

На правах рукописи

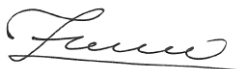
ФИЛИПЕНКО АРТЕМ АЛОИЗОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИОНИЗАЦИИ НА МАСС-
СЕЛЕКТИВНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ
ТРОТИЛА, ПЕНТРИТА И ГЕКСОГЕНА МЕТОДОМ
СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ / ТАНДЕМНОЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Автор:



Москва – 2011 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ».

Научный руководитель:

Беляков Владимир Васильевич,
кандидат технических наук,
доцент НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты:

Митягин Александр Юрьевич, доктор физико-математических наук,
профессор ИРЭ РАН,

Васильев Алексей Андреевич, доктор технических наук,
профессор НИЦ Курчатовский институт

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Научно-исследовательский институт системных исследований
(НИИСИ РАН), г. Москва

Защита состоится 30 ноября 2011 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 при НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31, тел. 324-84-98, 323-95-26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан ____ октября 2011 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь
диссертационного совета
НИЯУ МИФИ, д.ф.-м.н.,
профессор



Чернов И. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Проблема обеспечения безопасности в сетях общественного транспорта, местах массового скопления людей и на объектах повышенной потенциальной опасности была и остается чрезвычайно актуальной. Наиболее востребованной и широко распространенной в этих областях технологией для детектирования следовых количеств взрывчатых веществ за прошедшие несколько лет стала спектрометрия ионной подвижности. Высокая чувствительность и низкие пределы детектирования, характерные для этого метода анализа, во многом определяют его популярность. Однако, скромные, по сравнению с более сложными, громоздкими и дорогостоящими аналитическими системами, селективность и разрешающая способность зачастую отмечаются как один из основных недостатков технологии, ограничивающих более широкое ее распространение.

Вне зависимости от источника первичной ионизации, подавляющее большинство современных приборов, построенных на принципе спектрометрии ионной подвижности (СИП), в значительной степени опираются на механизм химической ионизации при атмосферном давлении. В связи с этим принципиальные физические ограничения, накладываемые на разрешающую способность таких систем диффузией, эффектами объемных зарядов и конструктивными ограничениями самих устройств, усугубляются сложностью и нестабильностью процессов ионизации в изменяющихся условиях реакционной среды. Основополагающую роль при этом играет электрохимия легких атмосферных ионов и их взаимодействие с молекулами детектируемых веществ.

Детальное изучение всех аспектов этого механизма представляет особый интерес с точки зрения совершенствования методов детектирования взрывчатых веществ и улучшения характеристик предназначенных для этого устройств.

В связи с этим, целью настоящей работы явилось установление закономерностей влияния различных условий среды на процессы химической ионизации гексогена, тротила и пентрита, как наиболее широко распространенных представителей этого класса взрывчатых веществ, и анализ особенностей характерных для них спектров ионной подвижности.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

1. Разработана комплексная методика исследования влияния условий среды на процессы химической ионизации взрывчатых веществ при атмосферном давлении.
2. Разработана и построена экспериментальная установка для реализации предложенной методики.

3. На основе экспериментальных данных, полученных в рамках работы, созданы модели, детально описывающие механизмы химической ионизации наиболее широко распространенных взрывчатых веществ при атмосферном давлении и определяемые ими особенности спектров ионной подвижности, характерных для различных условий среды.

4. Опираясь на результаты работы, сформулированы рекомендации по оптимизации характеристик ионных источников спектрометров ионной подвижности применительно к детектированию рассмотренных взрывчатых веществ.

Научная новизна работы.

1. Разработана и экспериментально реализована методика комплексного исследования процессов химической ионизации при атмосферном давлении.

2. Разработана модель, детально описывающая механизмы образования реактант-ионов и формирования фонового спектра ионной подвижности при различных условиях ионизации.

3. Впервые созданы модели, детально описывающие механизмы и динамику процессов химической ионизации ряда взрывчатых веществ (тротила, пентрита и гексогена) при атмосферном давлении и их взаимосвязи с особенностями спектров ионной подвижности, формируемых данными соединениями при различных условиях ионизации.

Практическая значимость диссертации.

1. Разработанный комплексный метод анализа процессов химической ионизации при атмосферном давлении сочетает в себе методы спектрометрии ионной подвижности (СИП) и tandemной масс-спектрометрии (МС/МС), что открывает широкий спектр возможностей для оптимизации методов детектирования взрывчатых веществ и совершенствования характеристик предназначенных для этого систем.

2. Созданный экспериментальный комплекс СИП/МС/МС позволяет проводить исследования в широких диапазонах влажности и температуры реакционной среды, контролируя интенсивность ультрафиолетового излучения и длительность взаимодействия ионов со средой в реакционной камере прибора. Перечисленные возможности востребованы для всестороннего анализа процессов ионообразования в различных атмосферных условиях и апробации методов повышения эффективности детектирования взрывчатых веществ.

3. Созданные модели механизмов химической ионизации наиболее широко распространенных взрывчатых веществ (тротила, пентрита и гексогена) при атмосферном давлении и установленные взаимосвязи с особенностями характерных для этих соединений спектров ионной подвижности позволяют оптимизировать характеристики ионных источников

СИП-детекторов с целью повышения их селективности и чувствительности к рассмотренным веществам.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Разработанная экспериментальная физическая установка для исследования механизмов химической ионизации при атмосферном давлении в различных условиях среды, включающая в себя:

- ионный источник на полупрозрачном фотокатоде с системой управления временем протекания электрохимических реакций;
- спектрометр ионной подвижности;
- систему фильтрации и рециркуляции газа-носителя;
- систему приготовления пробы;
- интерфейсный модуль к масс-спектрометру с функциями формирования спектра ионной подвижности, выделения и инжекции ионов по критерию подвижности;
- тройной квадрупольный масс-спектрометр (МС/МС) с аргоновой камерой соударений и азотной газовой завесой;
- аппаратно-программный комплекс сбора и обработки данных.

2. Разработанная методика анализа механизмов химической ионизации при атмосферном давлении в различных условиях среды.

3. Результаты исследования влияния температуры и влажности реакционной среды, а также интенсивности ионизирующего излучения и времени протекания электрохимических реакций на состав реактант-ионов и структуру фонового спектра ионной подвижности в воздухе.

4. Результаты исследования влияния температуры и влажности реакционной среды, а также интенсивности ионизирующего излучения и времени протекания реакций на механизмы химической ионизации наиболее широко распространенных взрывчатых веществ (тротила, пентрита и гексогена) при атмосферном давлении и формирования соответствующих им спектров ионной подвижности.

5. Рекомендации по оптимизации характеристик ионных источников спектрометров ионной подвижности, применительно к детектированию рассмотренных взрывчатых веществ.

Апробация результатов диссертации.

Результаты работы докладывались на научных сессиях МИФИ-03 (г. Москва 2003), МИФИ-04 (г. Москва 2004), МИФИ-05 (г. Москва 2005), МИФИ-06 (г. Москва 2006) и МИФИ-07 (г. Москва 2007); на XX конференции International Society for Ion Mobility Spectrometry (г. Эдинбург, 2011); IV всероссийской конференции «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (г. Москва 2011).

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 173 страницах, содержит 103 рисунка и список цитируемой литературы из 48 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, указаны научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных применению спектрометрии ионной подвижности (СИП) для детектирования следовых количеств взрывчатых веществ, а также изучению процессов химической ионизации этих соединений при атмосферном давлении.

Из приведенного обзора следует, что, несмотря на значительное количество работ, не существует отработанных моделей, способных в полной мере описать механизмы ионизации взрывчатых веществ при атмосферном давлении и объяснить все особенности спектров ионной подвижности, формируемых ими при различных условиях среды. Отсутствие таких моделей существенно ограничивает возможности оптимизации методов детектирования этих соединений.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки для анализа механизмов ионизации и формирования спектров ионной подвижности взрывчатых веществ в условиях, приближенных к атмосферным. Принципиальная схема экспериментального комплекса представлена на рис. 1.

Основой для установки послужил масс-спектрометр с тройным квадруполем Sciex API-3 производства компании Perkin Elmer (США). Спектрометр ионной подвижности был сопряжен с масс-спектрометром посредством специально разработанного интерфейсного модуля, сочетающего в себе функции ионного коллектора для спектрометра ионной подвижности и ионного затвора (13) для выделения из спектра ионной подвижности отдельных пиков с целью их последующего анализа в тандемном масс-спектрометре.

В качестве газа-носителя в дрейфовом канале спектрометра ионной подвижности используется рециркулируемый через фильтр-осушитель (11) воздух, термостабилизированный при 60 °С. При этом принудительный отвод азота (99,999%) от газовой завесы масс-спектрометра также осуществляется через интерфейсный модуль посредством насоса (1). Для анализа эффективности конструкции интерфейсного модуля на этапе его

разработки посредством программного пакета конечно-элементного анализа Comsol Multiphysics были созданы виртуальные модели турбулентных потоков сжимаемого газа и распределения электрических полей в ионном затворе и электростатической воронке интерфейса.

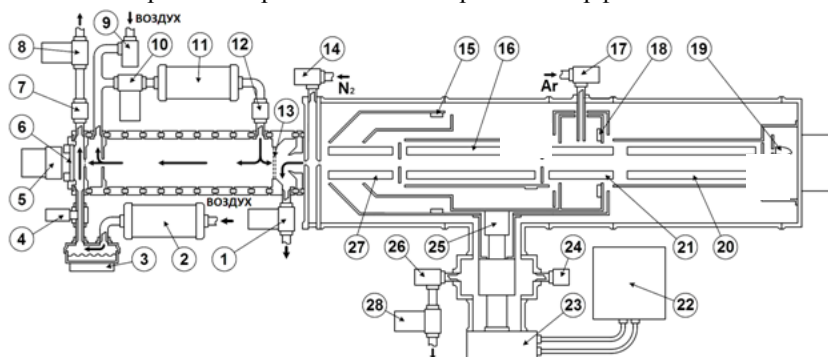


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – насос отвода интерфейсного газа; 2 – фильтр-осушитель системы приготовления пробы; 3 – нагреватель-увлажнитель воздушного потока; 4 – источник паров исследуемого вещества; 5 – импульсная ксеноновая лампа; 6 – полупрозрачный фотокатод ионного источника; 7 – блок датчиков системы приготовления пробы; 8 – насос пробозабора; 9 – компенсационный клапан-нагреватель; 10 – насос системы рециркуляции газа носителя; 11 – фильтр-осушитель газа носителя; 12 – блок датчиков системы рециркуляции газа носителя; 13 – ионный затвор-коллектор; 14 – регулирующий клапан интерфейсного газа; 15 – криоуловочка входного интерфейса; 16 – первый квадруполь; 17 – регулирующий клапан подачи газа в камеру соударений; 18 – криоуловочка камеры соударений; 19 – вторично-электронный умножитель; 20 – третий квадруполь; 21 – второй квадруполь; 22 – компрессор криосистемы; 23 – привод головки охладителя; 24 – датчики давления и термпары; 25 – головка охладителя; 26 – изолирующий клапан форвакуумного насоса; 27 – квадруполь входного интерфейса; 28 – форвакуумный насос.

Важным требованием при выборе ионного источника для экспериментальной установки была возможность гибкой настройки интенсивности ионизирующего излучения и управления временем протекания электрохимических реакций. В связи с этим система была оснащена импульсным фотоэмиссионным ионным источником на основе полупрозрачного фотокатода (6) и ксеноновой лампы (5). Полупрозрачный фотокатод способен сохранять адекватные фотоэмиссионные свойства при толщине золотого покрытия, достаточном для почти полного блокирования ультрафиолетового излучения. Использование фотокатодов с различной толщиной золотой пленки позволило регулировать интенсивность ультрафиолета в реакционной камере ионного источника, моделируя тем самым различные условия ионизации, и сохранять при этом необходимый уровень

создаваемого отрицательного заряда, что было бы недостижимо простым регулированием мощности ксеноновой лампы. Граница полосы пропускания сапфировой подложки фотокатода (~ 160 нм) не позволяет проникающему в реакционную камеру ультрафиолетовому излучению производить непосредственную фотоионизацию даже при отсутствии золотого покрытия. Однако длина волны остается достаточной для фрагментации, возбуждения молекул, формирования озона и активных радикалов. Единственным источником отрицательного заряда при этом является фотокатод (6).

Таким образом, регулируя интенсивность ультрафиолета в реакционной камере, свойства ионного источника по составу генерируемых ионов могут варьироваться от относительно жестких до предельно мягких с практически нулевым излучением. Реакционная камера была оборудована системой временного выключения дрейфового электрического поля, синхронизированной с ксеноновой лампой импульсного ионного источника (5). Такая конструкция позволяет управлять длительностью протекания электрохимических реакций в источнике, контролируя время пребывания ионов в реакционной камере до выталкивания в дрейфовое пространство спектрометра ионной подвижности. Реакционная камера ионного источника была изолирована от дрейфового пространства прибора двумя последовательно установленными диафрагмами. Встречный к направлению дрейфа ионов поток очищенного и термостабилизированного газаносителя предотвращал проникновение паров пробы в дрейфовое пространство прибора, локализуя тем самым область протекания реакций с их участием. Для анализа эффективности конструкции реакционной камеры ионного источника посредством программного пакета конечно-элементного анализа Comsol Multiphysics были созданы виртуальные газодинамическая и электростатическая модели устройства.

Газовая смесь для реакционной камеры ионного источника приготавливалась из атмосферного воздуха в несколько этапов. Для осушения и очистки от примесей, в том числе оксидов углерода, использовался фильтр на основе смеси молекулярных сит $3 \text{ \AA}$ и $4 \text{ \AA}$ (2). Затем сухой и очищенный воздух нагревался и увлажнялся до заданной отметки в камере нагревателя-увлажнителя (3). Для введения в газовую смесь требуемых концентраций исследуемых взрывчатых веществ использовался термостабилизированный генератор паров (4).

Для экспериментальной установки было предусмотрено три основных рабочих режима. Первый из них предназначен для анализа распределений подвижностей различных типов ионов. В этом режиме один из квадруполей тандемного масс-спектрометра (16) поочередно настраивается на массы всех ионов, представленных в исследуемом спектре ионной подвижности. Для каждой из масс с помощью ионного затвора (13) в ин-

терфейсном модуле производится сканирование всей шкалы времен дрейфа в спектре. В рамках рассматриваемой серии экспериментов шаг сканирования составлял 0,5 мс при времени пребывания затвора в открытом состоянии 0,1 мс. Таким образом, регистрируя амплитуду сигнала индивидуально для каждой ионной массы в каждой точке спектра ионной подвижности с заданным шагом выборки, становится возможным формирование индивидуальных спектров подвижности для каждого типа ионов.

Второй режим предназначен для анализа динамики электрохимических процессов в реакционной камере ионного источника системы. В этом режиме масс-спектрометр осуществляет сканирование по всему заданному диапазону масс. Ионный затвор (13) остается в открытом состоянии, и разделение ионов по подвижности не производится. Механизм временного отключения дрейфового поля ионного источника последовательно запускается с различными длительностями отключения, чем обеспечивается варьирование времени пребывания ионов в реакционной камере и, соответственно, длительности протекания электрохимических реакций с участием исследуемых веществ. Отдельные масс-спектры, полученные при различных длительностях отключения поля, объединяются в последовательности, формируя графики перераспределения заряда между всеми ионами в спектре, в зависимости от времени протекания реакции.

Третий режим работы экспериментальной установки предназначен для проведения классического МС/МС анализа комплексных ионов из состава спектра ионной подвижности. В качестве газа для камеры соударений используется аргон степени очистки 99,999%.

Третья глава посвящена исследованию влияния интенсивности ультрафиолетового излучения, температуры и влажности среды на динамику процессов ионизации воздуха. Как газа-носитель паров детектируемых веществ, воздух оказывает существенное влияние на эффективность их детектирования. Индикаторами состояния воздушной среды являются особенности фоновых спектров ионной подвижности, характерных для различных условий. Индивидуальные распределения времен дрейфа составляющих фоновый спектр ионной подвижности реактант-ионов (рис. 2) были сформированы с помощью первого из описанных во второй главе режимов работы экспериментальной установки. На рис. 3 представлены примеры перераспределения заряда в фоновых спектрах ионной подвижности с изменением времени реакции при одинаковых влажности <1% и температуре 60 °С, но различных уровнях прозрачности использованного в эксперименте фотокатода: 5% и 25% соответственно, на длине волны 190 нм.

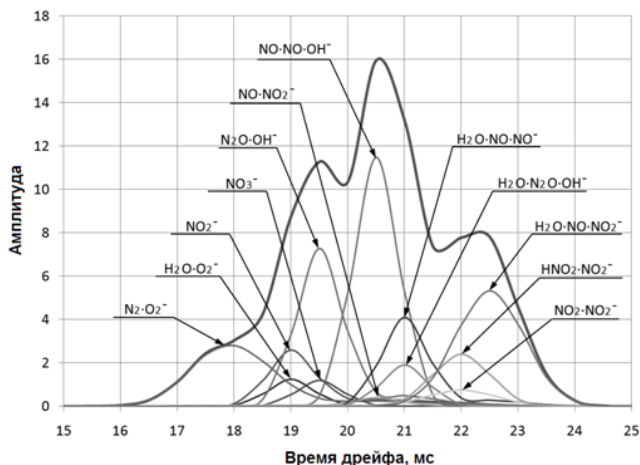


Рис. 2. Фоновый спектр ионной подвижности при влажности реакционной среды 60%, температуре 40 °С, прозрачности фотокатода 25% для $\lambda = 190$ нм и времени ре-акции 11 мс.

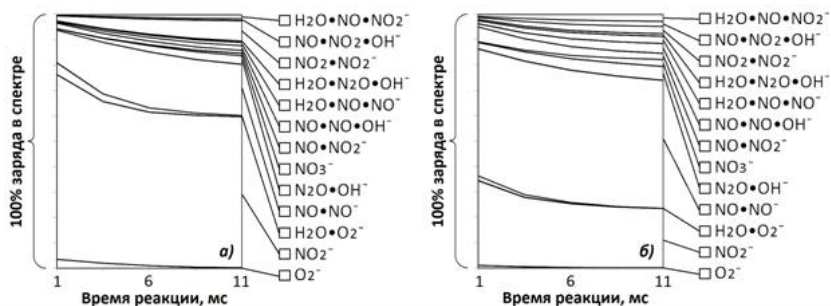


Рис. 3. Диаграммы перераспределения заряда реактант-ионов с изменением времени реакции при влажности реакционной среды <1%, температуре 60 °С и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190$ нм.

Экспериментальные данные, собранные во втором режиме работы экспериментальной установки, дополнены соответствующими им спектрами ионной подвижности, наглядно демонстрирующими происходящие изменения (рис. 4). Можно видеть, что при минимальной интенсивности ультрафиолетового излучения в реакционной камере ионного источника (см. рис. 3, а) большая часть заряда приходится на долю иона NO_2^- (46 а.е.м.) и его димера $\text{NO}_2\cdot\text{NO}_2^-$ (92 а.е.м.). Димерная природа аниона с массой 92 а.е.м. установлена посредством МС/МС анализа в третьем режиме работы экспериментальной установки. Диоксид азота естественным

образом присутствует в атмосфере в сравнительно невысоких концентрациях от 0,01 до 0,2 частиц на миллион в зависимости от целого ряда техногенных и природных факторов. Тем не менее, сродство к электрону в 2,3 эВ позволяет этой молекуле быстро перенимать заряд у исходного носителя заряда - кислорода, обладающего сродством к электрону лишь 0,43 эВ. Границы динамического равновесия между мономолекулярным ионом и его димером лежат в диапазоне температур от -12 до 140 °С. Газ-носитель в дрейфовом пространстве СИП при постоянной температуре 60 °С попадает в этот интервал, что объясняет наличие в спектре обоих типов ионов. При этом, экспериментальные данные указывают на то, что даже локальное изменение температуры в реакционной камере спектрометра способно оказывать заметное влияние на распределение заряда между ними: повышение температуры смещает баланс в сторону раздельного существования молекул. Пик NO_2^- в спектре ионной подвижности существенно вытянут в сторону более продолжительных времен дрейфа, что свидетельствует о том, что часть этих ионов изначально имела димерную конфигурацию, но распалась в процессе дрейфа.

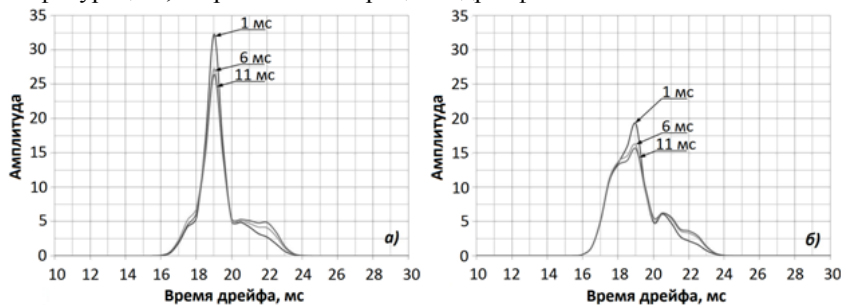
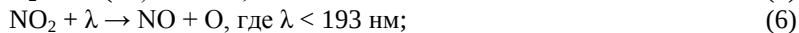
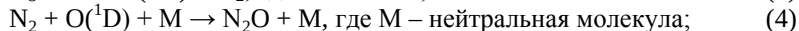
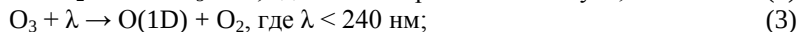


Рис. 4. Трансформация фонового спектра ионной подвижности с изменением времени реакции при влажности реакционной среды <1%, температуре 60 °С и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190$ нм.

В условиях более интенсивного ультрафиолетового облучения при тех же прочих характеристиках среды (см. рис. 3, б) большую часть заряда захватывает анион $\text{NO} \cdot \text{NO}^-$ (60 а.е.м.), обладающий сродством к электрону 2,93 эВ. Пример спектра ионной подвижности, характерного для таких условий среды, представлен на рис. 4, б. Известно, что интенсивность образования оксида азота, как следствие фотолиза кислорода и диоксида азота, напрямую зависит от уровня ультрафиолетового излучения. В частности, взаимодействие молекулярного азота с полученным в реакции (3) возбужденным атомарным кислородом $\text{O}(^1\text{D})$, ведет к формированию закиси азота вследствие реакции (4) и последующему окислению до монооксида азота NO :



Характерно, что ион с массой 60 а.е.м. обладает существенно большей подвижностью, чем более легкие носители заряда $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{O}_2^-$ и NO_2^- . Его пик в спектре ионной подвижности (см. рис. 2) заметно растянут по оси времени и является одним из самых ранних. Наиболее вероятным объяснением этому обстоятельству можно считать существование второго вида ионов с данной массой, отличного от выше описанного димера оксида азота. Аддукт-ион $\text{N}_2\cdot\text{O}_2^-$, обладающий сродством к электрону 0,68 эВ, является ненамного более энергетически выгодным носителем заряда, чем кислород, и, ввиду слабости межмолекулярной связи, может иметь сравнительно короткое время жизни. Однако, ввиду присутствия азота в дрейфовом пространстве прибора, он также может быть сформирован на любом этапе дрейфа исходного аниона O_2^- . Соответственно, распределение $\text{N}_2\cdot\text{O}_2^-$ в спектре ионной подвижности будет несколько размытым, а время дрейфа – короче ожидаемого. МС/МС анализ также указывает на то, что O_2^- является дочерним ионом массы 60 а.е.м.

С повышением влажности и снижением температуры все большую роль в спектрах ионной подвижности начинают играть аддукты и кластерные соединения с участием воды и гидроксид-радикалов. При этом удельный заряд аддукт-ионов с участием гидроксид-радикалов в спектре зависит от интенсивности ультрафиолетового излучения в реакционной камере прибора:



Пример такого спектра представлен на рис. 2. Среди наиболее ярко выраженных аддукт-ионов в таких условиях можно выделить $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{O}_2^-$ (50 а.е.м.), $\text{NO}\cdot\text{NO}\cdot\text{OH}^-$ (70 а.е.м.) и $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NO}\cdot\text{NO}_2^-$ (94 а.е.м.), являющимися производными от анионов O_2^- (32 а.е.м.), $\text{NO}\cdot\text{NO}^-$ (60 а.е.м.) и $\text{NO}\cdot\text{NO}_2^-$ (76 а.е.м.) соответственно.

Анализ динамики перераспределения заряда в спектрах ионной подвижности при различных условиях позволяет выделить основные тенденции протекающих процессов. На рис. 5 приведена схема основных каналов перераспределения заряда между различными типами ионов.

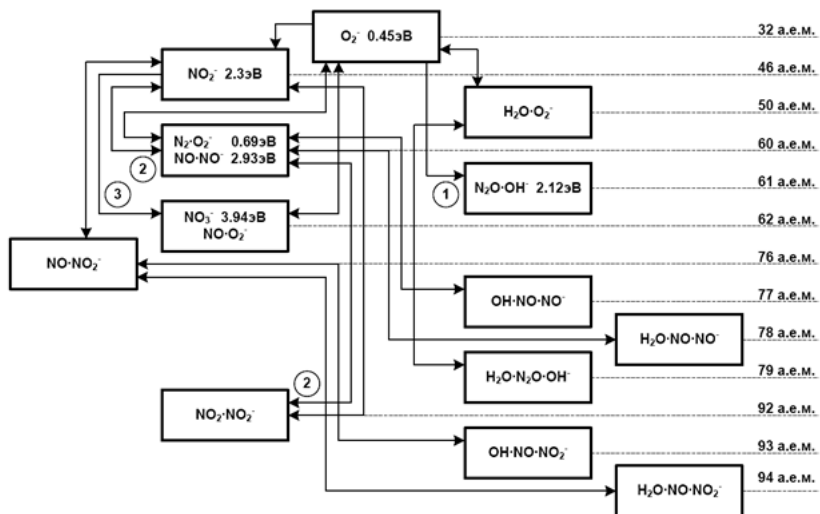


Рис. 5. Схема основных каналов перераспределения заряда в фоновом спектре ионной подвижности с указанием сродства к электрону для некоторых типов реактант-ионов.

Набор исходных носителей заряда в сухой среде ограничен легкими ионами O_2^- (32 а.е.м.), NO_2^- (46 а.е.м.) и $N_2 \cdot O_2^-$ / $NO \cdot NO^-$ (60 а.е.м.), между которыми существует взаимосвязь. В частности, каналы, отмеченные на схеме цифрой 2, соответствуют реакции (8). С увеличением влажности среды к ним добавляются производные аддукт-ионы с участием воды и гидроксид-радикалов $H_2O \cdot O_2^-$ (50 а.е.м.) и $NO \cdot NO \cdot OH^-$ (70 а.е.м.), при этом доля анионов с участием NO и OH напрямую зависит от интенсивности ультрафиолетового излучения. Так канал 1 связан с реакциями (3), (4) и (9). С увеличением времени реакции распределение заряда в спектре постепенно смещается в пользу более тяжелых и сложных аддуктов, по мере их формирования из тех же исходных компонентов. За счет этого весь фоновый спектр ионной подвижности постепенно расширяется в сторону более продолжительных времен дрейфа. Ограничивающим фактором при этом является температура среды в реакционной камере и дрейфовом пространстве прибора, поскольку с ее ростом время жизни сложных аддукт-ионов и кластеров сокращается. Параллельно при наличии достаточных концентраций озона может проходить дальнейшее окисление азота:



Проведенный анализ позволяет оптимизировать параметры интенсивности ультрафиолетового излучения, времени реакции и температуры ионного источника спектрометра ионной подвижности для достижения наиболее эффективной ионизации заданного класса веществ, что в свою очередь оказывает существенное влияние на чувствительность и селективность прибора.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния интенсивности ультрафиолетового излучения, температуры и влажности среды на динамику процессов химической ионизации гексогена, тротила и пентрита, как наиболее широко распространенных взрывчатых веществ. Анализ и интерпретация особенностей спектров ионной подвижности, характерных для данной группы соединений в различных условиях, имеют принципиальное значение с точки зрения повышения эффективности и надежности их детектирования.

Спектр ионной подвижности тротила, известного также как тринитротолуол, тол или TNT, приведен на рис. 6. Индивидуальные распределения времен дрейфа составляющих спектр ионов были сформированы с помощью первого из описанных выше режимов работы экспериментальной установки.

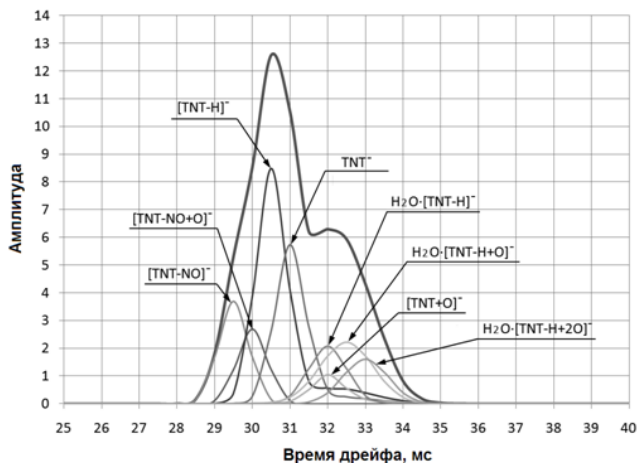
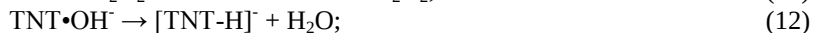
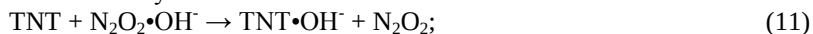


Рис. 6. Спектр ионной подвижности тротила при влажности реакционной среды 60%, температуре 40 °С, прозрачности фотокатода 25% для $\lambda = 190$ нм и времени реакции 11 мс.

Главный пик рассматриваемого вещества представлен несколько смещенными друг относительно друга по времени дрейфа анионами $[TNT-H]^-$ и TNT^- . Именно эта группа ионов наиболее удобна для детектирования тротила методом спектрометрии ионной подвижности, и макси-

мальная концентрация заряда в ней является предпочтительной. При несущественной разнице в массе, ион $[\text{TNT-H}]^-$ (226 а.е.м.) обладает заметно большей подвижностью, чем анион TNT^- (227 а.е.м.): $1,54 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{сек})^{-1}$ и $1,49 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{сек})^{-1}$, соответственно. Таким образом, конкуренция между процессами депротонирования и непосредственного присоединения электрона ведет к некоторому перемещению результирующего пика этой группы по оси времени дрейфа.

Известно, что депротонирование может являться следствием взаимодействия тротила практически с любым основанием или даже с анионом кислорода O_2^- (32 а.е.м.). Однако наиболее интенсивно этот процесс протекает в присутствии сильного основания гидроксид-радикала $\text{OH}^\cdot$, характерного для влажной среды при высокой интенсивности ультрафиолетового излучения:



С повышением влажности и снижением температуры реакционной среды все большая часть суммарного заряда спектра ионной подвижности приходится на долю промежуточных стадий депротонирования – $\text{TNT} \cdot \text{OH}^-$ (244 а.е.м.), $[\text{TNT+O}] \cdot \text{OH}^-$ (260 а.е.м.) и $[\text{TNT+2O}] \cdot \text{OH}^-$ (276 а.е.м.), а также аддукт-ионов депротонированного тринитротолуола и его окисленных форм с водой $\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{TNT-H}]^-$ (244 а.е.м.), $\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{TNT-H+O}]^-$ (260 а.е.м.) и $\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{TNT-H+2O}]^-$ (276 а.е.м.). Для определения аддукт-ионов и комплексов использовался третий из описанных режимов работы экспериментальной установки.

Можно отметить, что исходный тринитротолуол и его окисленные формы $[\text{TNT+O}]^-$ (243 а.е.м.) и $[\text{TNT+2O}]^-$ (259 а.е.м.) в основном повторяют свойства друг друга, проходя через аналогичные процессы депротонирования и формируя аддукт-ионы с водой (рис. 7). Основным фактором, определяющим как диссоциацию, так и окисление тротила, при этом является ультрафиолет, ответственный за формирование в составе реакционной смеси сильных окислителей, таких как озон и NO_3^- (62 а.е.м.).

Локальный максимум в спектре тротила, соответствующий 32,2 мс, представлен продуктами окисления тринитротолуола и присоединения к ним молекул воды. Эта группа ионов и ее результирующий пик становятся более значимыми в условиях повышенной влажности и интенсивности ультрафиолета при пониженной температуре реакционной среды. Перераспределение заряда в пользу этой группы снижает концентрацию анионов $[\text{TNT-H}]^-$ и TNT^- , вследствие чего падает амплитуда главного пика рассматриваемого вещества (рис. 8, б).

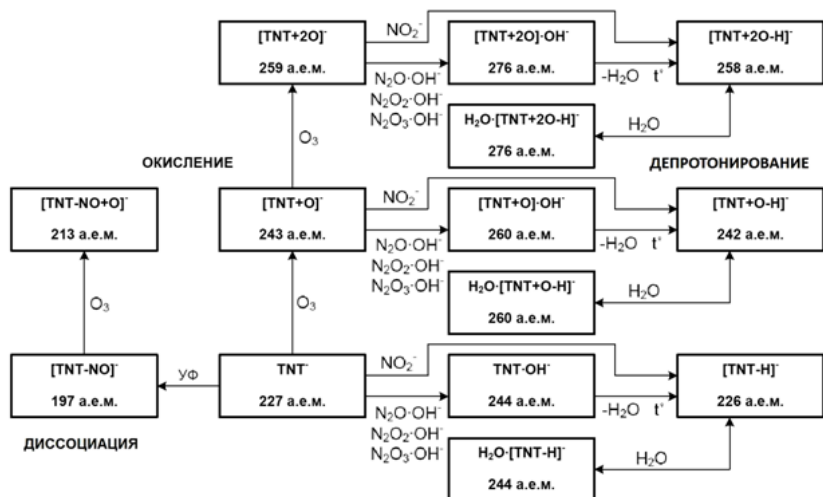


Рис. 7. Схема основных каналов перераспределения заряда в спектре тротила.

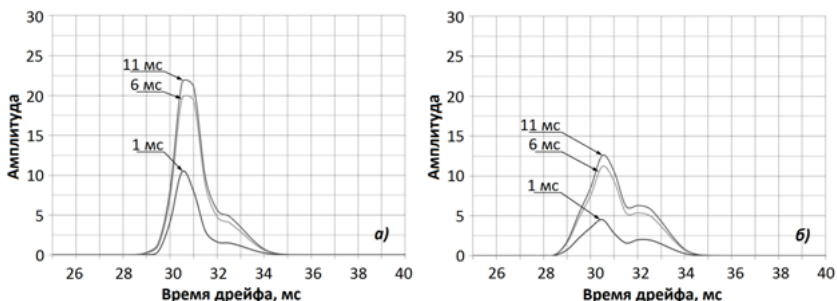


Рис. 8. Трансформация спектра ионной подвижности тротила с изменением времени реакции при влажности реакционной среды 60%, температуре 40 °С и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190$ нм.

Оптимальными условиями для детектирования тринитротолуола являются минимальная интенсивность ультрафиолетового излучения в сочетании с повышенной температурой и пониженной влажностью реакционной среды (рис. 9, а и 10, а). В такой среде ионы основной группы $[TNT-H]^-$ и TNT^- , формирующие главный пик спектра тротила, испытывают минимальную конкуренцию со стороны прочих носителей заряда данного вещества. Таким образом, подавляющая часть заряда может быть сосредоточена в одном главном пике, обеспечивая максимальную чувствительность прибора. Поддержание таких условий среды в реакционной

камере спектрометра ионной подвижности позволяет повысить эффективность детектирования данного соединения.

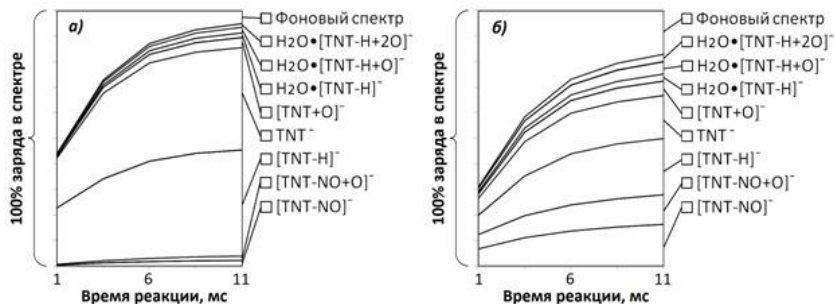


Рис. 9. Диаграмма перераспределения заряда тротила с изменением времени реакции при влажности реакционной среды <1%, температуре 60 °С и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190$ нм.

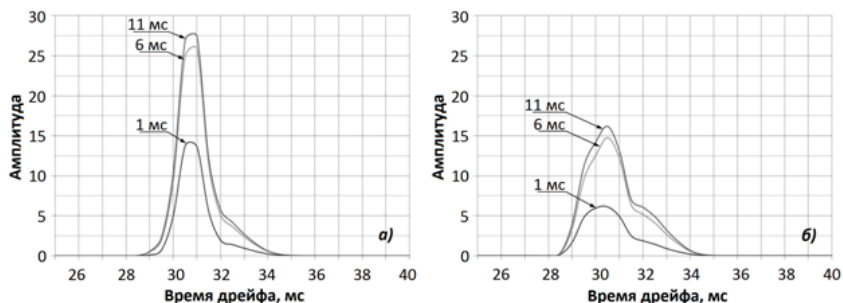


Рис. 10. Трансформация спектра ионной подвижности тротила с изменением времени реакции при влажности реакционной среды <1%, температуре 60 °С и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190$ нм.

Необходимо отметить, однако, что спектры ионной подвижности на рис. 8 и 10 и далее приведены с поправкой на потерю заряда с увеличением времени реакции. Оптимальная продолжительность реакции является функцией не только самих электрохимических процессов перераспределения заряда в спектре, но также определяется рассеянием суммарного заряда под воздействием сил кулоновского расталкивания и диффузии. В частном случае экспериментальной установки, использованной в данной работе, оптимальные результаты достигаются при продолжительности реакции от 3 мс до 5 мс.

Анализ динамики перераспределения заряда в спектрах ионной подвижности тетранитропентаэритрита, известного также как пентаэритрита тетранитрат, ТЭН, пентрит, ниперит или PETN, при различных условиях ионизации позволяет выделить основные тенденции протекаю-

щих процессов. На рис. 11 приведена схема основных каналов перераспределения заряда между различными типами ионов данного вещества, сформированная по результатам проведенного исследования. По характеру протекающих реакций большинство из представленных носителей заряда можно отнести к продуктам диссоциации пентрита, его депротонирования или объединения с реактант-ионами из состава фонового спектра.

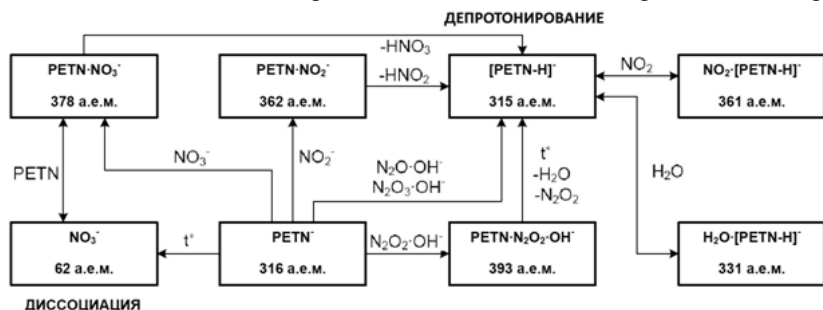


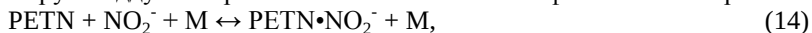
Рис. 11. Схема основных каналов перераспределения заряда в спектре пентрита.

Можно отметить, что основным фактором, определяющим диссоциацию тетранитропентаэритрита, является температура среды в реакционной камере спектрометра ионной подвижности. Распад пентрита с выделением значительных количеств NO_3^- (62 а.е.м.), потенциального носителя заряда с достаточно высоким сродством к электрону 3,94 эВ, ведет к быстрому перераспределению заряда в его пользу с последующим формированием аддукт-ионов $\text{PETN} \cdot \text{NO}_3^-$ (378 а.е.м.).

Экспериментальные данные, собранные во втором режиме работы экспериментальной установки, а также материалы авторитетных литературных источников, указывают на то, что именно этот канал является наиболее эффективным и значимым среди всех доступных механизмов ионизации тетранитропентаэритрита. Пик, формируемый $\text{PETN} \cdot \text{NO}_3^-$ в спектре ионной подвижности этого вещества, достаточно четко выражен и удобен для детектирования (рис. 12). В связи с этим прочие каналы ионизации и формируемые ими пики можно рассматривать как вторичные.

С точки зрения эффективности обнаружения малых концентраций пентрита предпочтительным является спектр, в котором большая часть заряда, относящегося к данному веществу, сосредоточена в одном главном пике. Таким образом, разброс заряда между множеством возможных типов носителей представляется нежелательным. Так, в условиях пониженной температуры среды в реакционной камере спектрометра ионной подвижности, когда концентрация NO_3^- , формирующегося вследствие термодиссоциации тетранитропентаэритрита, оказывается недостаточной

для того, чтобы быстро захватить существенную долю заряда в спектре ионной подвижности, молекулы пентрита с большей вероятностью формируют аддукты с реактант-ионами из состава фонового спектра:



где М – нейтральная молекула;

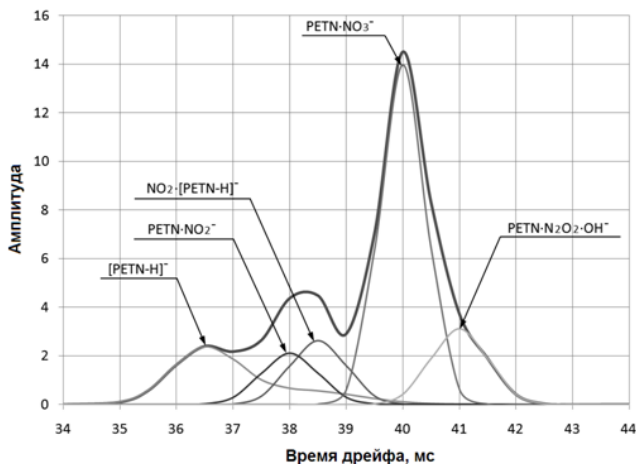
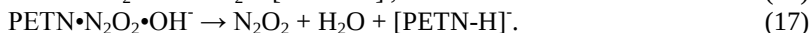
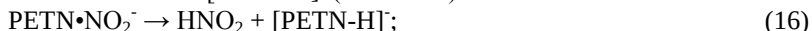


Рис. 12. Спектр ионной подвижности пентрита при влажности реакционной среды 60%, температуре 40 °С, прозрачности фотокатода 25% для $\lambda = 190$ нм и времени реакции 11 мс.

Следствием таких взаимодействий с оксидами азота или, тем более, характерными для влажной среды реактант-ионами, включающими в себя гидроксид-радикалы, становится депротонирование пентрита с образованием аниона $[\text{PETN-H}]^-$ (315 а.е.м.):



Такое разнообразие каналов ионизации для одного вещества неизбежно ведет к разбросу захваченного им заряда между несколькими пиками в спектре ионной подвижности, что ограничивает максимально достижимую амплитуду главного пика и снижает эффективность детектирования пентрита.

Вторичный пик (38,3 мс), формируемый ионами $\text{PETN} \cdot \text{NO}_2^-$ (362 а.е.м.) и $\text{NO}_2 \cdot [\text{PETN-H}]^-$ (361 а.е.м.), достаточно выражен при пониженной температуре среды и пригоден для детектирования сам по себе (рис 13, а). Однако, относительно невысокое сродство к электрону, характерное для формирующих эти комплексы носителей заряда (2,3 эВ для NO_2), не позволяет им захватывать существенную долю заряда в спек-

тре. Кроме того, незначительная разница в подвижности между двумя входящими в данный пик аддукт-ионами приводит к его смещению в ту или иную сторону по оси времени дрейфа в зависимости от распределения заряда между составляющими, что может снижать надежность обнаружения пентрита.

Самый ранний пик в спектре тетранитропентаэритрита представлен анионом $[\text{PETN-H}]^-$ (315 а.е.м.). Как уже отмечалось, он является следствием депротонирования пентрита, протекающего наиболее интенсивно во влажной среде, ввиду присутствия в достаточных количествах реактант-ионов, содержащих сильные основания – гидроксид-радикалы. Объединение наиболее распространенного из таких реактант-ионов $\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}^-$ (77 а.е.м.) с молекулой тетранитропентаэритрита в реакции (15) является промежуточным этапом в процессе депротонирования рассматриваемого вещества по механизму (17). Тем не менее, промежуточный аддукт-ион $\text{PETN}\cdot\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}^-$ (393 а.е.м.) обладает достаточным временем жизни, чтобы сформировать четко выраженный во влажной среде локальный максимум на заднем фронте главного пика рассматриваемого вещества (см. рис. 13).

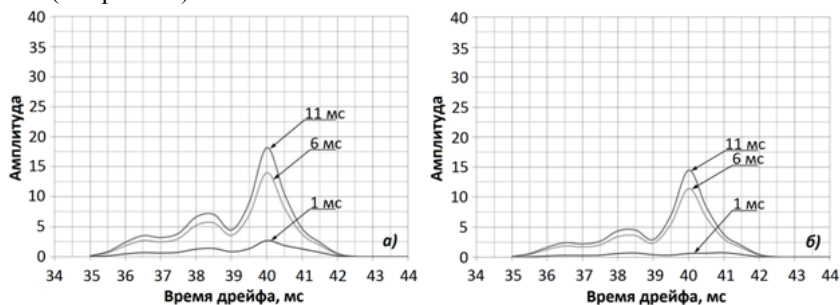


Рис. 13. Трансформация спектра ионной подвижности пентрита с изменением времени реакции при влажности реакционной среды 60%, температуре 40 °С и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190$ нм.

Повышение интенсивности ультрафиолетового излучения в реакционной камере спектрометра ионной подвижности ведет к заметному снижению удельного заряда, приходящегося на долю всего ионного пакета пентрита в спектре ионной подвижности, без существенных изменений в его структуре (рис. 13, а по сравнению с 13, б). Это ведет к существенному снижению чувствительности прибора к данному веществу и снижает эффективность его детектирования. Можно предположить, что воздействие ультрафиолета провоцирует распад тетранитропентаэритрита по механизму, отличному от термодиссоциации и не связанному с образованием NO_3 .

В силу вышеописанных причин, максимальная чувствительность к пентриту достигается в максимально сухой реакционной среде с повышенной температурой газовой смеси и при предельно низкой интенсивности ультрафиолетового излучения. В таких условиях подавляющая часть заряда, приходящегося на долю ионов тетранитропентаэритрита, сосредотачивается в четко выраженном главном пике, представленном анионом $\text{PETN} \cdot \text{NO}_3^-$ (378 а.е.м.) (см. рис. 14 и 15). Поддержание таких условий среды в реакционной камере спектрометра ионной подвижности позволяет повысить эффективность детектирования данного соединения.

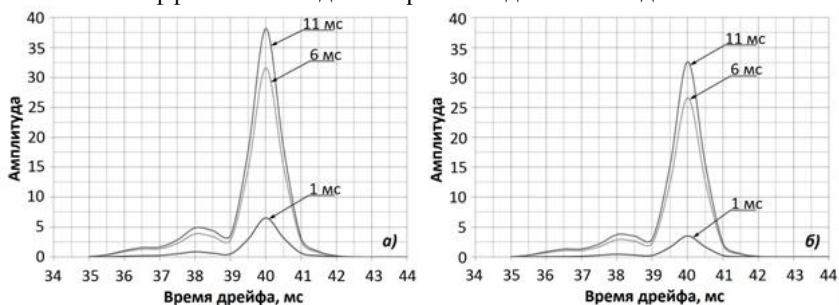


Рис. 14. Трансформация спектра ионной подвижности пентрита с изменением времени реакции при влажности реакционной среды $<1\%$, температуре 60°C и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190\text{ нм}$.

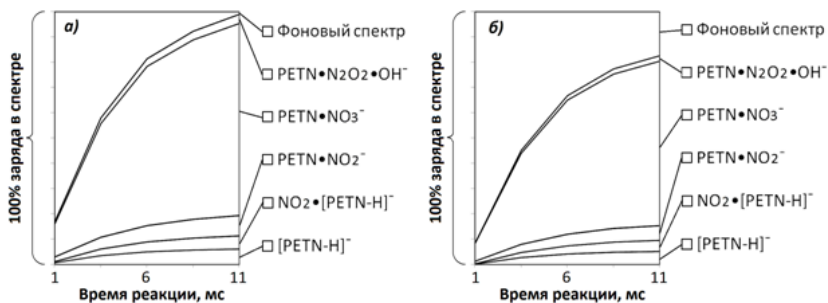


Рис. 15. Диаграмма перераспределения заряда пентрита с изменением времени реакции при влажности реакционной среды $<1\%$, температуре 60°C и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190\text{ нм}$.

Одним из основных факторов, определяющих диссоциацию гексогена, также известного как циклотриметилентринитрамин, T4 или RDX, является температура среды. Распад циклотриметилентринитрамина сопровождается выделением значительных количеств NO_2 (46 а.е.м.), потенциального носителя заряда со сродством к электрону 2,3 эВ. Следстви-

ем быстрого роста концентрации этих реактант-ионов, как известно, становится формирование анионов $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ (268 а.е.м.):



где M – нейтральная молекула.

Экспериментальные данные, собранные во втором режиме работы экспериментальной установки, а также справочные материалы указывают на то, что именно этот канал является наиболее эффективным и значимым среди всех доступных механизмов ионизации циклотриметилентринитрамина. Пик, формируемый ионом $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ в спектре ионной подвижности этого вещества, достаточно четко выражен и удобен для детектирования. В связи с этим, прочие каналы ионизации и формируемые ими пики можно рассматривать как вторичные. Так, побочным продуктом диссоциации гексогена является ион $[\text{RDX} \cdot \text{NO}_2]^-$ (176 а.е.м.), образующий самый ранний пик в спектре ионной подвижности данного вещества.

Индивидуальные распределения времен дрейфа составляющих спектр ионов, сформированные с помощью первого режима работы экспериментальной установки, приведены на рис. 16.

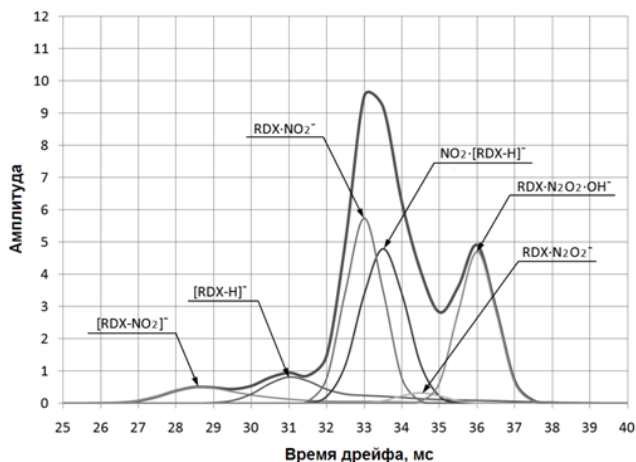


Рис. 16. Спектр ионной подвижности гексогена при влажности реакционной среды 60%, температуре 40 °С, прозрачности фотокатода 25% для $\lambda = 190$ нм и времени реакции 11 мс.

С точки зрения концентрации максимальной доли заряда в одном пике вещества оптимальными условиями для детектирования гексогена является сухая реакционная среда с повышенной температурой и предельно низкой интенсивностью ультрафиолетового излучения (рис. 17, а и 18, а). Поддержание таких условий среды в реакционной камере спектро-

метра ионной подвижности позволяет повысить эффективность детектирования данного соединения. Следует учитывать, однако, что по мере дальнейшего повышения температуры и ускорения термодиссоциации циклотриметилентринитрамина пропорция концентраций между молекулами гексогена и диоксида азота будет неизбежно смещаться в пользу последних, что в определенный момент приведет к затруднению формирования $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ и, соответственно, снижению чувствительности прибора.

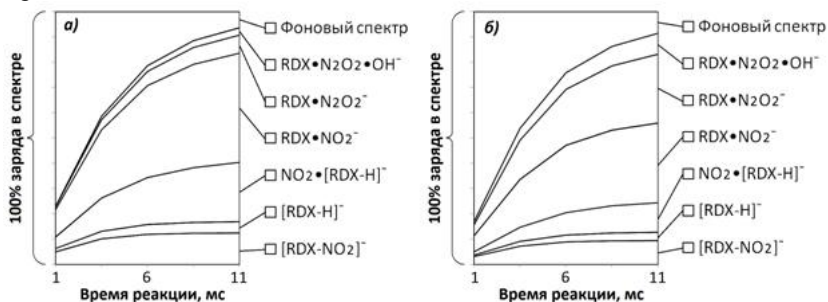


Рис. 17. Диаграмма перераспределения заряда тротила с изменением времени реакции при влажности реакционной среды $<1\%$, температуре 60°C и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190\text{ нм}$.

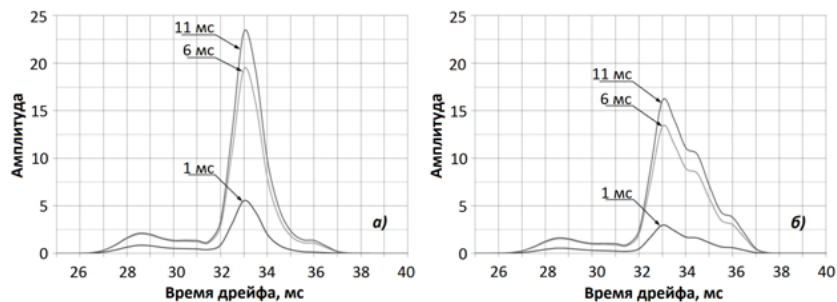
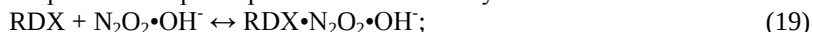


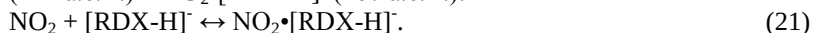
Рис. 18. Трансформация спектра ионной подвижности гексогена с изменением времени реакции при влажности реакционной среды $<1\%$, температуре 60°C и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190\text{ нм}$.

Снижение температуры среды в реакционной камере спектрометра ионной подвижности, напротив, ведет к замедлению термодиссоциации циклотриметилентринитрамина, следствием чего становится снижение концентрации NO_2^- и опять же падение эффективности формирования $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$. В таких условиях более заметную роль начинают играть альтернативные каналы ионизации гексогена. Так, при повышенной влажности, ввиду роста концентрации гидроксид-радикалов OH^- в составе реак-

ционной газовой смеси, эффективнее протекает депротонирование циклотриметилентринитрамина по механизму:



Следствиями этого процесса становятся ионы $[\text{RDX-H}]^-$ (221 а.е.м.) и $\text{NO}_2 \cdot [\text{RDX-H}]^-$ (267 а.е.м.):



Следует отметить, что аддукт-ион $\text{NO}_2 \cdot [\text{RDX-H}]^-$ несколько уступает $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ в подвижности несмотря на меньшую массу, но разрешающей способности СИП приборов зачастую оказывается недостаточно для разделения двух близко стоящих пиков этих носителей заряда. Результатом такого наложения может являться некоторое смещение результирующего пика в спектре ионной подвижности по оси времени в том или ином направлении, в зависимости от условий среды ионизации (рис. 18, а и 19, а). Данный эффект может оказывать негативное воздействие на надежность обнаружения гексогена, однако, стабилизация условий ионизации позволяет минимизировать его влияние.

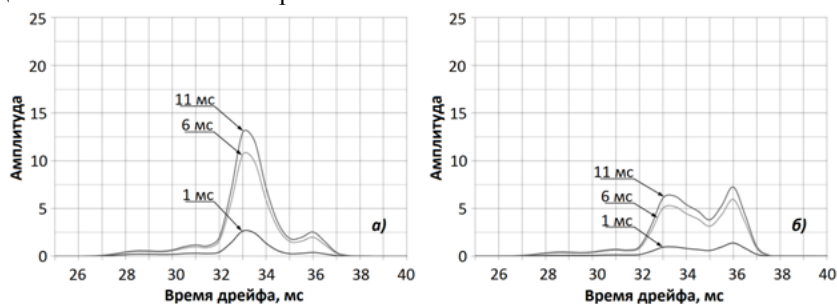


Рис. 19. Трансформация спектра ионной подвижности гексогена с изменением времени реакции при влажности реакционной среды 60%, температуре 40 °С и прозрачности фотокатода 5% (а) и 25% (б) для $\lambda = 190$ нм.

Высокая интенсивность ультрафиолетового излучения оказывает негативное воздействие на эффективность детектирования гексогена. Основной причиной тому является рост концентраций потенциальных носителей заряда, обладающих сродством к электрону достаточно высоким для того, чтобы эффективно конкурировать с NO_2^- и тем самым сокращать долю аддукт-иона $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ в спектре рассматриваемого вещества. В сухой среде основным реактант-ионом в этом ряду является N_2O_2^- (60 а.е.м.), формирующий с циклотриметилентринитрамином анион $\text{RDX} \cdot \text{N}_2\text{O}_2^-$ (282 а.е.м.) и ответственный за локальный максимум на заднем фронте главного пика гексогена в спектре ионной подвижности (рис. 17, б и 18, б).

Сочетание высокой интенсивности ультрафиолетового излучения в реакционной камере спектрометра ионной подвижности с пониженной температурой и повышенной влажностью газовой смеси является наименее оптимальным с точки зрения детектирования гексогена. Как показывают данные, собранные во втором режиме работы экспериментальной установки, разброс заряда между различными носителями в таких условиях, является максимальным. Доминирующим реактант-ионом в фоновом спектре ионной подвижности при таких характеристиках среды является $\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}^-$ (77 а.е.м.). Формируемый с его участием аддукт-ион $\text{RDX}\cdot\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}^-$ (299 а.е.м.) несет ответственность за самый поздний пик в спектре ионной подвижности циклотриметилентринитрамина (рис. 19, б). Он же является промежуточной стадией депротонирования гексогена по механизму (20). Пониженная температура реакционной среды также негативно влияет на концентрацию главного детектируемого иона $\text{RDX}\cdot\text{NO}_2^-$. Совокупность всех этих факторов ведет к формированию растянутого спектра с несколькими плохо выраженными пиками, что снижает эффективность детектирование рассматриваемого вещества.

На рис. 20 приведена схема основных каналов перераспределения заряда между различными типами ионов гексогена, сформированная по результатам проведенного исследования.



Рис. 20. Схема основных каналов перераспределения заряда в спектре гексогена.

Основные выводы.

1. Разработана комплексная экспериментальная методика для исследования влияния условий среды на процессы химической ионизации взрывчатых веществ при атмосферном давлении, включающая в себя средства спектрометрии ионной подвижности и тандемной масс-спектрометрии.

2. Разработана и построена экспериментальная установка, включающая в себя спектрометр ионной подвижности (СИП) и масс-

спектрометр с тройным квадруполем (МС/МС), сопряженные оригинальным интерфейсным модулем, а также систему приготовления пробы и контроля реакционной среды.

3. На основе экспериментальных данных, полученных в рамках данной работы, созданы модели, детально описывающие механизмы химической ионизации ряда взрывчатых веществ (тротила, пентрита и гексогена) при атмосферном давлении и особенности спектров ионной подвижности, формируемых ими при различных условиях ионизации, включая температуру и влажность реакционной среды, интенсивность ультрафиолетового излучения и длительность взаимодействия ионов с парами детектируемого соединения в реакционной камере прибора.

4. Опираясь на результаты работы сформирован следующий ряд рекомендаций по оптимизации характеристик ионных источников спектрометров ионной подвижности применительно к детектированию рассматриваемых взрывчатых веществ:

- минимальная интенсивность ионизирующего излучения в реакционной камере прибора, при условии достаточности создаваемого заряда, является предпочтительной;
- в зависимости от температуры реакционной среды и конструкции ионного источника длительность взаимодействия реагент-ионов с парами детектируемых соединений целесообразно выбирать в интервале 3-9 мс;
- особое внимание должно уделяться поддержанию стабильного температурного режима и предельно низкого уровня влажности в реакционной камере прибора.

Основные публикации по теме диссертации.

1. А. А. Филипенко, Е. К. Малкин. Исследование процессов химической ионизации тетранитропентаэритрита при атмосферном давлении методом спектрометрии ионной подвижности / тандемной масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия, 2011, том 8, № 2, с. 137-142.

2. В. В. Беляков, Е. К. Малкин, В. В. Шуренков, А. М. Никитин, Н. В. Варламов, А. А. Филипенко. Устройство импульсного нагрева в спектрометре ионной подвижности // Датчики и системы, 2011, № 6, с. 17-20.

3. А. А. Филипенко, Е. К. Малкин. Исследование влияния условий ионизации на масс-селективные распределения подвижности ионов тротила и гексогена методом спектрометрии ионной подвижности / тандемной масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия, 2010, том 7, № 3, с. 205-212.

4. А. А. Филипенко, Е. К. Малкин. Методика анализа зарядообменных реакций в спектрометрах ионной подвижности // Датчики и системы, 2010, № 3, с. 53-57.

5. А. А. Филипенко. Исследование процессов формирования реактант ионов в воздушной среде // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2007, том 1, с. 91-92.

6. А. А. Филипенко. Методика анализа химического состава и физической структуры комплексных пиков в IMS спектрах // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2007, том 1, с. 89-90.

7. А. А. Филипенко. Исследование зарядообменных реакций с участием взрывчатых веществ в воздушной среде // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2006, том 1, с. 87-88.

8. А. А. Филипенко. IMS/MS интерфейс на принципе электростатической воронки // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2006, том 1, с. 85-86.

9. В. В. Беляков, А. А. Филипенко. Регенератор ионных сит для портативного спектрометра ионной подвижности // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2005, том 1, с. 138-139.

10. А. А. Лазаревич, А. А. Филипенко. Источники ионизации в спектрометрии ионной подвижности // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2004, том 1, с. 96-97.

11. А. А. Лазаревич, А. А. Филипенко. Исследование характеристик ионного тока в спектрометре ионной подвижности // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2004, том 1, с. 95.

12. В. В. Беляков, А. А. Лазаревич, А. А. Филипенко. Метод подавления эффекта распределенной линии в высокоомном резисторе усилителя ионного тока // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2003, том 1, с. 102-103.

13. В. В. Беляков, Д. В. Ивашин, А. А. Лазаревич, А. И. Смирнов, А. А. Филипенко, В. Б. Кекух. Реализация режима отсечки фонового сигнала в спектрометрах ионной подвижности // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2003, том 1, с. 101-102.

14. В. В. Беляков, А. А. Лазаревич, А. А. Филипенко. Аппаратно-программный комплекс управления и контроля спектрометра ионной подвижности // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2003, том 1, с. 99-100.

Подписано в печать 19.10.2011

Печать трафаретная

Заказ №
Тираж 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru