



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

Lekce 4

ENV012 ChB HazMat

Detekce

Elektronické detekční a monitorovací prostředky

Ing. Pavel Častulík, CSc

castulik@recetox.muni.cz

Jaro 2012



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Elektronické detekční a monitorovací prostředky



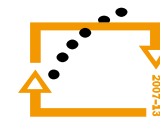
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

OSNOVA

- Spektrometrie pohyblivosti iontů IMS
- Plameno-ionizační metoda
- Krystalová frekvenční metoda
- Ramova spektroskopie
- Neutronová aktivační spektroskopie
- RTG metoda
- Dálková detekce

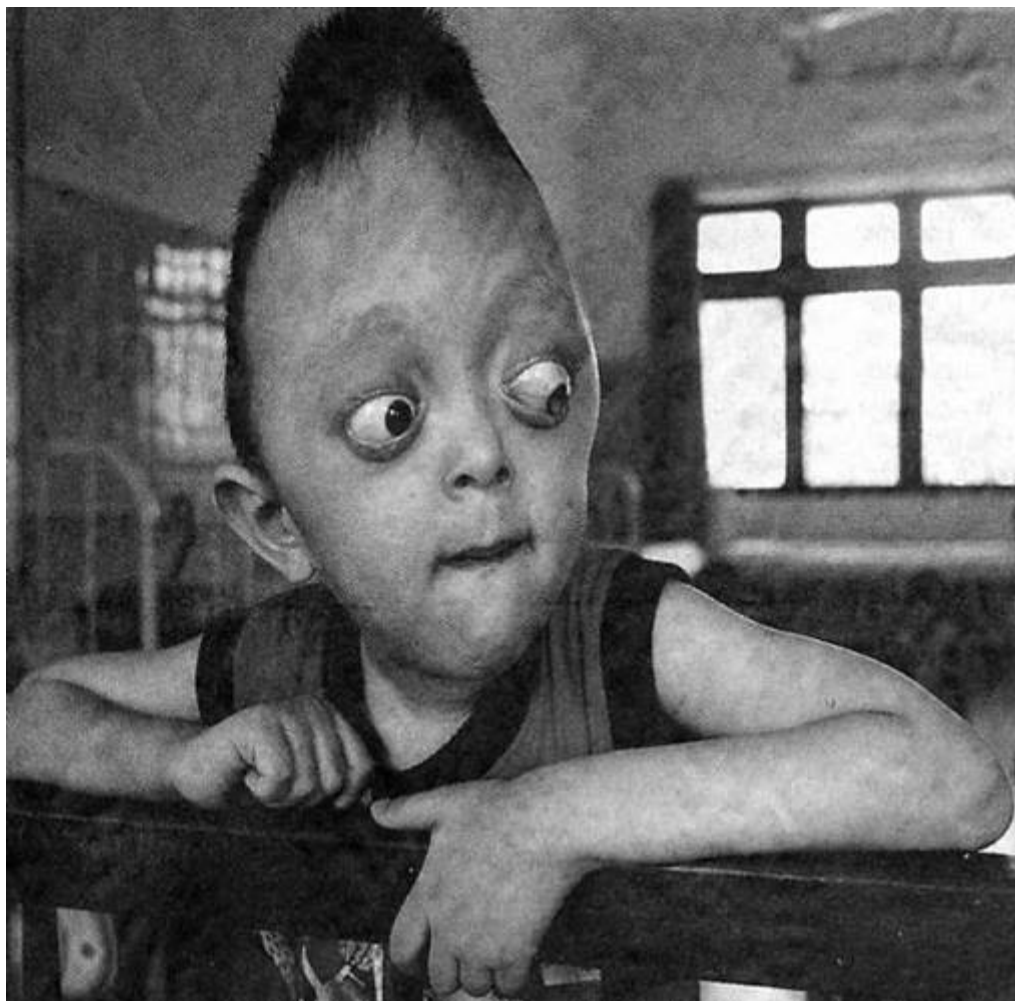


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Nejen pravda, ale i dioxiny mohou být ve víně



Následky dioxinů z vietnamské války jsou stále přítomny



Dítě geneticky postižené syndromem „Agent Orange“.

Důsledek zasažení vietnamské populace defolianty používaných americkou armádou.

Formulace „Agent Orange“ představovala defoliant na bázi fenoxycetové kyseliny, která obsahoval vedlejší produkt „dioxiny“.

Kategorie detekční metod

- Princip detekčních metod chemikálií je založen na interakci sledovaných molekul nebo atomů molekul s jinými chemikáliemi, katalyzátory nebo s vybranými spektry záření. Doprovodné změny jsou vyhodnocovány:
 - neelektronicky
 - elektronicky

Hodnocení detekčních technologií

“Výtečně” 5 bodů “nedostatečně” 1 bod

Technol	Ionizační	Plameno fotometr	Detekční trubičky	Detekční papírky
Citlivost	3-4	3-4	3(5)	2
Selektivita	3-4	3-4	4	3-4
Čas odezvy	3-4	4-5	2-3	4
Výcvik	3	3	4	5
Logistika	3	3	4	4
Cena	2	2	4	5

Detekce neznámého obsahu pomocí AP2C detektoru



Detekce a monitoring chemických látek

Detekce par



Detekce kapalin



Detekce s následnou identifikací látek na místě-přenosný GC/MS



Detekční principy

Spektrometrie pohyblivosti iontů

[Ion Mobility Spectrometry (IMS)]

Plamenová fotometrie/foto ionizace

Infračervená spektroskopie

Ramanova spektroskopie

Plynová a hmotnostní chromatografie
(GC/MS)

Neutronová aktivační spektroskopie

Biosenzory

Spektrometrie pohyblivosti iontů

[Ion Mobility Spectrometry (IMS)]

- I. Ionizací molekul vzduchu např. β zářením ze zdroje Ni63, vznikají reaktivní ionty s kladným a záporným nábojem RI(+) a RI(-), které slouží jako nosný ionizovaný plyn.
- II. Náboje iontů jsou částečně přenášeny na molekuly chemických látek, čímž jsou rovněž ionizovány a pomocí elektrického pole jsou přesunuty na reakční ionizační komůrky.
- III. Elektrické napětí na mřížce zabraňuje nabitým iontům-klastrům molekul chemické látky úniku do driftovací trubice.
- IV. Rychlou změnou polaritý napětí na mřížce ionizační komůrky jsou ionty urychleny do driftovací trubice
- V. Další elektrické pole pohybuje ionty v driftovací trubici směrem ke kolektoru na konci trubice.
- VI. Vzhledem k různé pohyblivosti iontů (velikost a náboj), tyto se pohybují v elektrickém poli různou rychlostí a tím jsou sbírány na kolektoru v různem čase. Tyto rozdíly pak slouží k dalšímu vyhodnocování v souvislosti s charakteristikou odpovídající příslušným molekulám a jejich ionizovaných fragmentům.

Spektrometrie pohyblivosti iontů

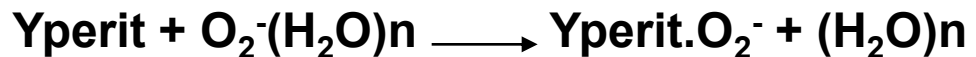
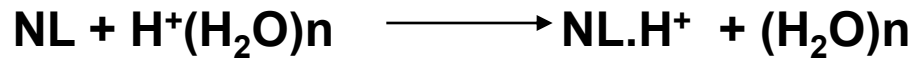
Reakčními ionty mohou být molekuly vzduchu kde:

Positivními ionty jsou molekuly vody: $H^+(H_2O)_n$
a

Negativními ionty jsou kyslík a oxid uhličitý: O_2^- , CO_3^-

Jinými dopanty mohou být molekuly acetonu nebo amoniaku

Inotové klastry

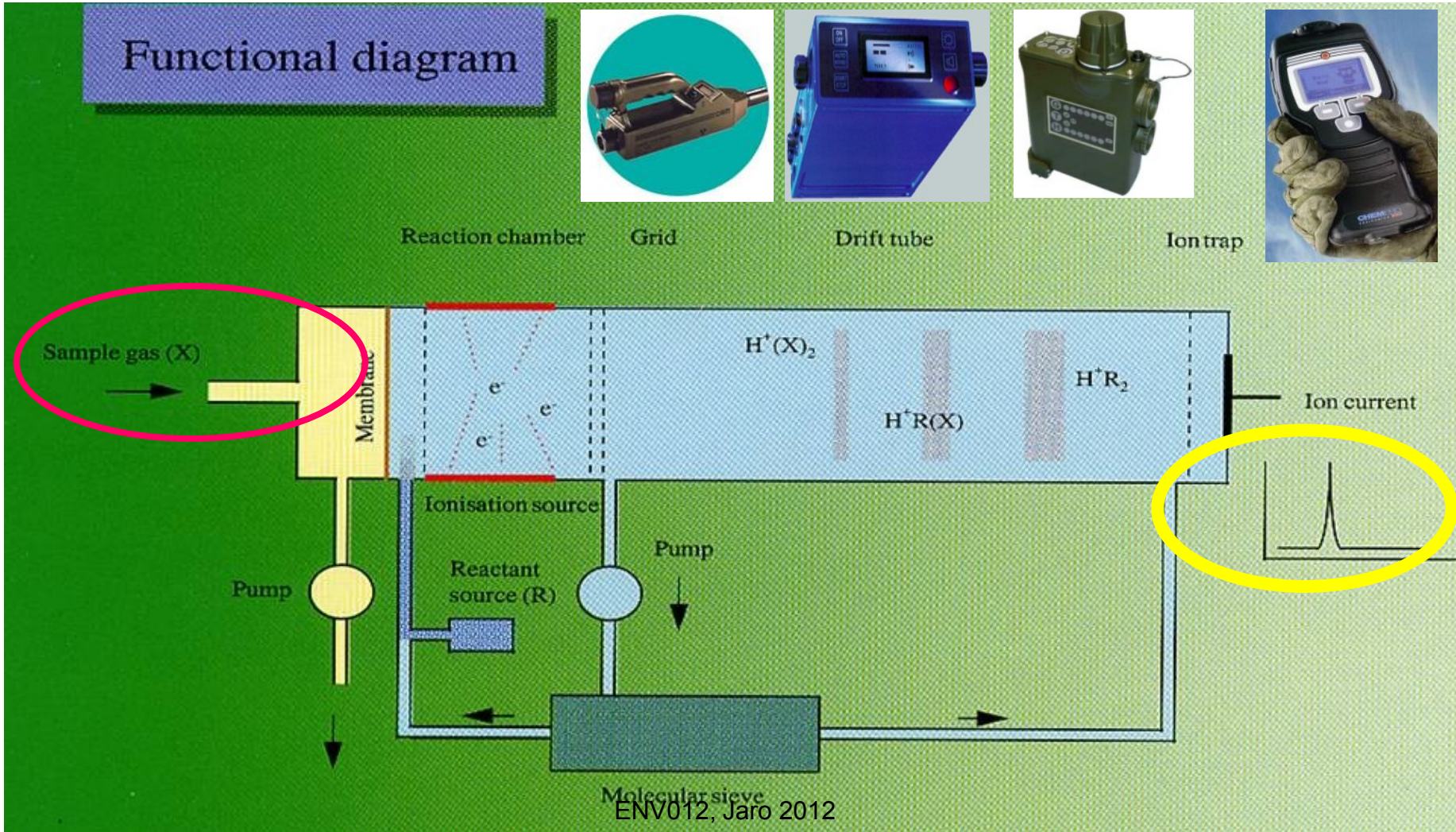


Spektrometrie pohyblivosti iontů

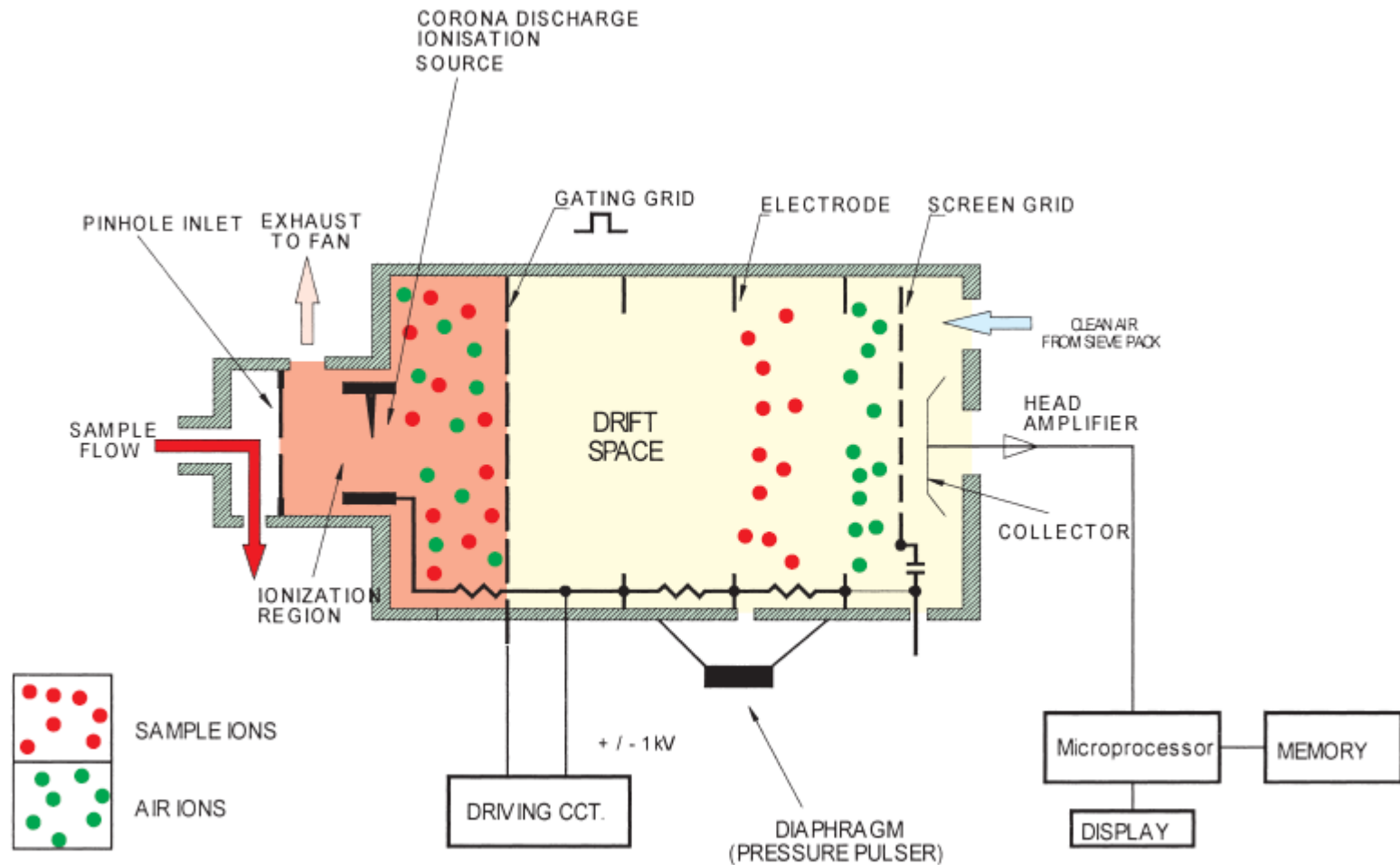
Ionizací mohou být generovány následující ionty

- Ionty (P⁺) monomer
- Ionty (P-P⁺) dimer
- Klastrové ionty (P-H₃O⁺)
(P-O₂⁻)
- Hydrolyzované ionty (Cl⁻)

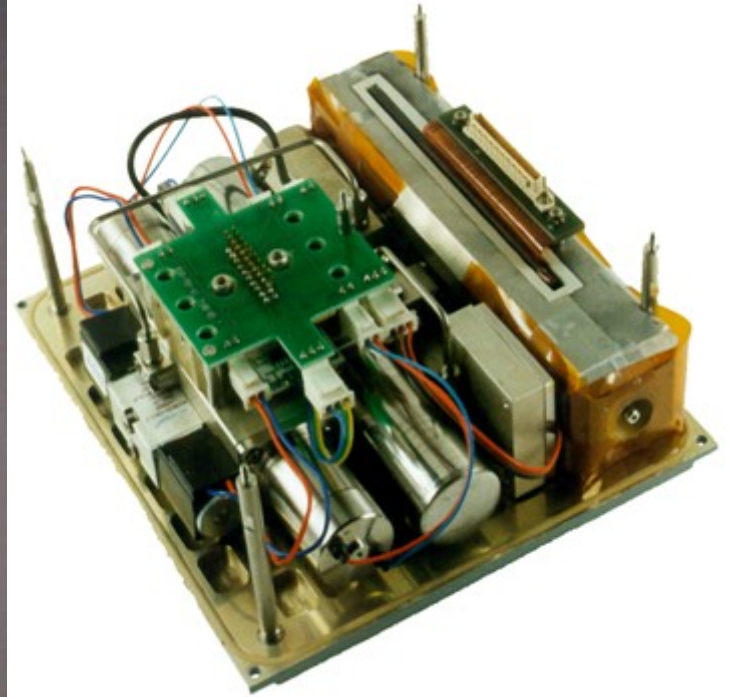
Elektronická detekce „spektrometrem pohyblivosti iontů“ IMS



Ion Mobility Spectrometer - IMS



IMS driftovací trubice



Chemical Agent Monitor / CAM



Detekční limity CAM

Stupeň Indikace	Sarin mg/m³	Yperit mg/m³
1	0.005	0.021
2	0.023	0.032
3	0.047	0.052
4	0.10	0.10
5	0.27	0.19
6	0.98	0.47
6	1.8	0.93
8	3.2	1.4

Souprava CAM- IMS



IMS detektory



Výcvikový elektronický simulátor CAM-SIM



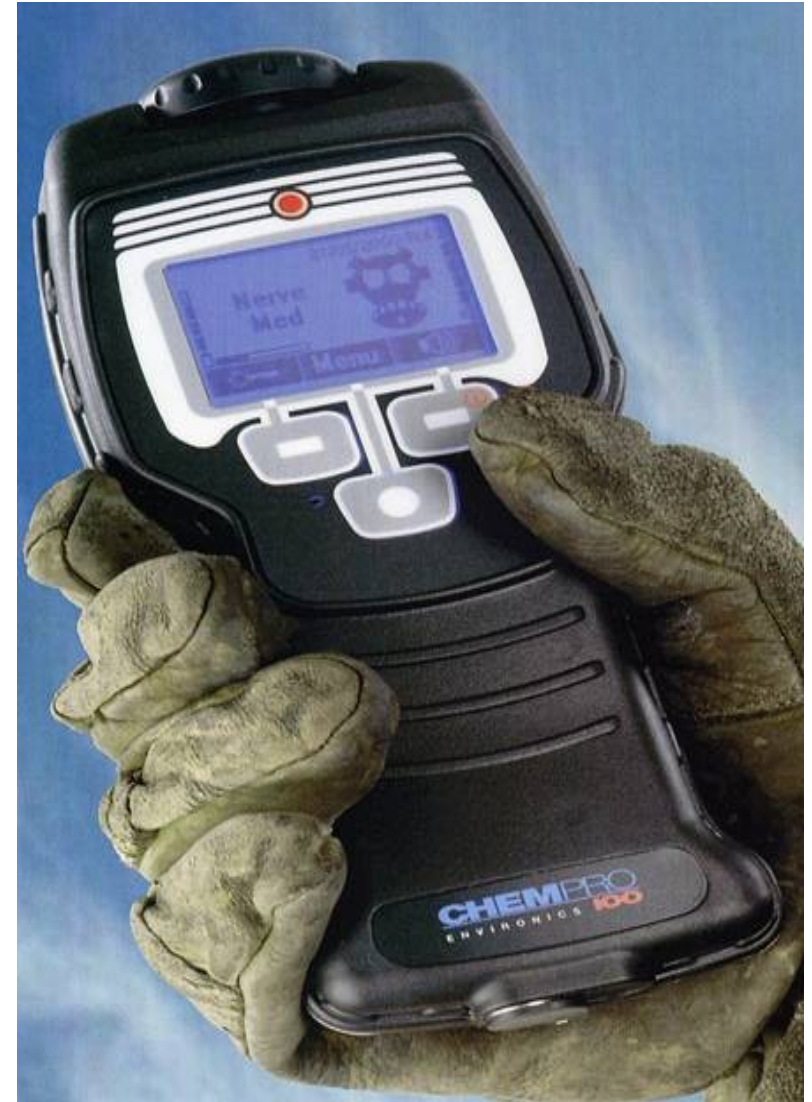
IMS 2000



Souprava elektronický simulátor CAM-SIM



IMS Elektronický detektor CHEMPRO 100



RAID

R **Rapid**
A **Alarm**
I **Identificatic**
D **Detector**



RAID Detekční úrovně

	Citlivost	<u>Poplach</u>
NL:	0.04	0.2 mg/m ³
Yperit:	0.06	0.5 mg/m ³
ITOX:	> 1	> 1 mg/m ³
Fosgén	0.2	0.7 ppm

RAID M



RAID M - Chemical Agent Detector

APD2000

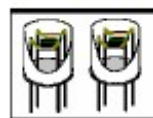


· spray and
· emergency

■ Gas Detector Array GDA-2



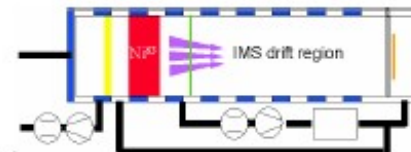
Kombinované senzory - GDA



Senzor
na oxidech kovů



Elektrochemický
senzor



Senzor
pohyblivosti iontů
Izotop Ni 63



Fotoionizační
Senzor 10,2 eV

A	B -	A
C ■■■	D	X
E ■■	F	5
G	H	0

Detekční kanály

Detekce látek kombinací senzorů

GDA

Substance	Concentration – limit [ppm]	Type of Sensor	Substance	Concentration - limit [ppm]	Type of Sensor
Acetic Acid	20	IMS, SC	Hydrogen cyanide	5	IMS, EC
Acetone	500	IMS, PID, SC	Hydrogen fluoride	5	(IMS), EC
Acroleine	0.2	SC	Hydrogen sulfide	10	IMS, EC
Acrylonitrile	20	IMS, SC	Methanol	500	IMS, SC
Ammonia	50	IMS, SC, EC	Nitrogen dioxide	1	IMS
Benzene	20	PID, SC	Phosgene	0.1	EC
Carbon dioxide	10000	-	Phosphine	0.5	EC
Carbon disulfide	10	IMS	Styrene	40	IMS, PID, SC
Carbon monoxide	100	SC	Sulfur dioxide	1	IMS, EC
Chlorine	1	IMS, EC	Tetrachloroethylene	100	IMS, SC
Chlorobenzene	100	PID, SC	Toluene	100	PID, SC
Chlorcyan	0.3	IMS	Toluenediisocyanate	0.02	IMS
Hydrazine	1	IMS	Trichloroethane 1,1,1-	300	IMS
Ethanol	3000	IMS, PID, SC	Trichloroethane 1,1,2-	25	IMS
Formaldehyde	1	SC	Trichloroethylene	100	IMS, PID
Hexane, n-	200	PID, SC	Vinyl chloride	100	PID, SC, EC
Hydrogen chloride	5	IMS, EC			

Concentration range 10^5

Detekce látek zvýšenou desorpcí s GDA

- Chemické látky, které pronikají do materiálů (nebo při nízké vnější teplotě) jsou **desorbovány infračerveným ohřevem** a s vyšší účinností detekovány



Osobní detektor LCD „IMS“



Osobní detektor LCD „IMS“



GID-M™



Dyna Senzor



Fotoionizační detektor

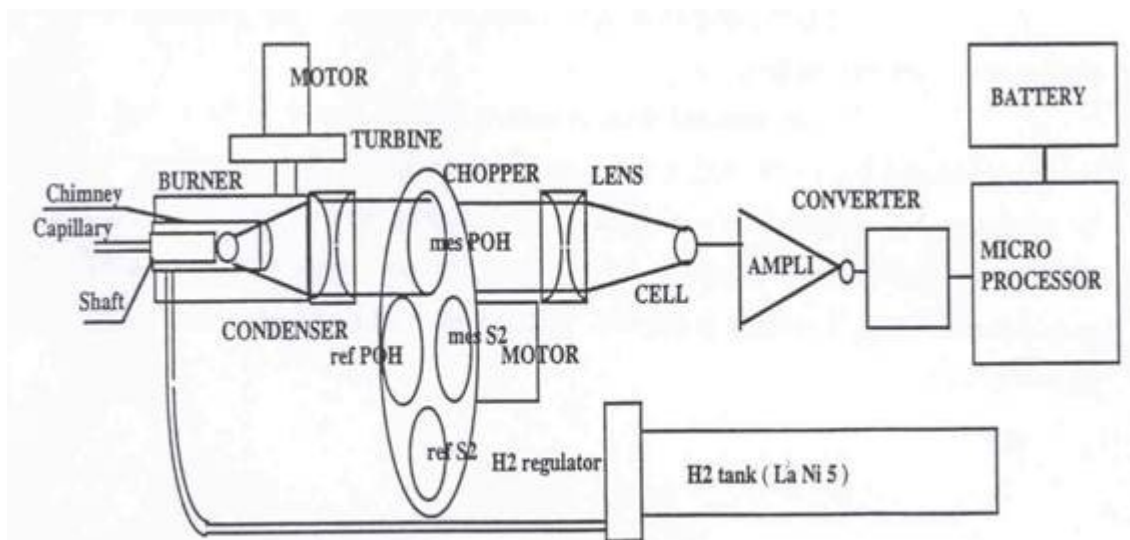
- Ionizace chemických molekul je prováděna ultrafialovým zářením (UV).
- Nabité ionty jsou přitahovány elektrodou s elektrickým potenciálem a výsledný elektrický proud je proporcionální koncentraci iontů a tím koncentraci chemické látky
- Podmínkou je schopnost ionizace patřičných molekul **UV zářením** s potenciálem 10.6 or 11.7 eV



Plamenová atomová emisní spektrometrie

Chemické látky jsou spalovány ve vodíkovém nízkoteplotním plameni ve kterém atomy jsou excitovány a při návratu do původních energetických hladin emitují čárové elektromagnetické záření určitých vlnových délek.

Například atomy **fosforu** emituje záření o λ 510 nm a **síry** λ 392 nm



Přenosný plameno-emisní detektor

APCC (AP2C)

A Appareil

P Portatif (pour le)

C Controle (de la)

C Contamination



Přenosný detektor AP2C



AP2C



Souprava AP2C



S4PE na odběr vzorků z povrchů a kapalin



AP2C s nástavcem na odběr vzorků



S4PE na odběr vzorků



Použití S4PE



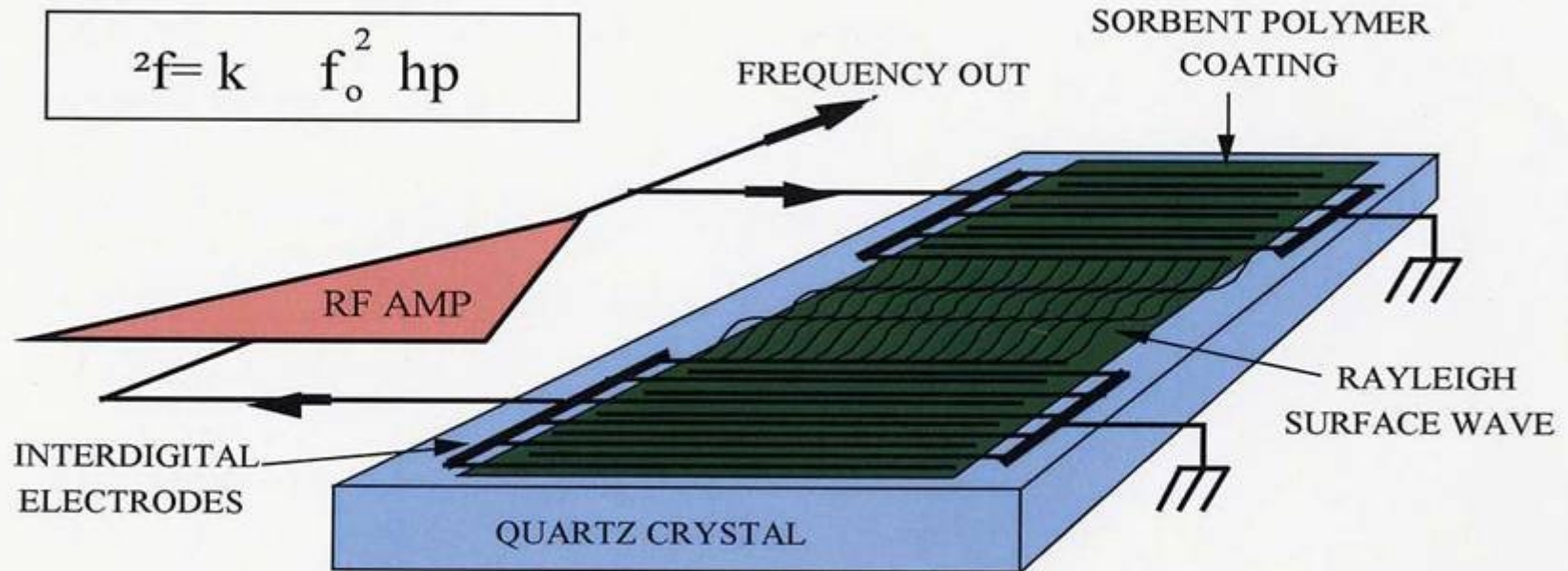
AP2C se zvukovým nastavcem



Zvukový indikátor
měření

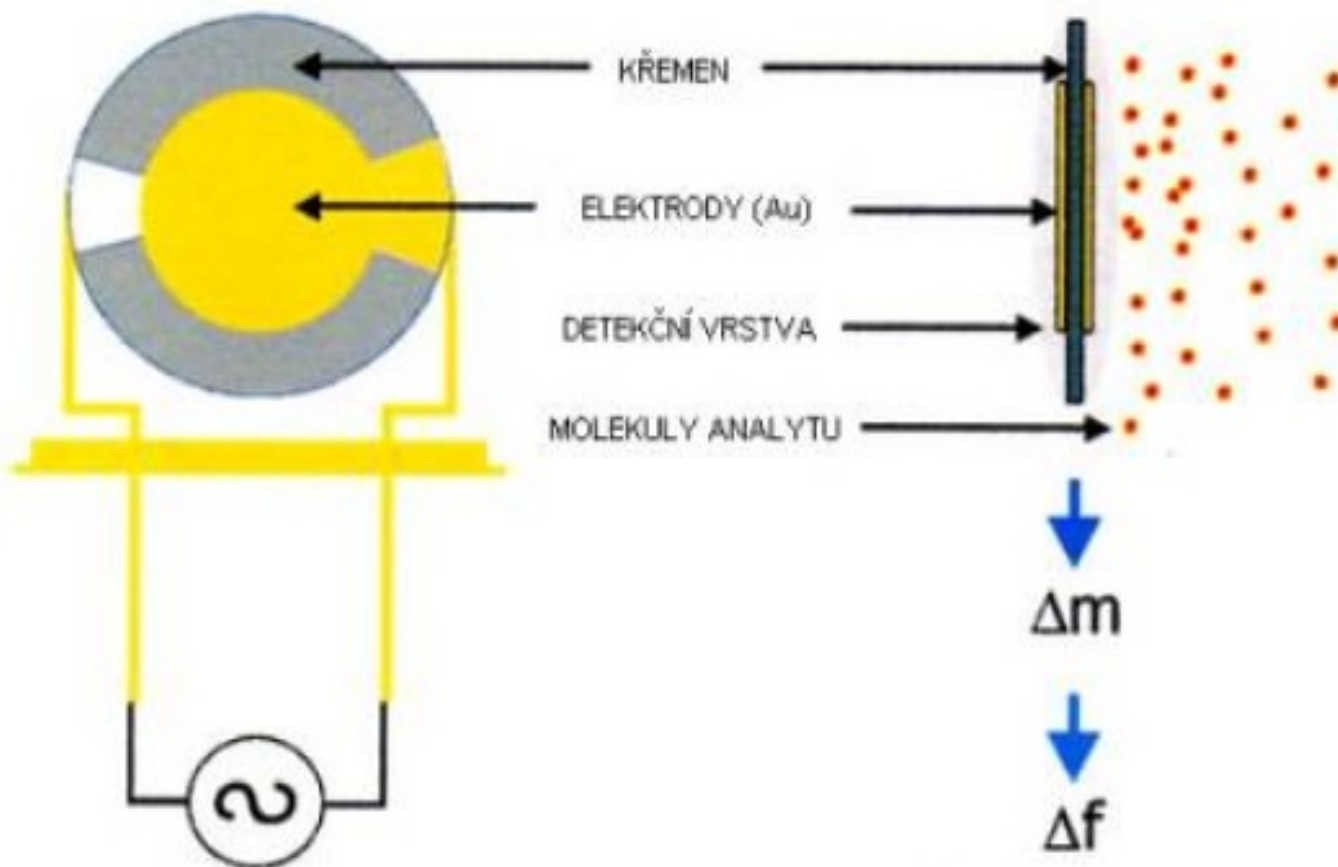
Krystalový senzor jako mikrováhy

SAW OSCILLATOR FREQUENCY IS HIGHLY SENSITIVE TO SMALL CHANGES IN SURFACE MASS DENSITY



ON A TYPICAL 250 Mhz SAW SENSOR, $\Delta f = 1000 \text{ hz} / \text{nanogram}$
THE SORBENT POLYMER DETERMINES WHICH VAPORS ARE DETECTED

Krystalový senzor



ChemSentry™ 150C Chemical Detection System

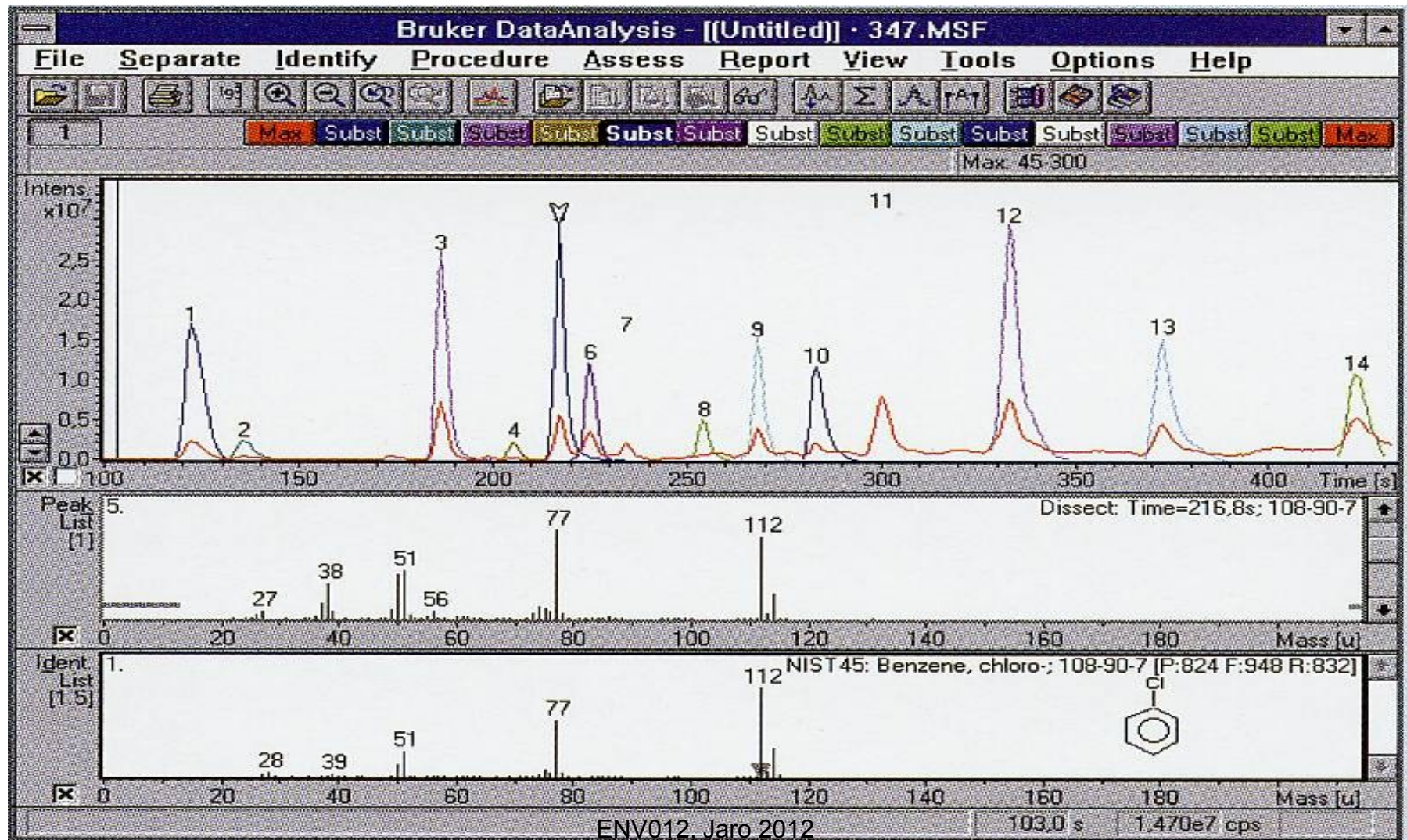


Detektor/monitor s krystalovým senzorem



Identifikace-analýza na místě

GC/MS spektrum



Identifikace-analýza na místě GC/MS HAPSITE



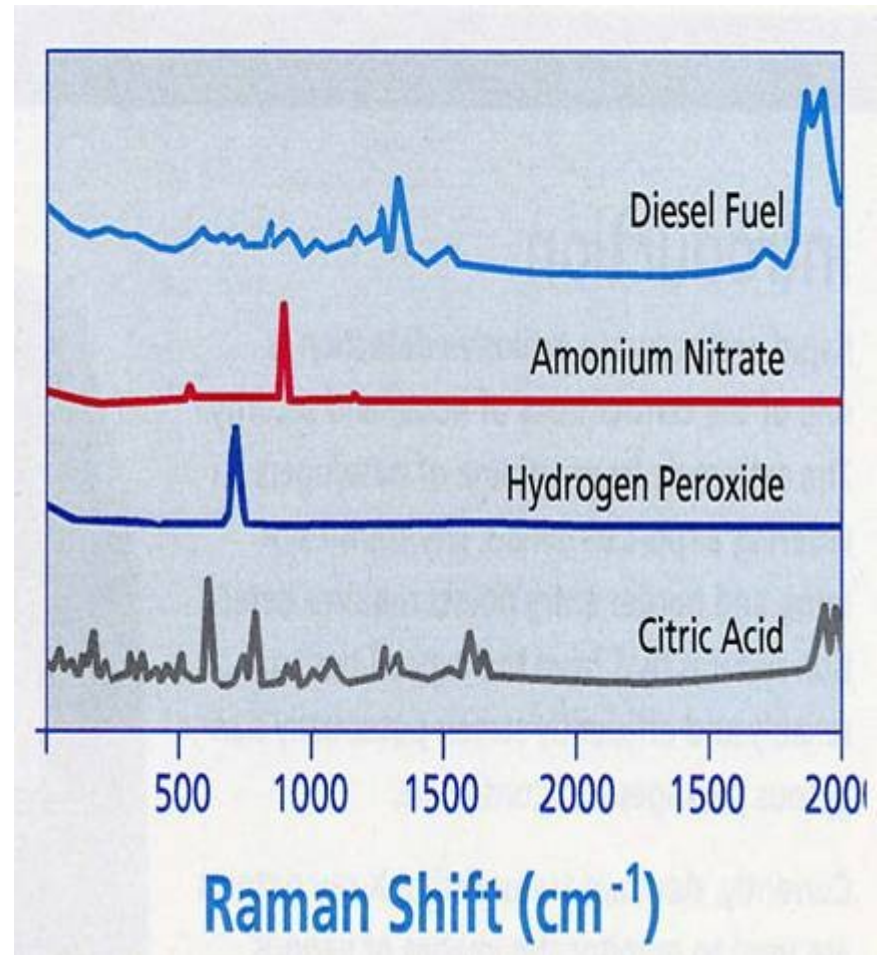
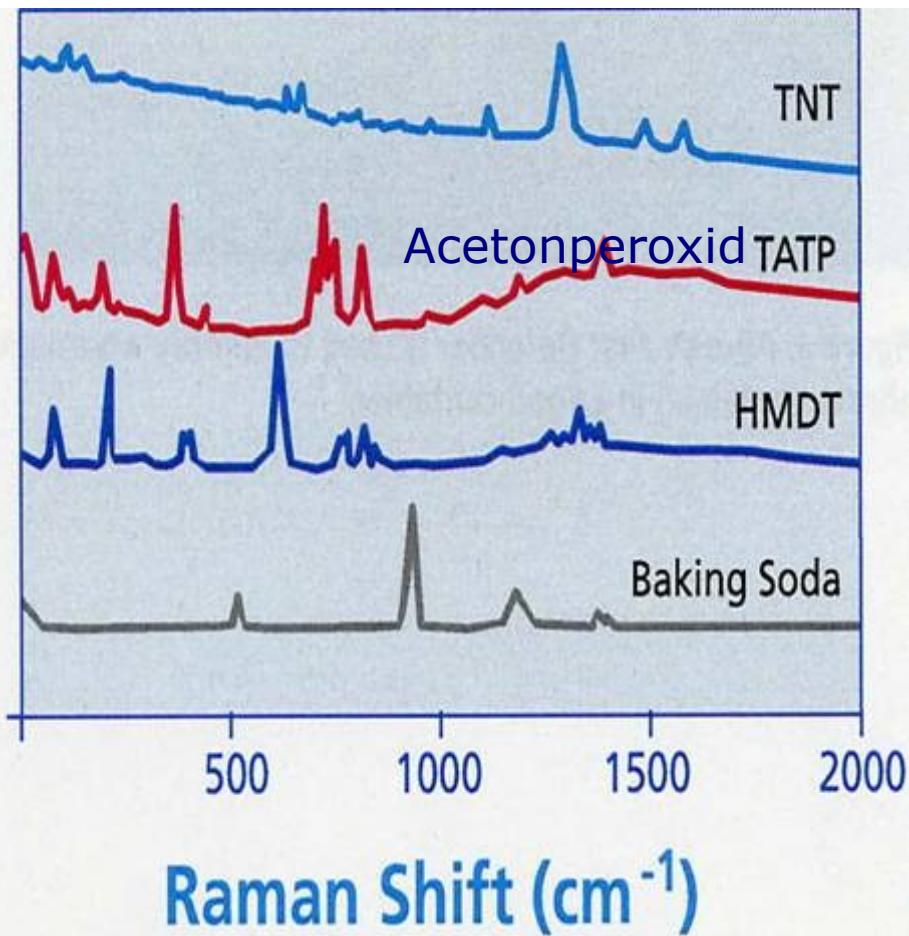
Mobilní GC/MS analyzátor





Nedestruktivní detekce

Ramanova spektra



Ramanova vibrační spektra molekul

V Ramanově spektrometru je vzorek chemické látky ozářen intenzivním ultrafialovým nebo infračerveným světlem o frekvenci ν_0

Molekuly jsou excitovány do krátkodobého stavu vlivem jejich interakce s fotony o energii $h\nu_0$

Následně foton s frekvencí ν_R je vyzářen v souvislosti s přechodem molekuly z excitovaného stavu do základního energetického stavu.

Jestliže konečný vibrační stav ν_i se odlišuje od počátečního stavu ν_R , potom se frekvence odlišuje od počáteční ν_0 podle vztahu:

$$\nu_i = \nu_0 - \nu_R$$

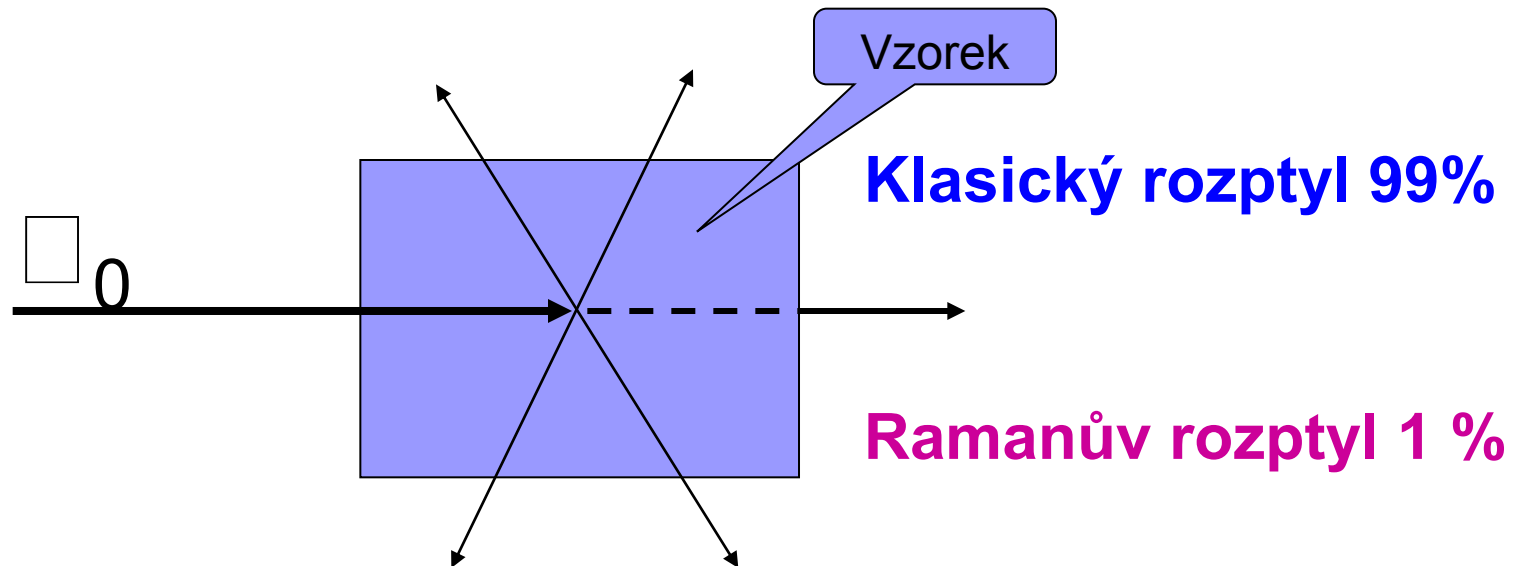
a rozdíl energie je

$$h\nu_i = h\nu_0 - h\nu_R$$

Frekvence ν_i odpovídají vibračnímu přechodnému stavu v molekule a jsou nezávislé na hodnotě ν_0

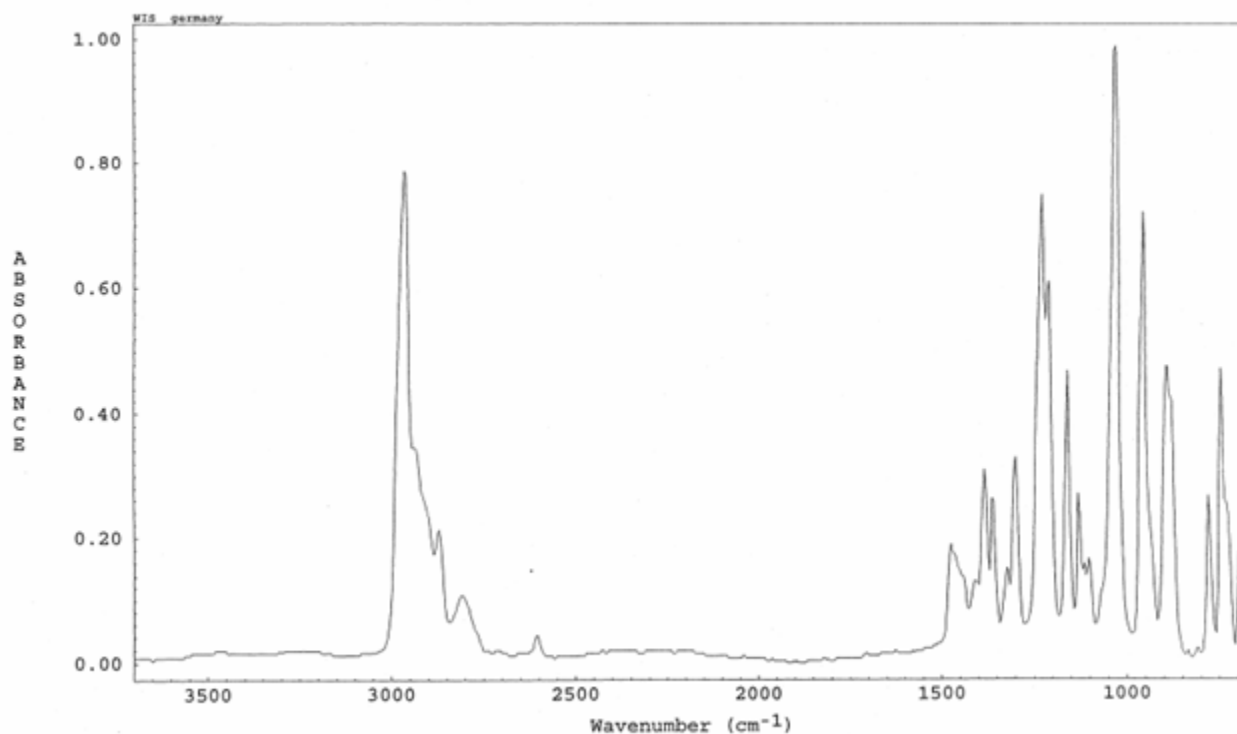
Tím Ramanovo spektrum lze použít jako unikátní chemický „otisk“ testované látky

Princip generace Ramanova spektra



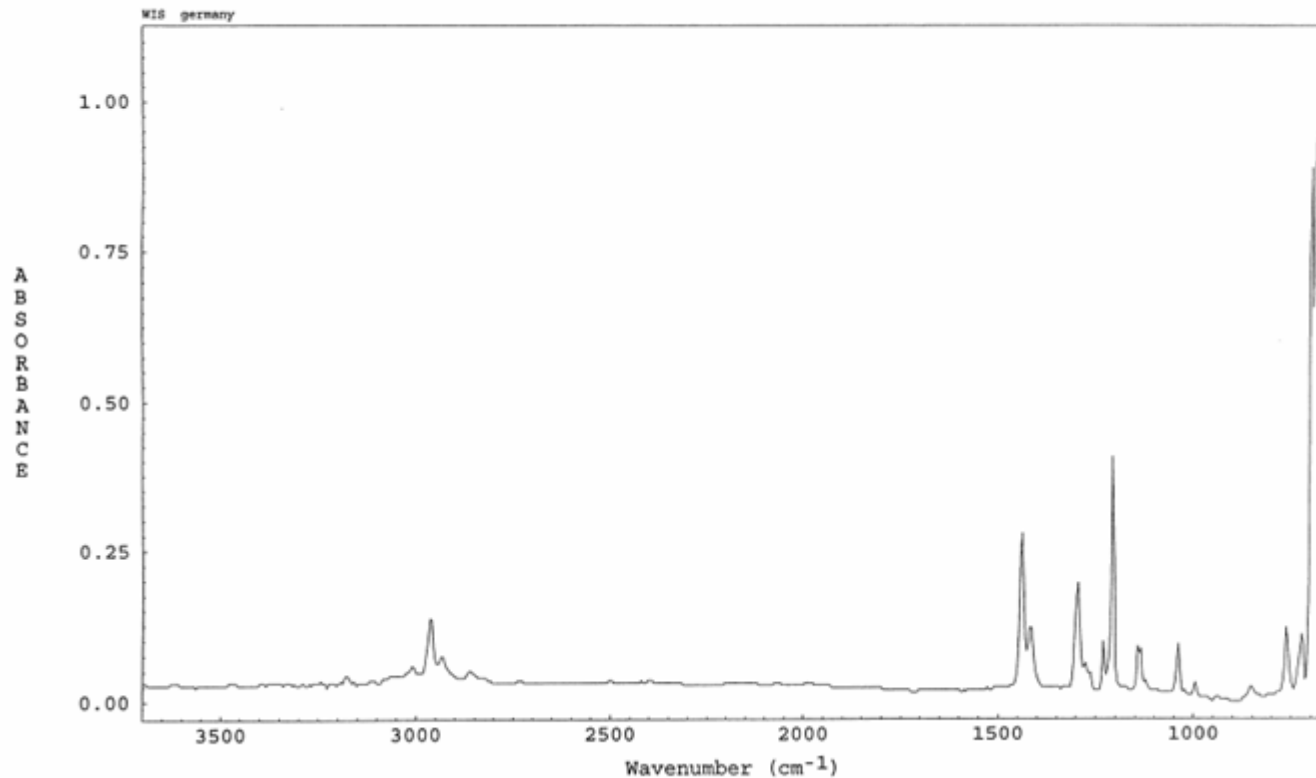
Infra červené spektrum látky VX

Z1424 O-ETHYL-S-(2-DIISOPROPYLAMINOETHYL) METHYLPHOSPHONOTHIOLATE; Z1424



Infra červené spektrum Yperitu

Z399 S-MUSTARD, BIS(2-CHLOROETHYL) SULFIDE; Z399



Přenosný ramanovský detektor a analyzátor

- Rychlá detekce a identifikace velkého množství chemických látek
- Rozlišení směsí látek
- Identifikace výbušnin
- **Není nutný odběr vzorku pokud je látka v opticky propustném obalu**



Identifikace látky přes obal bez odebrání vzorku



Detekce a identifikace v reálných podmínkách



Využití detektoru



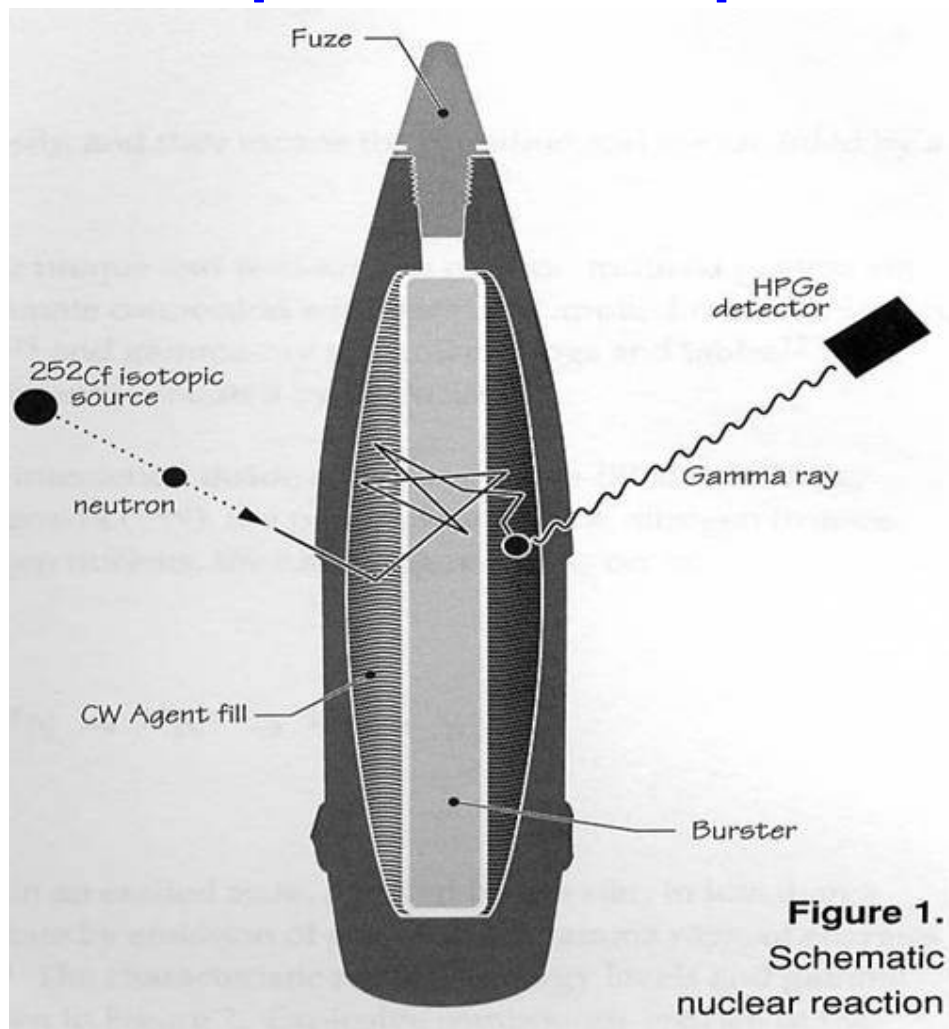
Prodloužená sonda detektoru



GE detektor a analyzátor



Isotopová neutronová spektroskopie

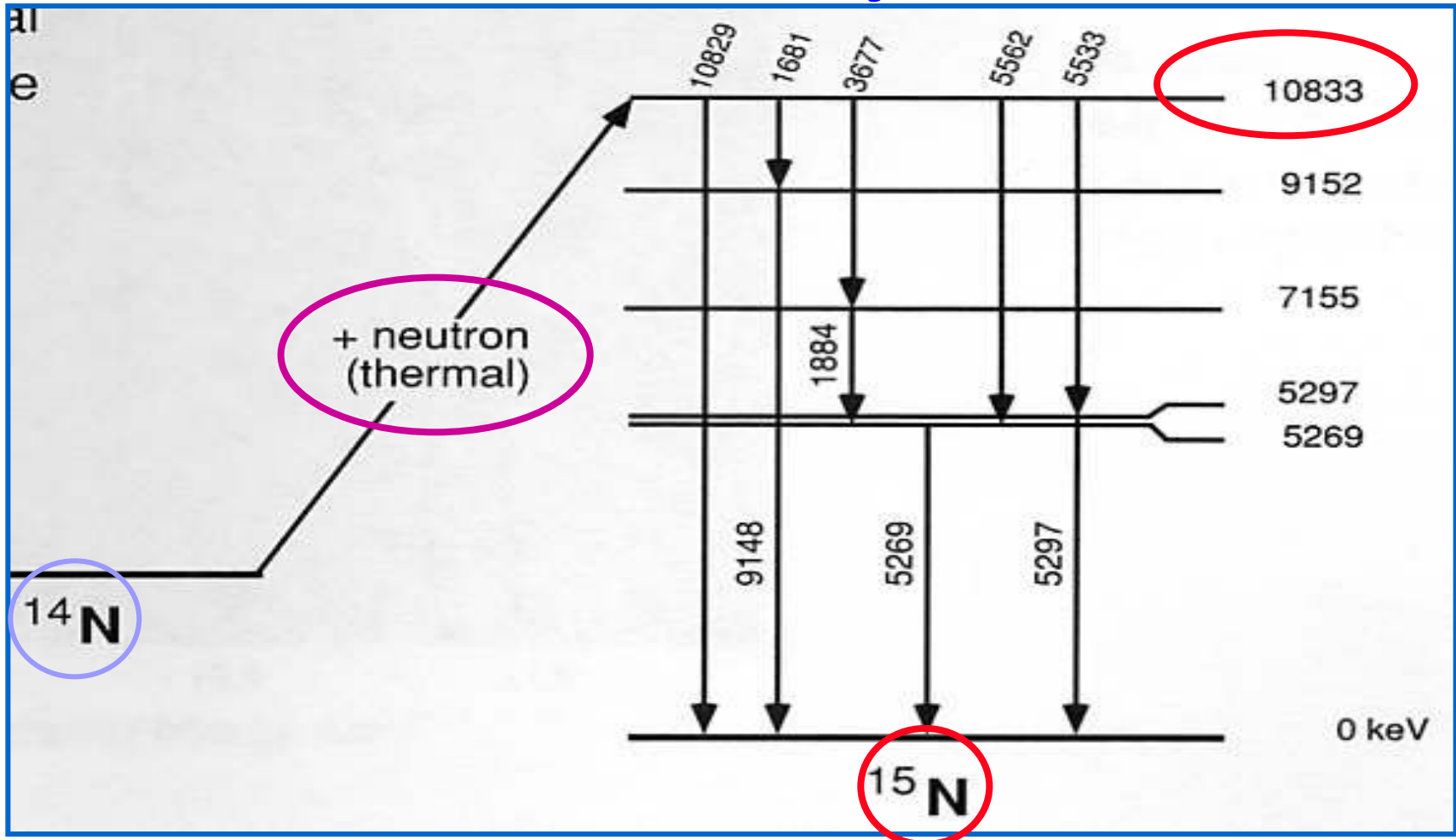


Gama energie prvků v náplních munice

Gamma-ray energies

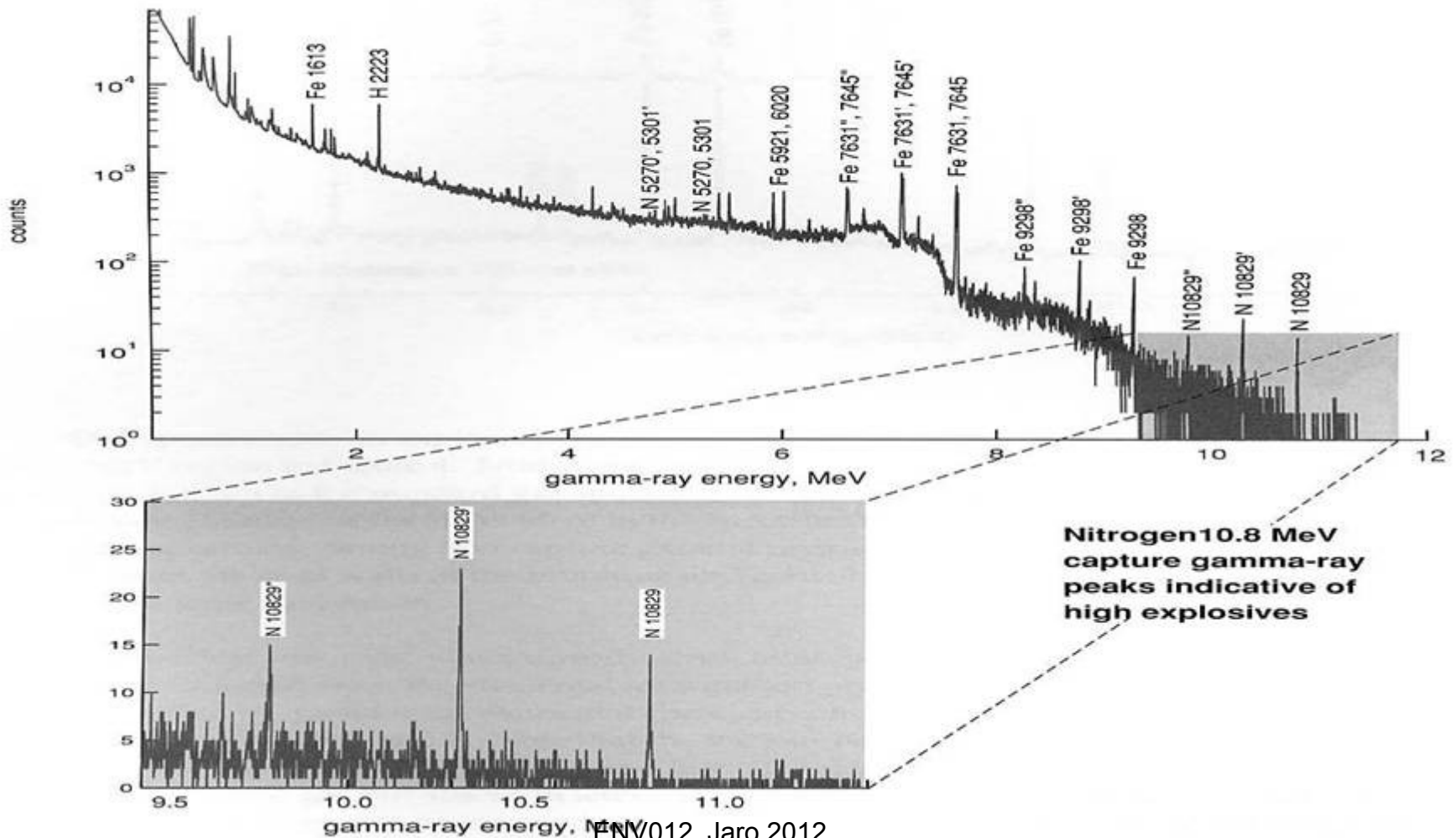
Energy (keV)	Element	Reaction	Other lines	Remarks
279.5	arsenic	(n, n'γ)	264.7	L-agent
983.5	titanium	(n, n'γ)	1381.5	FM smoke
1266.1	phosphorus	(n, n'γ)	2233.4, 3900.3	WP, G & V agents
1950.9	chlorine	(n, γ)	1959.1, 6110.9	decon bleach, FM, FS, HC smoke, H & L agents
2211.8	aluminum	(n, n'γ)	1014.4, 7723.9	M55 rocket casing
2223.25	hydrogen	(n, γ)		energy calibration line
2230.2	sulfur	(n, n'γ)	5420.5	FS smoke, H & V agents
2233.4	phosphorus	(n, n'γ)	1266.1, 3900.3	WP, G & V agents
3900.3	phosphorus	(n, γ)	1266.1, 2233.4	G & V agents
5420.5	sulfur	(n, γ)	2230.2, 4909.5	FS smoke, H & V agents
6110.9	chlorine	(n, γ)	1950.9, 1959.1	decon bleach, FM, FS, HC smoke, H & L agents
7631.13	iron	(n, γ)	1238.3, 7645.45	steel munition casings
7645.45	iron	(n, γ)	1238.3, 7631.13	energy calibration line
10318.3	nitrogen	(n, γ)	5269.2, 10829.2	explosives, V agent

Generace isotopu dusíku tepelnými neutrony

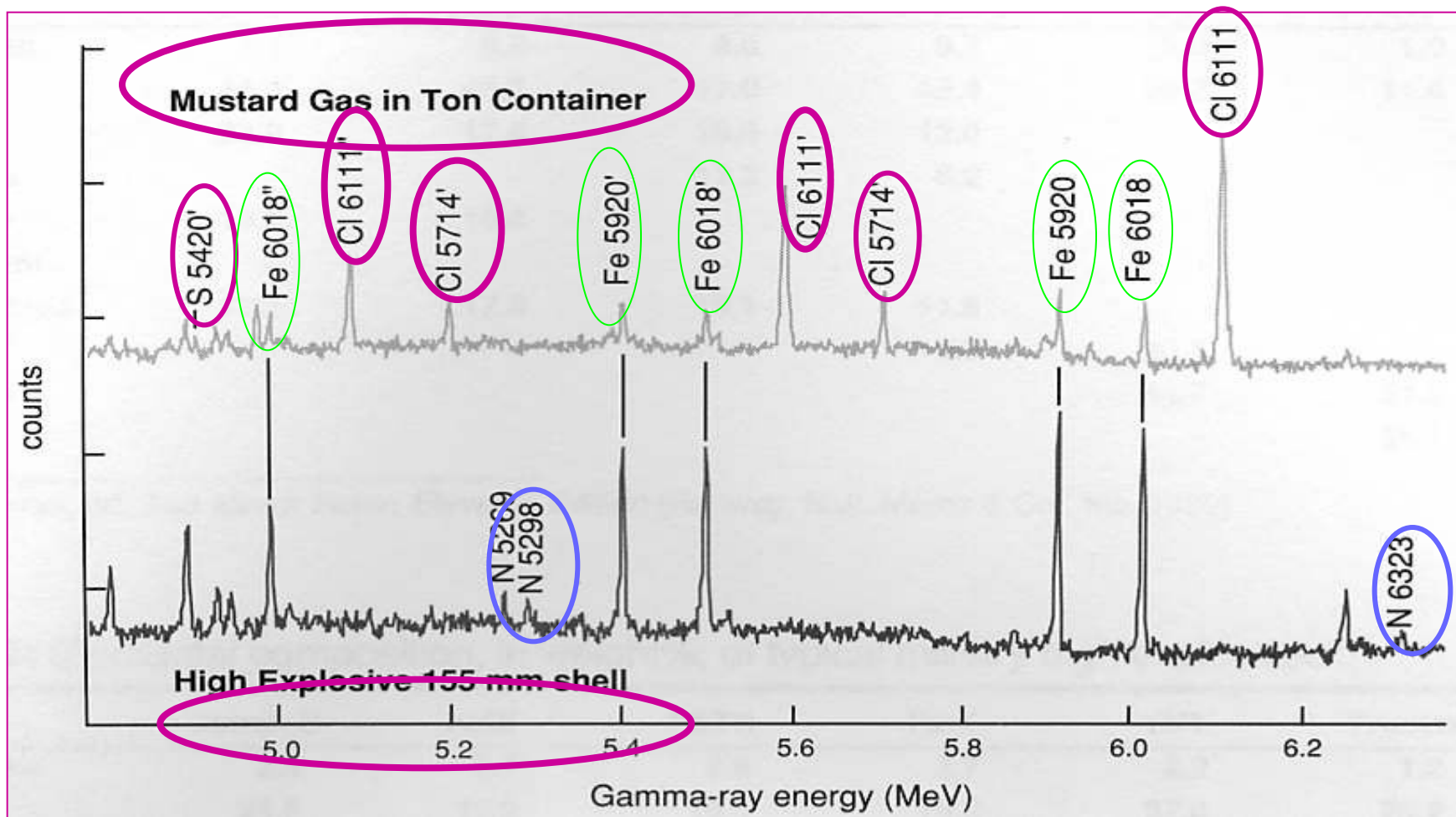


Gamma spectrum náplně trhaviny

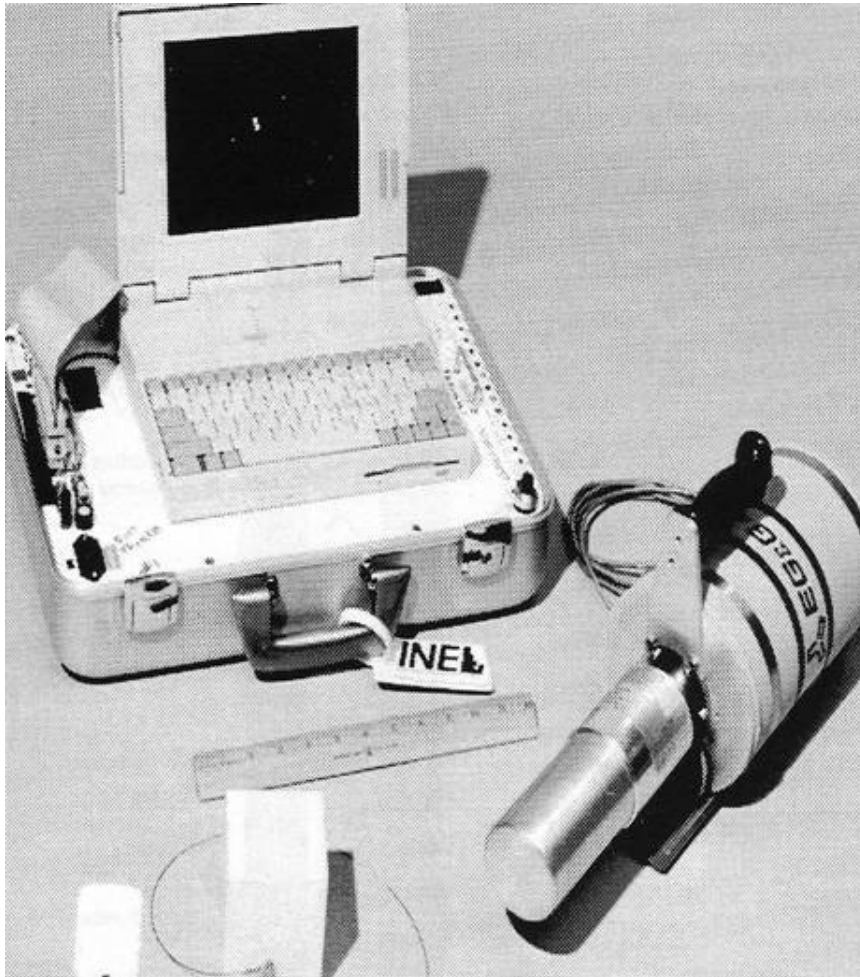
Figure 3. High explosive-filled 155mm projectile spectrum



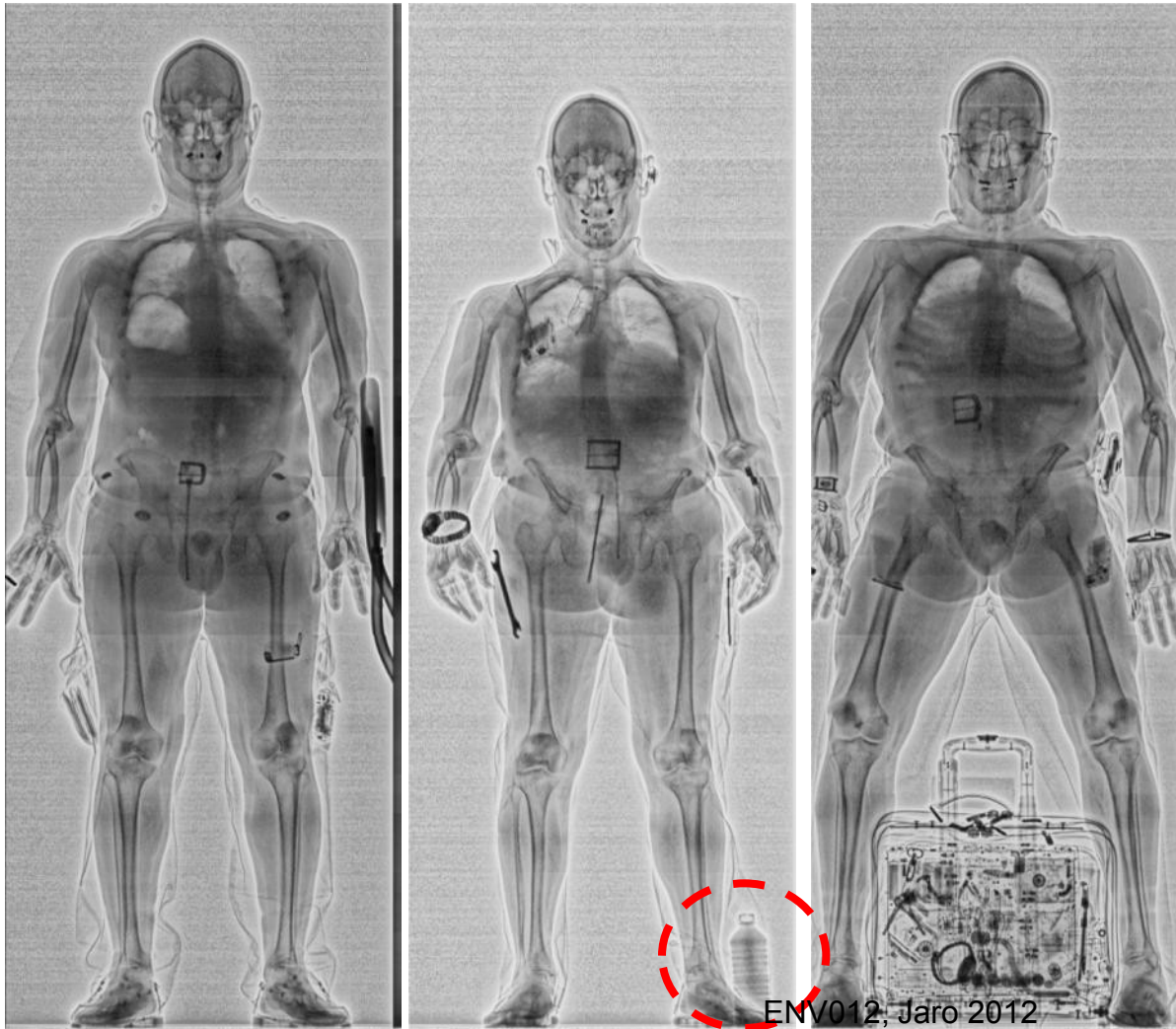
Gamma spectrum náplní s yperitemem a trhavinou



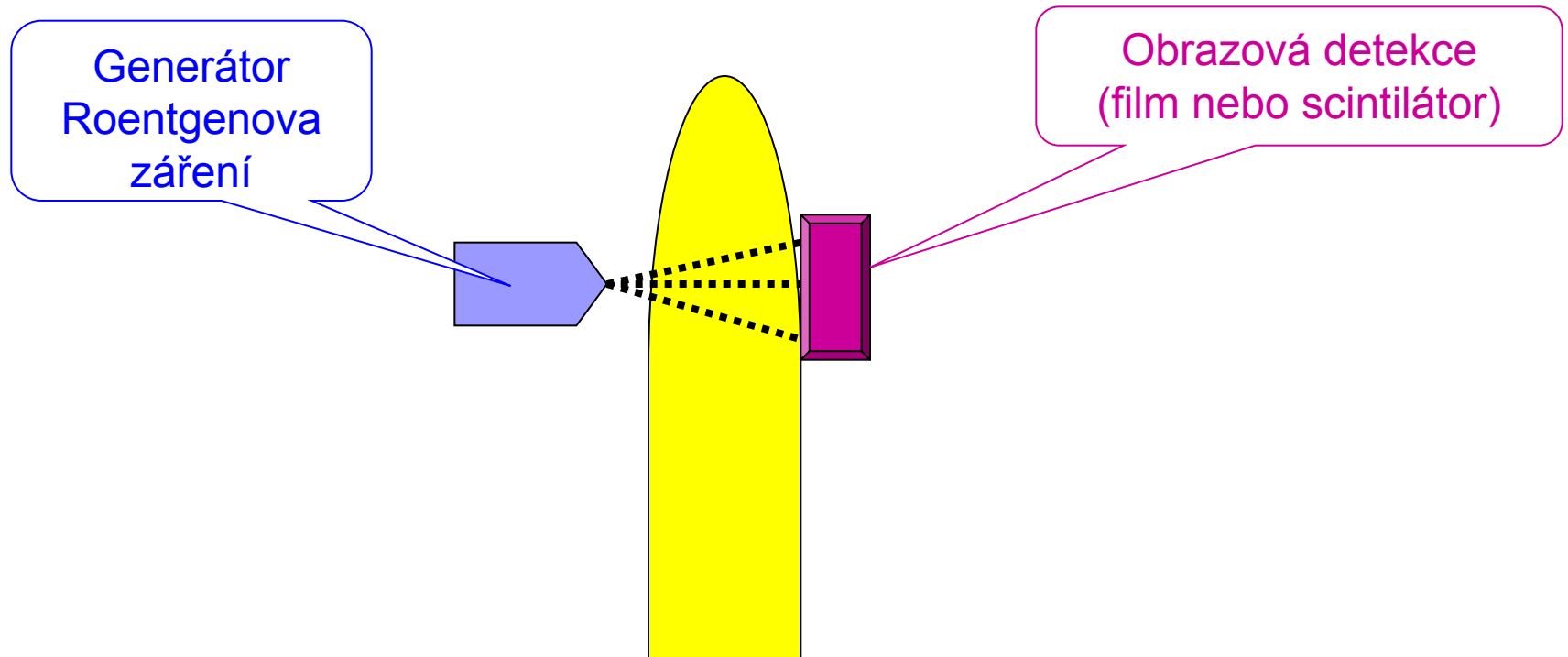
Přenosné a mobilní spektrometry



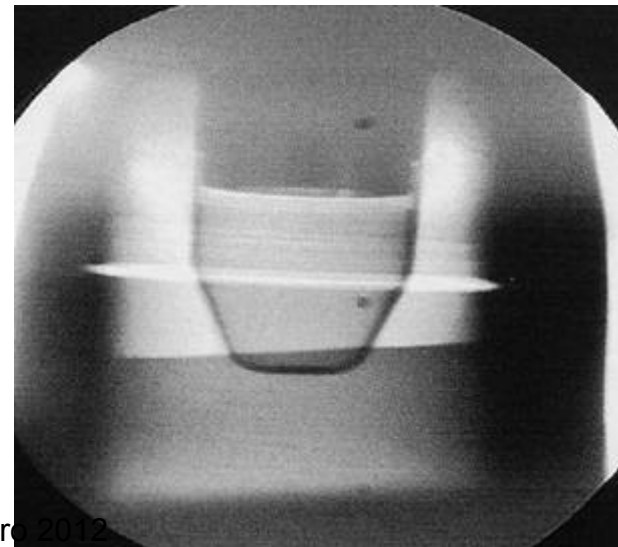
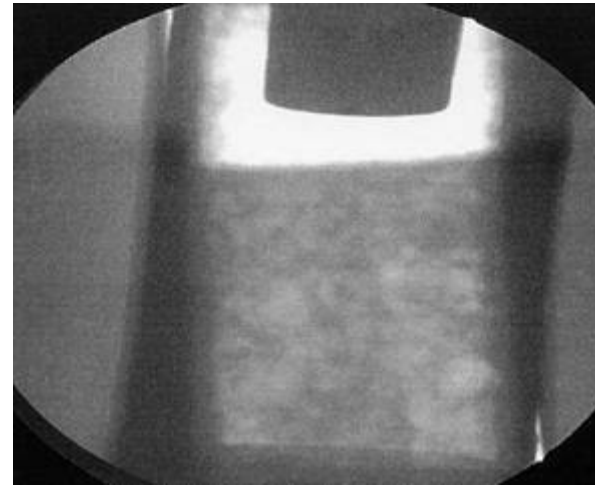
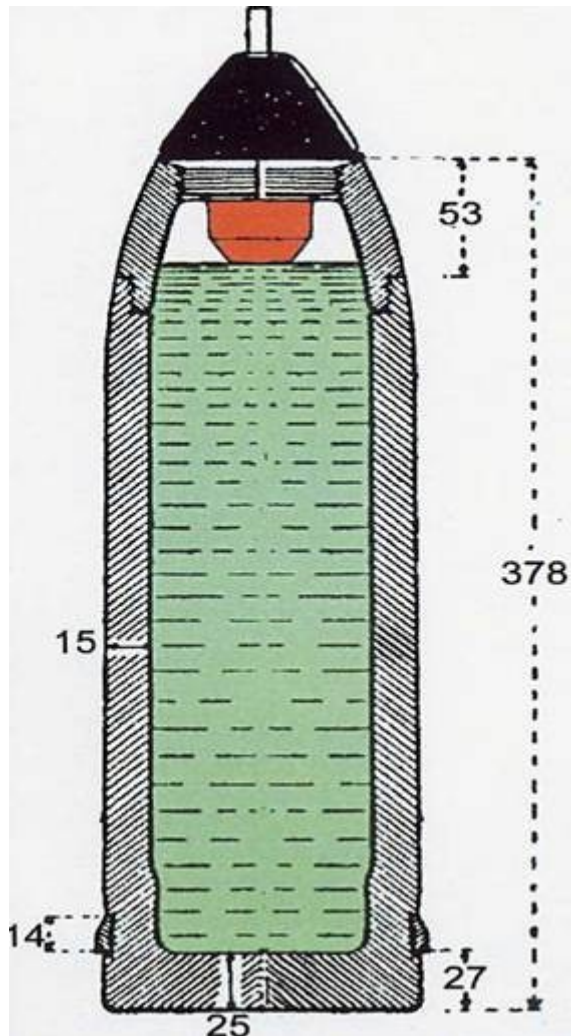
Rentgenové skenování



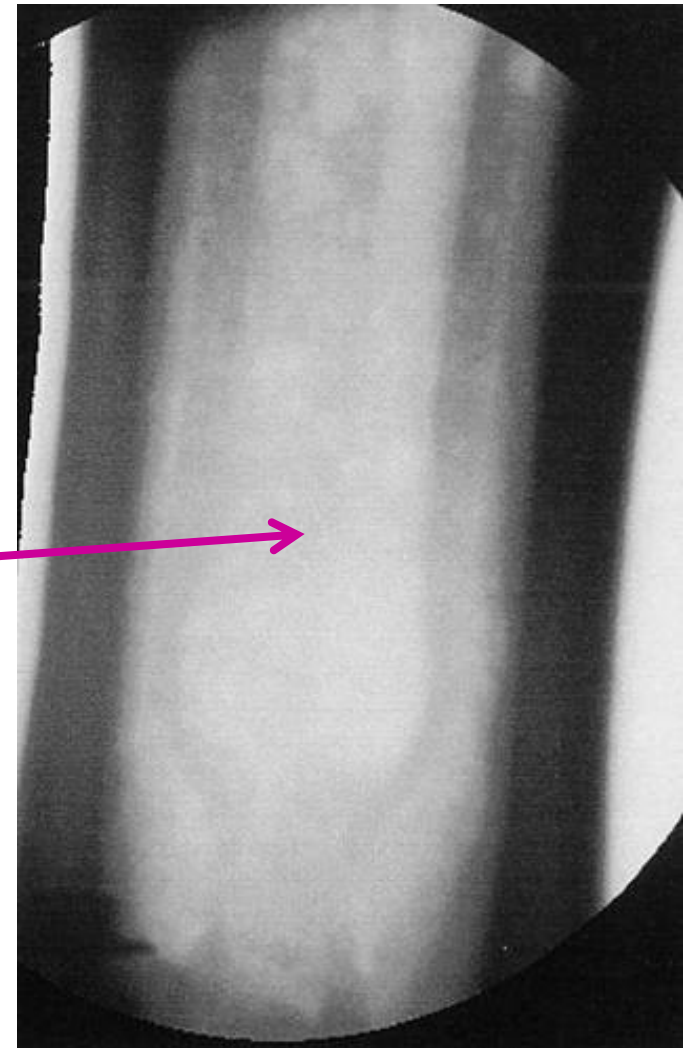
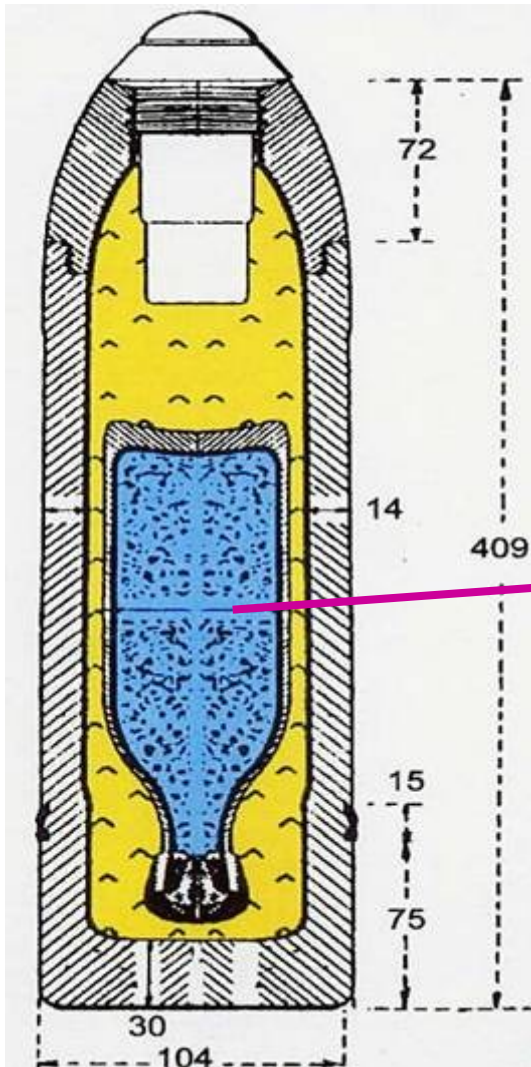
Rentgenová metoda



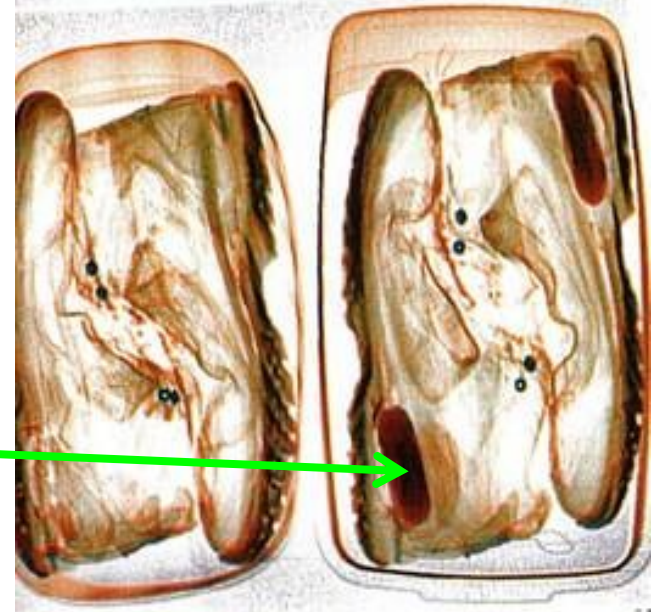
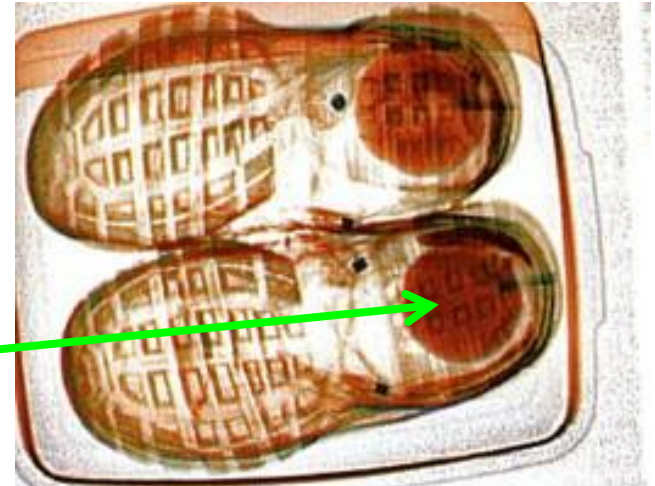
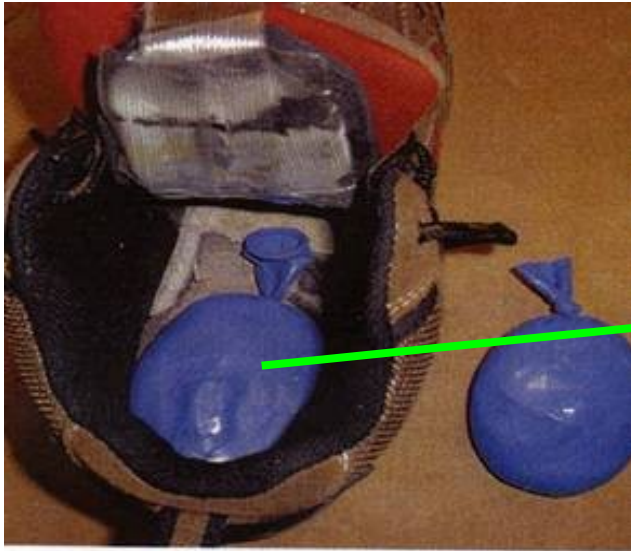
Rtg snímek hladiny kapalné náplně



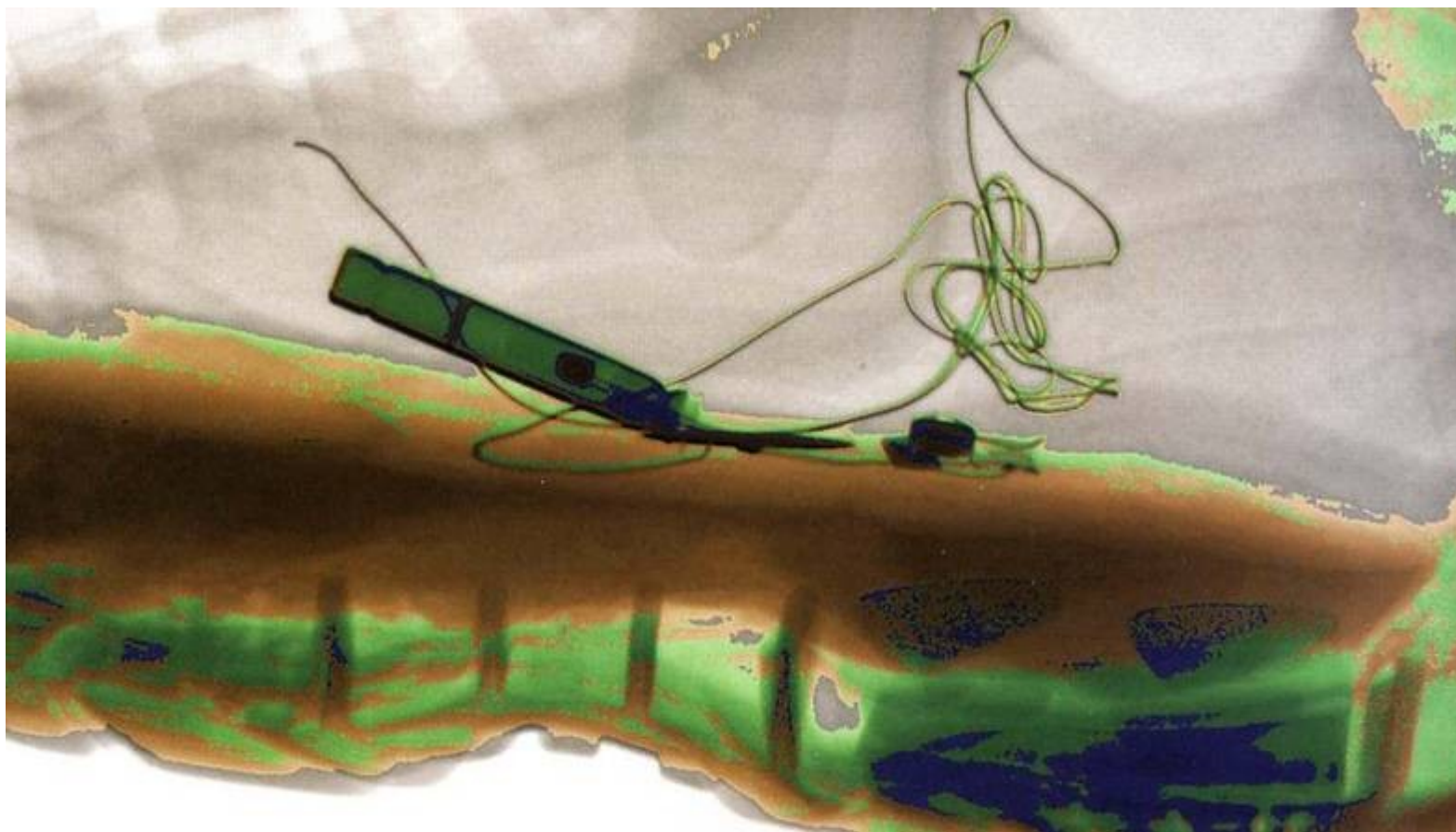
Zobrazení náplně ve skleněném obalu



Identifikace výbušnin rentgenem

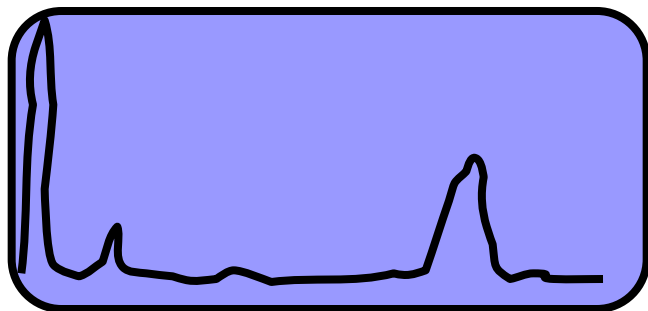
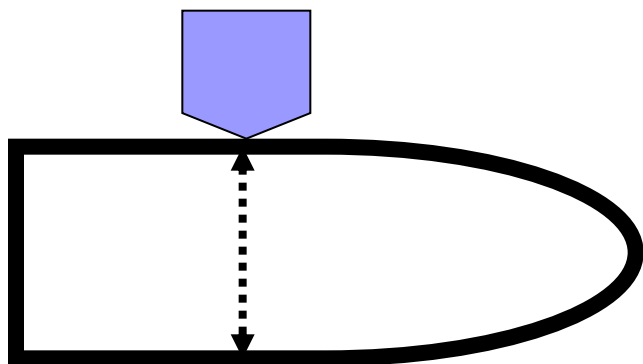


Identifikace improvizovaného výbušného rentgenem

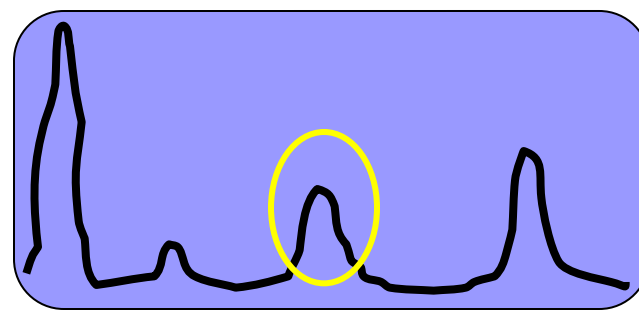
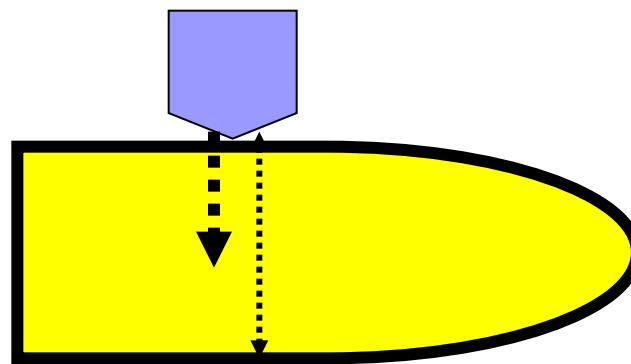


Ultrazvuková metoda detekce

Spektrum **prázdného** náboje

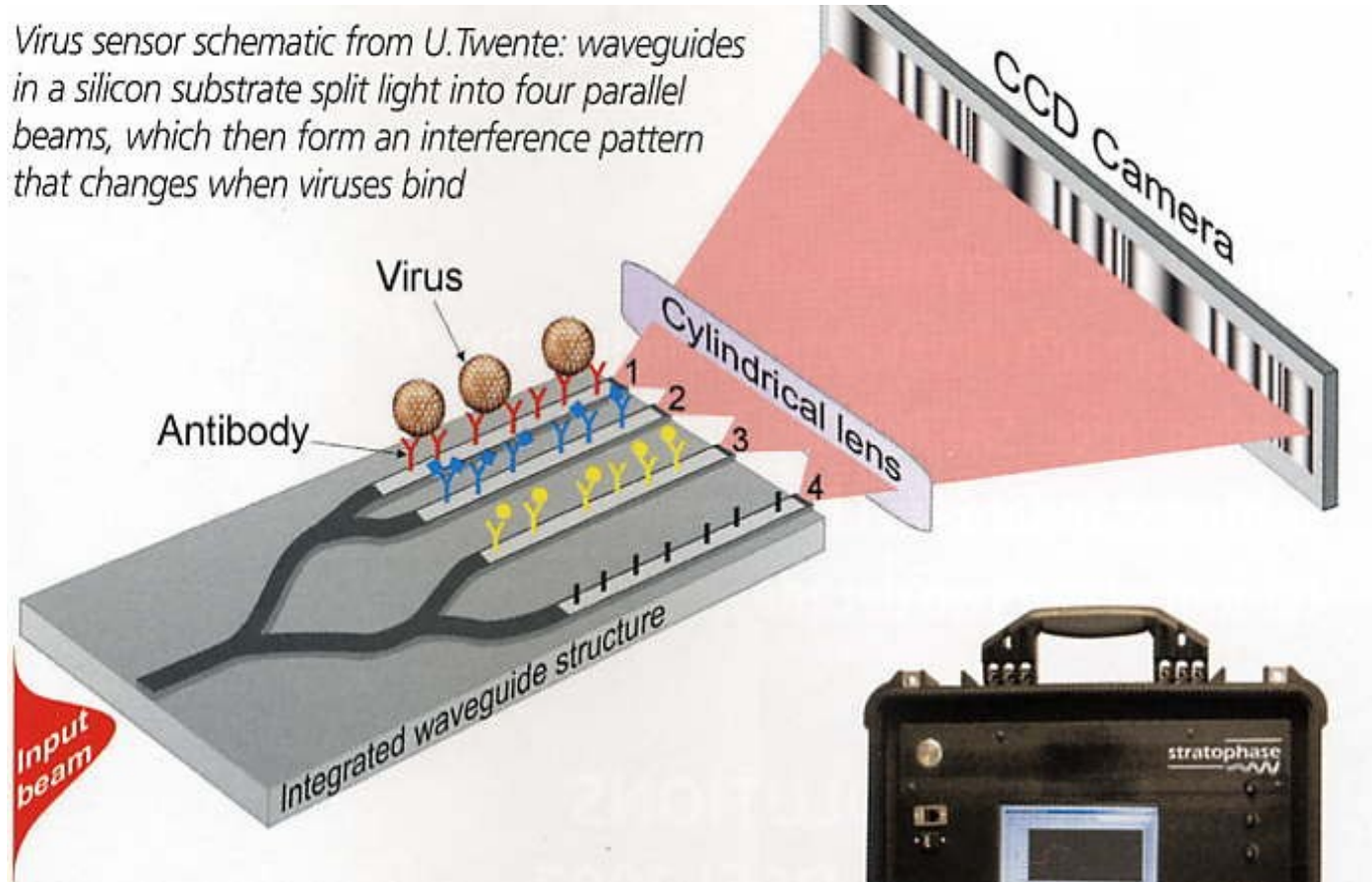


Spektrum náboje **s** **náplní**



Biosenzory

Virus sensor schematic from U.Twente: waveguides in a silicon substrate split light into four parallel beams, which then form an interference pattern that changes when viruses bind



Bakteriologický detektor/analyzátor





Dálková detekce

Princip pasivního IČ dálkového detektoru

$$P_d \propto C \times L \times \Delta T$$

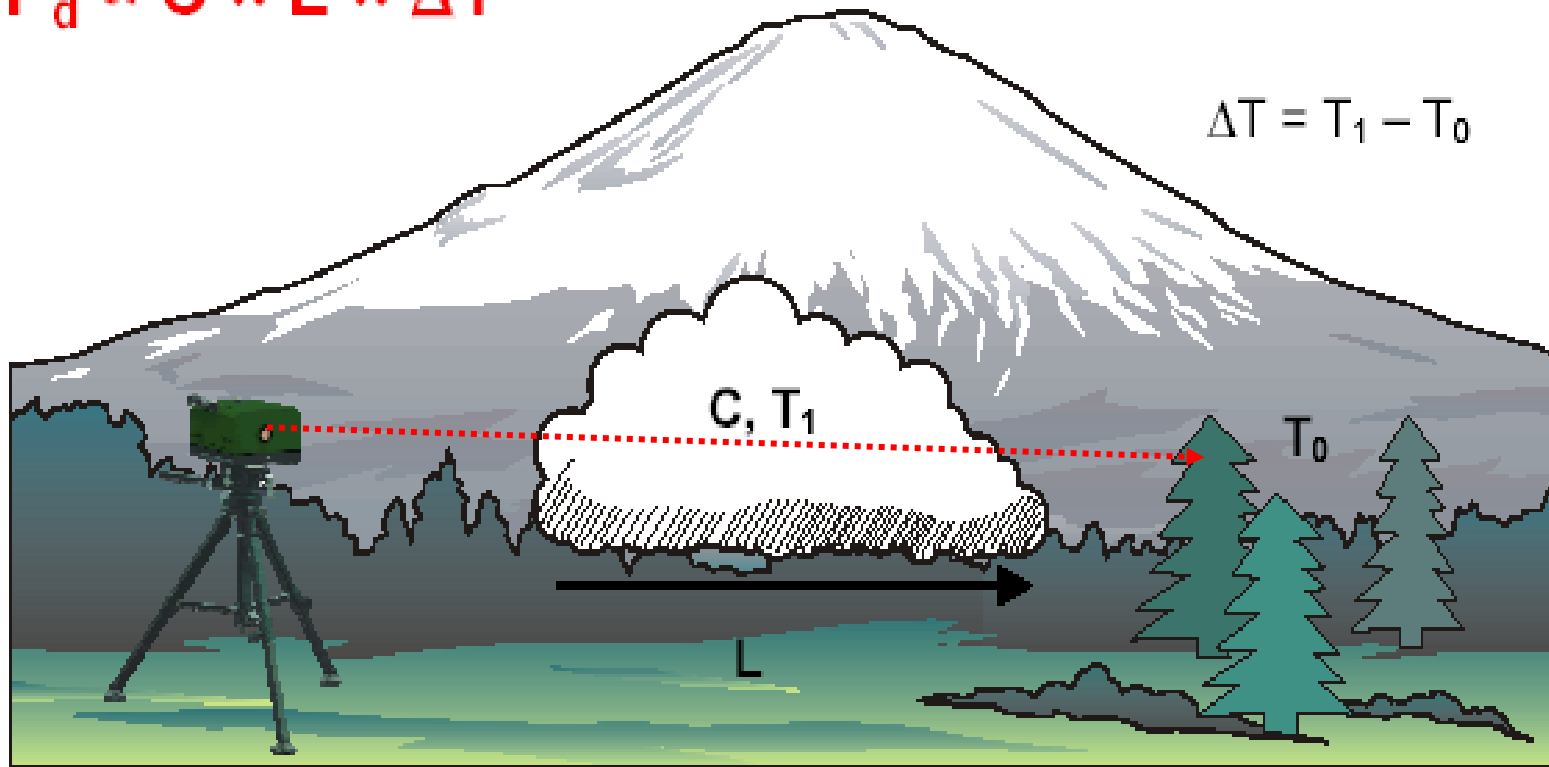
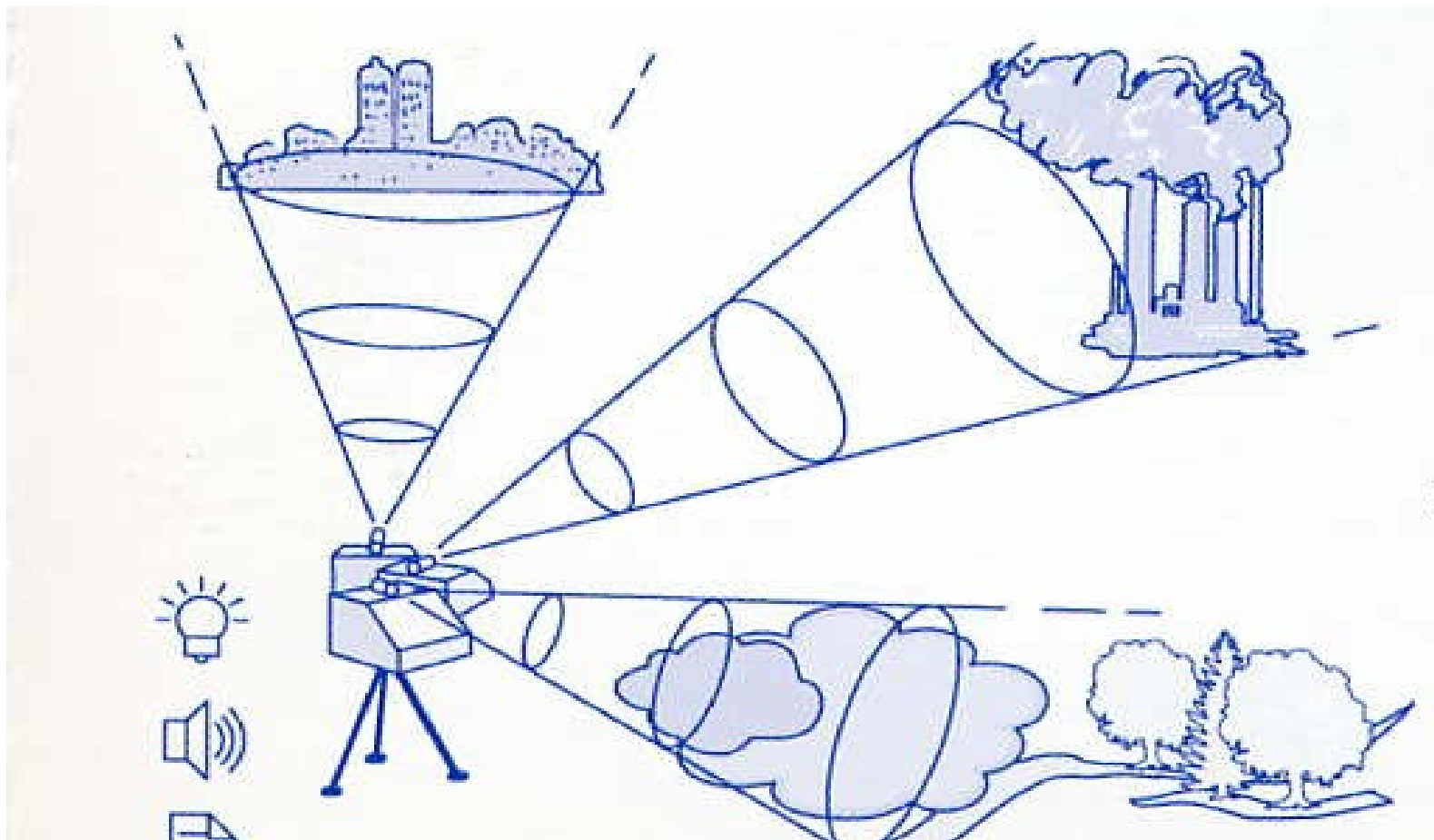
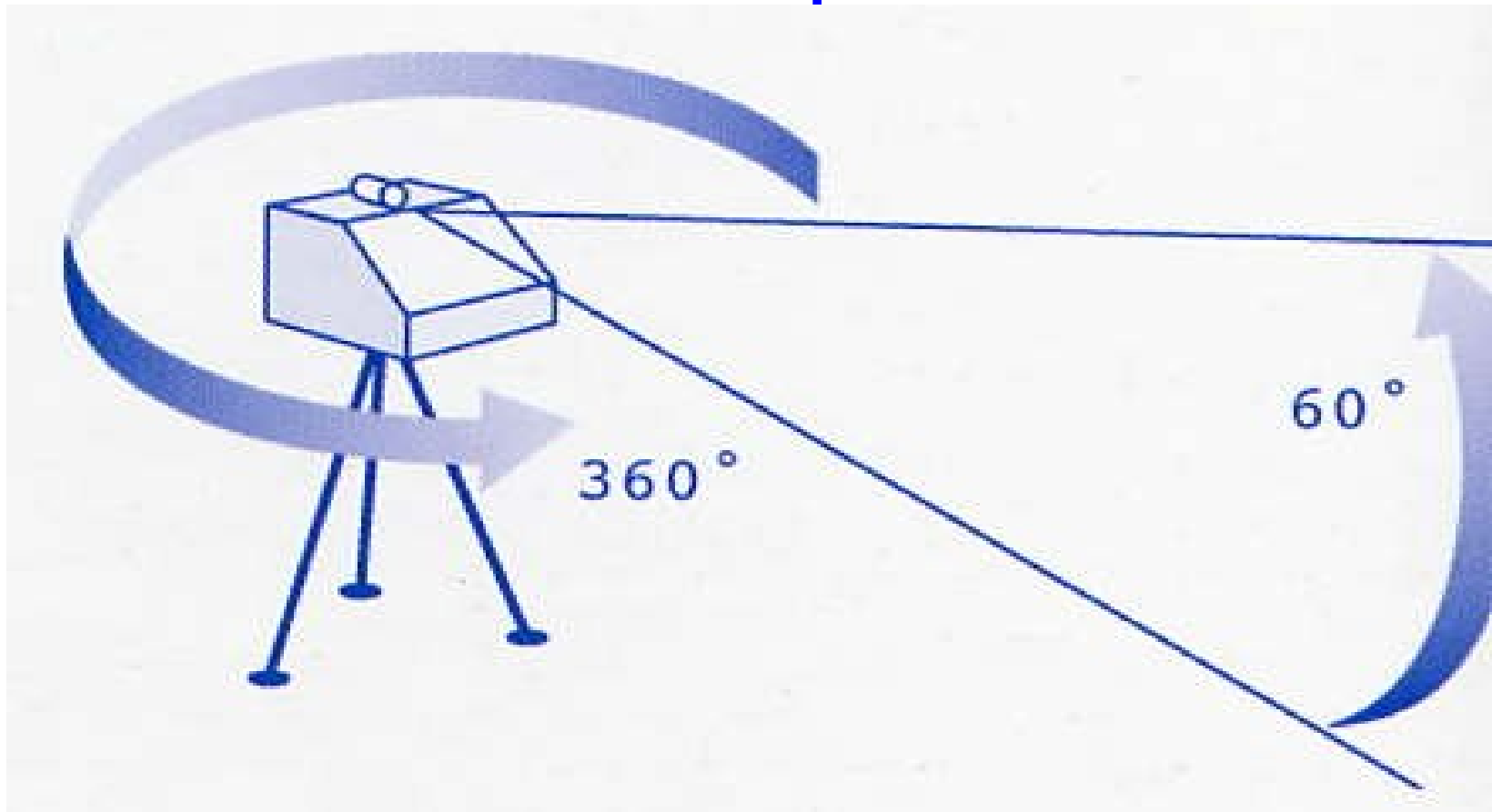


Fig. 1 Passive IR detection

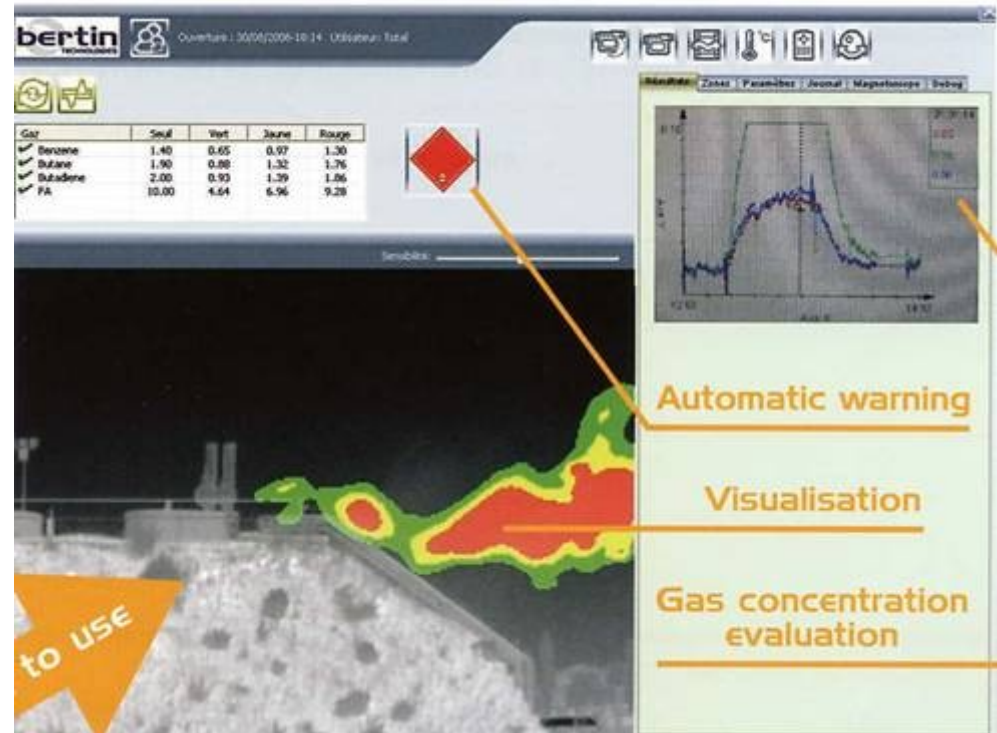
Princip dálkového monitorování



Princip dálkového monitorování skenování prostoru



Infračervený dálkový monitor



Dálkový detektor/monitor



*HAWK - Long Range Chemical
Detector mounted on a tripod*

Dálkový detektor/monitor



Dálkový laserový detektor/monitor



Dálkový laserový detektor/monitor



Průzkumné vozidlo s dálkovými detektory



Shrnutí přednášky

- Na konci přednášky by jste měli vědět:
- Důvody pro detekci
- Princip detekce s využitím pohyblivosti iontů
- Princip plamenové atomové emisní fotometrické detekce
- Principy detekce s Ramanovy spektry
- Principy nedestrukční detekce
- Principy dálkové detekce

DOTAZY



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

ZÁVĚRY



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

ZÁVĚRY

VÝSTUPY LEKCE