

УДК 543.553.8; 543.69

ЛОЖНОПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ СИГНАЛЫ ПРИ ОБНАРУЖЕНИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ: ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

© 2024 г. Т. И. Буряков^а, *, И. А. Буряков^а, **

^а Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова
Копорское шоссе, 72, Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540, Россия

* E-mail: buryakovti@gmail.com

** E-mail: buryakovia@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2023 г.

После доработки 24.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Исследовано 20 разновидностей плодов (фруктов, ягод, овощей), присутствие следовых количеств которых в пробах вызывает ложноположительные сигналы обнаружителя взрывчатых веществ на основе метода спектрометрии ионной подвижности. Эти сигналы обусловлены наличием в составе плодов органических кислот, эффективно образующих отрицательные ионы. Подвижности некоторых типов ионов этих кислот близки или совпадают с подвижностями ионов взрывчатых веществ. В частности, ионы аскорбиновой или лимонной кислот, яблочной кислоты, винной кислоты, аддукт-анионы щавелевой и яблочной кислот, аддукт-анионы лимонной и яблочной кислот идентифицируются обнаружителем как ионы 2,4-динитротолуола, 1,2,3-тринитроксипропана, октогена и 2,4,6-тринитротолуола, аддукт-анионы гексогена и молочной кислоты соответственно.

Ключевые слова: спектрометрия ионной подвижности, взрывчатое вещество, ложноположительный сигнал, органическая кислота.

DOI: 10.31857/S0044450224040051, **EDN:** vkaxos

При изготовлении, хранении, транспортировке или манипуляциях со взрывными устройствами или зарядами взрывчатых веществ (**ВВ**) на их внешних оболочках, транспортной таре, поверхностях транспортного средства, в местах закладки, на руках, одежде человека, поверхностях предметов, которых касался человек загрязненными руками, остаются следы или микрочастицы **ВВ**. Именно по наличию этих следов/микрочастиц можно обнаружить подобные места, а также выявить людей, имевших контакт с **ВВ**. Последнему способствует то, что многие **ВВ** являются жирорастворимыми веществами и быстро проникают в потожировые отложения и в поверхностные слои кожи человека [1]. Даже после многократного мытья на руках присутствуют следы **ВВ** [2]. В связи с этим различные поверхности (ручная кладь, руль автомобиля, дверная ручка и т.п.), руки человека или отпечатки его пальцев (**ОП**) являются наиболее представительными объектами обследования для поиска следов/микрочастиц **ВВ**.

В настоящее время спектрометрия ионной подвижности является одним из самых распространенных методов оперативного обнаружения следов/микрочастиц **ВВ** [3–7]. Этот метод включает отбор твердой или жидкой пробы и перевод ее в газообразное состояние, ионизацию веществ газообразной пробы, разделение образовавшихся ионов по скорости их движения в газе под действием электрического поля, регистрацию разделенных ионов в виде совокупности пиков – спектра. Тип ионов характеризует величина, определяемая как среднее время дрейфа пакета ионов i -го типа сквозь заполненную газом полость:

$$t_{di} = l / (K_i E) = l^2 / (K_i U), \quad (1)$$

где l – характерный размер (длина) области дрейфа, в которой движется пакет ионов, см; K_i – подвижность ионов i -го типа, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; U – разность потенциалов между начальной и конечной точками

области дрейфа ионов, V . На спектре величина t_{di} регистрируется как максимум ионного пика. Значение подвижности K_i приводят к стандартной плотности газа:

$$K_{0i} = K_i (273.15/T)(P/760), \quad (2)$$

K_{0i} — приведенная подвижность ионов i -го типа, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; P — давление газа, мм рт. ст.; T — абсолютная температура газа, К. Значения K_{0i} ионов различных ВВ приведены в литературе.

Основными преимуществами данного метода являются высокие чувствительность и быстродействие, а основными недостатками — низкие разрешение и селективность. При наличии в пробе веществ, не являющихся взрывчатыми, но схожих с ними по своим физико-химическим свойствам, высока вероятность того, что спектрометр ионной подвижности (СИП) может вырабатывать ложноположительный сигнал “тревога”. Частые срабатывания ложноположительного сигнала существенно снижают эффективность поиска взрывчатых веществ. Например, в работе [8] сигнал СИП, вызываемый присутствием лимонной кислоты, идентичен сигналу от взрывчатого вещества 2,6-динитротолуол, а подвижности ионов этих веществ (K_0), равные 1.43 ± 0.02 и $1.43 \pm 0.01 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно, совпадали. Для повышения селективности СИП ионизацию веществ газообразной пробы проводят в присутствии веществ-реагентов. Как правило, в отрицательной моде в качестве веществ-реагентов используют хлоруглеводороды, обеспечивающие образование ионов-реагентов $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Но, даже несмотря на использование веществ-реагентов, в некоторых работах выявлены химические соединения, присутствие которых вызывало ложноположительный сигнал СИП [9–12]. В работе [9] изучены двенадцать косметических средств, четыре из которых вызывали сигнал “тревога”, идентичный сигналу при обнаружении ВВ. В исследовании [10] определили некоторые коммерческие продукты, влияющие на регистрацию взрывчатых веществ. В работах [11, 12] исследовали влияние коммерческих продуктов (двух напитков, увлажняющего крема и удобрения) на эффективность обнаружения ВВ. Из ста комбинаций коммерческий продукт/ВВ в 21 случае СИП вырабатывал ложноположительный сигнал.

Так как человек в процессе своей жизнедеятельности тактильно взаимодействует со многими средствами, препаратами или предметами, на поверхности подлежащих контролю реальных

объектов (поверхности окружающих предметов, руки человека или отпечатки его пальцев) возможно присутствие разнообразных веществ, в том числе высока вероятность наличия остатков пищевых продуктов, особенно плодоовощных культур. Основным компонентом этих продуктов является вода, однако содержание органических кислот (ОК) в спелых плодах фруктов, ягод, овощей или соках на их основе может достигать нескольких процентов от общей массы [13–19]. Большая часть приходится на лимонную, яблочную и винную кислоты. В меньших количествах могут присутствовать аскорбиновая, щавелевая, янтарная, молочная, бензойная, салициловая и другие кислоты.

Целью настоящей работы являлось определение типов органических кислот и их содержания в пробах, способных вызывать ложноположительные сигналы обнаружителя взрывчатых веществ на основе метода спектрометрии ионной подвижности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Растворы динитронафталина (ДНН, смесь изомеров 1,5-ДНН (CAS605-71-0) и 1,8-ДНН (CAS602-38-0)), 1-метил-2,4-динитробензола (2,4-динитротолуол — ДНТ, CAS121-14-2), 2,4,6-тринитрофенил-N-метилнитрамина (тетрил, CAS479-45-8), 1,2,3-тринитроксипропана (ТНП, CAS55-63-0), 2,4,6-тринитро-1,3-дигидроксibenзола (тринитрорезорцин — ТНР, CAS82-71-3), 2,4,6-тринитрометилбензола (2,4,6-тринитротолуол — ТНТ, CAS118-96-7), 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана (октоген, CAS2691-41-0) и 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексана (гексоген, CAS121-82-4) в ацетоне ($1.0 \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ с массовой долей примесей не более $4 \times 10^{-4}\%$ (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия); гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты (аскорбиновая кислота — АК, CAS50-81-7, х.ч.), 2,3-дигидроксibутандиовая (винная) кислота (БК, CAS133-37-9, ч.д.а.), 3-гидрокси-3-карбоксипентандиовая (лимонная) кислота (ЛК, CAS77-92-9, х.ч.), 2-гидроксibензойная (салициловая) кислота (СК, CAS69-72-7, х.ч.), этандиовая (щавелевая) кислота (ЩК, CAS144-62-7, х.ч.), этан-1,2-дикарбоновая (янтарная) кислота (ЯнК, CAS110-15-6, х.ч.) (“ЛенРеактив”, Россия); бензойная кислота (БК, CAS65-85-0, ч.) (“Вектон”, Россия); 2-гидроксипропановая (молочная) кислота (МК, CAS50-21-5, 80-ный% водный р-р) (Hugestone Enterprise Co., Ltd, Китай); 2-гидроксibутандиовая (яблочная) кислота (ЯбК, CAS6915-15-7, х.ч.) (“Экспит”, Россия); ацетон для хроматографии 99.85%

(CAS67-64-1) (“Компонент-Реактив”, Россия); вода для инъекций (“Новосибхимфарм”, Россия).

Аппаратура. Весы лабораторные XS205 DU (Mettler Toledo, Швейцария). Салфетка для отбора твердой или жидкой пробы — фольга алюминиевая толщиной 14 мкм. Дозаторы “Лайт” 2–20 мкл и “Лайт ДПОП-1-100-1000” (Thermo Fisher Scientific, USA). Использовали ионно-дрейфовый детектор (ИДД) “Кербер-Т” (“Атомпромкомплекс”, Россия), в основе работы которого лежит метод спектрометрии ионной подвижности, подробно описанный в публикациях [20–22]. Выбор этого распространенного в нашей стране прибора для исследования селективности обнаружения ВВ обусловлен высоким интересом служб безопасности к данному вопросу, хотя в этом устройстве и не использован эффективный способ улучшения этой характеристики, основанный на применении веществ-реагентов. Параметры ИДД: температура камеры термодесорбции 180 °С; источник ионизации при атмосферном давлении на основе коронного разряда (КР) с импульсным источником питания; газ-носитель — лабораторный воздух (объемная скорость 5 см³/с, 180 °С, абсолютная влажность ≤ 12 г/м³); $l = 12$ см; разность потенциалов $U = 2.2$ кВ; дрейфовый газ — осушенный воздух (объемная скорость 10 см³/с, 100 °С, абсолютная влажность ≤ 0.1 г/м³); используемое для формирования сигнала “тревога” стандартное отклонение времени дрейфа от реперного значения ±0.3 мс; уровень шумов электрометрической системы регистрации 0.375 пА (3σ – 25 ед. АЦП, σ – стандартное отклонение); уровни срабатывания сигнала “тревога” (I_a , пА): 3 (октоген), 4.5 (гексоген, тетрил, ТНП, ТНТ), 15 (ДНТ, ДНН) и 30 (ТНР). Приведенные подвижности ионов химических стандартов: $K_0(\text{ТНТ}) = 1.47$ см²/(В·с) и $K_0(\text{ТНП}) = 1.290$ см²/(В·с) [21]. Время установления показаний $t_s \leq 6$ с. Разрешение, определяемое как отношение времени t_{di} ионного пика в спектре к ширине этого пика на половине высоты, равно 40–50.

Методика эксперимента. Используемые растворы готовили в день проведения экспериментов — ВВ в ацетоне с помощью дозаторов, ОК в воде с помощью весов лабораторных. Пробы мякоти различных плодов объемом 2 мкл отбирали непосредственно перед анализом. С помощью дозатора в лабораторных условиях (24–27 °С, относительная влажность 25–45%, давление 1 000–1 017 гПа) пробы наносили на поверхность алюминиевой салфетки в виде пятна диаметром 4 мм. После нанесения проб растворов ВВ ожидали испарения ацетона в течение ~10² с, а после нанесения

проб растворов ОК или мякоти плодов ожидали испарения воды в течение ~10³ с и более. В экспериментах с ОП предварительно пальцем касались мякоти плода, растирали следы (несколько микролитров) по поверхности пальца, тщательно обтирали палец сухой бумажной салфеткой и наносили ОП на алюминиевую салфетку, которую помещали в камеру термодесорбции так, чтобы проба или ОП располагались вблизи входного отверстия. Регистрировали среднее время дрейфа t_{di} ионов, а также зависимость амплитуды (ионный ток) A_i пика этих ионов от времени пребывания салфетки в камере термодесорбции t_h . При совпадении времени дрейфа ионов какого-либо определяемого вещества с временем дрейфа ионов какого-либо ВВ, хранящимся в базе данных, ИДД вырабатывал сигнал “тревога” с указанием типа ВВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров подвижности ионов органических кислот и взрывчатых веществ. На рис. 1 приведены фрагменты спектров подвижности ионов веществ, десорбируемых с алюминиевой салфетки. Как видно, во-первых, органические кислоты, входящие в состав плодов, эффективно образуют отрицательные ионы, а во-вторых, подвижности некоторых типов ионов этих кислот близки или совпадают с подвижностями ионов взрывчатых веществ, приводя к формированию сигнала “тревога”. Этот сигнал вызывают как собственно остатки плодов, так и их остатки на пальцах рук или в ОП в потожировых отложениях человека. Следует отметить, что время жизни следовых количеств некоторых органических кислот в различных объектах велико и составляет, по крайней мере, десятки часов (рис. 1в). В табл. 1 приведены результаты анализа отпечатков пальца на алюминиевой фольге после касания различных плодов (фруктов, ягод, овощей) этим пальцем и его тщательного обтирания сухой бумажной салфеткой, а в табл. 2 — результаты анализа 2 мкл содержимого мякоти плодов после их высушивания на алюминиевой фольге в течение 15–60 мин. Наличие в спектрах пиков, идентифицируемых устройством как пиков взрывчатых веществ, вызывающих сигнал “тревога”, указано знаком (+).

Из данных в табл. 1 видно, что из 20 изученных разновидностей плодов в отпечатке пальца следовые количества 18 вызывают сигнал “тревога”, идентифицируемый как “октоген”, 13 — ТНП, 7 — ДНТ, 5 — ДНН, 2 — ТНТ. При анализе отпечатков пальца пики ионов МК присутствовали во всех

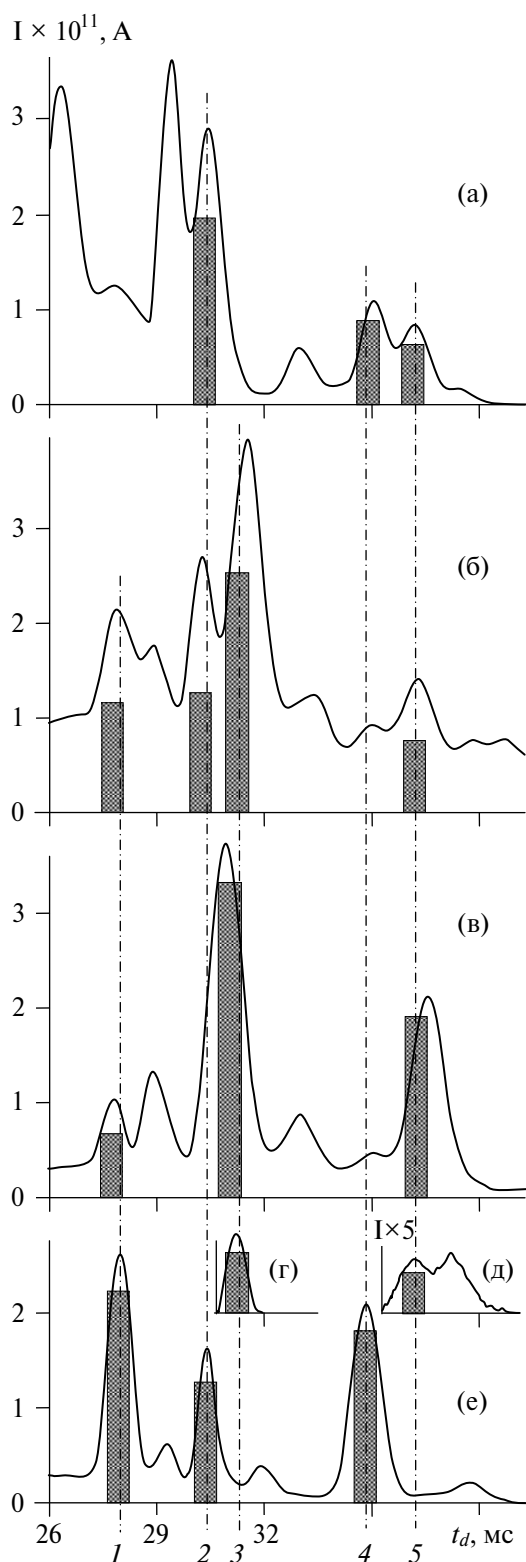


Рис. 1. Фрагменты спектров подвижности ионов веществ, десорбируемых с алюминиевой салфетки: (а) высушенная в течение 15 мин смесь водных растворов 1 мкг винной, 1 мкг лимонной, 0.6 мкг щавелевой и 0.2 мкг яблочной кислот, $t_h = 6$ с; (б) высушенные в течение 15 минут 2 мкл мякоти черного винограда, $t_h = 10$ с; (в) отпечаток пальца после касания

мякоти граната, обтирания пальца сухой бумажной салфеткой и хранения отпечатка пальца на салфетке в течение 20 ч, $t_h = 5$ с; (г) ДНН 2 нг, $t_h = 2$ с; (д) октоген 10 мкг, $t_h = 9$ с, чувствительность спектрометра ионной подвижности увеличена в пять раз ($I \times 5$); (е) смесь ДНТ, ТНТ и ТНП массами 20, 5 и 20 нг соответственно ($t_h = 2$ с). Заштрихованные столбцы – индикаторы сигнала “тревога”: высота – амплитуда ионного пика ВВ, ширина – возможное отклонение от реперного значения времени дрейфа ионов ВВ, хранящегося в базе данных. 1 – ДНТ (2,4-динитротолуол), 2 – ТНТ (2,4,6-тринитротолуол), 3 – ДНН (динитронафталин), 4 – ТНП (1,2,3-тринитроксипропан), 5 – октоген; ВВ – взрывчатое вещество.

спектрах. Наиболее сложные спектры наблюдались при анализе ОП после касания плодов банана, дыни, инжира, винограда, нектарина и яблока. В спектрах подвижности ионов веществ, входящих в состав этих плодов, присутствовало четыре пика, вызывающих сигнал “тревога”, не считая других пиков. Наиболее простые спектры получены для отпечатка пальца после касания апельсина или облепихи. Помимо пиков фоновых ионов и пиков ионов МК при анализе следов апельсина спектр подвижности содержал ионный пик, идентифицированный как октоген, а при анализе следов облепихи – как ТНП.

При анализе следовых количеств мякоти плодов (табл. 2) спектры подвижности, как правило, включали много ионных пиков. При совпадении времен дрейфа ионов ОК с временами дрейфа ионов ВВ устройство вырабатывало сигнал “тревога”, см., например, рис. 1б. Достаточно простые спектры наблюдались для облепихи, клюквы и калины.

Выше отмечено, что при анализе следовых количеств различных плодов содержащаяся в них масса органических кислот может быть достаточной для появления в спектрах интенсивных ионных пиков. Кроме того, ввиду довольно обширного перечня ОК, которые могут присутствовать в пробе, высока вероятность совпадения подвижностей ионов некоторых кислот с подвижностями ионов некоторых взрывчатых веществ. В табл. 3 приведена информация из различных литературных источников о типах отрицательных ионов ВВ и ОК, идентифицированных с помощью масс-спектрометра (где указано m/z), а также значения подвижностей K_0 этих ионов. Приведены также подвижности ионов ВВ и ОК, установленные в данной работе. Жирным шрифтом выделены значения K_0 ионов, вызывающих сигнал “тревога” ИДД “Кербер-Т”. В спектрах доминирующими по амплитуде являлись пики ионов подвижностью K_0 (см²/(В·с)): ДНТ – 1.60, ТНП – 1.29, ТНТ – 1.47, ТНР – 1.46, АК – 1.61, СК – 1.77. Амплитуда остальных пиков

Таблица 1. Результаты анализа отпечатков пальца после касания различных плодов этим пальцем и его тщательного обтирания сухой бумажной салфеткой

Плод	Октоген	ТНП	ДНТ	ДНН	ТНТ
Грейпфрут, мандарин	+	+			+
Виноград	+	+	+	+	
Гранат, нектарин	+		+	+	
Банан, черника	+	+		+	
Брусника, слива, инжир, яблоко	+		+		
Арбуз, дыня, калина, клюква, огурец, помидор	+	+			
Лимон, облепиха		+			
Апельсин	+				

Таблица 2. Результаты анализа 2 мкл содержимого мякоти плодов после их высушивания в течение 15–60 мин

Плод	Октоген	ТНТ	ТНП	ДНН	ДНТ	Гексоген	Тетрил
Банан, дыня, инжир	+			+		+	+
Лимон			+		+	+	+
Виноград, нектарин	+	+		+	+		
Арбуз	+				+		
Клюква			+		+		
Яблоко	+	+	+	+			
Черника			+	+			
Гранат				+			
Грейпфрут, слива	+	+	+				
Огурец		+	+				
Облепиха, калина			+				
Помидор	+	+					
Апельсин, мандарин		+					
Брусника	+						

ионов в спектрах данных веществ в пять и более раз меньше амплитуды указанных выше пиков. В спектрах октогена (рис. 1д), ЛК, МК и БК имелось несколько пиков, амплитуды которых сравнимы друг с другом. Соотношение амплитуд пиков ионов ЯБК, ВК и ЯнК зависит от их массы в пробе. На рис. 2 показаны зависимости амплитуды ионных пиков ЯБК от времени пребывания в камере термодесорбции $A_i(t_h)$ салфетки, содержащей 0.1 мкг или 0.4 мкг этого вещества. Из рисунка следует, что при массе в пробе ЯБК 0.1 мкг в спектре доминирующим является пик ионов подвижностью $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, а амплитуда пика ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ меньше в два и более раза. В то же время при массе ЯБК 0.4 мкг в первые секунды в спектре основным является пик ионов подвижностью $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. По прошествии 1–2 с появляется и становится доминирующим пик ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, а амплитуда пика ионов с $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ уменьшается. В спектре между данными пиками наблюдается перемычка выше

базовой линии, вероятно, обусловленная распадом ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ при движении в дрейфовой камере и превращением их в другой тип ионов с $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. Далее по мере уменьшения концентрации паров ЯБК в камере ионизации амплитуда пика ионов с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ уменьшается, а пик ионов с $K_0 = 1.85 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ вновь становится основным, постепенно спадая со временем. Описанные выше эффекты типичны для взаимопревращений мономерных и димерных ионов [5]. Такое же поведение демонстрировали пики ионов ВК подвижностью $K_0 = 1.79$ и $1.24 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ и ЯнК с $K_0 = 1.87$ и $1.34 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$.

При анализе пробы, содержащей гексоген и молочную кислоту, доминирующим являлся пик ионов подвижностью $K_0 = 1.21 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. При анализе проб, содержащих смеси ШК + ЯБК или ЛК + ЯБК, пики ионов подвижностью $K_0 = 1.47$ или $1.21 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ появлялись только при значительных массах в пробе обоих ингредиентов. Это

может свидетельствовать о том, что эти вещества образуют аддукт-анионы.

Анализ данных табл. 3, рис. 2 и описанных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие основные выводы по качественному составу ионов (M – молекула вещества).

По данным масс-спектрометрии, при ионизации в воздухе ДНТ и ТНТ доминирующим типом ионов являются депротонированные молекулы $[M-H]^-$, ТНП и октогена – аддукт-анионы $[M+NO_3]^-$, гексогена – аддукт-анионы $[M+NO_2]^-$ и $[M+NO_3]^-$, а в присутствии паров гексогена и молочной кислоты – аддукт-анионы $[M+МК-H]^-$.

По данным масс-спектрометрии, при ионизации ОК в воздухе основным типом ионов являются депротонированные молекулы $[M-H]^-$, некоторые кислоты эффективно образуют димерные анионы $[M_2-H]^-$ [32].

Несмотря на то, что абсолютные величины подвижностей K_0 ионов ВВ и ОК в опубликованных работах и в данной работе для одноименных веществ несколько отличаются друг от друга, отношения подвижностей ионов для различных веществ очень близки, например, отношение $K_0(\text{ТНТ})/K_0(\text{ТНП}) = 1.54/1.35 = 1.141$ [25] практически совпадает ($< 0.1\%$) с отношением $K_0(\text{ТНТ})/K_0(\text{ТНП}) = 1.47/1.290 = 1.140$, полученным в данной работе.

На основании информации из различных литературных источников и представленных в настоящей работе экспериментальных данных можно предположить, что в полученных нами спектрах доминирующие пики сформированы следующими типами ионов с соответствующими подвижностями (K_0 , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$): $[\text{ДНТ}-H]^- - 1.60$; $[\text{ТНП}+NO_3]^- - 1.29$; $[\text{ТНТ}-H]^- - 1.47$; $[\text{Гекс}+МК-H]^-$ (гексоген в присутствии МК) – 1.21; $[АК-H]^- - 1.61$; $[ЯБК-H]^- - 1.85$; $[ЯБК_2-H]^- - 1.29$; $[ВК-H]^- - 1.79$; $[ВК_2-H]^- - 1.24$; $[ЯнК-H]^- - 1.87$; $[ЯнК_2-H]^- - 1.34$ (образование данных типов ионов происходит в ионно-молекулярных реакциях молекул ВВ и ОК с ионом-реагентом $O_2^-(H_2O)_n$, при этом предпринимались меры по предотвращению участия в ионно-молекулярных реакциях продуктов КР (таких как оксиды азота) за счет использования импульсного КР [36] и организации потока газа, существенно уменьшающего попадание продуктов КР в область ионизации [37]).

Ионы ОК или их смесей, наличие которых в спектре вызывало сигнал “тревога”, идентифицировались как ионы ВВ подвижностью K_0 ($\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$): АК (1.61) или ЛК (1.60) – ДНТ (1.60), ЯБК (1.29) – ТНП (1.29), ВК (1.24) – октоген (1.24),

ЩК+ЯБК (1.47 и 1.29) – ТНТ (1.47) и ТНП (1.29), ЛК+ЯБК (1.60, 1.29 и 1.21) – ДНТ (1.60), ТНП (1.29) и гексоген+МК (1.21).

При высокой интенсивности пика ионов ЯБК с $K_0 = 1.29 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ образующиеся при анализе смеси ЛК+ЯБК аддукт-анионы с $K_0 = 1.20 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ не вызывали сигнал “тревога”, однако по мере уменьшения интенсивности пика ионов ЯБК подвижность аддукт-анионов ЛК+ЯБК возрастала до $K_0 = 1.21 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что приводило к выработке сигнала “тревога” гексоген+МК с $K_0 = 1.21 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Пики ионов, образуемых бензойной, молочной, салициловой, щавелевой и янтарной кислот, сигнал “тревога” не вызывали.

Следует отметить, что хотя присутствие некоторых ОК и вызывало сигнал “тревога”, времена дрейфа ионов этих веществ несколько отличались от времен дрейфа ионов соответствующих ВВ. В частности, экспериментально установлено, что разница времен дрейфа ионов таких ВВ и ОК (для каждой пары при идентичных атмосферных условиях) составила: $t_d(\text{ДНТ}) - t_d(\text{АК}) = 0.18 \pm 0.05 \text{ мс}$; $t_d(\text{ТНР}) - t_d(\text{ЩК} + \text{ЯБК}) = 0.20 \pm 0.05 \text{ мс}$; $t_d(\text{ЯБК}) - t_d(\text{ТНП}) = 0.15 \pm 0.05 \text{ мс}$; $t_d(\text{ЛК} + \text{ЯБК}) - t_d(\text{гексоген} + \text{МК}) = 0.30 \pm 0.13 \text{ мс}$. Для остальных пар ВВ и ОК значения t_d лежат в пределах погрешности определения $\pm 0.05 \text{ мс}$. Необходимо также упомянуть, что наличие интенсивных пиков может вызывать смещение расположенных близко к ним других ионных пиков вследствие кулоновского расталкивания. Величина смещения может достигать $\sim 0.2 \text{ мс}$.

Содержание органических кислот в пробе, вызывающее ложноположительные сигналы. Регистрировали зависимости амплитуды вызывающих ложноположительный сигнал пиков ионов от времени пребывания салфетки t_h в камере термодесорбции для различных масс ОК в пробе. Установили, что наличие в пробе $\geq 1 \text{ мкг}$ аскорбиновой или $\geq 2 \text{ мкг}$ лимонной кислоты, $\geq 0.15 \text{ мкг}$ яблочной кислоты, $\geq 0.2 \text{ мкг}$ винной кислоты, смеси $\geq 0.2 \text{ мкг}$ яблочной и $\geq 0.2 \text{ мкг}$ щавелевой кислот, а также смеси $\geq 0.3 \text{ мкг}$ лимонной и $\geq 0.3 \text{ мкг}$ яблочной кислот вызывали ложноположительные сигналы, характеризующиеся превышениями уровней срабатывания сигнала “тревога” (I_a , пА): ДНТ 15, ТНП 4.5, октоген 3, ТНТ 4.5 и гексоген 4.5 соответственно.

Анализ проб показал, что в 2 мкл высушенной мякоти:

– клюквы, облепихи или калины содержание яблочной кислоты может существенно превышать 1 мкг;

Таблица 3. Типы отрицательных ионов взрывчатых веществ и органических кислот или полярность, а также значения подвижностей K_0 этих ионов, приведенные в литературе и установленные в данной работе

Взрывчатые вещества				Органические кислоты				
Тип иона ВВ	m/z	$K_0, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	литература	$K_0, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, данная работа ¹	Тип или полярность ионов ОК	m/z	$K_0, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Литература
[ДНТ–Н] [–]	181	1.67	[23], [24]	ДНТ, 1.60	[АК–Н] [–]	175.02		[30, 31]
					ЛК, (–)		1.43	[8]
[ДНТ–Н] [–]	181	1.68	[25]		[ЛК–Н] [–]	191.02		[14, 30, 31]
[ТНП+NO ₃] [–]	289	1.35	[25]	ТНП, 1.29	[ЯБК–Н] [–]	133.01		[14, 30, 31]
[ТНП+NO ₃] [–]	289	1.37	[26]					
[Октоген+NO ₃] [–]	358	1.25	[27]	Октоген, 1.24 , 1.21	[ВК–Н] [–]	149.01		[31]
					² [ВК–Н] [–]		1.72	[32]
					² [ВК ₂ –Н] [–]		1.18	
[ТНТ–Н] [–]	226	1.54	[23], [25]	ТНТ, 1.53, 1.47 , 1.40				
[ТНТ–Н] [–]	226	1.53	[24]	ТНР, 1.46				
[Гексоген + NO ₂] [–]	268	1.49	[28]	Гексоген + МК, 1.39, 1.34, 1.21				
[Гексоген + NO ₃] [–]	284	1.436						
[Гексоген+МК–Н] [–]	311		[29]					
[Гексоген + NO ₂] [–]	268							
					МК, 1.53, 1.51	89.02		[31]
					МК, (–)		1.524	[21, 22]
					[БК–Н] [–]	121		[33]
					[СК–Н] [–]	137		
							³ 1.75	[34]
					[ЯнК–Н] [–]	117.02		[31]
					[ЩК–Н] [–]	89		[35]

¹ Жирным шрифтом выделены подвижности ионов, вызывающих сигнал “тревога” ИДД; ²тип ионов определяли на основе расчетов; ³ K_0 в азоте предположительно пика ионов [СК–Н][–] (химический стандарт $K_0(\text{ТНТ}) = 1.52 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$).

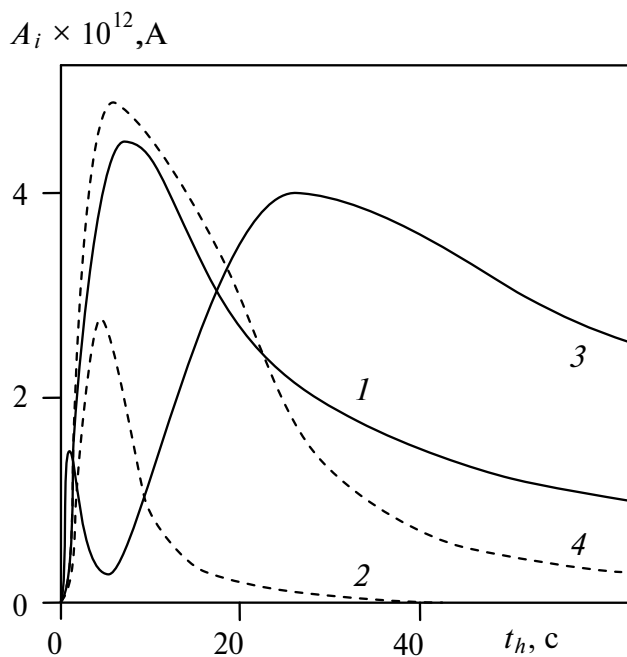


Рис. 2. Зависимости амплитуды ионных пиков яблочной кислоты от времени пребывания в камере термодесорбции $A_i(t_h)$ салфетки, содержащей это вещество массой: 0.1 мкг (1) и (2); 0.4 мкг (3) и (4). Ионы приведенной подвижностью $K_0 = 1.85$ и $1.29 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ — сплошная и пунктирная линии соответственно.

— лимона содержание яблочной кислоты может достигать 1 мкг, а лимонной кислоты существенно превышать эту величину;

— спелого винограда содержание винной кислоты может достигать 1 мкг.

Данные из представленных выше примеров хорошо согласуются с результатами исследований других авторов (см. выше), где использованы другие методы анализа.

После касания пальцем плодов, тщательного обтирания пальца сухой бумажной салфеткой, нанесения отпечатка на алюминиевую фольгу и его анализа установлено, что:

— в ОП после касания пальцем мякоти клюквы или облепихи содержание яблочной кислоты может превышать 0.5 мкг;

— в ОП после касания пальцем мякоти спелого винограда содержание винной кислоты может достигать 1 мкг.

Содержание в отпечатке и амплитуда ионных пиков в спектре указанных ОК после касаний данных видов плодов преобладают, поэтому не вызывают затруднений при их определении. Содержание органических кислот в отпечатке после касания других плодов не удалось установить

вследствие более сложного характера их спектров по ионному составу и более сильного взаимного влияния различных ОК, в том числе молочной кислоты, содержащейся в потожировых отложениях отпечатка.

Таким образом, содержание органических кислот в реальных объектах можеткратно превышать предельно малое содержание органических кислот в пробе, вызывающее ложноположительные сигналы.

Зависимость амплитуды пиков взрывчатых веществ и органических кислот от времени пребывания салфетки с пробой в камере термодесорбции $A_i(t_h)$. Помимо спектрометрических данных по подвижности существенным признаком для идентификации ВВ и ОК может служить зависимость амплитуды пиков ионов веществ от времени пребывания салфетки с пробой в камере термодесорбции $A_i(t_h)$. Такие зависимости приведены на рис. 3. Из рис. 3а видно, что за время $t_s = 6 \text{ с}$ при массе в пробе АК или ЛК 1 мкг амплитуды пиков их ионов не успевают достичь уровня срабатывания сигнала “тревога” $I_a = 15 \text{ пА}$, задаваемого для ДНТ. В то же время амплитуда пика ионов ДНТ при его массе в пробе 4 нг доходит до этого уровня примерно за 1 с. Это связано с существенными отличиями термодинамических свойств данных веществ. Во-первых, отличием скорости термодесорбции с поверхности салфетки веществ с разной летучестью (давлением насыщенного пара). Во-вторых, отличием в сорбционной емкости поверхностей входного тракта СИП для веществ с разной летучестью. В частности, давление насыщенного пара (p) ДНТ при 180°C , примерно равно $p_{180}(\text{ДНТ}) \approx 2.6 \text{ кПа}$, на три порядка больше давления насыщенного пара аскорбиновой ($p_{180}(\text{АК}) \approx 2.7 \text{ Па}$) или лимонной кислот ($p_{180}(\text{ЛК}) \approx 4 \text{ Па}$) при той же температуре [38].

Амплитуда пиков ионов ТНТ и аддукт-анионов ЩК + ЯБК (рис. 3б), ионов ТНП и ЯБК (рис. 3в), а также амплитуда пиков аддукт-анионов гексоген + МК и ЛК + ЯБК (рис. 3г) по скорости нарастания при некоторых соотношениях масс этих веществ в пробе может полностью совпадать и достигать задаваемого уровня $I_a = 4.5 \text{ пА}$ сигнала “тревога” для указанных ВВ за время $t_s \leq 6 \text{ с}$. Величины p_{180} сравниваемых ВВ и ОК отличаются не более чем на порядок: $p_{180}(\text{ТНТ}) \approx 2.4 \text{ кПа}$, $p_{180}(\text{ТНП}) \approx 8.5 \text{ кПа}$, $p_{180}(\text{ЩК}) \approx 1.4 \text{ кПа}$ [38], $p_{180}(\text{ЯБК}) \sim 102\text{--}103 \text{ Па}$ [39], а также $p_{180}(\text{гексоген}) \approx 60 \text{ Па}$ [40] и $p_{180}(\text{ЛК}) \approx 4 \text{ Па}$.

Иное соотношение наблюдается для амплитуд пиков ионов октогена и ВК (рис. 3д) подвижностью $K_0 = 1.24 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. В то время как амплитуда пика ВК, идентифицируемого как октоген, достигает

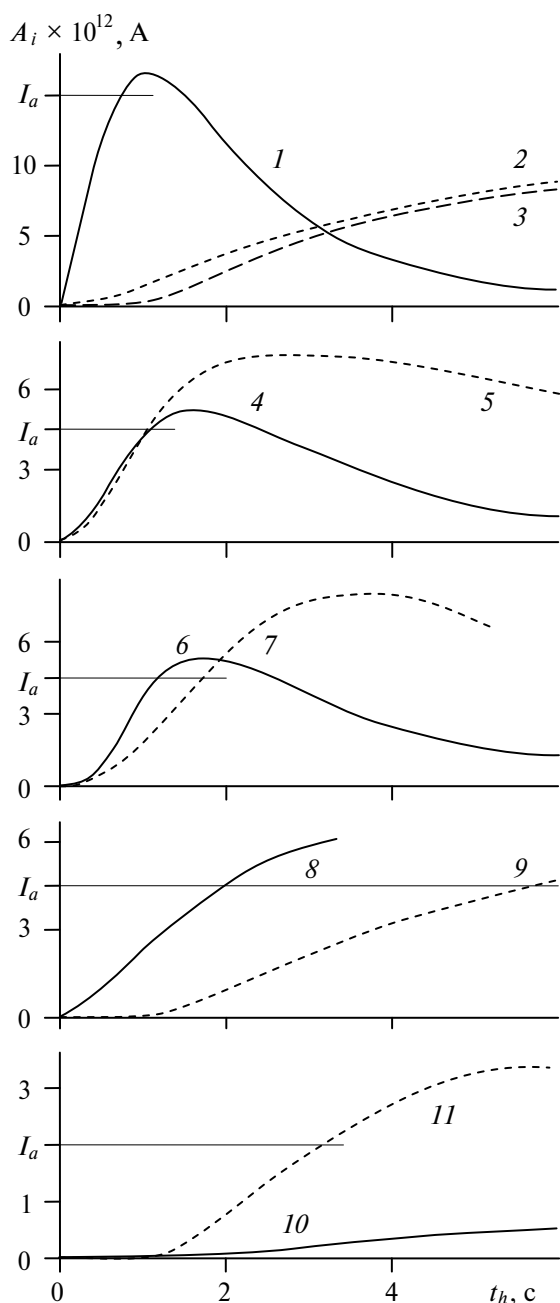


Рис. 3. Зависимость амплитуды ионных пиков веществ от времени пребывания салфетки с пробой в камере термодесорбции $A_i(t_h)$: (а) 4 нг 2,4-динитротолуола (1), 1 мкг аскорбиновой (2) и 1 мкг лимонной кислот (3) ($K_0 = 1.60\text{--}1.61 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (б) 0.5 нг 2,4,6-тринитротолуола (4) и смеси 0.2 мкг шавелевой и 0.2 мкг яблочной кислот (5) ($K_0 = 1.47 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (в) 5 нг 1,2,3-тринитроксипропана (6) и 0.2 мкг яблочной кислоты (7) ($K_0 = 1.29 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (г) 1 нг гексогена в отпечатке пальца (8) и смеси 0.3 мкг лимонной и 0.3 мкг яблочной кислот (9) ($K_0 = 1.21 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$); (д) 10 мкг октогена (10) и 0.15 мкг винной кислоты (11) ($K_0 = 1.24 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$). Сплошная линия – взрывчатые вещества, пунктир – органические кислоты. I_a – указанные в экспериментальной части уровни срабатывания сигнала “тревога” для соответствующих взрывчатых веществ.

уровня срабатывания сигнала “тревога” $I_a = 3 \text{ пА}$ за 3 с ($p_{180}(\text{ВК}) \approx 1.6 \text{ Па}$ [38]), пик собственно октогена не достигает этого уровня даже за 10 с. Это объясняется низкой летучестью октогена, у которого даже при температуре 180°C , используемой во входной части ИДД “Кербер-Т”, давление насыщенного пара $p_{180}(\text{октоген}) < 0.02 \text{ Па}$ [40]. Для эффективной регистрации октогена необходима температура всего тракта от десорбера до камеры ионизации существенно выше 180°C .

В работе [7] введен параметр, количественно характеризующий ионизационную эффективность регистрации вещества, испаряемого с поверхности салфетки, – интеграл амплитуды пика ионов этого вещества A_i по времени пребывания салфетки в камере термодесорбции t_h , отнесенный к массе вещества m_i в пробе: $e_i = \int A_i(t_h) dt_h / m_i = q_i / m_i$. При наличии в пробе 3 нмоль АК, 1 нмоль ЛК, 1.5 нмоль ЯБК, 1 нмоль ВК, смеси 2.2 нмоль ЩК + 1.5 нмоль ЯБК, смеси 1.6 нмоль ЛК + 2.2 нмоль ЯБК ионизационные эффективности регистрации этих веществ и смесей по ионам, выделенным жирным шрифтом в табл. 3, примерно составили 1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.2, 0.3 Кл/моль соответственно. Для сравнения: ионизационные эффективности ДНТ, ТНП, ТНТ и гексоген + ОП составили 4, 4, 11 и 15 соответственно. Видно, что значения e_i ВВ примерно на порядок выше, чем указанных типов ионов ОК. Однако содержание ОК в реальных объектах может на 2–3 порядка превышать пределы обнаружения соответствующих ВВ и, как следствие, часто вызывать ложноположительные сигналы “тревоги”, существенно снижая эффективность поиска.

* * *

Таким образом, исследовано 20 разновидностей плодов (фруктов, ягод, овощей), следовые количества которых в пробе приводят к формированию ложноположительных сигналов обнаружителя взрывчатых веществ на основе метода спектроскопии ионной подвижности. Показано, что эти сигналы обусловлены наличием в составе плодов органических кислот, эффективно образующих отрицательные ионы. Подвижности некоторых типов ионов органических кислот близки или совпадают с подвижностями ионов взрывчатых веществ ($K_0, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$): АК (1.61) или ЛК (1.60) с ДНТ (1.60); ЯБК (1.29) с ТНП (1.29); ВК (1.24) с октогеном (1.24), ЩК + ЯБК (1.47 и 1.29) с ТНТ (1.47) и ТНП (1.29); ЛК + ЯБК (1.60, 1.29 и 1.21) с ДНТ (1.60), ТНП (1.29) и гексоген + МК (1.21). Хотя ионизационные эффективности регистрации

взрывчатых веществ примерно на порядок выше, чем органических кислот, содержание последних в реальных объектах может на 2–3 порядка превышать пределы обнаружения соответствующих ВВ, часто вызывая ложноположительные сигналы “тревоги” и существенно снижая эффективность поиска.

Необходимо также отметить, что сигнал “тревога” могут вызывать не только рассмотренные в данной работе органические кислоты, но и другие содержащиеся в плодах вещества, например хинная или фумаровая кислоты, фенолы и т.п. [13].

При оперативном поиске следов ВВ одним из возможных путей снижения частоты ложноположительных сигналов, вызванных присутствием ОК, является повышение разрешения СИП, использование веществ-реагентов, улучшающих селективность ионизации, а также применение тандемных и гибридных методов, например спектрометрии приращения ионной подвижности совместно с описанной в данной статье времяпролетной спектрометрией ионной подвижности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГУП “Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stellman J.M.* Encyclopaedia of Occupational Health and Safety. 4th Ed. Geneva: International Labour Office, 1998. V. 4. P. 104.334.
2. *Twibell J.D., Home J.M., Smalldon K.W., Higgs D.G.* Transfer of nitroglycerine to hands during contact with commercial explosives // *J. Forensic Sci.* 1982. V. 27. № 4. P. 783.
3. *Eiceman G.A., Schmidt H.* Advances in ion mobility spectrometry of explosives / *Aspects of Explosives Detection* / Eds. Marshall M., Oxley J.C. Elsevier, 2009. P. 171.
4. *Буряков И.А.* Обнаружение взрывчатых веществ методом спектрометрии ионной подвижности // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 8. С. 788. (*Buryakov I.A.* Detection of explosives by ion mobility spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 8. P. 674.)
5. *Eiceman G.A., Rajapakse R., Stone J.A.* Ion mobility spectrometry of explosives, the stability of gas phase ions, and perspectives for future explosive trace detectors / *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*. 2nd Ed. / Eds. Kagan A., Oxley J.C. Elsevier, 2022. P. 1.
6. *DeBono R., Lareau R.T.* Trace detection of explosives by ion mobility spectrometry / *Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*. 2nd Ed. / Eds. Kagan A., Oxley J.C. Elsevier, 2022. P. 163.
7. *Буряков Т.И., Буряков И.А.* Обнаружение следовых количеств взрывчатых веществ в присутствии молочной кислоты методом спектрометрии ионной подвижности // *Журн. аналит. химии.* 2022. Т. 77. № 1. С. 28. (*Buryakov T.I., Buryakov I.A.* Detection of trace amounts of explosives in the presence of lactic acid by ion mobility spectrometry // *J. Anal. Chem.* 2022. V. 77. № 1. P. 43.)
8. *Sedwick V., Massey M., Codio T., Kanu A. B.* Method validation parameters for drugs and explosives in ambient pressure ion mobility spectrometry // *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* 2017. V. 20. P. 75.
9. *Kanu A.B., Wu C., Hill H.H.Jr.* Rapid pre separation of interferences for ion mobility spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 610. P. 125.
10. *Chiluwal U., Lee G., Rajapakse M.Y., Willy T., Lukow S., Schmidt H., Eiceman G.A.* Tandem ion mobility spectrometry at ambient pressure and field decomposition of mobility selected ions of explosives and interferences // *Analyst.* 2019. V. 144. № 6. P. 2052.
11. *Cook G.W.* Improving Ion Mobility Spectrometry Detection Methods for Trace Forensics and Military Field Applications. Dis. ... PhD. Bethesda, MD USA: The Uniformed Services University of the Health Sciences, 2006. 117 p.
12. *Cook G.W., LaPuma P.T., Hook G.L., Eckenrode B.A.* Using gas chromatography with ion mobility spectrometry to resolve explosive compounds in the presence of interferences // *J. Forensic Sci.* 2010. V. 55. № 6. P. 1582.
13. *Kelebek H.* Sugars, organic acids, phenolic compositions and antioxidant activity of Grapefruit (*Citrus paradisi*) cultivars grown in Turkey // *Ind. Crops Prod.* 2010. V. 32. P. 269.
14. *Fernández-Fernández R., López-Martínez J.C., Romero-González R., Martínez-Vidal J.L., Flores M.I.A., Frenich A.G.* Simple LC-MS determination of citric and malic acids in fruits and vegetables // *Chromatographia.* 2010. V. 72. № 1/2. P. 55.
15. *Scherer R., Rybka A.C.P., Ballus C.A., Meinhart A.D., Filho J.T., Godoy H.T.* Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 150.
16. *Khosravi F., Rastakhiz N.* Determination of oxalic, citric, tartaric and malic acids in whole fruits by UPLC // *Int. J. Life Sci.* 2015. V. 9. № 5. P. 50.

17. Walker R. P., Famiani F. Organic acids in fruits: Metabolism, functions and contents / Horticultural Reviews / Ed. Warrington I. John Wiley & Sons, Inc., 2018. V. 45 P. 371.
18. Zhang X., Wang X., Liu L., Wang W., Liu Y., Deng Q., Zhang H., Wang X., Xia H. Evaluation of the comparative morphological and quality in fig (Sichuan, China) with different colors under different ripening stages // Sci. Hortic. 2020. V. 265. Article 109256.
19. Pan T., Ali M.M., Gong J., She W., Pan D., Guo Z., Yu Y., Chen F. Fruit physiology and sugar-acid profile of 24 pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) cultivars grown in subtropical region of China // Agronomy. 2021. V. 11. P. 2393.
20. Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Баберкина Е.П., Коваленко А.Е., Кузнецов Вл. В., Кузнецов Вит. В., Фенин А.А., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В. Спектрометрия ионной подвижности имидазола и возможности его определения // Жур. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 11. С. 989. (Aleksandrova D.A., Melamed T. B., Baberkina E. P., Kovalenko A. E., Kuznetsov V. V., Kuznetsov V. V., Fenin A. A., Shaltaeva Yu. R., Belyakov V. V. Ion mobility spectrometry of imidazole and possibilities of its determination // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. P. 1282.)
21. Головин А.В. Спектрометр ионной подвижности с источником ионизации на основе импульсного коронного разряда. Дис. ... канд. техн. наук. М.: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2010. 196 с.
22. Громов Е.А. Система регистрации и управления спектрометрическим каналом двухполярного спектрометра ионной подвижности. Дис. ... канд. техн. наук. Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 2018. 160 с.
23. Spangler G.E., Lawless P.A. Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography // Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 884.
24. Huang S.D., Kolaitis L., Lubman D.M. Detection of explosives using laser desorption in ion mobility spectrometry/mass spectrometry // Appl. Spectrosc. 1987. V. 41. № 8. P. 1371.
25. Kozole J., Levine L.A., Tomlinson-Phillips J., Stairs J.R. Gas phase ion chemistry of an ion mobility spectrometry based explosive trace detector elucidated by tandem mass spectrometry // Talanta. 2015. V. 140. P. 10.
26. Waltman M.J. Atmospheric pressure chemical ionization sources used in the detection of explosives by ion mobility spectrometry. Dis. ... PhD. Socorro, New Mexico USA: New Mexico Tech., 2010. 81 p.
27. Lee J., Park S., Cho S.G., Goh E.M., Lee S., Koh S.-S., Kim J. Analysis of explosives using corona discharge ionization combined with ion mobility spectrometry-mass spectrometry // Talanta. 2014. V. 120. P. 64.
28. Ewing R.G., Waltman M.J. Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge // Int. J. Ion Mobil. Spectrom. 2009. V. 12. P. 65.
29. Takada Y. Mass spectrometry in homeland security / Mass Spectrometry Handbook / Ed. Lee M.S. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. P. 477.
30. Zhao D., Yu P., Han B., Qiao F. Study on the distribution of low molecular weight metabolites in mango fruit by air flow-assisted ionization mass spectrometry imaging // Molecules. 2022. V. 27. P. 5873.
31. Liu J., Wang H., Cooks R. G., Ouyang Z. Leaf spray: Direct chemical analysis of plant material and living plants by mass spectrometry // Anal. Chem. 2011. V. 83. P. 7608.
32. Valadbeigi Y., Azizmohammadi S., Ilbeigi V. Small host-guest systems in the gas phase: Tartaric acid as a host for both anionic and cationic guests in the atmospheric pressure chemical ionization source of ion mobility spectrometry // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 17. P. 3386.
33. Huang D., Wang M., Wu J., Chen Y. Ionization of volatile organics and nonvolatile biomolecules directly from a titanium slab for mass spectrometric analysis // Molecules. 2021. V. 26. P. 6760.
34. Jafari M.T., Badihi Z., Jazan E. A new approach to determine salicylic acid in human urine and blood plasma based on negative electrospray ion mobility spectrometry after selective separation using a molecular imprinted polymer // Talanta. 2012. V. 99. P. 520.
35. Carlton A. G., Turpin B. J., Altieri K. E., Seitzinger S., Reff A., Lim H., Ervens B. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments // Atmospheric Environ. 2007. V. 41. P. 7588.
36. Hill C. A., Thomas C. L. P. A pulsed corona discharge switchable high resolution ion mobility spectrometer-mass spectrometer // Analyst. 2003. V. 128. P. 55.
37. Ross S.K., Bell A.J. Reverse flow continuous corona discharge ionization applied to ion mobility spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. 2002. V. 218. P. L1.
38. Antoine coefficients for vapor pressure. URL: https://www.academia.edu/41335958/ANTOINE_COEFFICIENTS_FOR_VAPOR_PRESSURE (дата обращения 07.12.2022).
39. Yaws C. L. Handbook of Vapor Pressure: C1 to C4 Compounds. Houston: Gulf Publishing Co., 1994. 347 p.
40. Cundall R.B., Palmer T.F., Wood C.E.C. Vapour pressure measurements on some organic high explosives // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 711.

FALSE POSITIVE SIGNALS IN THE DETECTION OF EXPLOSIVES USING ION MOBILITY SPECTROMETRY: ORGANIC ACIDS

T. I. Buryakov^{a,*}, I. A. Buryakov^{a,**}

^a *Alexandrov Research Technological Institute, 188540 Sosnovy Bor, Russia*

^{*}*e-mail: buryakovti@gmail.com*

^{**}*e-mail: buryakovia@gmail.com*

Abstract. Twenty varieties of fruits (fruits, berries, vegetables) were studied, the presence of trace amounts of which in samples causes false positive signals in explosives detectors based on the ion mobility spectrometry method. These signals are due to the presence of organic acids in the fruits, which effectively form negative ions. The mobilities of some types of these acid ions are close to or coincide with the mobilities of explosive substance ions. Specifically, ions of ascorbic or citric acid, malic acid, tartaric acid, adduct anions of oxalic and malic acids, adduct anions of citric and malic acids are identified by the detector as ions of 2,4-dinitrotoluene, 1,2,3-trinitroxypropane, octogen, and 2,4,6-trinitrotoluene, adduct anions of hexogen and lactic acid, respectively.

Keywords: *ion mobility spectrometry, explosives, false positive signal, organic acids.*