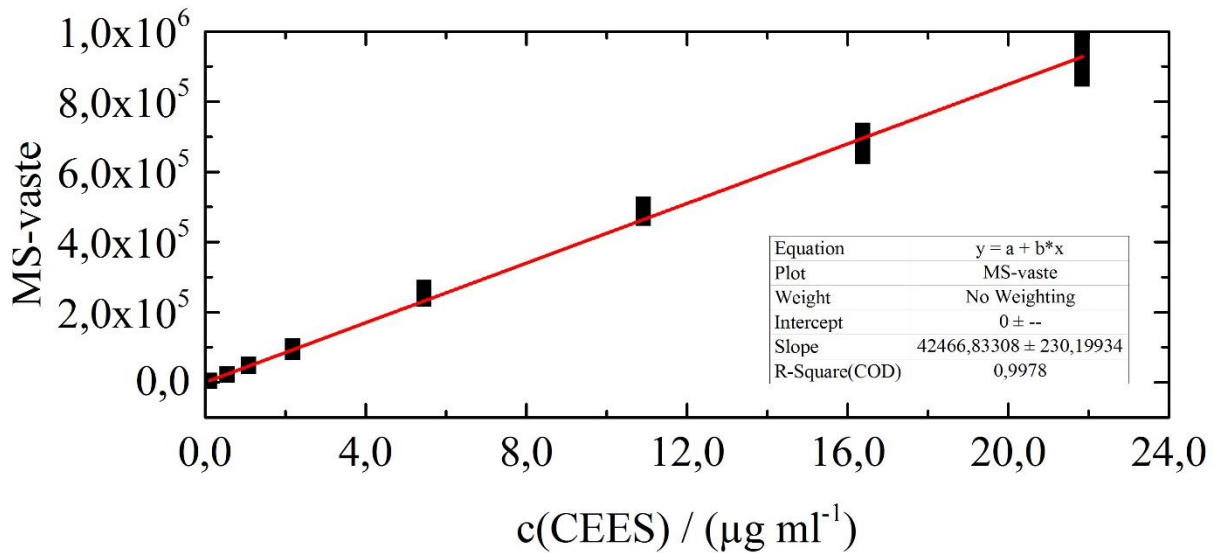
Taulukko 6. GC-MS-kvantitointimetodien parametrit.

	CEES	DMMP	sinappikaasu	sariini	somaani	VX
Uunin aloituslämpötila / (°C)	40	40	40	40	50	40
Aloituslämpötilan pito / (min)	3	3	3	3	2	1
Lopetuslämpötila / (°C)	280	280	280	280	280	280
Lopetuslämpötilan pito / (min)	1	1	0	1	1	1
Lämpötilagradientti / (°C/min)	20	20	20	20	20	20
Liutinviive / (min)	4	4	4	4	4	4
Injektointitilavuus / (µl)	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0	1,0
Seurattavat ionit / <i>m/z</i>	47, 75, 124	79, 97, 109				
Kvantitointiin käytetty ioni / (<i>m/z</i>)	75	97				
Seurattavat fragmentaatiot / (<i>m/z</i>)			158 → 109 158 → 59, 158 → 73	140 → 99, 125 → 99, 99 → 81	126 → 99, 126 → 81,	167 → 139, 127 → 112, 114 → 72, 112 → 70
Kvatitointiin käytetty fragmentaatio, / (<i>m/z</i>)			158 → 109	99 → 81	126 → 99	127 → 84

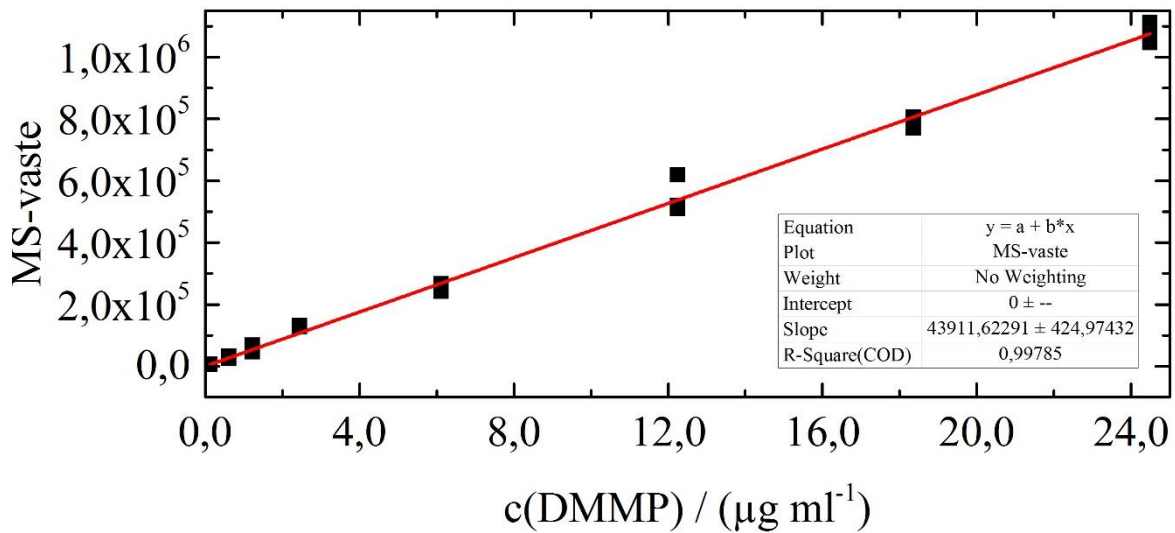
Ilmanäytteenottoputkissa oleva XAD-2-hartsia uutettiin GC-MS-analyysiä varten seuraavasti: ilmanäytteenottoputki katkaistiin ja sen sisällä olleet XAD-2-hartsia ja putkien vanutopot sekä katkaistu lasiputki laitettiin kierrekorkilliseen Kimax-koeputkeen. Koeputkeen pipetoitiin täyspipetillä 2,0 ml etyyliasettaattia, jossa oli sisäisenä standardina dodekaania 1,0 ng µl⁻¹. Taisteluaineiden analyysissä käytettiin sisäisenä standardina tributyylifosfaattia (TBF). Koeputkissa

olleita silmulanttinäytteitä sonikoitiin viisi minuuttia Elma Schmidbauer GmbH:n (Singen, Hohentwiel, Saksa) Transsonic 660/H -ultraäänipesurissa ja taisteluainenäytteitä vastaavasti Emerson Electronic Co. valmistamalla Branson 200 G.W.BERG&COAB -ultraäänipesurissa. Uuttoliuotin pipetoitiin lasisella pasteuripipetillä automaattisen näytteensyöttäjän vialiin GC-MS-analyysiä varten. Kvantitointiin käytetyt standardikäyrät on esitetty kuvassa 16.

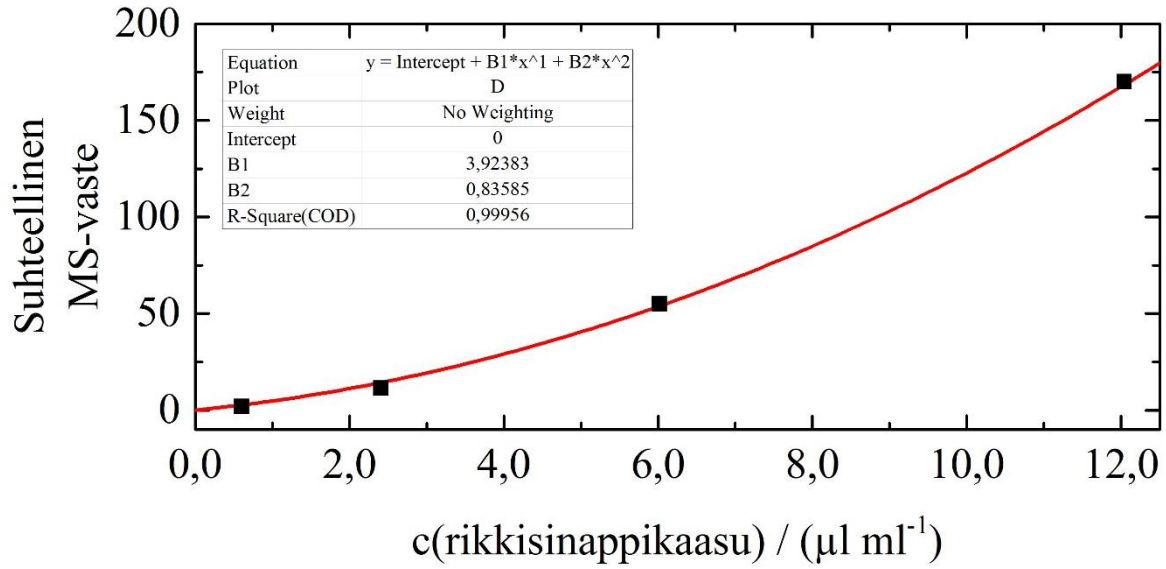
A



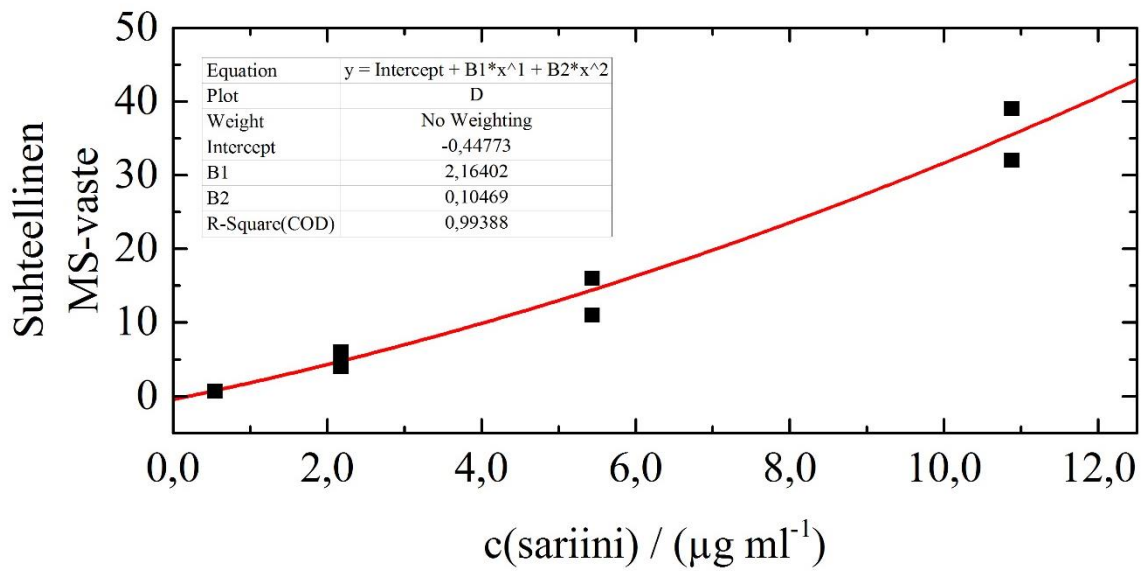
B



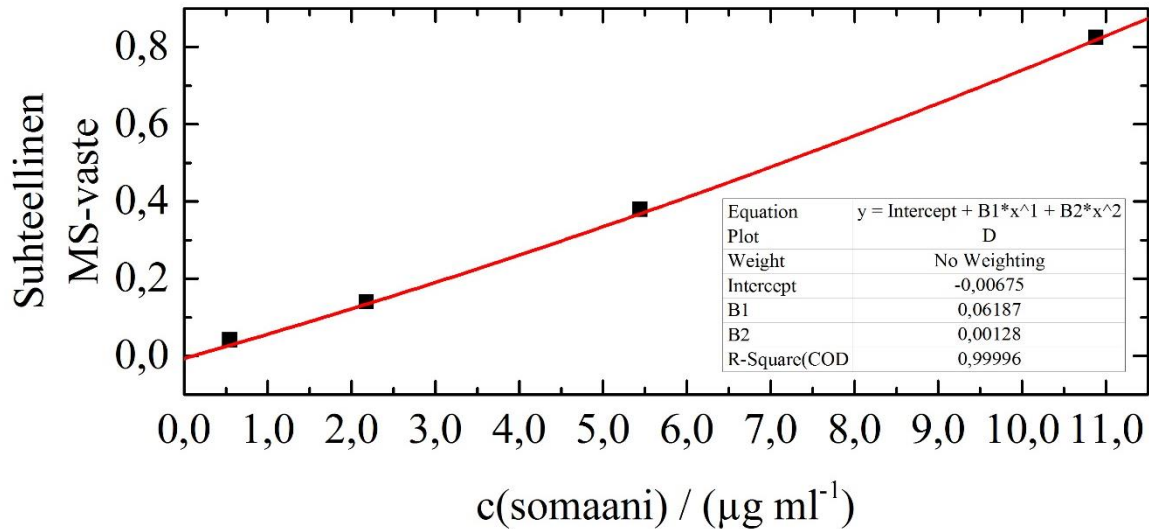
C



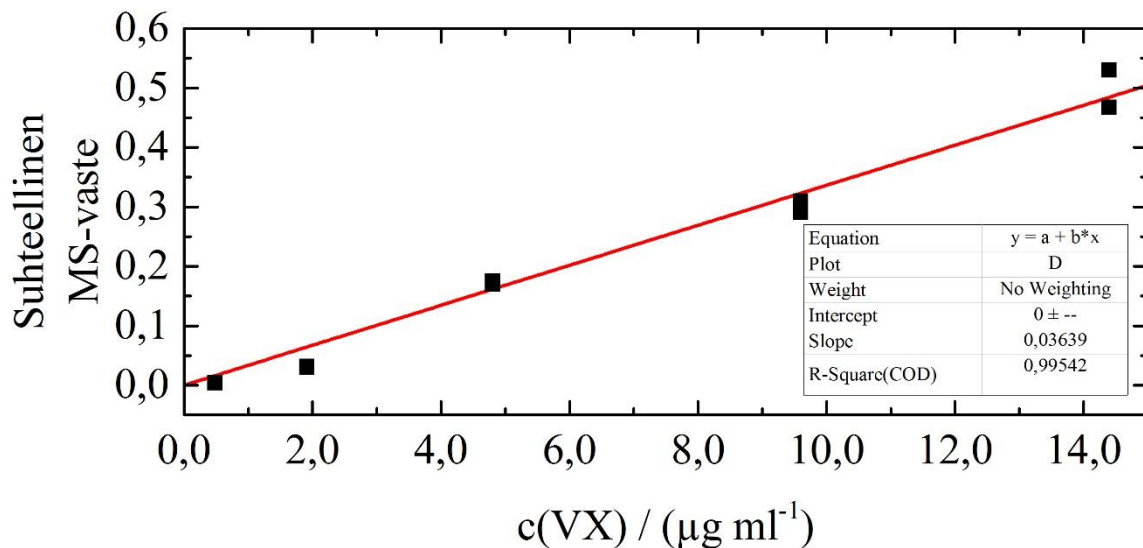
D



E



F



Kuva 16. Tutkituille yhdisteille määritetyt standardikäyrät taisteluainesimulanteille CEES:lle (A) ja DMMP:lle (B) sekä rikkisinappikaasulle (C), sariinille (D), somaanille (E) ja VX-hermokaasulle (F).

2.7 Vaisala Humidity & Temperature Transmitter Humicap HMT330 -kosteus- ja lämpötilälähetin sekä HMT333-kosteus ja lämpötila-anturi.

Simulanteilla tehdyissä mittauksissa käytettiin Vaisalan (Vantaa, Suomi) Humicap HMT330 -kosteus- ja lämpötilälähetintä, johon oli liitetty Humidity & Temperature Transmitter HMT333 -kosteus- ja lämpötila-anturiin. Laitetta voidaan käyttää alle 80 °C lämpötiloissa ja suhteellisen ilmakehän kosteuden ollessa 0–100 %.

2.8 3D-mallinnus ja -tulostin

Membraaninäytteen syötön tukirakenne päätettiin 3D-tulostaa, joten tulostusta varten mallinnettiin tukirakenteet Autodeskin Fusion 360 -mallinnusohjelmalla (Mill Valley, Kalifornia, USA).

Kappaleet tulostettiin miniFactory Oy:n (Seinäjoki, Suomi) valmistamalla miniFactory 3 -3D-tulostimella. Filamenttina käytettiin biohajoavaa miniFactoryn 1,75 mm polylaktidifilamenttia. Tukirakenteen pää mallinnettiin siten, että siihen voitiin suoraan kiinnittää uros Luer slip -liitännällä Sartoriuksen (Göttingen, Saksa) Minisart Acticosart -hiukkas- ja aktiivihiihliuodatin.

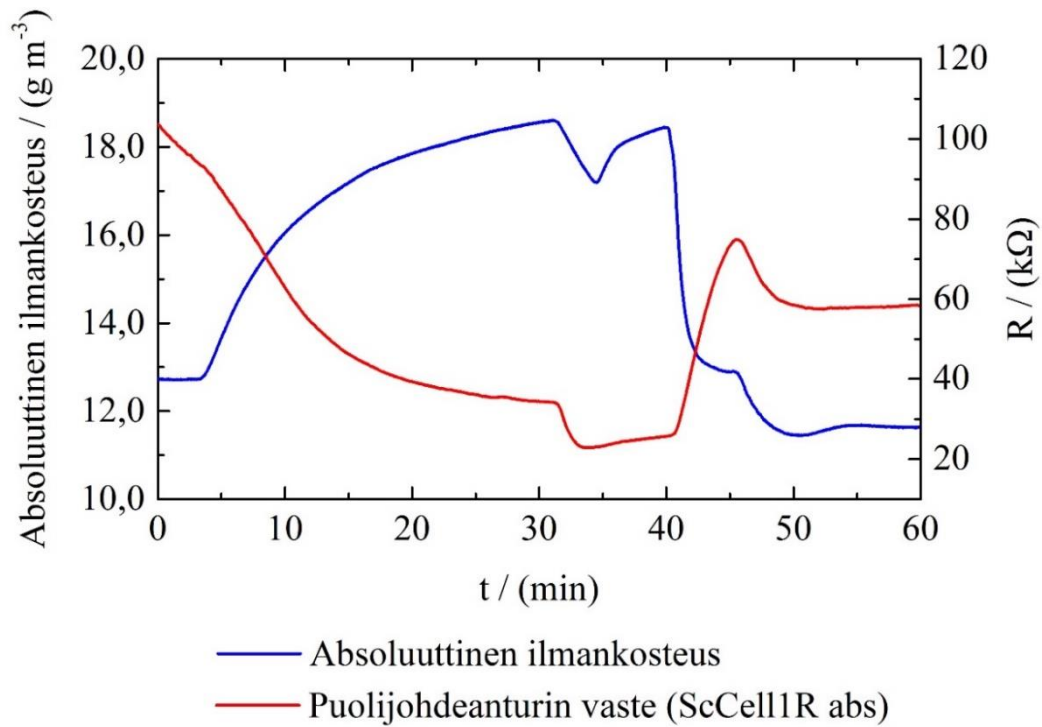
3. Tulokset ja tulosten tarkastelu

3.1 Ilmankosteuden vaikutus puolijohdeantureihin

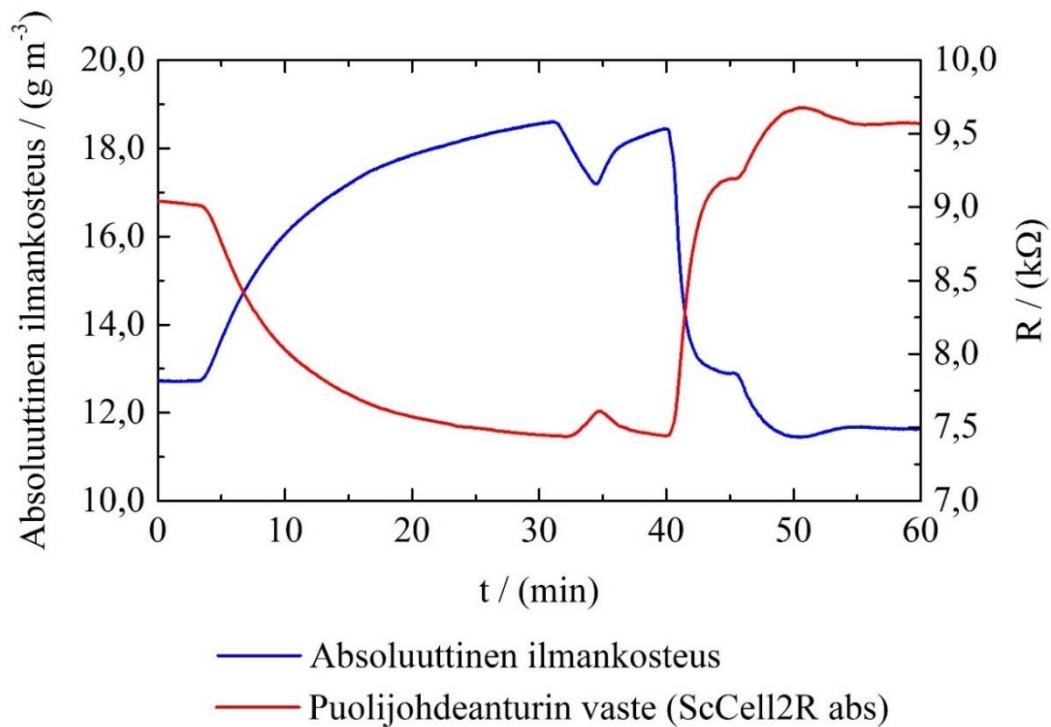
Altistamalla puolijohdeanturit vesihöyrylle voitiin havaita, kuinka vesihöyry vaikuttaa niihin. Kuvasta 17 voitiin havaita antureiden resistanssin laskevan kummassakin anturissa. Kvalitatiivisesti tarkasteltuna kuvaajat noudattivat tarkasti ilmankosteuden muutoksia, mutta muutokset eivät joka tapauksessa olleet johdonmukaisia.

Puolijohdeanturit ovat geneerisiä antureita, jotka reagoivat moniin kaasuihin, kunhan niiden pitoisuus vain on tarpeeksi suuri ympäristössä. Näin ollen muun muassa vesihöyryn aiheuttama pohjatasen nousu voi estää haitallisten yhdisteiden havaitsemisen ympäristöstä tai se voi jo itsessään aiheuttaa hälytyksen, mikäli kaasukirjastoon määritetyt hälytyksen viitearvot täyttyvät.

A



B



Kuva 17. Ilmankosteus vaikuttaa selvästi kumpaankin puolijohdeanturiin WO_3 (A) ja SnO_2 (B), mutta vaikutus on epäjohdonmukainen, sillä anturi reagoi myös muihin ympäristötekijöihin. Kun anturin pohjataso nousee, voivat analyytit jäädä havaitsematta. Kumpikin anturi on generinen, joten minkä tahansa yhdisteen lisääntyminen ympäristössä voidaan havaita anturivasteena. Kuvien A ja B mittaus on tehty samanaikaisesti kahdella eri anturilla.

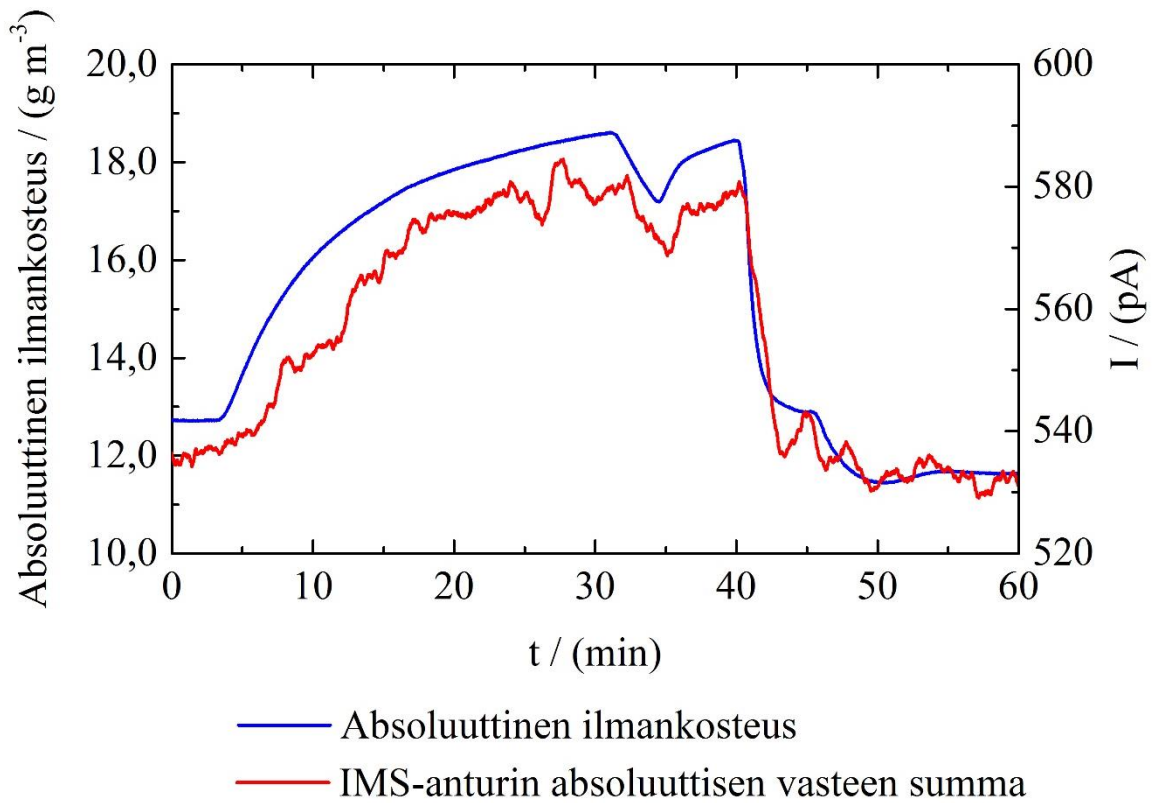
3.2 Ilmankosteuden vaikutus ioniliikkuvuusspektrometriin

Ioniliikkuvuus spektrometrin toiminnan kannalta on täysin olennaista, että ionilähteeseen päätyvässä ilmassa on läsnä kosteutta. Kuten johdannossa esitettiin säteilylähteessä tapahtuvassa ionisaatioreaktiossa amerikum-241:n hajoamisen seurauksena tapahtuu varauksensiirtoreaktioita reagenssimolekyylien kanssa. Reagenssi-ionit, kuten vesi, reagoivat analyyttien kanssa muodostaen varaukseltaan positiivisia klusteri-ioneja, jotka voivat edelleen muodostaa suurempia useamman analyytti- ja reagenssi-ionin klustereita. Negatiivisen ionin muodostamiseen osallistuvat lisäksi ilman happimolekyylit. Myös negatiivisessa ionisaatiossa voi muodostua usean analyyttimolekyylin klustereita.

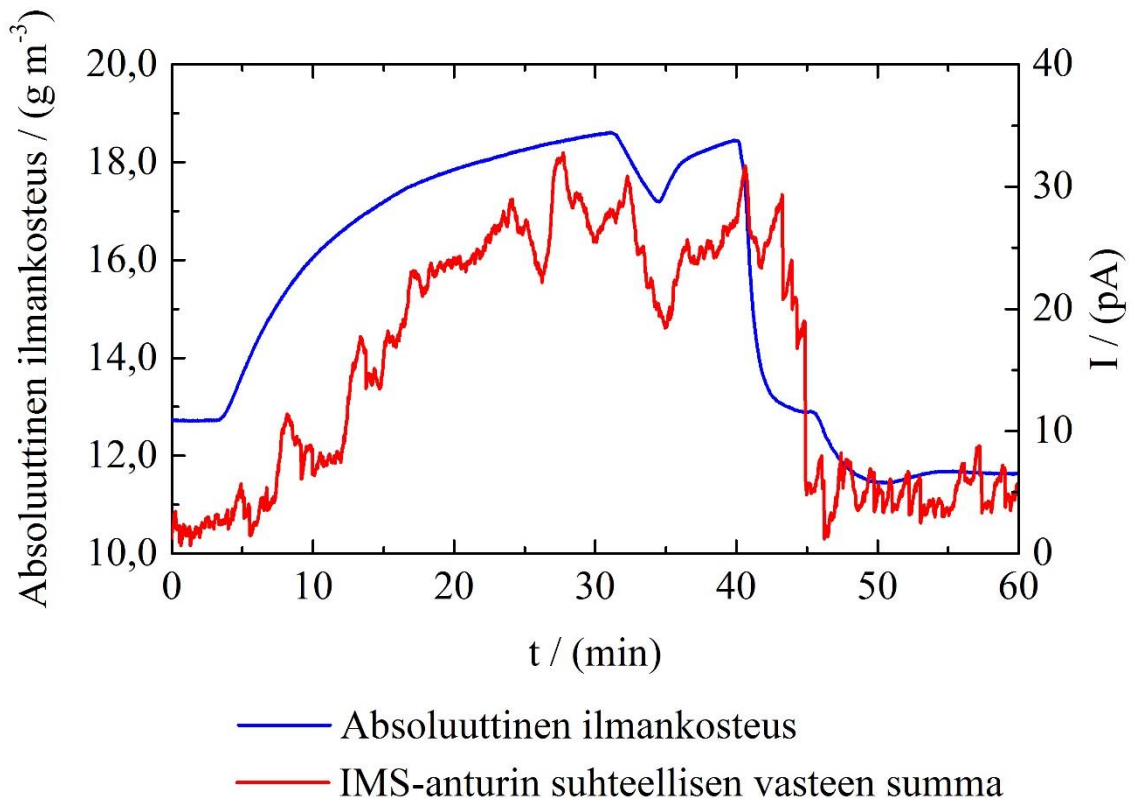
Koska ilman vesihöyry osallistuu ionisaatioreaktioon, on selvää, että ilmankosteuden muutokset vaikuttavat suoraan ionisaatioon. Tämä havaitaan pohjatason nousuna IMS:n absoluuttisessa vasteessa. Vesihöyryllä tehtyjen mittausten perusteella piirretystä kuvasta 18 voitiin kvalitatiivisesti todeta vasteen tosiaan kasvaneen ilman kosteuden kasvaessa. Kuvasta 18 B voitiin myös havaita IMS:n suhteellisen vasteen kasvaneen. Kun laitteen IMS:n vaste ilmaistiin ilmankosteusanturin vasteen funktiona, voitiin IMS mikrodetektorien vasteen olevan lineaarinen vesihöyrylle absoluuttisessa ilmankosteudessa $11,0\text{--}19,0\text{ g m}^{-3}$.

Vasteen pohjatason nousu voi peittää alleen haitallisten yhdisteiden antaman vasteen, jolloin niitä ei havaita ollenkaan. Esimerkiksi asetonilla on havainnollistettu vastaavaa ilmiötä (Mikedi et al., 2016). Kyseisessä tutkimuksessa ChemPro100-kaasunilmaisimelle rakennettiin pulssitettu näytteenottojärjestelmä, jolloin laite ei saturoidu jatkuvan näytteenkeruun vuoksi. Korkeassa ilmankosteudessa pohjataso peittää alleen asetonin antaman signaalin, mutta alhaisessa ilmankosteudessa signaali on selvästi havaittavissa. Ilmankosteuden vakioinnilla voidaan siis saavuttaa merkittävä hyöty laitteen toimintavarmuuden kannalta.

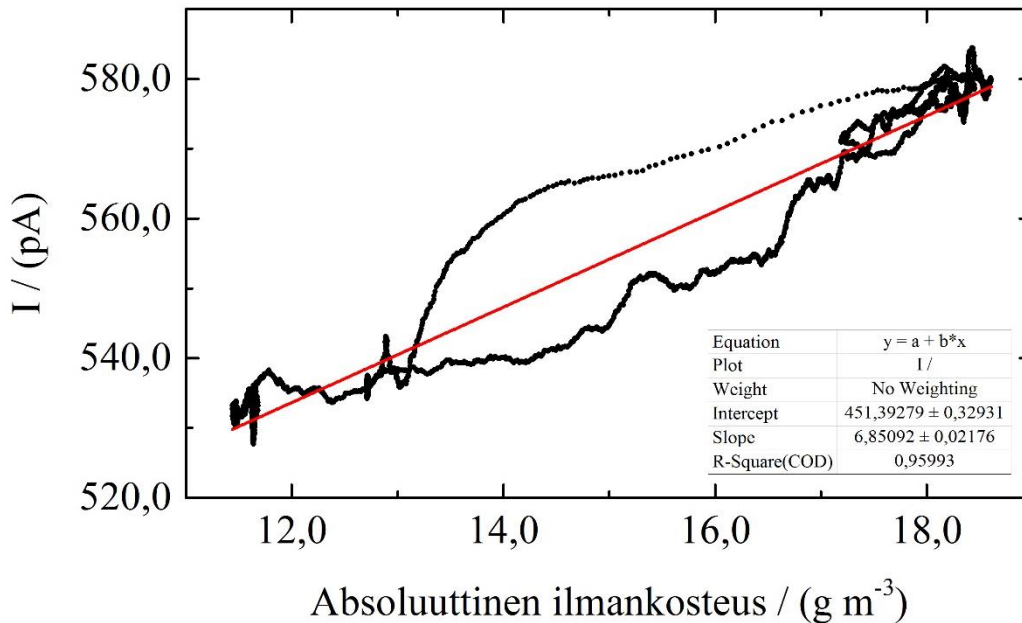
A



B



C



- IMS-anturin absoluuttisen vasteen summa
- IMS abs summa vs. abs ilmankosteus

Kuva 18. Ilmankosteus vaikuttaa ioniliikkuvuuspektrometriin kasvattamalla vastetta, kuten kuvasta A voitiin havaita. Näin ollen mahdollisia analyyttejä ei välttämättä havaita, jos pohjataso on kasvanut liian korkeaksi. Kuvasta B voitiin todeta myös suhteellisen vasteen kasvaneen. Kuvan C perusteella voitiin nähdä, että IMS-anturi reagoi kosteudenmuutoksiin, mutta kosteuden vaikutus anturivasteeseen ei ollut täysin johdonmukainen. Korrelaation kannalta on merkittävää, mikä on ympäristön ilmankosteuden muutosnopeus, ja onko muutos kasva vai laskeva.

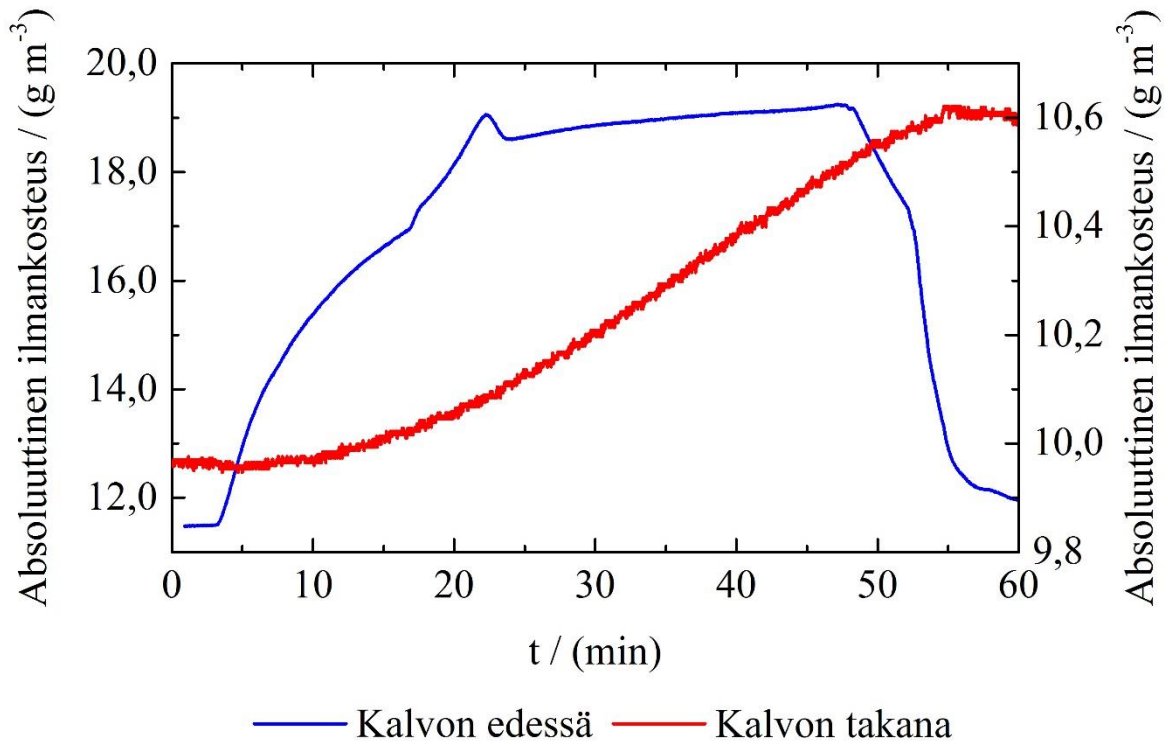
3.3 Polydimetyylisiloksaanikalvon vedenläpäisevyys

Polydimetyylisiloksaanin vedenläpäisevyyttä tutkittiin höyrystämällä vettä kuumailmapuhaltimella akryylimuoviseen testikammioon, jossa oli sisällä testikyvetti. Ilmankosteuden muutosta seurattiin testikyvetyssä olleen kalvon molemmilla puolilla ChemPro100-laitteilla. Mittaukset aloitettiin vallitsevasta ilmankosteudesta tai kuivaamalla kaapin ilmaa paineilmalla, jolloin päästiin absoluuttiseen ilmankosteuteen, jossa vesihöyryn pitoisuus oli noin $6,0 \text{ g m}^{-3}$. Höyrystämällä vettä voitiin vesihöyrynpitoisuus kasvattaa noin $21,0 \text{ g m}^{-3}$:ssa. Lämpötilaa ei säädetty mittauksen aikana, vaan se oli laboratorion vallitseva lämpötila $21,0\text{--}25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

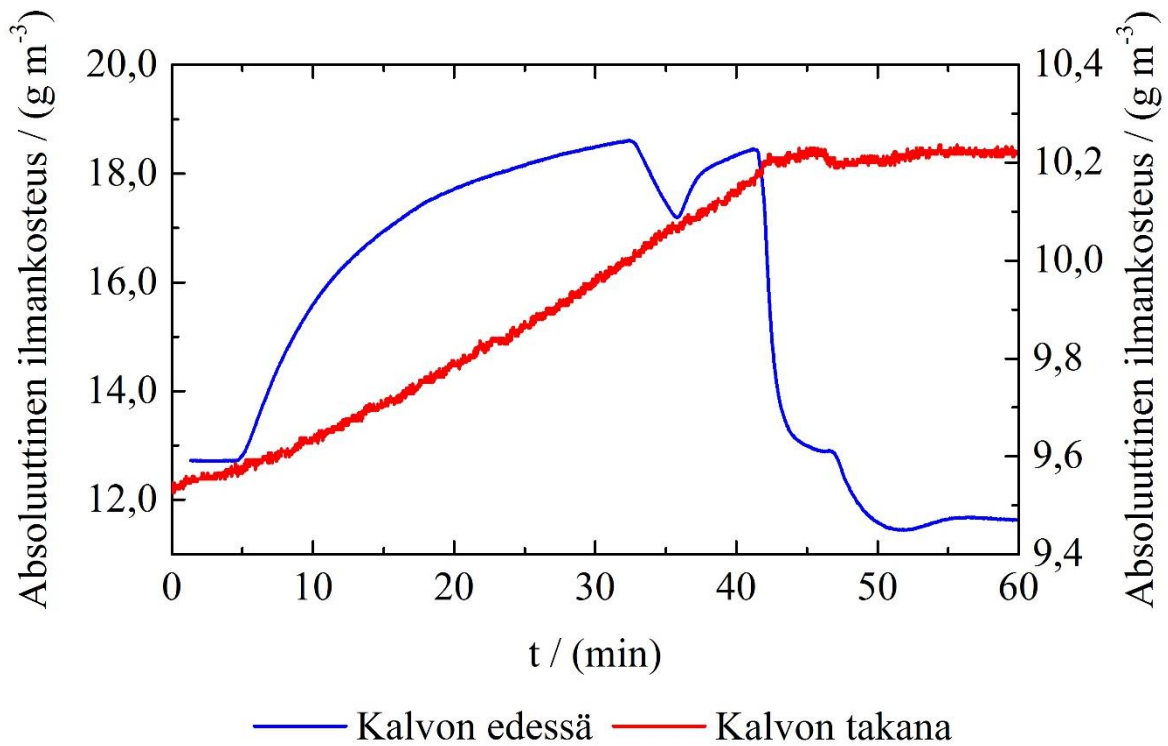
Kuvasta 19 voitiin havaita, ettei kyseinen silikonikalvo merkittävästi läpäise vesihöyryä. Vaikka altistuksen kesto oli yli 60 minuuttia, ei kalvon takana vallinnut ilmankosteus merkittävästi kasvanut. Kuvan 19 C tapauksessa altistus oli pisin ja siitä voitiin selkeimmin nähdä, kuinka altistuksen jatkuessa kostus kasvaa myös kalvon takana. Kosteuden lisääntymisestä huolimatta kalvo

hidastaa vesihöyryn siirtymistä laitteen antureihin, mikä taas pienentää suurten ja nopeiden kosteuden muutosten vaikutusta kaasunilmaisimen herkkiin antureihin. Tämä stabiloi ympäristön olosuhteita ilmankosteuden suhteen.

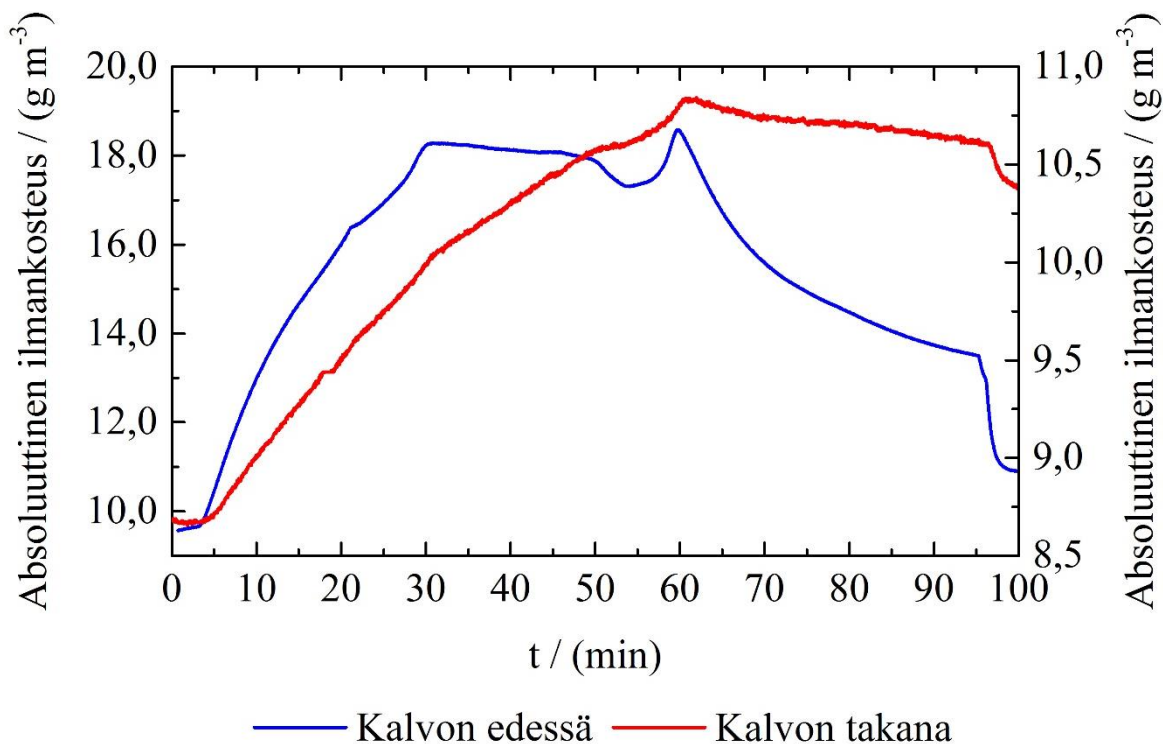
A



B



C



Kuva 19. PDMS-kalvoa altistettiin ympäristön vallitsevaa ilmankosteutta korkeammalle kosteudelle. ChemPro100-laitteilla mitattiin ilmankosteutta kalvon molemmilla puolilla. Kuvassa on esitetty kolme altistusta (A–C). Sinisellä viivalla ja vasemmanpuoleisella pystyakselilla on esitetty ilman absoluuttinen kosteus mittauslaitteistossa kalvon etupuolella. Kuvaajista voitiin havaita, että PDMS-kalvo pidättää vesihöyryä varsin hyvin, eikä ilmankosteus kasva kalvon takana vastaavasti kuin sen etupuolella.

Kalvon takana olevan laitteen käyrän suunnanmuutoksista nähtiin, että vesihöyry siirtyy varsin nopeasti PDMS-kalvon läpi, kun ulkopuolisen ympäristön ilman kosteus muuttuu. Kuten kuvasta 19 C voitiin havaita, kalvon takana oleva laite reagoi kosteuden muutokseen alle minuutissa, mikä on vasteaikana pieni.

3.4 2-kloorietyylietyylisulfidin diffuusio PDMS-kalvossa

Sinappikaasun simulanttiaineena käytettävän 2-kloorietyylietyylisulfidin diffuusiota kalvon läpi tutkittiin pitämällä simulantin pitoisuus mahdollisimman tarkasti vakiona ja määrittämällä simulantin pitoisuus useista pisteistä mittauksen aikana. Lisäksi kalvon takaa otettiin ilmanäytteenottoputkilla 45–118 minuutin näytteitä virtausnopeudella $1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, jolloin voitiin määrittää aikayksikössä diffuntoituneen simulantin määrä. Näytteiden simulanttipitoisuus määritettiin GC-MS-laitteistolla ja pitoisuutta tarkkailtiin jatkuvasti FTIR-laitteella, jotta pitoisuus saatiin pysymään mahdollisimman vakiona.

Diffuusion määrittämiseksi tehtiin neljä mittausta, joissa simulanttipitoisuus nostettiin 2–4 mg m⁻³:ssa, jonka jälkeen pitoisuus pyrittiin pitämään mahdollisimman tarkasti vakiona. Kun pitoisuus oli vakiintunut, aloitettiin ilmanäytteenotto kalvon takapuolisesta tilasta. Kalvon etupuolen simulanttikonsentraatio määritettiin myös ilmanäytteillä, joita oli kolme rinnakkaista jokaista mittauspistettä kohden. Kalvon kummankin puolen oli ChemPro100-laitteita, joiden SnO₂-puolijohdeanturin (ScCell1R_abs) vastetta tarkasteltiin diffuusion havaitsemiseksi.

Kun määritettiin ilmanäytteisiin absorboituneen simulantin massa aikayksikköä kohden, voitiin laskea PDMS-kalvon läpi diffuntoinut simulantin määrä. Taulukossa 7 on esitetty kussakin mittauksessa määritetyt simulantin keskipitoisuudet kalvon etupuolella sekä laskennallinen simulantin absorboitumisnopeus. Havaittiin, että absorboitumisnopeus kalvon takapuolella oli 15–35 % kalvon etupuolisesta absorboitumisnopeudesta. Kun oletetaan, että kaikki kalvon läpi diffuntoitunut simulantti absorboituu ilmanäytteenottoputken XAD-2-hartsiin, voidaan määrittää simulantin diffuusionopeus kalvossa tietyssä ympäristön simulanttipitoisuudessa.

Taulukko 7. 2-kloorietyylietyylisulfidin diffuntoituminen PDMS-kalvon läpi.

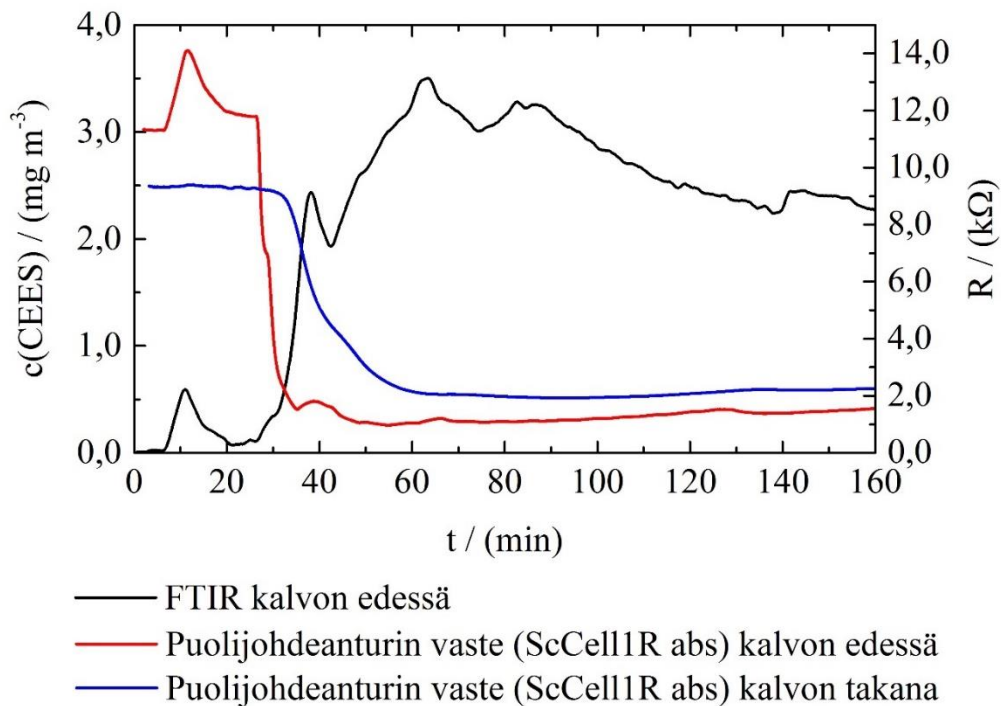
Mittaus	Konsentraatio kalvon etupuolella / (mg m ⁻³)	Simulantin absorboitumisnopeus / (µg min ⁻¹)		Simulantin absorboitumisnopeus kalvon takapuolella / (%)
		Kalvon edessä	Kalvon takana	
1	2,141	2,061	0,508	24,66
2	2,475	2,670	0,407	15,25
3	3,225	3,549	0,724	20,41
4	1,969	2,131	0,739	34,69

Kuvasta 20 voitiin havaita, kuinka CEES:n pitoisuuden kasvattaminen aiheutti resistanssin pienemisen. Kaikissa mittauksissa voitiin havaita, että CEES:n pitoisuuden kasvattaminen aiheuttaa vasteen sekä kalvon etupuolella, että sen takapuolella. Myös tästä voidaan näin ollen todeta CEES:n diffuntoituvan PDMS-kalvon läpi. Kalvon takapuolella vaste oli selvästi alhaisempi kuin etupuolella, mutta muutos vasteessa oli selkeä.

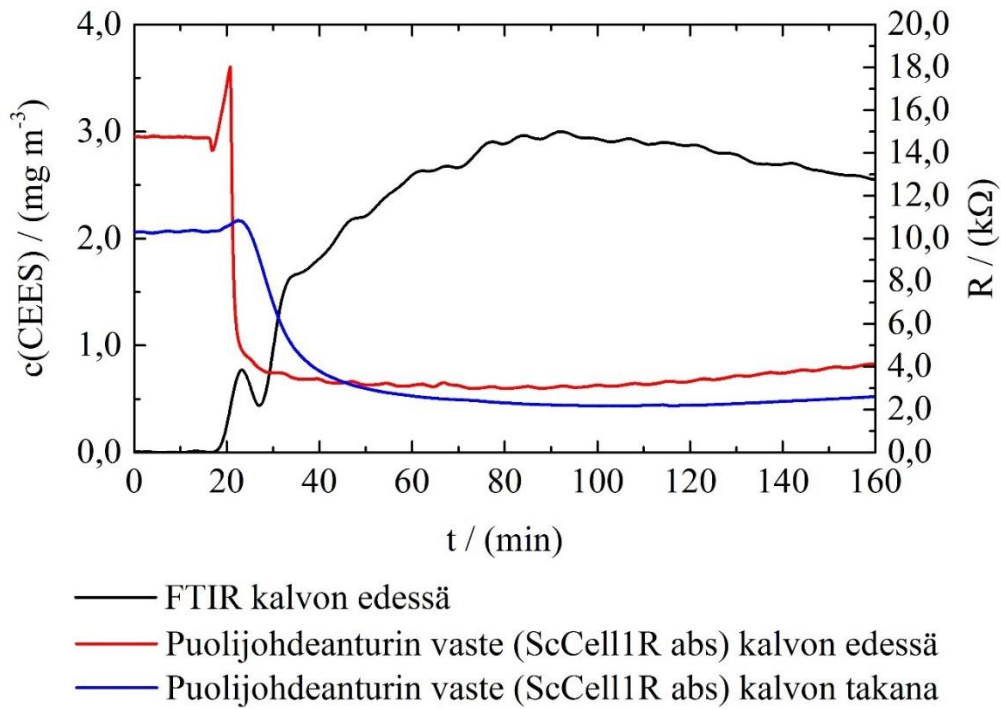
Kalvo selvästi tasoittaa puolijohdeanturin vasteen nopeita muutoksia ja näin ollen ei havaita teräviä vastepiikkejä, jotka aiheutuvat ympäristön ei-vaarallisista muutoksista, kuten ilmankosteuden nopeasta muutoksesta. Tämä voi osaltaan vähentää virheellisten ilmaisujen ilmenemistä, koska laite ei saa virheellisiä anturivasteita, jotka se voi käsittää vaarallisina kemikaaleina ympäröivässä ilmassa. Toisaalta epäherkempi reagointi aiheuttaa viiveen myös silloin, kun ympäristössä on haitallisia kemikaaleja.

Kun tarkasteltiin tarkemmin altistuskuvaajia, voitiin havaita, että aineiden diffuntoituminen kalvon läpi aiheuttaa viiveen anturivasteessa. CEES:n tapauksessa kyse oli 5–7 minuutin viiveestä verrattuna kalvon etupuolella olleeseen kaasunilmaisimeen. Viive on havaittavissa sekä pitoisuuden kasvaessa, että laskiessa, jolloin laite itse asiassa reagoi miltei välittömästi pitoisuuden laskuun, mutta anturivasteen pienentyminen eli resistanssin kasvu on varsin hidasta kalvon etupuolella olleeseen laitteeseen verrattuna. Tämä voi johtua ainakin siitä, että vaikka simulantin pitoisuus kalvon etupuolella laskisi nolleen, on kalvoon edelleen absorboituneena simulanttia, joka jatkaa diffuntoitumistaan kalvon läpi.

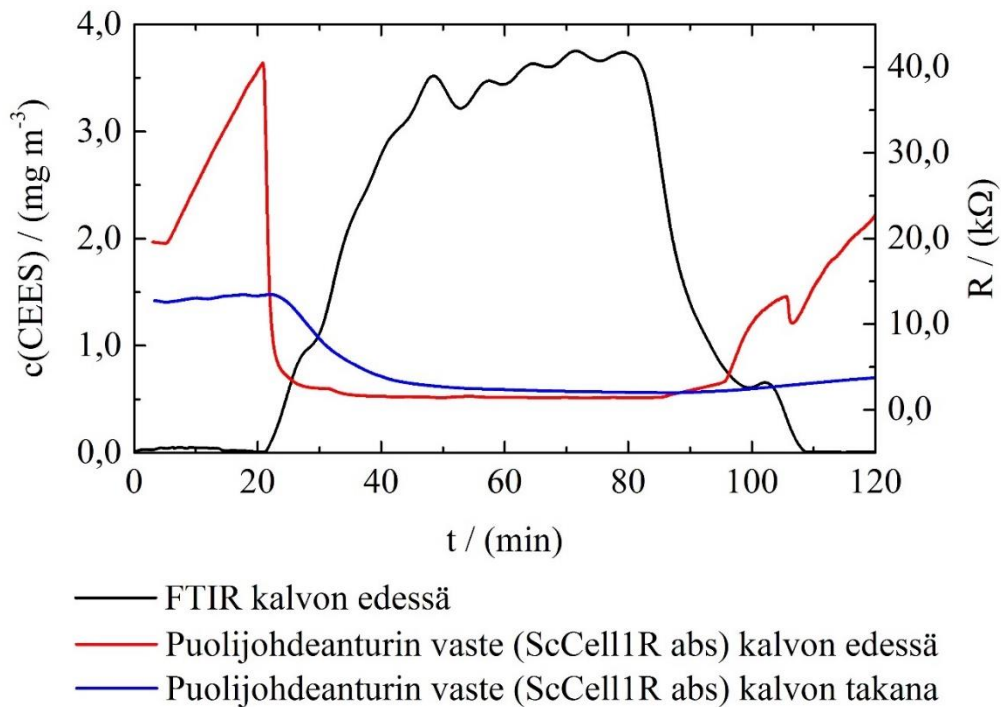
A



B



C



Kuva 20. Kuvassa on esitetty kolme CEES:llä PDMS-kalvolle tehtyä altistusta. CEES:n voitiin havaita diffuntoituvan kalvon läpi, sillä puolijohdeanturi antaa selvän vasteen, joka noudattelee kalvon etupuolella olevan laitteen anturivastetta. Vasteessa on kuitenkin havaittavissa viive, joka johtuu aineen diffuntoitumisesta kalvon läpi ennen päätymistään laitteen anturille.

3.5 Dimetyylimetyylifosfonaatin diffuusio PDMS-kalvossa

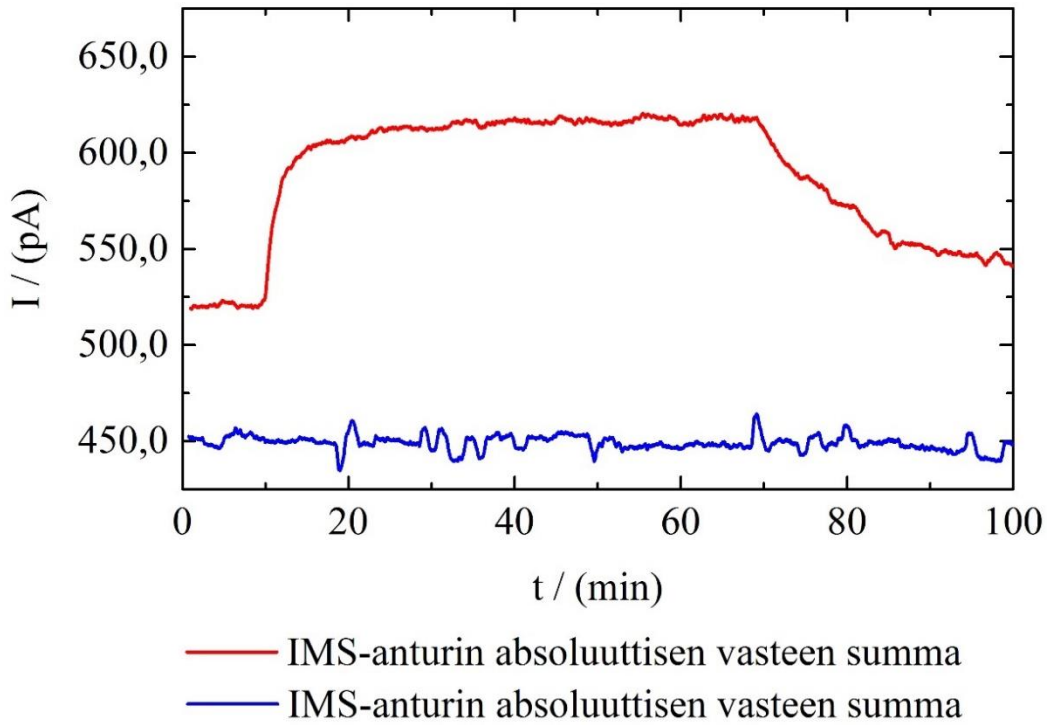
Dimetyylimetyylifosfonaatin (DMMP) diffuusiota tutkittiin kalvon vastaavasti kuin CEES:llä. Pitoisuus pyrittiin pitämään mahdollisimman tasaisena ja pitoisuutta mitattiin ChemPro100-laitteilla kalvon molemmin puolin sekä etupuolella FTIR-spektrometrillä. Lisäksi otettiin XAD-2-ilmanäytteitä kolmen rinnakkaisen sarjoissa. Määritysten tulokset on esitetty taulukossa 8.

Kuvasta 21 voitiin havaita, ettei DMMP diffuntoidu PDMS-kalvon läpi käytännössä ollenkaan. Kalvon etupuolisen laitteen IMS-käyrässä havaitaan selvä vaste DMMP:lle ja anturi selvästi satureituu jo varsin alhaisella 0,1–0,2 mg m⁻³ pitoisuudella. Kalvon takapuolella sen sijaan ei ole havaittavissa minkäänlaista vastetta. Jos DMMP diffuntoituisi edes hyvin vähäisissä määrin PDMS-materiaalin läpi, se havaittaisiin IMS-anturin herkkyyden vuoksi myös kalvon takapuolella.

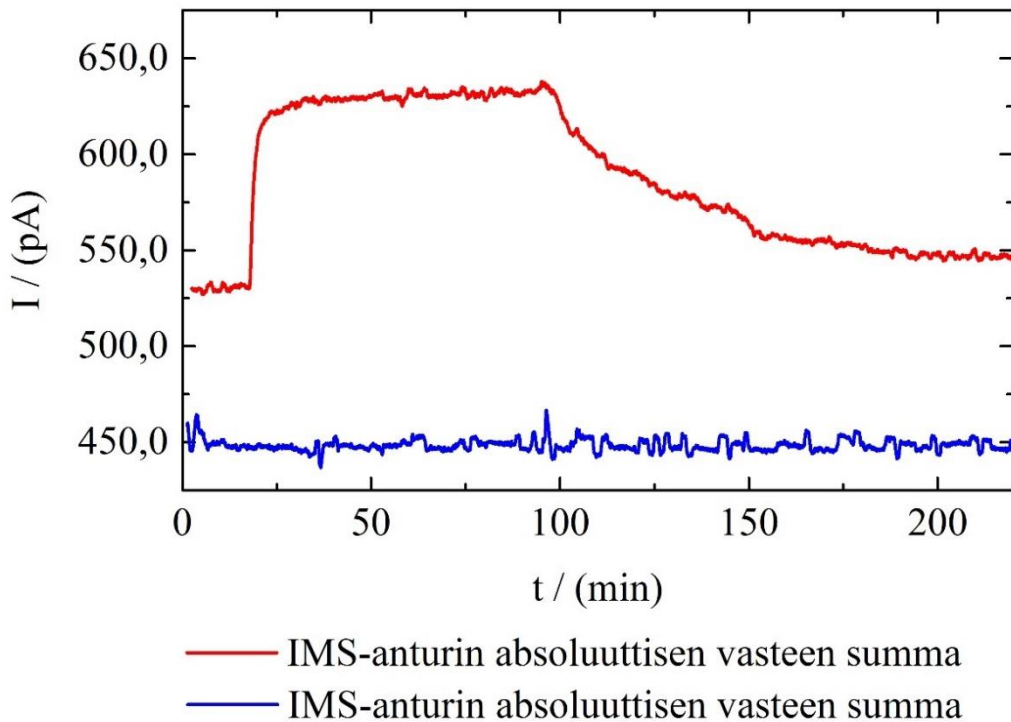
Taulukko 8. Dimetyylimetyylifosfonaatin diffuntoituminen PDMS-kalvon läpi.

Mittaus	Konsentraatio kalvon etupuolella / (mg m ⁻³)	Simulantin absorboitumisnopeus / (µg min ⁻¹)		Simulantin absorboitumisnopeus kalvon takapuolella / (%)
		Kalvon edessä	Kalvon takana	
1	0,247	0,266	0,000	0,00
2	0,566	0,609	0,000	0,00

A



B



Kuva 21. DMMP:n diffuusiota PDMS-kalvossa tutkittiin kahdella altistuksella. Mittausten A ja B kuvista voidaan havaita, ettei DMMP diffundoitunut PDMS-kalvon läpi, sillä kalvon takapuolella olleen laitteen IMS:n absoluuttisessa summavasteesta ei havaittu mitään muutosta. Kalvon etupuolella pitoisuuden nousu voidaan taas selvästi havaita saturoituneesta IMS:n vasteesta.

3.6 Rikkisinappikaasun diffuusio PDMS-kalvossa

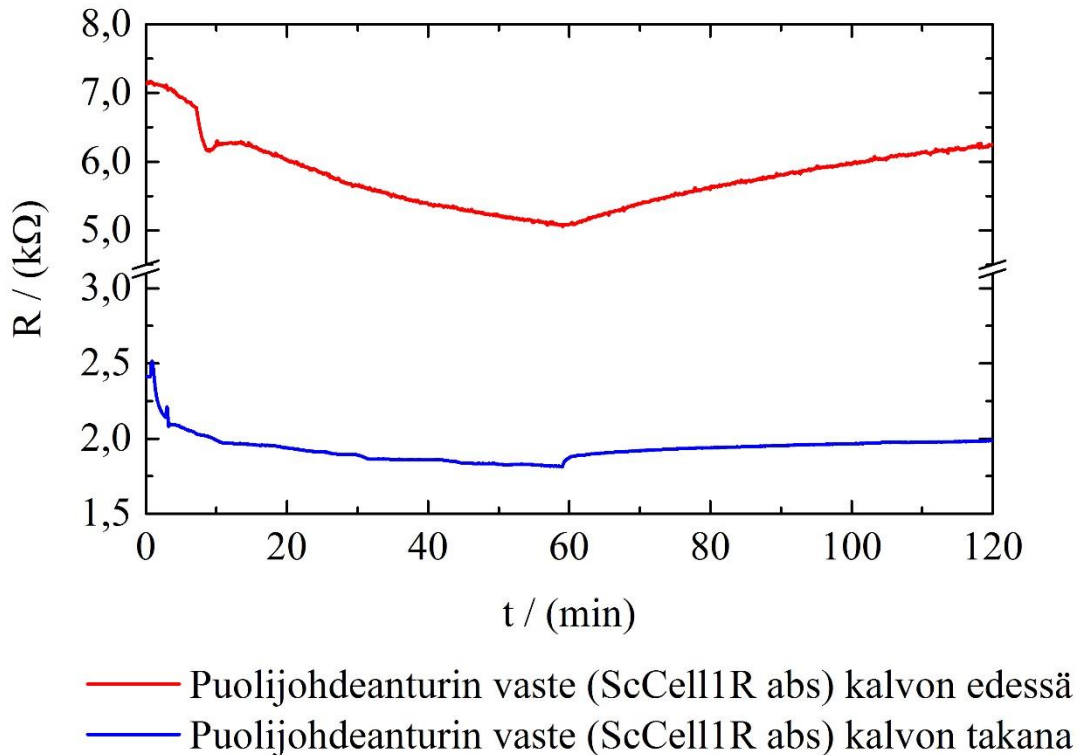
Rikkisinappikaasun diffuntoitumista PDMS-kalvossa tutkittiin laitteistossa, jossa oli kaksi keskenään samanlaista eksikkaattoria, joihin oli pingotettuna PDMS-kalvo. Eksikkaattorien yläosia huuhdeltiin jatkuvalla ja tasaisella ilmavirtauksella, johon tuotettiin vakiopitoisuus sinappikaasua höyrystämällä sitä kaasutiiviin injektioruiskun kärjestä vakionopeudella.

Rikkisinappikaasu diffuntoitui PDMS-kalvon läpi. Mittauksissa kalvon etupuolinen pitoisuus oli 1,62–1,71 mg m⁻³, jolloin ilmanäytteisiin absorboitui sinappikaasua nopeudella 3,25–3,42 µg min⁻¹. Kalvon takapuolella sinappikaasua absorboitui nopeudella 0,27–0,47 µg min⁻¹. Kun verrataan tulosta CEES:llä tehtyihin mittauksiin luvussa 3.4, oli tulos odotetun kaltainen aineiden samankaltaisuuden vuoksi. Sinappikaasu diffuntoitui jotakuinkin yhtä tehokkaasti kalvon läpi eli absorboitumisnopeus oli 7,77–14,31 % kalvon takana verrattuna etupuoleen. Tulokset on esitetty taulukossa 9.

Rikkisinappikaasun voitiin havaita diffuntoituvan kalvon läpi myös ChemPro 100-laitteella, sillä puolijohdeanturilla saatiin vaste altistuksen alettua. Diffuusio vaikutti tapahtuvan varsin nopeasti, sillä pitoisuuden lähdettyä nousuun tai laskuun kalvon takapuolella ollut laite reagoi muutokseen miltei välittömästi. Puolijohdeanturin vasteaika oli 1–2 minuuttia.

Taulukko 9. Rikkisinappikaasun diffuntoituminen PDMS-kalvon läpi.

Mittaus	Konsentraatio kalvon etupuolella / (mg m ⁻³)	Simulantin absorboitumisnopeus / (µg min ⁻¹)		Simulantin absorboitumisnopeus kalvon takapuolella / (%)
		Kalvon edessä	Kalvon takana	
1	1,711	3,421	0,266	7,77
2	1,623	3,247	0,465	14,31



Kuva 22. Rikkisinappikaasu diffuntoitui PDMS-kalvon läpi. Puolijohdeanturi antoi vasteen miltei välittömästi kalvon molemmiin puolin. Vasteajalla oli eroa 1–2 minuuttia kalvon takana verrattuna etupuoleen.

3.7 Sariinin diffuusio PDMS-kalvossa

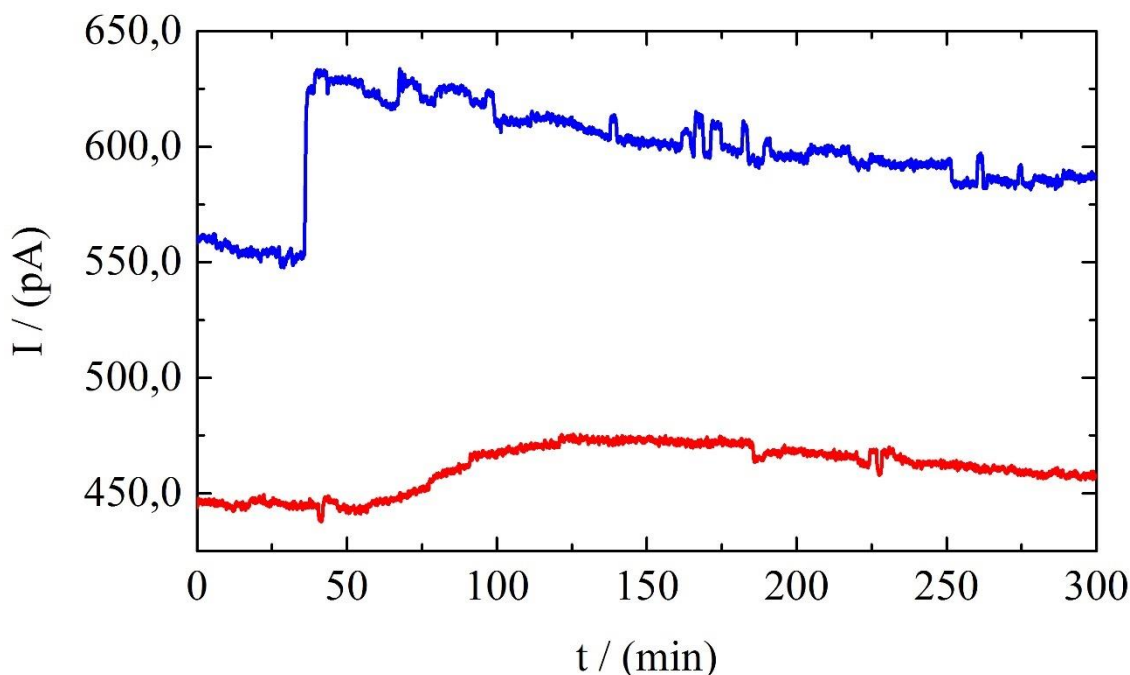
PDMS-kalvoa altistettiin sariinille siten, että kalvon etupuolella sariinin pitoisuus oli 1,72–2,06 mg m^{-3} . Tällöin sariini absorboitui ilmanäytteisiin kalvon etupuolella nopeudella 4,12–3,31 $\mu\text{g min}^{-3}$ ja takapuolella 0,132–0,04 $\mu\text{g min}^{-1}$. Näin ollen noin 1,17–3,20 % sariinista diffuntoitui PDMS-kalvon läpi, kuten taulukosta 10 voitiin todeta.

Myös ChemPro100-kaasunilmaisimilla tehdyissä mittauksissa havaittiin myös sariinin diffuntoituminen kalvon läpi, kuten kuvasta 23 voitiin todeta. Kalvon etupuolisen laitteen IMS saturoitui miltei välittömästi altistuksen alkaessa, mutta kalvon takapuolella altistus tapahtui selvästi hitaammin ja sariinin pitoisuus oli niin pieni, ettei IMS saturoitunut mittauksen aikana. Kuitenkin kalvon pidensi IMS:n vasteaikaa noin 20 minuuttiin altistuksen alkamisesta.

Mittauksen perusteella voidaan todeta, että vaikka sariinin diffuntoituminen kalvon läpi oli varsin vähäistä, se oli kuitenkin riittävän tehokasta, jotta kaasunilmaisimien saattoi sen havaita.

Taulukko 10. Sariinin diffuntoituminen PDMS-kalvon läpi.

Mittaus	Konsentraatio kalvon etupuolella / (mg m^{-3})	Simulantin absorboitumisnopeus / ($\mu\text{g min}^{-1}$)		Simulantin absorboitumisnopeus kalvon takapuolella / (%)
		Kalvon edessä	Kalvon takana	
1	2,062	4,123	0,132	3,20
2	1,724	3,314	0,039	1,17



— IMS-anturin absoluuttisen vasteen summa kalvon edessä
 — IMS-anturin absoluuttisen vasteen summa kalvon takana

Kuva 23. Sariini diffuntoituu PDMS-kalvon läpi. Kalvon takana ollut laite antaa IMS:llä vasteen noin 20 minuuttia sariinialtistuksen alkamisesta. Kalvon etupuolella olleen laitteen IMS sen sijaan saturoituu miltei välittömästi, mutta takapuolella sariinipitoisuus kasvaa niin hitaasti, ettei laitteen IMS ehdi saturoitua.

3.8 Somaanin diffuusio PDMS-kalvossa

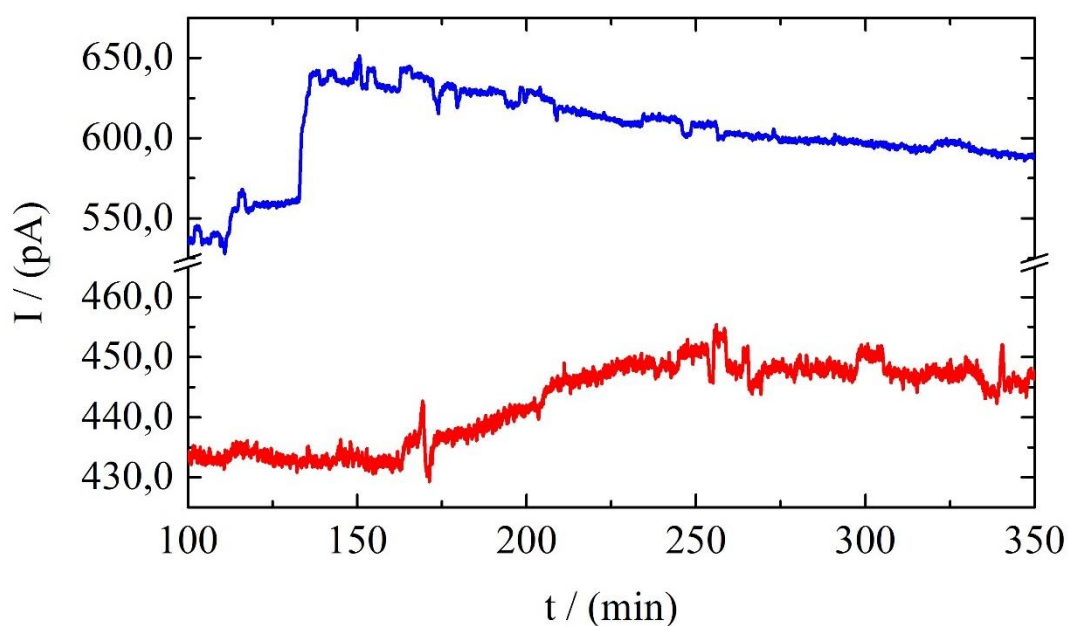
Kuten sariini, myös somaani läpäisi PDMS-kalvon, jopa hieman sariinia tehokkaammin. Somaanin pitoisuus kalvon etupuolella oli $1,07 \text{ mg m}^{-3}$, jolloin ilmanäytteisiin absorboitui $2,23 \mu\text{g min}^{-1}$ kalvon etupuolella ja $0,03 \mu\text{g min}^{-1}$ takapuolella. Tällöin noin 1,45 % somaanista diffuntoitui kalvon läpi. Tulokset on esitetty taulukossa 11.

ChemPro100-laitteilla havaittiin myös somaanin diffuntoituminen kalvon lävitse, kuten kuvasta 24 voitiin havaita. Kalvon etupuolisen laitteen IMS saturoitui sariinin tapaan miltei

välittömästi altistuksen alkaessa. Kalvon takapuolella sen sijaan saturoitumista ei tapahdu, mutta vasteaika altistuksen alkamisesta oli noin 35 minuuttia.

Taulukko 11. Somaanin diffuntoituminen PDMS-kalvon läpi.

Mittaus	Konsentraatio kalvon etupuolella / (mg m^{-3})	Simulantin absorboitumisnopeus / ($\mu\text{g min}^{-1}$)		Simulantin absorboitumisnopeus kalvon takapuolella / (%)
		Kalvon edessä	Kalvon takana	
1	1,073	2,229	0,032	1,45



— IMS-anturin absoluuttisen vasteen summa kalvon edessä
 — IMS-anturin absoluuttisen vasteen summa kalvon takana

Kuva 24. Somaani diffuntoituu PDMS-kalvon läpi. Vastaavasti, kuten sariinilla, kalvon etupuolinen laite saturoituu, mutta takapuolella saturoitumista ei tapahdu. IMS:n vaste aika oli noin 30 minuuttia pitempi kalvon takana.

3.9 VX:n diffuusio PDMS-kalvossa

VX:llä tehtiin kalvolle kaksi perättäistä altistusta vastaavalla laitteistolla kuin muillakin taisteluaaineilla. VX:n kalvon etupuolinen pitoisuus oli $1,66\text{--}2,40 \text{ mg m}^{-3}$. Mittauksessa kalvon etupuolelta ilmanäytteisiin absorboitui nopeudella $3,32\text{--}4,81 \mu\text{g min}^{-1}$ VX:ää. VX:n tapauksessa oli kuitenkin DMMP:n tavoin kuvaavaa, ettei kalvon takapuolelta saatu minkäänlaista vastetta IMS:llä, kuten kuvasta 25 voitiin havaita. VX ei siis diffuntoidu kyseisen PDMS-kalvon läpi. GC-MS-

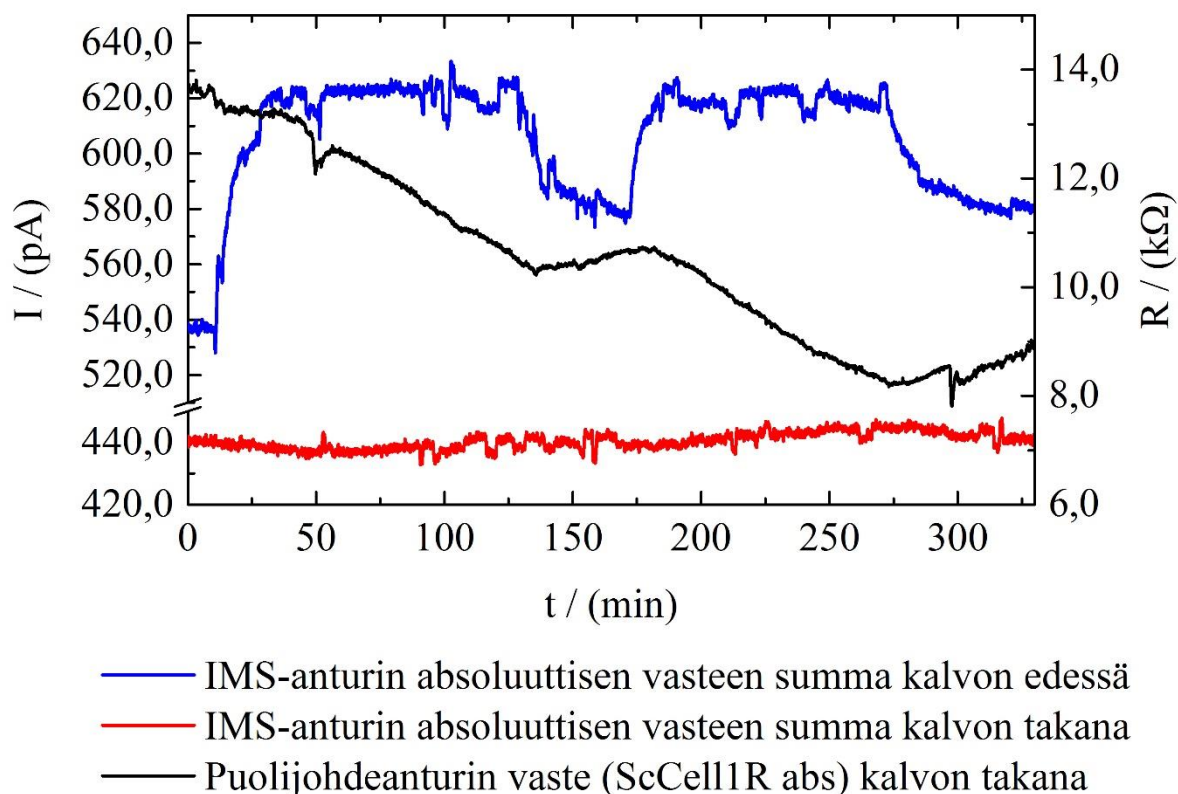
analyysin perusteella tulos voitiin vahvistaa, sillä kalvon takapuolisista XAD-2-ilmanäytteistä saaduissa tuloksissa ei ollut VX:n antamaa signaalia, kuten taulukon 12 perusteella voitiin todeta.

Kun tarkasteltiin lisäksi puolijohdeanturin antamaa vastetta kalvon takapuolella, voitiin havaita, että anturi reagoi VX:n konsentraation muutoksiin kalvon etupuolella. Näin ollen jonkin yhdisteen pitäisi diffundoitua kalvon läpi. GC-MS-analyysin perusteella voitiin todeta, että VX:n hajoamistuotteet 2-(N,N-diisopropyyliamino)etaanitioli ja bis-N,N-diisopropyyliaminoetaanidisulfidi siirtyvät kalvon läpi. Kalvon kummallakin puolella havaittiin kyseinen hajoamistuote ilmanäyttein, joskin kvalitatiivisesti tarkasteltuna pienemmässä määrin kalvon takapuolelta.

Taulukko 12. VX:n diffuntoituminen PDMS-kalvon läpi.

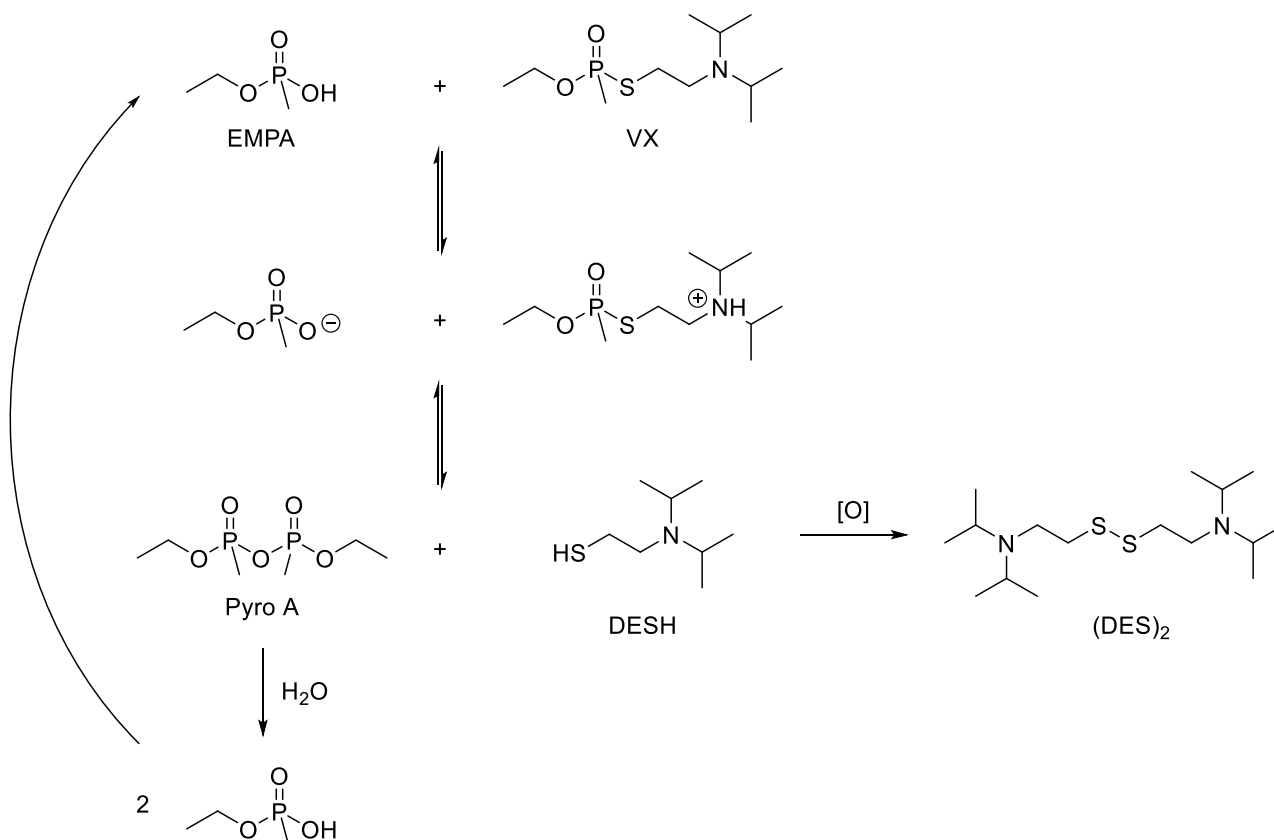
Mittaus	Konsentraatio kalvon etupuolella / (mg m ⁻³)	Simulantin absorboitumisnopeus / (µg min ⁻¹)		Simulantin absorboitumisnopeus kalvon takapuolella / (%)
		Kalvon edessä	Kalvon takana	
1	1,660	3,320	0,000	0,00
2	2,402	4,805	0,000	0,00

Kuvasta 25 voitiin havaita, että puolijohdeanturi reagoi varsin nopeasti VX:n pitoisuuden muutoksille. Kun tarkasteltiin VX:n pitoisuutta kuvastavaa IMS-anturin antamaa vastetta suhteessa puolijohdeanturiin, voitiin havaita, että puolijohdeanturi reagoi noin kymmenen minuuttia VX:n pitoisuuden alettua nosta tai laskea. Anturi reagoi toistuvasti pitoisuuden muutokseen ja resistanssin lasku on looginen reaktio, kun analyytti joutuu puolijohdeanturille.



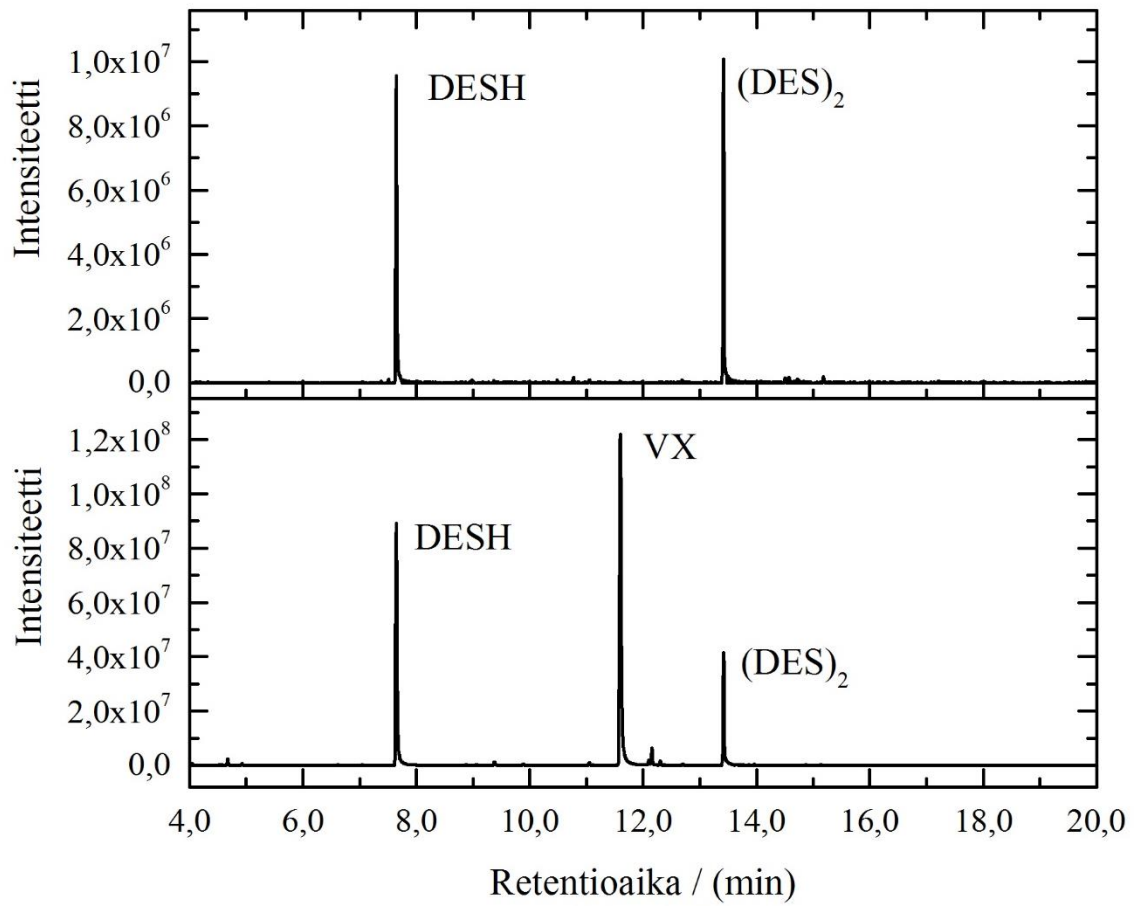
Kuva 25. VX:lle tehtiin kaksi peräkkäistä altistusta. Kuvasta voitiin havaita, ettei VX diffundoitu kyseisen PDMS-kalvon läpi. Kalvon etupuolisen laitteen IMS:n vastekäyrästä voitiin selvästi havaita VX:n antama vaste, mutta kalvon takapuolella ei havaittu minkäänlaista vastetta. Tästä huolimatta puolijohdeanturin vasteesta voidaan havaita hajoamistuotteiden diffundoituvan kalvon läpi. Lisäksi puolijohdeanturin vasteen muutoksista voitiin todeta, että puolijohdeanturin reagointi oli nopeaa VX:n pitoisuuden muutoksille. Kyseessä voi olla esimerkiksi VX:n hajoamistuote 2-(N,N-diisopropyyliamino)etaanitioli (DESH), joka havaittiin GC-MS-analyysissä ilmanäytteestä.

Kosteuden ollessa läsnä VX hajoaa autokatalyyttisesti reagoiessaan etyyylimetyylifosfonihapon (EMPA) kanssa. Tällöin muodostuu 2-(N,N-diisopropyyliamino)etaanitiolia (DESH) ja O,O-dietyylidimetyylifosfonaattia (pyro A). Pyro A voi edelleen reagoida veden kanssa muodostaen EMPA:a, kuten kuvassa 26 on esitetty. DESH voi edelleen hapettavissa olosuhteissa reagoida itsensä kanssa muodostaen bis-N,N-diisopropyyliaminoetaanidisulfidia ((DES)₂) (Groenewold, 2010). GC-MS:lla analysoiduista näytteistä havaittiin kalvon takapuolelta DESH:a ja (DES)₂:a, jotka voisivat myös aiheuttaa vasteen puolijohdeanturille. Mikäli DESH ja (DES)₂ diffundoituvat PDMS-kalvon läpi, voitaisiin sitä mahdollisesti käyttää VX:n tunnistukseen, vaikka VX ei läpäisekään kalvoa. Toisaalta pitkä vasteaika verrattuna IMS:iin voi aiheuttaa tällaisenaan vaaran käyttäjälle.



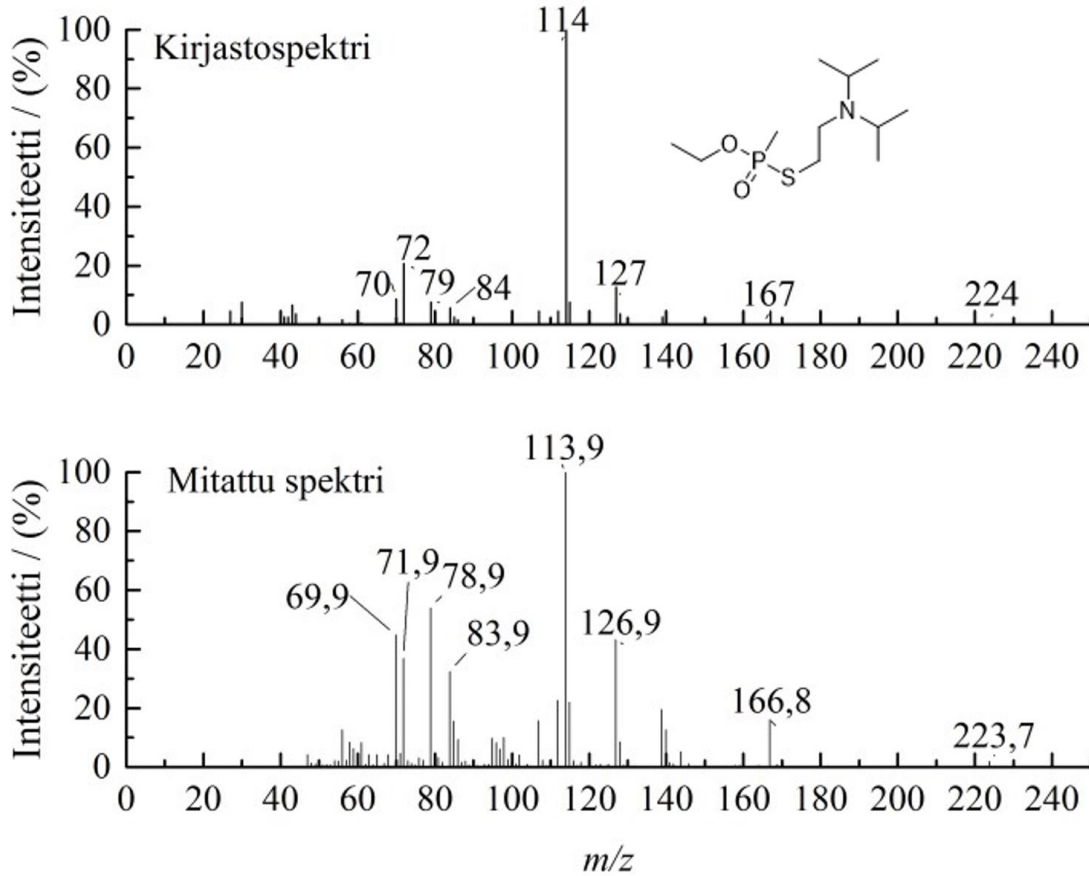
Kuva 26. VX:n autokatalyyttisessä hydrolyysissä etyylimetyylifosfonihapon (EMPA) läsnä ollessa muodostuu 2-(N,N-diisopropyylimino)etaanitiolia (DESH) ja O,O-dietyylidimetyylifosfonaattia (pyro A), joka edelleen reagoi etyylimetyylifosfonihapoksi. Hapettavissa oli suhteissa DESH:sta muodostuu bis-N,N-diisopropyyliminoetaanidisulfidia ((DES)₂).

Kuvan 27 eristetyn ionin kromatogrammista ($m/z = 114$) voidaan havaita kaksi piikkiä kalvon takapuolelta otetusta näytteestä. Kuvan 27 massaspektrien perusteella kyseessä ovat VX:n hajoamistuotteet DESH (RT = 7,65 min) ja (DES)₂ (RT = 13,42 min). Kalvon takapuolelta tehdyn analyysin eristetyn ionin kromatogrammista (EIC) voidaan nähdä lisäksi kolmas piikki (RT = 11,50 min), joka kuuluu VX:lle. Hajoamistuotteiden retentioajat sekä massaspektrit ovat vastaavat kummassakin tapauksessa. Mitatut ja kirjastomassaspektrit on esitetty kuvassa 28.

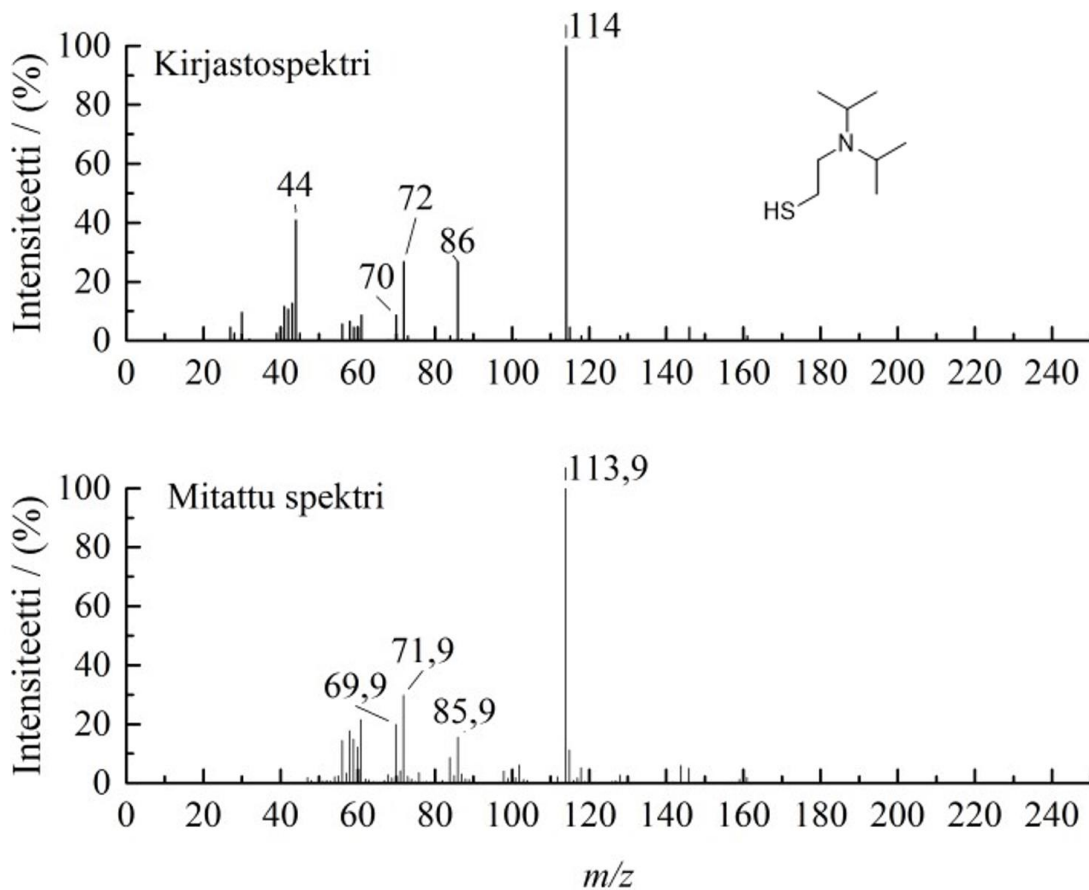


Kuva 27. VX:n hajoamistuotteet DESH ja (DES)₂ voitiin havaita ilmanäytteestä kalvon taka- (A) ja etupuolelta (B). Kuitenkaan kalvon takapuolella ei havaittu VX:ää, vaikka hajoamistuotteet olivatkin selkeästi havaittavissa. Kunkin piikin mitatut ja kirjastomassaspektrit on esitetty kuvassa 28.

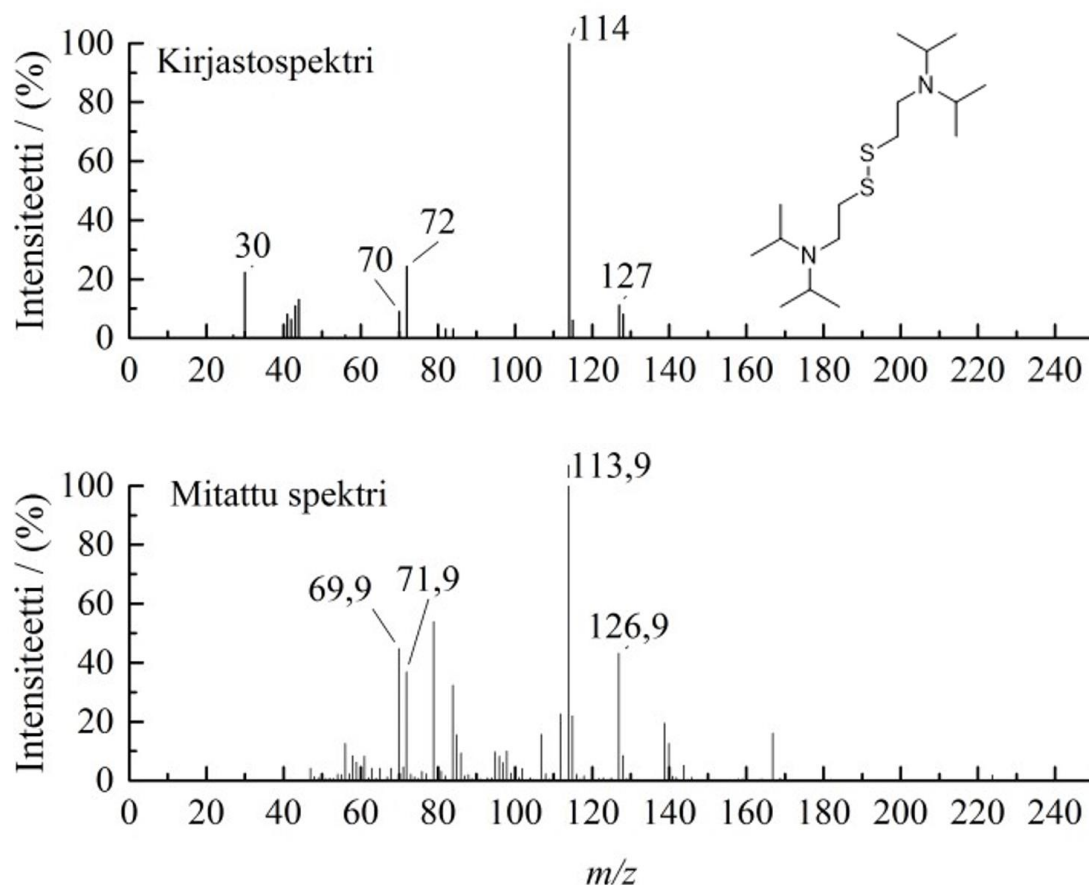
A



B



C



Kuva 28. VX:n (A) sekä sen hajoamistuotteiden 2-(N,N-diisopropyyliamino)etaanitiolin (DESH) (A) ja bis-N,N-diisopropyyliaminoetaanidisulfidin ((DES)₂) (B) massaspektrit (Kostiainen, 2000). Kaikilla kolmella ionilla $m/z = 114$ ($\text{CH}_2=\text{N}^+(\text{i-Pr})_2$) on runsain (Rohrbaugh, 2008), joten sitä käytettiin eristetyin ionin kromatogrammeissa kuvassa 27.

3.10 Membraaninäytteensyötön rakenne

ChemPro100-kaasunilmaisin on kenttäkäyttöön suunniteltu laite, jonka tulisi olla rakenteeltaan ja käyttöliittymältään mahdollisimman käyttäjäystävällinen. Tämän vuoksi membraaninäytteensyötön rakenteen suunnittelussa pyrittiin ottamaan huomioon lisälaitteen käytettävyys sekä liitettävyys laitteen nykyiseen rakenteeseen, jotta laitteen nykyisen rungon muutoksilta välttyttäisiin. Lisälaitteen rungon valmistamiseen käytettiin 3D-tulostinta, jossa tulostusfilamenttina oli PLA-muovi.

Kuvassa 29 on esitetty membraaninäytteensyötön toimintaperiaate. Tutkimuksessa kokeiltiin kolmea erilaista rakennemallia näytteensyötön rakenteeksi. Kaikissa rakenteissa periaate oli, että se voidaan liittää suoraan kaasunilmaisimeen omilla liitännöillään ChemPro100:n varusteisiin kuuluu kierteellinen lisäkorkki, jota voidaan käyttää esimerkiksi letkun liittämiseen laitteeseen käyttötarpeen mukaan. Membraaninäytteensyötön tukirakenne päätettiin liittää tähän tukirakenteeseen ja 3D-malli tehtiin mittoihin tämän perusteella.

Tukiverkon verkkorakenteeksi kokeiltiin neljää eri vaihtoehtoa: kierteellinen, uritettu sekä kapea ja leveä rei'itetty verkkorakenne, jotka on esitetty kuvassa 30. 3D-tulostin kykeni tulostamaan uritetun ja rei'itetyn rakenteen. Näistä kahdesta rei'itetty rakenne osoittautui vahvemmaksi rakenteellisesti sekä tulostustulokseltaan paremmaksi kuin uritettu. Näiden lisäksi mallinnettiin neljäs vaihtoehto, joka oli rakenteeltaan rei'itetty, mutta sen halkaisijaa oli kasvatettu kalvon tehollisen pinta-alan lisäämiseksi.

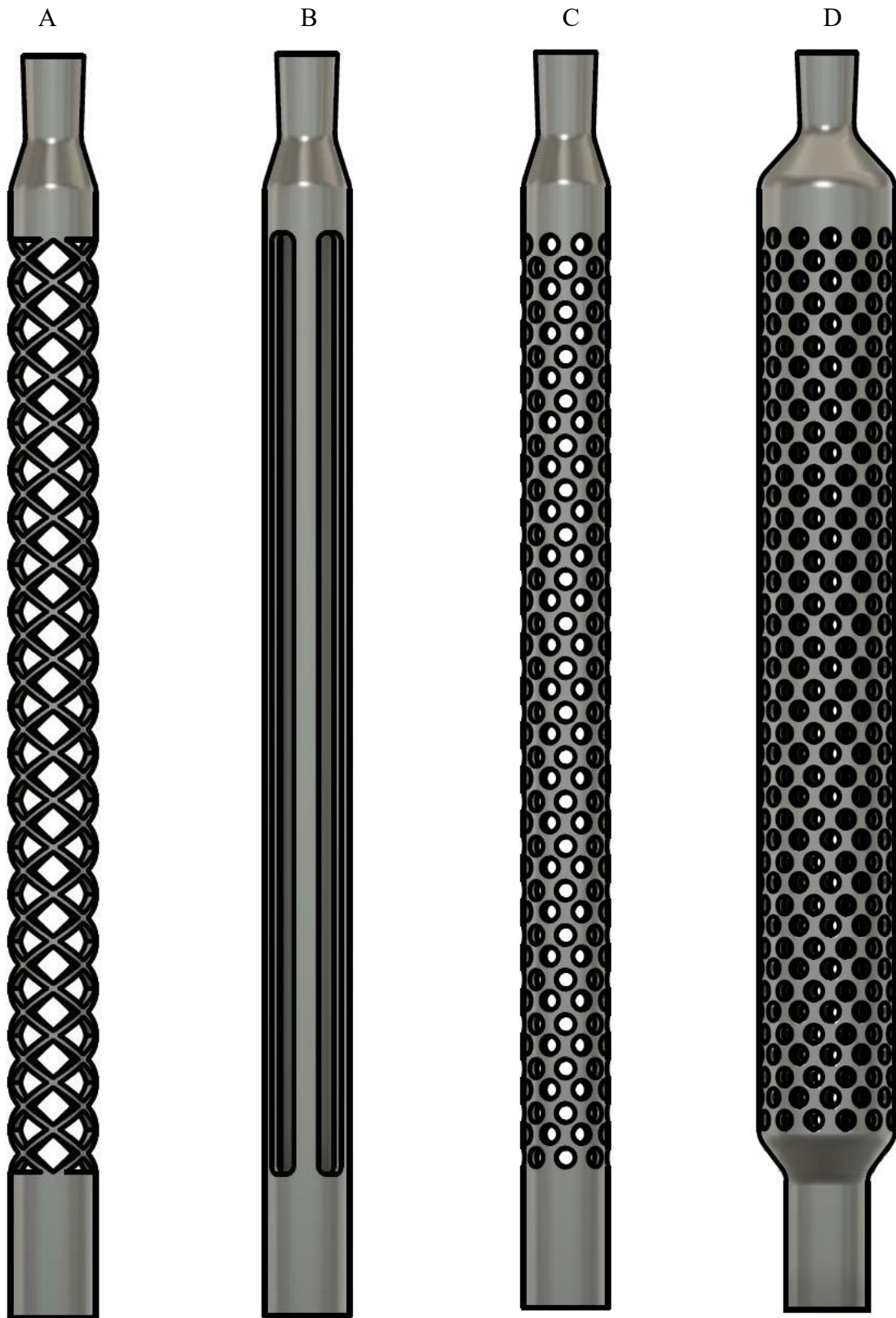
Leveän rei'itetyn näytteensyöttömallin mitat on esitetty kuvassa 31. Tulostamista varten kaikkien mallien alapäähän lisättiin putkirakennetta selvästi leveämpi levy, jonka avulla kappale pysyi pystyssä tulostuksen ajan. Levy leikattiin pois kappaleen valmistuttua.

Tukirakenteen pää mallinnettiin siten kartioksi, että siihen olisi mahdollista liittää suoraan uros Luer slip -liitos, jonka rakenne ja ominaisuudet on määritelty kansainvälisen standardoimisjärjestön (ISO) standardissa ISO 594/1 (International Organization of Standardization, 1986). Näin ollen voitiin käyttää ruiskusuodattimeksi soveltuvaa aktiivihiihluodattinta, joka on tarpeeksi pieni, jotta rakenteesta ei tullut liian raskasta. Lisäksi aktiivihiihluodattinta ei tarvinnut sijoittaa kauemmas näytteensyötöstä, jolloin liitos olisi pitänyt tehdä letkulla. Ruiskusuodattimeksi tarkoitettu aktiivihiihluodatin oli myös hyvä ratkaisu, koska se on mahdollista vaihtaa nopeasti ja helposti. Se on myös kaupallinen tuote, joten erillistä tuotekehitystä ei tarvinnut tehdä tässä tutkimuksessa.

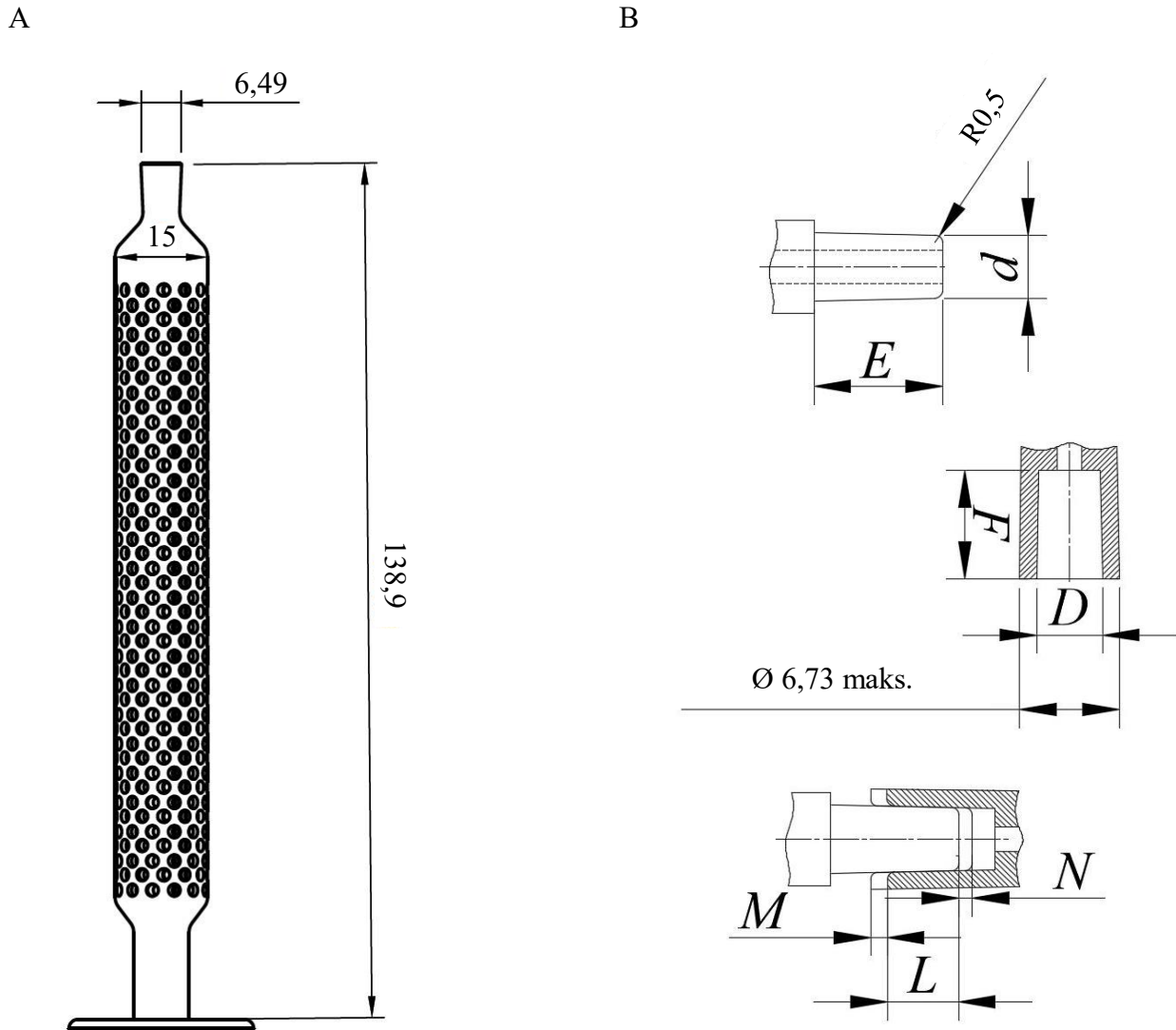
PDMS-kalvo kierrettiin tukirakenteen päälle, hieman ristiin itsensä kanssa, jolloin sauma tiivistyi, kun ChemPro100:n pumppu veti alipaineen näytteensyötön sisälle. PLA-muovin ja PDMS-kalvon välinen sauma putken päissä tiivistettiin Parafilmillä. Tällöin lisälaite saatiin kaasutiiviiksi saumoistaan. Prototyypillä tehdyissä mittauksissa ei havaittu, että PLA-muovi, aktiivihiihluodatin tai polydimetyylisiloksaani itsessään olisivat aiheuttaneet jonkinlaisen vasteen IMS:lle tai puolijohdeanturille.



Kuva 29. ChemPro100-kaasunilmaisimen ja membraaninäytteensyötön rakenne. Näytteensyötön päässä oleva hiukkas- ja aktiivihiilisuodatin puhdistavat korvausilman, joka huuhtelee kalvon sisäpuolta. Taisteluaineet ja muut haitalliset kaasumaiset yhdisteet diffuntoituvat näytteensyötön kalvon läpi ja ne havaitaan kaasunilmaisimella. Kuva on piirretty Environics Oy:n rakennepiirrosten perusteella.



Kuva 30. Tutkimuksessa 3D-mallinnettiin neljä erilaista tukirakennetta näytteensyötön kalvolle: kierteellinen (A), uritettu (B), rei'itetty (C) ja levennetty rei'itetty (D). Rei'itetty malli osoittautui tulostuksessa mittatarkkuudeltaan tarkimmaksi ja rakenteeltaan kestävimmäksi näistä kolmesta mallista. Kierteellistä mallia ei kyetty tulostamaan käytössä olleella tulostimella.



Kuva 31. Membraaninäytteensyötön neljäs tukirakennemalli (A), jossa verkkoputken halkaisijaa kasvatettiin tehollisen pinta-alan kasvattamiseksi. Reikien halkaisija oli 1,5 mm. 3D-tulostusta silmällä pitäen putken päähän mallinnettiin 25 mm leveä ja 1,5 mm paksu levy, jotta kappale pysyy pystyssä tulostuksen aikana. Tyypillisen 6 % kartiomaisen Luer slip -liitoksen mitat on määritetty ISO 594/1 -standardissa (B). Mitat on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. ISO 594/1 -standardissa on esitetty tyypillisen 6 % kartiomaisen Luer slip -liitoksen ominaisuudet. Tässä esitetty mitat, joiden perusteella membraaninäytteenäytteen pään kartiomainen naarasliitos on mallinnettu. Käytetyllä 3D-tulostimella ei päästä standardinmukaiseen mittatarkkuuteen, mutta liitos pystytään tekemään tulostetun ja tehdasvalmisteisen urosliitoksen välille.

Tunniste	Selite	Mitat / (mm)		
		Jäykkä materiaali	Puolijäykkä materiaali	
Perusmitat	d min.	kartiomaisen urosliitoksen pään vähimmäishalkaisija	3,925	3,925
	maks.	kartiomaisen urosliitoksen pään enimmäishalkaisija	3,990	4,027
	D min.	kartiomaisen naarasliitoksen aukon vähimmäishalkaisija	4,270	4,270
	maks.	kartiomaisen naarasliitoksen aukon enimmäishalkaisija	4,315	4,315
	E	kartiomaisen urosliitoksen enimmäispituus	7,500	7,500
	F	kartiomaisen naarasliitoksen vähimmäissyvyys	7,500	7,500
Muut mitat	L^a	limittäisen liitoksen vähimmäispituus	4,665	4,050
	M^a	limittäisen liitoksen pituuden poikkeama kartiomaisessa naarasliitoksessa	0,750	0,750
	N^a	limittäisen liitoksen pituuden poikkeama kartiomaisessa urosliitoksessa	1,083	1,700
	R^b	kulman kaarevuuden säde	0,5	0,5

^a mitat johdettu perusmitoista

^b tai vastaava viiste ilman teräviä kulmia

3.11 Laiteohjelmiston vaatimukset

ChemPro100-kaasunilmaisimien kykenee havaitsemaan membraaninäytteenäytettä käytettäessä ilman ohjelmistoon ja kaasukirjastoon kohdistuvia muutoksia CEES:n, rikkisnappikaasun, sariinin ja somaatin sekä VX:n hajoamistuotteet DESH:n ja (DES)₂:n. Näillä perusteiden voitaisiin laitteelle luoda kaasukirjasto, jonka avulla laite kykenisi tunnistamaan aineet ja antamaan hälytyksen kyseisille aineille membraaninäytteenäytettä käytettäessä. Kaasukirjastoa varten tulisi kerätä lisää mittaustietoa antureiden antamista vasteista tietyillä haitallisten aineiden pitoisuuksilla, jotta kalibrointi onnistuisi ja laitteen hälytysten voidaan olevan luotettavia.

Membraaninäytteenäytettä käytettäessä kalibrointia helpottaa ympäristön ominaisuuksien vakioituminen näytteenäytteen sisäpuolella. Esimerkiksi ilmankosteutta ei tarvitse ottaa vastaavasti huomioon, kuten aiemmin, sillä vesihöyry ei läpäise käytettyä polydimetyylisiloksaanikalvoa niin

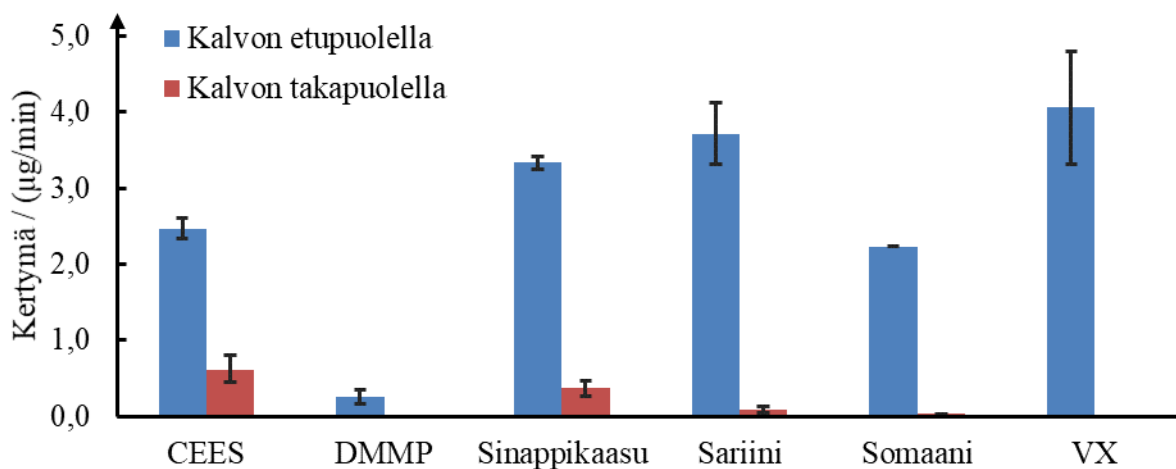
suurissa määrin, että se häiritsisi kaasujen havaitsemista ja tunnistamista. Lisäksi ympäristön ilmavirtaukset eivät häiritse laitetta.

4. Johtopäätökset ja yhteenveto

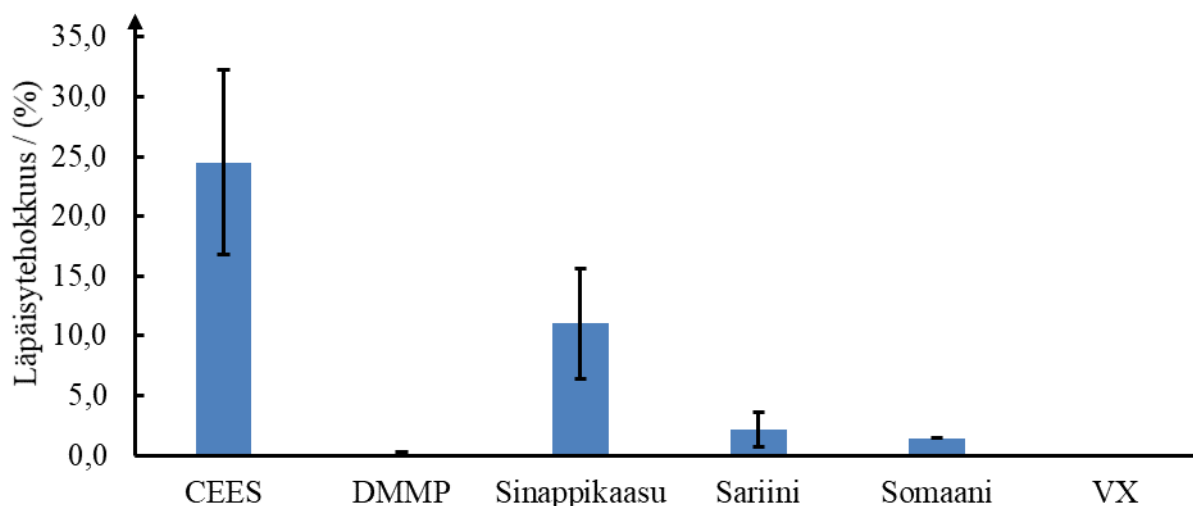
Tutkimuksen tarkoituksena oli kehittää ChemPro100-kaasunilmaisimeen membraaninäytteensyöttö laitteen toimintavarmuuden parantamiseksi. Tutkimuksessa tarkasteltiin CEES:n, DMMP:n, rikkisinappikaasun, sariinin, somaanin ja VX:n diffuntoitumista 0,005 tuuman eli 0,125 mm:n polydimetyyilisiloksaanikalvossa. Tämän perusteella voitiin tehdä päätelmiä materiaalin toimivuudesta kyseisessä näytteensyöttömenetelmässä. Lisäksi valmistettiin membraaninäytteensyötön prototyyppi, joka oli suoraan liitettävissä kaasunilmaisimeen ilman rakenteellisia muutoksia.

Mittausten perusteella kaikki muut tutkitut aineet paitsi DMMP ja VX eivät diffuntoituneet kyseisen kalvon läpi, kuten on esitetty kuvan 32 yhteenvedossa. Sen sijaan VX:n hajoamistuotteet DESH ja $(DES)_2$ diffuntoituivat kalvon läpi. Näillä perusteella voidaan todeta, että polydimetyyilisiloksaani on mahdollinen vaihtoehto membraaninäytteensyötön kalvomateriaaliksi. Kuitenkin kyseisen kalvon materiaalin kemialliset ominaisuudet ja sen materiaalipaksuus aiheuttivat anturivasteisiin sellaisen vasteajan kasvun verrattuna laitteeseen, jossa kyseistä näytteensyöttöä ei ole, että se saattaa aiheuttaa nykyisellään vaaran loppukäyttäjälle. Erilainen materiaalivaihtoehto tai materiaalivahvuuden pienentäminen saattaa pienentää myös vasteaika. Lisäksi membraaninäytteensyötön pinnalla olevan kalvon pinta-alan kasvattaminen mahdollistaa analyyttien suuremman yhtäaikaisen diffuntoitumisen, mikä parantaa saatua vastetta verrattuna pienempään pinta-alaan.

A



B



Kuva 32. Tutkimuksen tuloksena saatiin kuva taisteluainesimulanttien CEES:n ja DMMP:n sekä taisteluaineiden rikkisinappikaasun, sariinin, somaaniin ja VX:n kyvystä läpäistä polydimetyylisiloksaanikalvo membraaninäytteensyötössä. Sinappikaasu ja CEES läpäisivät kalvon parhaiten, mutta myös hermokaasuista sariini ja somaani läpäisivät sen. Kuitenkaan VX ja DMMP eivät kyenneet läpäisemään kalvoa.

Kaiken kaikkiaan membraaninäytteensyötöllä voidaan vaikuttaa laitteen toimintaan oleellisesti. Erityisesti ilmankosteuden vaikutukset voidaan miltei kokonaan poistaa, kun ilmankosteus voidaan vakioda näytteensyötön sisällä. Tällä on positiivinen vaikutus sekä ioniliikkuvuuspektrometrin että puolijohdeantureiden toiminnan kannalta, kun kosteuden muutoksista aiheutuvien virheellisten anturisignaalien määrä vähenee. Toisaalta myös ioniliikkuvuuspektrometrin saturoitumisen mahdollisuus pienenee, kun kalvo laimentaa ympäristössä olevien kaasumaisten yhdisteiden pitoisuutta. Lisäksi kaikki häiriöaineet eivät välttämättä diffundoitu kalvon läpi, mikä saattaa parantaa laitteen selektiivisyyttä.

Membraaninäytteensyötön kehittämiseksi tulisi keskittyä löytämään edelleen parempi kalvomateriaali ja tutkia ohuempaa polydimetyylisiloksaanikalvoa. Toimintavarmuutta, luotettavuutta sekä selektiivisyyttä voidaan parantaa myös muilla keinoin, kuten dopanttiaineita käyttämällä, mutta niitä käytettäessä laitteeseen saattaisi olla tarpeen tehdä rakenteellisia muutoksia, jotta dopanttiaineen virran IMS:lle voidaan olettaa olevan jatkuva ja tasainen, jotta ionisaatiossa ei tapahdu merkittäviä muutoksia mittauksen aikana. Näin ollen tutkitulla menetelmällä voidaan suhteellisen helposti tehdä laitteeseen toimintaa parantavia muutoksia ilman rakenteellisia muutoksia.

Lisäksi laitetta tulisi altistaa erilaisille häiriöaineille membraaninäytteensyöttöä käytettäessä, jotta selektiivisyydestä voidaan varmistua. Tärkeässä osassa on myös kaasukirjaston kalibrointi membraaninäytteensyötölle sopivaksi, jotta hälytykset saadaan loppukäyttäjän kannalta luotettavasti ja mahdollisimman nopeasti altistuksen alkaessa.

Viitteet

1. Seulanto, H. Suojelutekniikan kehitystyön tuloksia. *Sensori* **2013**, 2, 30–31.
2. Environics Oy ChemPro100 - Käyttäjän käsikirja. **2006**.
3. Utriainen, M.; Varpula, A.; J. Niskanen, A.; Sinkkonen, J.; Novikov, S.; Airaksinen, V.; Einehag, M.; Johansson, D.; Nyholm, S. Novel Hand-Held Chemical Detector with Micro Gas Sensors; Pohjoismaiden ministerineuvosto, Kööpenhamina, **2008**.
4. Beeskow-Strauch, B.; Schicks, J.; Zimmer, M. Evaluation of CH₄ Gas Permeation Rates through Silicone Membranes and Its Possible Use as CH₄-Extractor in Gas Hydrate Deposits. *Energies* **2015**, 8, 5090–5106.
5. Lee, C.; Chapman, H. L.; Cifuentes, M. E.; Lee, K. M.; Merrill, L. D.; Ulman, K. L.; Venkataraman, K. Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes. *J. Membrane Sci.* **1988**, 38, 55–70.
6. Stern, S. A.; Onorato, F. J.; Libove, C. The Permeation of Gases Through Hollow Silicone Rubber Fibers: Effect of Fiber Elasticity on Gas Permeability. *AIChE J.* **1977**, 23, 567–578.
7. Mead, K. R.; Rivin, D. Estimating the permeation resistance of nonporous barrier polymers to sulfur mustard (HD) and sarin (GB) chemical warfare agents using liquid simulants. U.S. Dept. of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health: Atlanta, GA, **2008**.
8. Mäkinen, M. A.; Anttalainen, O. A.; Sillanpää, M. E. T. Ion Mobility Spectrometry and Its Applications in Detection of Chemical Warfare Agents. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 9594–9600.
9. Borsdorf, H.; Eiceman, G. A. Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, 41, 323–375.
10. Cumeras, R.; Figueras, E.; Davis, C. E.; Baumbach, J. I.; Gràcia, I. Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 1: current instrumentation. *Analyst* **2015**, 140, 1376–1390.
11. Laphorn, C.; Pullen, F.; Chowdhry, B. Z. Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry (IMS-MS) of Small Molecules: Separating and Assigning Structures to Ions. *Mass Spectrom. Rev.* **2013**, 32, 43–71.
12. Borsdorf, H. G. A. Eiceman, Z. Karpas and H. H. Hill, Jr.: Ion mobility spectrometry, 3. painos. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, 406, 2493–2494.
13. Hill Jr., H. H.; Siems, W. F.; St. Louis, R. H.; McMinn, D. G. Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **1990**, 62, 1201–1209.
14. Harland, P. W.; McIntosh, B. J.; Simpson, R. W.; Thomas, N. R. The effect of ion structure on gas-phase ion transport properties. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 239–246.

15. Puton, J.; Nousiainen, M.; Sillanpää, M. Ion mobility spectrometers with doped gases. *Talanta* **2008**, *76*, 978–987.
16. Smiths Detection Ltd. Chemical agent detector LCD 3.3 Operational instructions/User manual. **2008**.
17. Mikedi, K.; Pallis, G. C.; Koumoundouros, G. C.; Vamvakari, J.; Statheropoulos, G.; Psarras, G.; Moll, V. H.; McEntee, R.; Statheropoulos, M. Enhancing capabilities of aspiration-type Ion Mobility Spectrometer using a Pulsed Sampling System and a heated transfer line. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *222*, 240–248.
18. Vautz, W.; Baumbach, J. Exemplar application of multi-capillary column ion mobility spectrometry for biological and medical purpose. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom* **2008**, *11*, 35–41.
19. Crawford, C. L.; Graf, S.; Gonin, M.; Fuhrer, K.; Zhang, X.; Zhang, X.; Hill Jr, H. The novel use of gas chromatography-ion mobility-time of flight mass spectrometry with secondary electrospray ionization for complex mixture analysis. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom* **2011**, *14*, 23–30.
20. Metz, T. O.; Page, J. S.; Baker, E. S.; Tang, K.; Ding, J.; Shen, Y.; Smith, R. D. High-resolution separations and improved ion production and transmission in metabolomics. *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 205–214.
21. Mukhopadhyay, R. IMS/MS: its time has come. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7918–7920.
22. Shvartsburg, A. A.; Smith, R. D. Fundamentals of Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9689–9699.
23. Hilton, G. R.; Thalassinos, K.; Grabenauer, M.; Sanghera, N.; Slade, S. E.; Wyttenbach, T.; Robinson, P. J.; Pinheiro, T. J. T.; Bowers, M. T.; Scrivens, J. H. Structural Analysis of Prion Proteins by Means of Drift Cell and Traveling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2010**, *21*, 845–854.
24. Li, H.; Giles, K.; Bendiak, B.; Kaplan, K.; Siems, W. F.; Hill Jr, H. H. Resolving Structural Isomers of Monosaccharide Methyl Glycosides Using Drift Tube and Traveling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3231–3239.
25. Schumann, A.; Lenth, C.; Hasener, J.; Steckel, V. Detection of volatile organic compounds from wood-based panels by gas chromatography-field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS). *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2012**, *15*, 157–168.
26. Owlstone Nanotech Inc. How Does Owlstone Technology Work?. <http://www.owlstonenanotech.com/gc-faims> (viitattu 25.3.2020).
27. Fernandez-Lima, F. A.; Kaplan, D. A.; Park, M. A. Note: Integration of trapped ion mobility spectrometry with mass spectrometry. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 126106.

-
28. Hernandez, D. R.; Debord, J. D.; Ridgeway, M. E.; Kaplan, D. A.; Park, M. A.; Fernandez-Lima, F. Ion dynamics in a trapped ion mobility spectrometer. *Analyst* **2014**, *139*, 1913–1921.
 29. Sacristan, E.; Solis, A. A. A swept-field aspiration condenser as an ion-mobility spectrometer. *IEEE T. Instrum. Meas.* **1998**, *47*, 769–775.
 30. Mochalski, P.; Rudnicka, J.; Agapiou, A.; Statheropoulos, M.; Amann, A.; Buszewski, B. Near real-time VOCs analysis using an aspiration ion mobility spectrometer. *J. Breath Res.* **2013**, *7*, 026002.
 31. Tippayawong, N.; Intra, P. An overview of differential mobility analyzers for size classification of nanometer-sized aerosol particles. *SJST* **2008**, *30*, 243–256.
 32. Hogan Jr, C. J.; Fernández de la Mora, J. Tandem ion mobility-mass spectrometry (IMS-MS) study of ion evaporation from ionic liquid-acetonitrile nanodrops. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8079–8090.
 33. Hogan Jr, C. J.; Ruotolo, B. T.; Robinson, C. V.; Fernandez de la Mora, J. Tandem Differential Mobility Analysis-Mass Spectrometry Reveals Partial Gas-Phase Collapse of the GroEL Complex. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3614–3621.
 34. Hill, C. A.; Thomas, C. L. P. A pulsed corona discharge switchable high resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer. *Analyst* **2003**, *128*, 55-60.
 35. Leasure, C. S.; Fleischer, M. E.; Anderson, G. K.; Eiceman, G. A. Photoionization in Air with Ion Mobility Spectrometry Using a Hydrogen Discharge Lamp. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2142–2147.
 36. Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N.; Horning, E. C. Identification of Positive Reactant ions Observed for Nitrogen Carrier Gas in Plasma Chromatograph Mobility Studies. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1956–1959.
 37. Karasek, F. W.; Denney, D. W. Role of nitric oxide in positive reactant ions in plasma chromatography. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 633–637.
 38. Kim, S. H.; Betty, K. R.; Karasek, F. W. Mobility behavior and composition of hydrated positive reactant ions in plasma chromatography with nitrogen carrier gas. *Anal. Chem.* **1978a**, *50*, 2006–2012.
 39. Wittmer, D.; Chen, Y. H.; Luckenbill, B. K.; Hill Jr., H. H. Electrospray Ionization Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2348–2355.
 40. Trim, P. J.; Henson, C. M.; Avery, J. L.; McEwen, A.; Snel, M. F.; Claude, E.; Marshall, P. S.; West, A.; Princivalle, A. P.; Clench, M. R. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Ion Mobility Separation-Mass Spectrometry Imaging of Vinblastine in Whole Body Tissue Sections. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8628–8634.

41. Valentine, S. J.; Kulchania, M.; Barnes, C. A. S.; Clemmer, D. E. Multidimensional separations of complex peptide mixtures: a combined high-performance liquid chromatography/ion mobility/time-of-flight mass spectrometry approach. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *212*, 97–109.
42. Sabo, M.; Matejčík, Š. A corona discharge atmospheric pressure chemical ionization source with selective NO⁺ formation and its application for monoaromatic VOC detection. *Analyst* **2013**, *138*, 6907–6912.
43. Stimac, R. M.; Cohen, M. J.; Wernlund, R. F. Water Vapor Measurements in Small Volumes using Atmospheric Pressure Chemical Ionization - Mass Spectrometry. *IEEE* **1982**, 260–263.
44. Horning, E. C.; Horning, M. G.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N. New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure. *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 936–943.
45. Ewing, R. G.; Waltman, M. J. Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* **2009**, *12*, 65–72.
46. Valadbeigi, Y.; Ilbeigi, V.; Michalczuk, B.; Sabo, M.; Matejčík, S. Study of Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mechanism in Corona Discharge Ion Source with and without NH₃ Dopant by Ion Mobility Spectrometry combined with Mass Spectrometry: A Theoretical and Experimental Study. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 313–322.
47. Wu, C.; Steiner, W. E.; Tornatore, P. S.; Matz, L. M.; Siems, W. F.; Atkinson, D. A.; Hill, H. H. Construction and characterization of a high-flow, high-resolution ion mobility spectrometer for detection of explosives after personnel portal sampling. *Talanta* **2002**, *57*, 123–134.
48. Eiceman, G. A.; Nazarov, E. G.; Rodriguez, J. E.; Stone, J. A. Analysis of a drift tube at ambient pressure: Models and precise measurements in ion mobility spectrometry. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3610–3621.
49. Long, Y. T.; Guo, Y.; Lu, M. Q. Alternate Reagent Ion Method in Ion Mobility Spectrometry. *Rev. Anal. Chem.* **2000**, *19*, 179–189.
50. Sunner, J.; Nicol, G.; Kebarle, P. Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1300–1307.
51. Sunner, J.; Ikonomou, M. G.; Kebarle, P. Sensitivity enhancements obtained at high temperatures in atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1308–1313.
52. Nicol, G.; Sunner, J.; Kebarle, P. Kinetic and Thermodynamic Control of Protonation reactions: H₃O + (H₂O)_h + B = BH + (H₂O)_b + (h – b + 1)H₂O, where B is Nitrogen, Oxygen or Carbon Base. *J. Am. Soc. Mass Spectrom* **1988**, *84*, 135–155.
53. Eiceman, G. A.; Stone, J. A. Ion Mobility Spectrometers in National Defence. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 390 A–397 A.

-
54. Eiceman, G. A.; Yuan-Feng, W.; Garcia-Gonzalez, L.; Harden, C. S.; Shoff, D. B. Enhanced selectivity in ion mobility spectrometry analysis of complex mixtures by alternate reagent gas chemistry. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *306*, 21–33.
55. Meng, Q.; Karpas, Z.; Eiceman, G. A. Monitoring Indoor Ambient Atmospheres for Volatile Organic Compounds Using an Ion Mobility Analyzer Array with Selective Chemical Ionization. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1995**, *61*, 81–94.
56. Long, Y. T.; Guo, Y.; Lu, M. Q. Selective Determination of Dimethoate Using Ion Mobility Spectrometry with Single and Mixed Alternate Reagent Ions. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 347–352.
57. Karpas, Z.; Chaim, W.; Gdalevsky, R.; Tilman, B.; Lorber, A. Novel application for ion mobility spectrometry: diagnosing vaginal infections through measurement of biogenic amines. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *474*, 115–123.
58. Karpas, Z.; Tilman, B.; Gdalevsky, R.; Lorber, A. Determination of volatile biogenic amines in muscle food products by ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *463*, 155–163.
59. Miki, A.; Katagi, M.; Tsuchihashi, H. Recent Improvements in Forensic Hair Analysis for Illicit Drugs. *J. Health Sci.* **2003**, *49*, 325–332.
60. Parmeter, J. E.; Eiceman, G. A.; Rodriguez, J. E. Trace detection of narcotics using a preconcentrator/ion mobility spectrometer system. Raporti, National Institute of Justice **2001**.
61. Bollan, H. R.; Stone, J. A.; Brokenshire, J. L.; Rodriguez, J. E.; Eiceman, G. A. Mobility Resolution and Mass Analysis of Ions from Ammonia and Hydrazine Complexes with Ketones Formed in Air at Ambient Pressure. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 940–951.
62. Hill, C. A.; Thomas, C. L. P. Programmable gate delayed ion mobility spectrometry-mass spectrometry: A study with low concentrations of dipropylene-glycol-monomethyl-ether in air. *Analyst* **2005**, *13*, 1155–1161.
63. Kim, S. H.; Karasek, F. W.; Rokushika, S. Plasma chromatography with ammonium reactant ions. *Anal. Chem.* **1978b**, *50*, 152–155.
64. Khayamian, T.; Tabrizchi, M.; Jafari, M. T. Quantitative analysis of morphine and noscapine using corona discharge ion mobility spectrometry with ammonia reagent gas. *Talanta* **2006**, *69*, 795–799.
65. Kunz, R. R.; Dinatale, W. F.; Becotte-Haigh, P. Comparison of detection selectivity in ion mobility spectrometry: proton-attachment versus electron exchange ionization. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *226*, 379–395.
66. Leonhardt, J. A new ppb-gas analyzer by means of GC-ion mobility spectrometry (GC-IMS). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2003**, *257*, 133–139.

-
67. Munro, W. A.; Paul Thomas, C. L.; Langford, M. L. Characterisation of the molecular ions produced by a dinitroalkane in positive mode ion mobility spectrometry with water, dichloromethane and ammonia reactant ion chemistries. *Anal. Chim. Acta* **1998a**, *374*, 253–267.
68. Munro, W. A.; Paul Thomas, C. L.; Langford, M. L. Characterisation of the ion mobility spectrometric behaviour of a dinitrobutane under varying conditions of temperature and concentration. *Anal. Chim. Acta* **1998b**, *375*, 49–63.
69. Myles, L.; Meyers, T. P.; Robinson, L. Atmospheric ammonia measurement with an ion mobility spectrometer. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 5745–5752.
70. Przybylko, A. R. M.; Thomas, C. L. P.; Anstice, P. J.; Fielden, P. R.; Brokenshire, J.; Irons, F. The determination of aqueous ammonia by ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *311*, 77–83.
71. Eiceman, G. A.; Salazar, M. R.; Rodriguez, M. R.; Limero, T. F.; Beck, S. W.; Cross, J. H.; Young, R.; James, J. T. Ion mobility spectrometry of hydrazine, monomethylhydrazine, and ammonia in air with 5-nonanone reagent gas. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1696–1702.
72. Gan, T. H.; Corino, G. Selective Detection of Alkanolamine Vapors by Ion Mobility Spectrometry with Ketone Reagent Gases. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 807–815.
73. Spangler, G.; Carrico, J.; Campbell, D. Recent Advances in Ion Mobility Spectrometry for Explosives Vapor Detection. *J. Test. Eval.* **1985**, *13*, 234–240.
74. Ewing, R. G.; Atkinson, D. A.; Eiceman, G. A.; Ewing, G. J. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. *Talanta* **2001**, *54*, 515–529.
75. Karasek, F. W.; Tatone, O. S.; Denney, D. W. Plasma Chromatography of the n-Alkyl Halides. *J. Chromatogr.* **1973**, *87*, 137–145.
76. Bocos-Bintintan, V.; Brittain, A.; Thomas, C. L. P. The response of a membrane inlet ion mobility spectrometer to chlorine and the effect of water contamination of the drying media on ion mobility spectrometric responses to chlorine. *Analyst* **2001**, *126*, 1539–1544.
77. Proctor, C. J.; Todd, J. F. J. Alternative reagent ions for plasma chromatography. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1794–1797.
78. Lawrence, A. H.; Neudorfl, P. Detection of ethylene glycol dinitrate vapors by ion mobility spectrometry using chloride reagent ions. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 104–109.
79. Lawrence, A. H.; Neudorfl, P.; Stone, J. A. The formation of chloride adducts in the detection of dinitro-compounds by ion mobility spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *209*, 185–195.
80. Daum, K. A.; Atkinson, D. A.; Ewing, R. G. Formation of halide reactant ions and effects of excess reagent chemical on the ionization of TNT in ion mobility spectrometry. *Talanta* **2001**, *55*, 491–500.

-
81. Bacon, T.; Webber, K. Acid and Halogen Gas Monitoring Utilizing Ion Mobility Spectroscopy (IMS). *Molecular Analytics* **2005**.
82. Dwivedi, P.; Wu, C.; Matz, L. M.; Clowers, B. H.; Siems, W. F.; Hill, H. H. Gas-Phase Chiral Separations by Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 8200–8206.
83. Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. Proton affinities. Kirjassa *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, **2014**; s. 168–186.
84. Seto, Y.; Hashimoto, R.; Taniguchi, T.; Ohru, Y.; Nagoya, T.; Iwamatsu, T.; Komaru, S.; Usui, D.; Morimoto, S.; Sakamoto, Y.; Ishizaki, A.; Nishide, T.; Inoue, Y.; Sugiyama, H.; Nakano, N. Development of Ion Mobility Spectrometry with Novel Atmospheric Electron Emission Ionization for Field Detection of Gaseous and Blister Chemical Warfare Agents. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 5403–5414.
85. Barsan, N.; Weimar, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J. Electroceram.* **2001**, *7*, 143–167.
86. Ponzoni, A.; Comini, E.; Concina, I.; Ferroni, M.; Falasconi, M.; Gobbi, E.; Sberveglieri, V.; Sberveglieri, G. Nanostructured Metal Oxide Gas Sensors, a Survey of Applications Carried out at SENSOR Lab, Brescia (Italy) in the Security and Food Quality Fields. *Sensors (Basel)* **2012**, *12*, 17023–17045.
87. Wurzinger, O.; Reinhardt, G. CO-sensing properties of doped SnO₂ sensors in H₂-rich gases. *Sens. Actuators B Chem.* **2004**, *103*, 104–110.
88. Shankar, P.; Rayappan, J. B. B. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review. *Sci. Lett. J.* **2015**, *4*, 126.
89. Fine, G. F.; Cavanagh, L. M.; Afonja, A.; Binions, R. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. *Sensors (Basel)* **2010**, *10*, 5469–5502.
90. Park, C.; Akbar, S. Ceramics for chemical sensing. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 4611–4637.
91. Pavelko, R. G.; Daly, H.; Hardacre, C.; Vasiliev, A. A.; Llobet, E. Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO₂ based materials: the role of surface hydroxyl groups in detection mechanisms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2639–2647.
92. Choopun, S.; Hongsith, N.; Wongrat, E. Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors. Kirjassa *Nanowires - Recent Advances*. Peng, X., IntechOpen, **2012**, DOI: 10.5772/54385. Saatavilla: <https://www.intechopen.com/books/nanowires-recent-advances/metal-oxide-nanowires-for-gas-sensors>.
93. Kanofsky, J. R.; Lucas, D.; Pruss, F.; Gutman, D. Direct identification of the reactive channels in the reactions of oxygen atoms and hydroxyl radicals with acetylene and methylacetylene. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 311–316.

-
94. Noei, H.; Qiu, H.; Wang, Y.; Löffler, E.; Wöll, C.; Muhler, M. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *1*, 792–797.
 95. Burke, T. Kemialliset taisteluväineet: Ominaisuudet, tunnistus, suoja ja välineet. Pro Gradu, Maanpuolustuskorkeakoulu, **2014**.
 96. Environics Oy. ChemPro100 Handheld Chemical Detector Datasheet.
 97. Utriainen, M.; Kärpänoja, E.; Paakkanen, H. Combining miniaturized ion mobility spectrometer and metal oxide gas sensor for the fast detection of toxic chemical vapors. *Sens. Actuators B Chem.* **2003**, *93*, 17–24.
 98. Kättö, T. Keskustelu ChemPro100-kaasunilmaisimen toimintaperiaatteesta. **2019**.
 99. Midey, A. J.; Miller, T. M.; Viggiano, A. A. Kinetics of Ion–Molecule Reactions with 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide at 298 K: A Search for CIMS Schemes for Mustard Gas. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10250–10256.
 100. Bocos-Bintintan, V.; Thomas, C. L. P.; Ratiu, I. A. Sensors' array of aspiration ion mobility spectrometer as a tool for bacteria discrimination. *Talanta* **2020**, *206*, 120233.
 101. Groenewold, G. S. Degradation kinetics of VX. *Main Group Chem.* **2010**, *9*, 221–244.
 102. Kostianen, O. Gas Chromatography in Screening of Chemicals Related to the Chemical Weapons Convention. Kirjassa *Encyclopedia of analytical chemistry*. John Wiley; Chichester, **2000**, s. 963–979.
 103. Rohrbaugh, D. K. Mass Spectral Fragmentation of VX. Raportti, U.S. Army Research, Development and Engineering Command, **2008**.
 104. International Organization of Standardization. Conical fittings with 6 % (Luer) taper for syringes, needles and certain other medical equipment - Part 1: General requirements (ISO standard 594/1:1986). **1986**.