Applied Chemistry Today **21(79)** (2026) 49-66

Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: https://chemistry.semnan.ac.ir/

ISSN: 2981-2437

Research Article

Ionization Mechanism and Measurement of Sulfur Compounds in the Gas Phase Using Ion Mobility Spectrometry

Younes Valadbeigi [a,*], Vahideh Ilbeigi [b], Mahmoud Tabrizchi [c], Mehdi Vahidi [d]

[a]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran*

[b]*Department of Experimental Physics, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*

[c]*Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada*

[d]*Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran*

PAPER INFO

Article history:
Received: 30/May/2026
Revised: 20/Jul/2026
Accepted: 22/Jul/2026

Keywords:
Ion Mobility Spectrometry,
Sulfur Compounds,
Ionization Mechanism,
Charge Transfer,
Alkane.

ABSTRACT

Ion mobility spectrometry with a corona discharge ionization source was employed to investigate the ionization mechanisms and quantitative determination of five sulfur-containing compounds with different structural and energetic properties, including methyl mercaptan, ethyl mercaptan, H_2S, CS_2, and COS. In addition, quantum chemical calculations using the G4MP2 method were performed to study the ionization reaction mechanisms. No signal was observed for H_2S, CS_2, and COS in positive polarity, whereas mercaptans were readily ionized in positive mode. Computational results showed that NO^+ ions ionize mercaptans through charge transfer and hydride abstraction mechanisms. Therefore, oxygen was used as the drift gas to eliminate NO^+ reactant ions, allowing ionization to proceed exclusively through proton transfer, which enhanced the main peak intensity while removing additional peaks. In negative polarity, only one common peak was observed for H_2S, CS_2, and COS, corresponding to the formation of the SO_2^- anion. Ion mobility spectrometry was also applied for the quantitative analysis of these compounds, and limits of detection (LOD) below 1 ppm were achieved. The detection limits ranged from 0.3 ppm for methyl mercaptan to 0.06 ppm for hydrogen sulfide. It was further demonstrated that natural gas alkanes, such as methane, are not ionized in the corona discharge ionization source and therefore do not interfere with the determination of sulfur-containing compounds.

DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2026.41401.2455

© 2026 Semnan University.
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license.(https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

[*] **.Corresponding author:** Assistant Professor of Physical Chemistry. *E-mail address: valadbeigi@sci.ikiu.ac.ir*

How to cite this article: Valadbeigi, Y., Ilbeigi, V., Tabrizchi, M. & Vahidi, M. (2026). Ionization Mechanism and Measurement of Sulfur Compounds in the Gas Phase Using Ion Mobility Spectrometry. *Applied Chemistry Today*, 21(79), 49-66. (in Persian)

مقاله علمی پژوهشی

مکانیسم یونش و اندازه گیری ترکیبات گوگرددار در فاز گازی با استفاده از طیف سنجی تحرک یونی

یونس ولدبیگی*[۱]، وحیده ایل بیگی[۲]، محمود تبریزچی[۳]، مهدی وحیدی[۴]

[۱] گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

[۲] دانشکده فیزیک تجربی، دانشگاه کمنیوس، براتیسلاوا، جمهوری اسلواکی

[۳] دانشکده شیمی، دانشگاه تورنتو، تورنتو، انتاریو، کانادا

[۴] بخش تحقیقات گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

اطلاعات مقاله

دریافت مقاله: ۱۴۰۵/۰۳/۰۹

بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۴/۲۹

پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۴/۳۱

کلمات کلیدی:

طیف سنجی تحرک یونی،

ترکیبات گوگرددار،

مکانیزم یونش،

انتقال بار،

آلکان.

چکیده

طیف سنجی تحرک یونی با منبع یونش تخلیه کرونا برای مطالعه مکانیسم یونش و اندازه گیری کمی پنج ترکیب گوگرددار با خواص ساختاری و انرژی متفاوت شامل متیل مرکاپتان، اتیل مرکاپتان، H_2S، CS_2 و COS بکار رفت. همچنین، از محاسبات کوانتومی با استفاده از روش G4MP2 برای مطالعه مکانسیم واکنشهای یونش استفاده شد. برای مولکولهای H_2S، CS_2 و COS در پلاریته مثبت سیگنالی مشاهده نشد، اما مرکاپتانها به راحتی در پلاریته مثبت یونیزه شدند. نتایج محاسبات نشان داد که یون NO^+، مرکاپتانها را از طریق انتقال بار و کندن هیدرید یونیزه می کند. بنابراین، از گاز رانش اکسیژن استفاده شد تا یون واکنشگر NO^+ حذف شود، یونش تنها از طریق پروتونه شدن پیش برود و ضمن حذف پیکهای اضافی، سیگنال پیک اصلی افزایش یابد. برای مولکولهای H_2S، CS_2 و COS در پلاریته منفی تنها یک پیک مشترک مشاهده شد که احتمالا مربوط به تشکیل آنیون SO_2^-است. طیف سنجی تحرک یونی برای آنالیز کمی این ترکیبات نیز بکار رفت و مقادیر حد تشخیص (LOD) برای اندازه گیری این ترکیبات کمتر از ۱ ppm بدست آمد. حد تشخیص دستگاه از ۰/۳ppm برای متیل مرکاپتان تا ۰/۰۶ppm برای هیدروژن سولفید تعیین شد. همچنین نشان داده شد که آلکانهای گاز طبیعی از قبیل متان در منبع یونش کرونا یونیزه نمی شوند و در اندازه گیری ترکیبات گوگرددار تداخلی ایجاد نمی کنند.

DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2026.41401.2455

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license.(https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

۱- مقدمه

ترکیبات گوگرددار در فاز گازی نقش بسیار مهمی در شیمی اتمسفر، آلودگی‌های زیست‌محیطی، فرایندهای صنعتی، فعالیت‌های زیستی و سامانه‌های انرژی ایفا می‌کنند [۱]. این ترکیبات از منابع طبیعی و انسان‌ساخت گوناگونی منتشر شده و در فرایندهای شیمیایی و فیزیکوشیمیایی متعددی مشارکت دارند که بر کیفیت هوا، اقلیم، خوردگی، فعالیت کاتالیستی و سلامت انسان تأثیر می‌گذارند [۲]. به دلیل واکنش‌پذیری بالا، سمیت، شدت بوی زیاد و اهمیت زیست‌محیطی این ترکیبات، حذف، آشکارسازی و اندازه‌گیری دقیق آن‌ها به موضوعی مهم در پایش محیط‌زیست، کنترل کیفیت صنعتی و پژوهش‌های علمی تبدیل شده است [۳].

منابع طبیعی ترکیبات گوگردی شامل فعالیت‌های آتشفشانی، سامانه‌های زمین‌گرمایی، اکوسیستم‌های دریایی، تالاب‌ها و فرایندهای متابولیکی زیستی هستند [۴]. فوران‌های آتشفشانی مقادیر زیادی دی‌اکسید گوگرد (SO_2) و سولفید هیدروژن (H_2S) را وارد اتمسفر می‌کنند که در تشکیل آئروسل‌ها و چرخه‌های اکسیداسیون اتمسفری نقش دارند [۵]. فعالیت‌های انسانی نیز یکی از مهم‌ترین منابع انتشار ترکیبات گوگردی به شمار می‌روند. احتراق سوخت‌های فسیلی حاوی گوگرد در نیروگاه‌ها، دیگ‌های صنعتی و سامانه‌های حمل‌ونقل موجب آزاد شدن مقادیر قابل توجهی دی‌اکسید گوگرد در اتمسفر می‌شود [۶]. صنایع پالایش نفت، فرآورش گاز طبیعی، تولید کاغذ و خمیر کاغذ، تصفیه فاضلاب و صنایع متالورژی نیز از منابع مهم انتشار ترکیبات گوگردی فرار (VSCs) هستند [۷]. در صنعت نفت و گاز، ترکیبات گوگردی اهمیت ویژه‌ای دارند زیرا می‌توانند موجب خوردگی شدید، مسمومیت کاتالیستی و ایجاد خطرات عملیاتی شوند [۸].

در دهه‌های اخیر، روش‌های تجزیه ای متعددی برای اندازه‌گیری ترکیبات گوگردی در نمونه‌های گازی، مایع و جامد توسعه یافته‌اند. کروماتوگرافی گازی (GC) به دلیل قدرت بالای جداسازی و امکان اتصال به آشکارسازهای انتخابی گوگرد، یکی از رایج‌ترین روش‌ها در این زمینه محسوب می‌شود [۹]. آشکارسازهایی نظیر آشکارساز فوتومتری شعله‌ای (FPD) [۱۰]، آشکارساز شیمی‌لومینسانس گوگرد (SCD) [۱۱]، آشکارساز فوتومتری شعله پالسی (PFPD) [۱۲] و طیف‌سنج جرمی (GC-MS) [۱۳] به‌طور گسترده در آنالیز ترکیبات گوگردی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی جرمی نیز در سال‌های اخیر اهمیت زیادی یافته‌اند. روش‌هایی نظیر طیف‌سنجی جرمی انتقال پروتون (PTR-MS) [۱۴] و طیف‌سنجی جرمی جریان یونی انتخابی (SIFT-MS) [۱۵] امکان اندازه‌گیری برخط ترکیبات گوگردی فرار را در غلظت‌های بسیار پایین فراهم می‌کنند. این روش‌ها به‌ویژه در پایش اتمسفری، آنالیز بازدم و مطالعات انتشار صنعتی کاربرد فراوان دارند [۱۶]. همچنین طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و روش فلورسانس فرابنفش برای پایش مداوم دی‌اکسید گوگرد در گازهای خروجی صنعتی و هوای محیط استفاده می‌شوند [۱۷].

حسگرهای الکتروشیمیایی [۱۸] و حسگرهای نیمه‌رسانا [۱۹] نیز به دلیل قابلیت حمل، هزینه پایین و امکان استفاده میدانی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این حسگرها به‌طور گسترده برای پایش ایمنی شغلی و کنترل زیست‌محیطی در تأسیسات صنعتی و سامانه‌های تصفیه فاضلاب، و همچنین آنالیز تنفس به کار می‌روند [۲۰]. علاوه بر این، روش‌های نوری شامل طیف‌سنجی جذبی مبتنی بر لیزر و حسگرهای فلورسانسی نیز حساسیت بالا و پاسخ سریع در اندازه‌گیری گازهای گوگردی نشان داده‌اند.

به طور کلی، اندازه‌گیری ترکیبات گوگردی همچنان یکی از زمینه‌های فعال و مهم پژوهش‌های تجزیه ای و زیست‌محیطی محسوب می‌شود. افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی، سخت‌گیرانه‌تر شدن مقررات مربوط به انتشار آلاینده‌ها و نیاز روزافزون به پایش سریع و برخط، توسعه فناوری‌های نوین آشکارسازی گوگرد را ضروری ساخته است [۲۱]. اگرچه روش‌های کروماتوگرافی و طیف‌سنجی از حساسیت و گزینش‌پذیری بسیار بالایی برخوردارند، بسیاری از این روش‌ها به تجهیزات گران‌قیمت، آماده‌سازی

گسترده نمونه و زمان آنالیز نسبتاً طولانی نیاز دارند [۲۲]. از این رو، توجه فزاینده‌ای به روش‌های سریع، قابل‌حمل و کم‌هزینه برای اندازه‌گیری ترکیبات گوگردی معطوف شده است.

در میان روش‌های نوین تجزیه ای، طیف‌سنجی تحرک یونی (IMS) به دلیل حساسیت بالا، زمان پاسخ کوتاه، عملکرد در فشار اتمسفری و قابلیت حمل، توجه زیادی را برای آشکارسازی ترکیبات فرار به خود جلب کرده است [۲۳]. در این روش، مولکول‌های یونیزه‌شده بر اساس تحرک آن‌ها در یک گاز رانش و تحت میدان الکتریکی جداسازی می‌شوند و این امر امکان شناسایی سریع آنالیت‌ها را در غلظت‌های بسیار پایین فراهم می‌کند [۲۴]. طیف‌سنجی تحرک یونی در پایش محیط‌زیست، ایمنی صنعتی، کنترل کیفیت مواد غذایی و کاربردهای کلینیکی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵]. در آنالیز ترکیبات فرار در فاز گازی، طیف سنجی تحرک یونی مزایایی نظیر امکان پایش برخط، نیاز حداقلی به آماده‌سازی نمونه، حد تشخیص پایین و قابلیت استفاده در اندازه‌گیری‌های میدانی را ارائه می‌دهد [۲۶]. در این پژوهش، طیف سنجی تحرک یونی برای اندازه‌گیری ترکیبات گوگرددار در فاز گازی بکار می‌رود و قابلیتهای کمی و کیفی روش بررسی می‌شوند. بعلاوه، مکانیسم یونش این ترکیبات در پلاریته مثبت و منفی با استفاده از روشهای شیمی محاسباتی مطالعه می شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاهوری

در این کار از یک طیف‌سنج تحرک یونی (IMS-400، شرکت تاف فناور پارس، ایران) مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا (CD) استفاده شد. آزمایش‌ها هم در پلاریته مثبت و هم در پلاریته منفی منبع یونش انجام شد. در پلاریته مثبت و منفی به ترتیب ولتاژهای ۳ و ۲ کیلوولت بر روی منبع یونش CD با الکترودهایی به شکل سوزن و صفحه اعمال شد. در پلاریته مثبت، ولتاژی برابر ۸ کیلوولت بر سل طیف سنجی تحرک یونی اعمال شد که میدان الکتریکی رانشی برابر ۵۰۰ ولت بر سانتی‌متر را فراهم می‌کرد. سل طیف سنجی تحرک یونی شامل یک ناحیه یونش (۴ سانتی‌متر) و یک لوله رانش (۱۲ سانتی‌متر) بود. از یک شاتر-گرید Bradbury-Nielsen به عنوان دروازه یونی برای پالس کردن یون‌های تولید شده در ناحیه یونش به داخل لوله رانش با پهنای پالس ۵۰ میکروثانیه در فواصل ۲۰ میلی‌ثانیه استفاده شد. از هوای خشک و گاز اکسیژن به عنوان گاز رانش و گاز حامل به ترتیب با سرعت جریان ۶۰۰ و ۱۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شد. دمای ناحیه تزریق و لوله رانش توسط یک ترموستات (۲± درجه سانتیگراد) کنترل شد. دمای ناحیه تزریق و دمای لوله رانش برای تمام آزمایش‌ها به ترتیب ۲۳۰ و ۲۰۰ درجه سانتیگراد بود. طیف تحرک یونی پنتان با یک طیف سنج تحرک یونی مشابه در گروه فیزیک تجربی دانشگاه کمنیوس در اسلواکی اندازه‌گیری شد. پارامترهای عملیاتی دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی برای انداز گیری نمونه های گوگرد دار در جدول ۱ خلاصه شده اند.

جدول ۱. پارامترهای عملیاتی دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی برای انداز گیری نمونه های گوگرد دار

پلاریته	مثبت	منفی
ولتاژ لوله رانش	۸ کیلو ولت	۷ کیلو ولت
ولتاژ کرونا	۳ کیلو ولت	۲ کیلو ولت
دمای ناحیه تزریق	۲۳۰ درجه سانتیگراد	۲۳۰ درجه سانتیگراد
دمای لوله رانش	۲۰۰ درجه سانتی گراد	۲۰۰ درجه سانتی گراد
پهنای پالس	۵۰ میکروثانیه	۵۰ میکروثانیه
گاز رانش	هوا یا اکسیژن	هوا
گاز حامل	هوا یا اکسیژن	هوا

۲-۲- تهیه و تزریق نمونه

نمونه های گازی استفاده شده در این آزمایش، شامل COS، H_2S و متیل مرکاپتان بصورت کپسول خالص و نمونه های اتیل مرکاپتان و CS_2 بصورت مایع خالص (٪۹۹<) از پژوهشگاه صنعت نفت، بخش تحقیقات گاز تهیه شد. متان (٪۹۹/۵) و پنتان (٪۹۹) محصول شرکت سیگما آلدریچ (آلمان) بودند. برای رقیق سازی نمونه های گازی، مقدار یک میلی لیتر از کپسول نمونه برداری شده و در یک ظرف یک لیتری حاوی هوای خالص تزریق شد. قبل از هر آزمایش، با تزریق مقداری از هوای داخل ظرف به طیف سنج تحرک یونی، از آلوده نبودن ظرف و هوای داخل آن اطمینان حاصل شد. برای نمونه های مایع از بخار اشباع آن استفاده شد. با تزریق یک میلی لیتر در ظرف یک لیتری، غلظت به نسبت هزار برابر در این مرحله رقیق گردید.

سپس نمونه رقیق شده با یک سرنگ ۵ میلی لیتری برداشت شده و با استفاده از پمپ سرنگی (شکل ۱) به ناحیه یونش دستگاه تزریق گردید. با تنظیم سرعت پمپ (بر حسب میلی لیتر بر دقیقه) مقادیر مختلف نمونه وارد ناحیه تزریق دستگاه شد. با توجه به دبی گاز حامل (۱۰۰ میلی لیتر در دقیقه) مجددا نمونه رقیق می شود. غلظت نهایی نمونه بصورت زیر قابل محاسبه است

$$\frac{1\,ml}{1000\,ml} \times \frac{F\,(ml/min)}{100\,(ml/min)} \times 10^6 = ppm_v \qquad (۱)$$

در این رابطه F سرعت تزریق نمونه یا همان سرعت پمپ سرنگی است. از آنجا که فشار بخار اتیل مرکاپتان و کربن دی سولفید در دمای اتاق به تریتب ۰/۵۸ و ۰/۴۷ اتمسفر است [۲۷]، غلظت نهایی با این ضرایب تصحیح شد. برای بدست آوردن منحنی کالیبراسیون، نمونه ها با سرعت های مختلف به دستگاه تزریق شد و طیف هر نمونه ثبت شد. ارتفاع پیک به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد. چیدمان آزمایش شامل دستگاه طیف سنج تحرک یونی و پمپ سرنگی برای تزریق نمونه در شکل ۱ نشان داده شده است.

شکل ۱. چیدمان آزمایش شامل دستگاه طیف سنج تحرک یونی و پمپ سرنگی برای تزریق نمونه

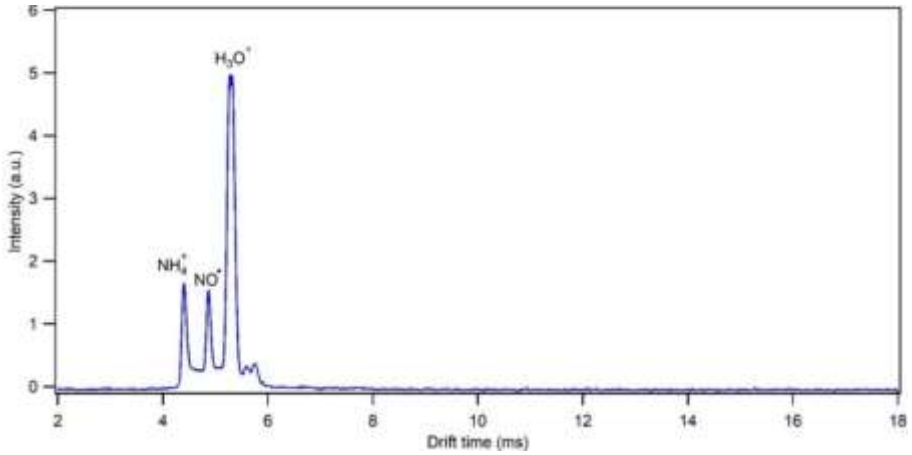
۲-۳- روش محاسباتی

از روش ترکیبی G4MP2 برای بهینه کردن ساختار مولکولهای خنثی و یونها و همچنین بدست آوردن انرژی گیبس مسیرهای مختلف واکنش یونش مرکاپتانها در حضور یون NO^+ استفاده شد [۲۸]. محاسبات در دمای ۲۹۸ کلوین و با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شد [۲۹].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پلاریته مثبت

شکل ۲ طیف زمینه طیف سنج تحرک یونی قبل از تزریق نمونه را نشان می دهد. پیک اول در زمان ۴/۴ میلی ثانیه مربوط به آمونیاک پروتونه شده $NH_4^+(H_2O)_n$، پیک دوم در زمان ۴/۸ میلی ثانیه مربوط به یون $NO^+(H_2O)_n$ و پیک سوم در زمان ۵/۳ میلی ثانیه مربوط به یون $H_3O^+(H_2O)_n$ می باشد. هرکدام از این یونها، براساس یک مکانیسم متفاوت باعث یونش نمونه می شوند. یون $H_3O^+(H_2O)_n$ با پروتونه کردن [۳۰]، یون $NO^+(H_2O)_n$ با انتقال بار یا جدا کردن هیدرید [۳۱]، و یون $NH_4^+(H_2O)_n$ با اتصال به مولکول یا انتقال پروتون، مولکول مورد نظر را به یون تبدیل می کنند [۳۰].

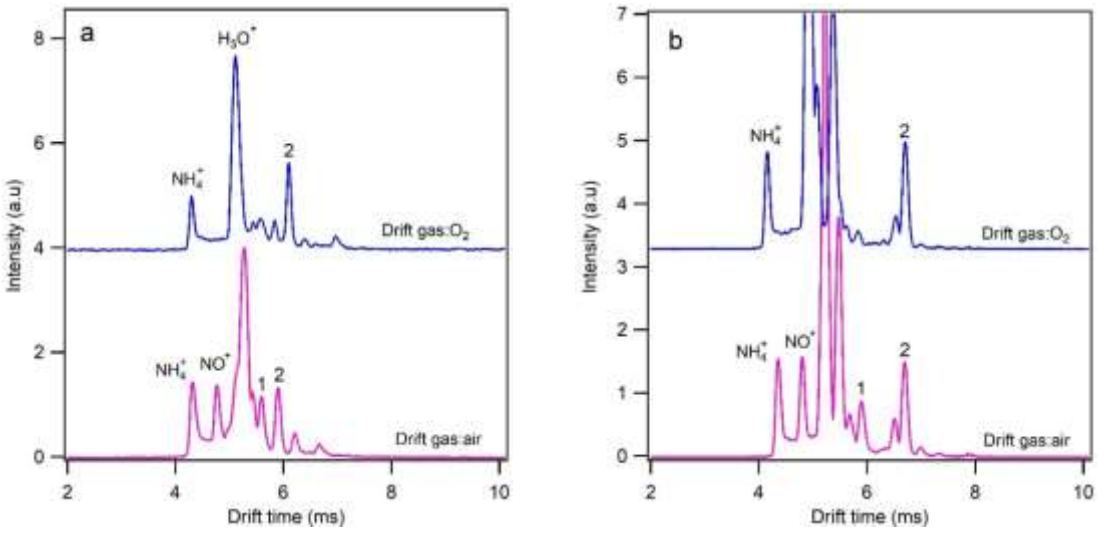


شکل ۲. طیف زمینه طیف‌سنج تحرک یونی در پلاریته مثبت قبل از تزریق نمونه در دمای سل ۲۰۰ سانتی گراد. یونهای واکنشگر روی پیکهای مربوطه نشان داده شده اند.

یونش هر پنج نمونه گوگرددار در پلاریته مثبت بررسی شد. برای گازهای هیدوژن سولفید (H_2S)، کربن دی سولفید (CS_2) و کربونیل سولفید (COS) هیچ سیگنالی مشاهده نشد و تنها متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان یونیزه شدند. از آنجایی که یونش نمونه ها در پلاریته مثبت عمدتا براساس پروتونه شدن است، این نتیجه قابل انتظار است، زیرا مولکولهای H_2S، CS_2 و COS به ترتیب با پروتونخواهی ۷۰۵، ۶۸۲ و ۶۲۸ کیلوژول بر مول [۳۲] نسبت به متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان با پروتونخواهی ۷۷۳ و ۷۹۰ کیلوژول بر مول، تمایل کمتری برای گرفتن پروتون دارند. بعلاوه، از آنجایی که انرژی یونش NO برابر ۹/۳ الکترون ولت است، مولکولهای H_2S، CS_2 و COS به ترتیب با انرژی یونش ۱۰/۵، ۱۰/۱ و ۱۱/۲ الکترون ولت [۳۲]، نمی توانند توسط یون NO^+ با مکانیسم انتقال بار یونیزه شوند.

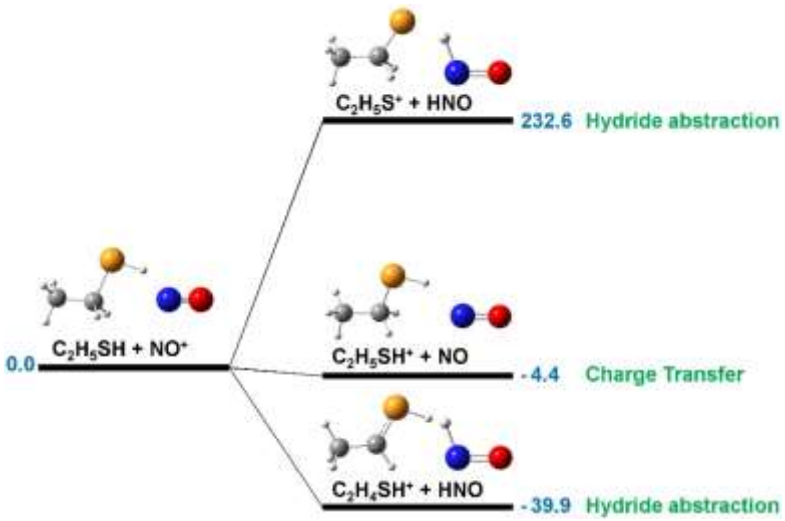
شکل ۳ طیفهای تحرک یونی متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان در پلاریته مثبت و در حضور دو گاز رانش هوا و اکسیژن را مقایسه می کند. در حضور گاز هوا (طیف پایین)، تعداد پیکهای بیشتری برای مرکاپتانها مشاهده می شود که پیکهای اصلی و پر شدت تر با شماره ۱ و ۲ نشان داده شده اند. همچنین، در اثر تزریق نمونه اتیل مرکاپتان، یک پیک شدید در کنار یون هیدرونیوم مشاهده می شود. از آنجایی که شدت این پیک با تغییرات غلظت رفتار خطی نشان نداد و در دمای پایین لوله رانش حذف شد (شکل S1 در فایل تکمیلی)، احتمالا این پیک مربوط به نوعی آلودگی در نمونه باشد. به همین دلیل، این پیک به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته نشد.

برای خلوت تر کردن طیفها به منظور کاربرد تجزیه ای، طیف مرکاپتانها در حضور گاز رانش اکسیژن نیز ثبت شد (طیف بالا). در حضور گاز اکسیژن، پیک ۱ تا حد زیادی حذف شد و سیگنال پیک ۲ حدود ۲۵ تا ۳۰ درصد افزایش یافت. این تغییر می تواند به دلیل حذف یون واکنشگر NO^+ در گاز اکسیژن باشد. برای بررسی بیشتر این موضوع، مکانیسم یونش مرکاپتانها توسط یون واکنشگر NO^+ با استفاده از شیمی محاسباتی مطالعه شد.



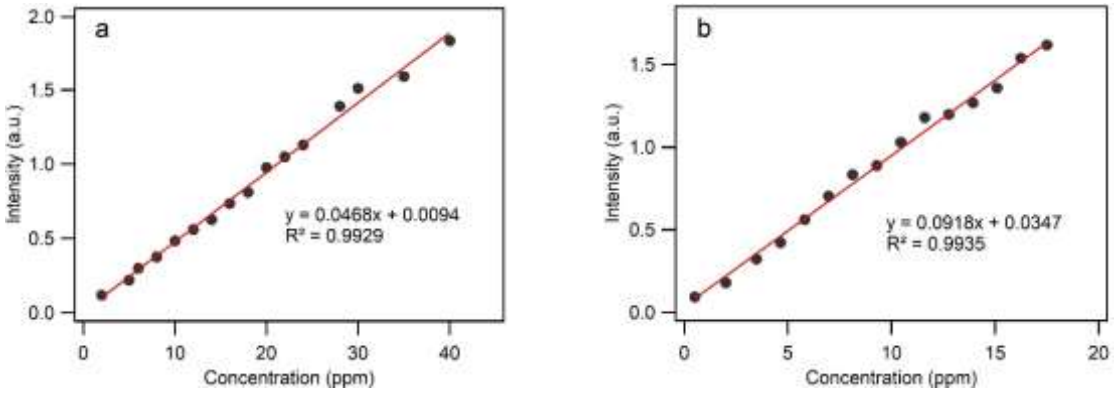
شکل ۳. مقایسه طیفهای تحرک یونی (a) متیل مرکاپتان (۴۰ ppm) و (b) اتیل مرکاپتان (۲۰ ppm) در دو گاز رانش هوا و اکسیژن.

مکانیزم یونش مولکولها در حضور یون واکنشگر H_3O^+ از طریق پروتونه شدن و در حضور یون NO^+ از طریق انتقال بار یا جداشدن هیدرید پیش می رود [۳۱]. از آنجایی که مطالعات سینتیکی نشان داده است که سرعت این واکنشها تقریبا برابر است (دارای ثابت سرعت از مرتبه 10^{-9} cm^3/s) [۳۳و۳۴]، مطالعه ترمودینامیک این واکنشها میتواند اطلاعات ارزشمندی درباره مطلوبیت مسیرهای مختلف یونش، درباره یونهای محصول و همچنین شدت نسبی پیکها فراهم کند. شکل ۴ دیاگرام انرژی گیبس برای مسیرهای مختلف یونش اتیل مرکاپتان در حضور یون واکنشگر NO^+ را نشان میدهد. یون واکنشگر NO^+ می تواند از طریق انتقال بار و یا کندن هیدرید (H^-)، از گروههای SH و CH_2 باعث تولید یونهای مثبت اتیل مرکاپتان شود. انرژی گیبس برای انتقال الکترون از اتیل مرکاپتان به یون NO^+ برابر ۴/۴- کیلوژول بر مول است که نشان می دهد یونش این مولکول با انتقال بار امکان پذیر است. همچنین، انرژی گیبس محاسبه شده برای کنده شدن H^- از گروه CH_2 توسط یون NO^+ برابر ۳۹/۹- کیلوژول بر مول است که نشان دهنده خود به خودی بودن واکنش تولید یون CH_3CHSH^+ است. مثبت بودن انرژی گیبس برای جدا شدن شدن H^- از گروه SH توسط یون NO^+ نشان میدهد که این مسیر یونش از نظر ترمودینامیکی مطلوب نیست. از این داده ها می توان نتیجه گرفت که دلیل شلوغ بودن طیف مرکاپتانها در گاز رانش هوا (شکل ۳)، وجود مکانیسمهای جدید یونش در حضور یون NO^+ است. بنابراین، اگر در محیط اندازه گیری، آلودگی ناشی از گازهای NO_x وجود داشته باشد، میزان بیشتری از یون واکنشگر NO^+ تولید میشود [۳۵] و یونش از طریق انتقال بار و جدا شدن یون هیدرید افزایش می یابد. استفاده از گاز اکسیژن و حذف یون NO^+ باعث می شود که یونش تنها از طریق پروتونه شدن پیش برود که منجر به حذف پیکهای اضافی و افزایش سیگنال پیک ۲ می شود. بنابراین، اندازه گیری های کمی در پلاریته مثبت، در حضور گاز رانش اکسیژن انجام شد و شدت پیک ۲ برای بدست آوردن منحنی های کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۴. دیاگرام انرژی آزاد گیبس برای یونش اتیل مرکاپتان توسط یون NO^+ با روش جدا کردن هیدرید و انتقال بار.

اندازه گیری ها برای بدست آوردن منحنی کالیبراسیون در بالاترین دمای لوله رانش یعنی دمای ۲۰۰ °C انجام شد زیرا با کاهش دمای لوله رانش، شدت پیک مرکاپتانها کاهش می یابد (شکل S2). شکل ۵ گستره خطی منحنی های کالیبراسیون را برای متیل و اتیل مرکاپتان نشان میدهد. گستره خطی، معادله خط، حد تعیین کمی (LOQ)، حد تشخیص (LOD) و مقادیر R^2 برای اندازه گیری متیل و اتیل مرکاپتان در پلاریته مثبت طیف سنج تحرک یونی در جدول ۲ آورده شده اند. پایین ترین غلظت گستره خطی به عنوان حد تعیین کمی در نظر گرفته شد و حد تشخیص بصورت $3\sigma/S$ محاسبه شد که در آن σ انحراف معبار نویز پس زمینه و S شیب منحنی کالیبراسیون است. گستره خطی برای متیل و اتیل مرکاپتان قابل مقایسه و به ترتیب برابر با ۴۰-۲ و ۵/۵-۰/۱۷ ppm است. مقادیر R^2 (۰/۹۹۲۹ و ۰/۹۹۳۵) بخوبی خطی بودن پاسخ دستگاه در گستره دینامیکی را نشان می دهد. حساسیت طیف سنج تحرک یونی با حد تشخیص ۰/۳ و ۰/۱۳ ppm برای متیل و اتیل مرکاپتان، با حساسیت تکنیکهای کروماتوگرافی گازی [۳۶و۳۷] و ولتامتری با حد تشخیص هایی در حدود ۰/۲ تا ۱۰ ppm قابل مقایسه است [۳۸]. از آنجایی که مقدار مرکاپتانها در گاز طبیعی بین ۱۰ تا ۷۰ ppm است [۳۶]، حد تشخیص و حد تعیین کمی بدست آمده برای متیل و اتیل مرکاپتان نشان می دهند که طیف سنجی تحرک یونی می تواند برای اندازه گیری مرکاپتانهای گاز بکار رود.



شکل ۵. گستره خطی منحنی های کالیبراسیون برای (a) متیل مرکاپتان و (b) اتیل مرکاپتان.

جدول ۲. گستره خطی، معادله خط، حد تعیین کمی (LOQ)، حد تشخیص (LOD) و مقادیر R^2 برای اندازه گیری کمی ترکیبات گوگرددار با طیف سنجی تحرک یونی

ترکیب	گستره خطی (ppm)	معادله خط	R^2	LOQ (ppm)	LOD (ppm)	LOD in ppm (technique) Literature
متیل مرکاپتان	2.0 – 40	y=0.0468x + 0.0094	0.9929	2.0	0.3	0.2 (GC-FID) [37]
اتیل مرکاپتان	0.5 – 17.5	y=0.0918x + 0.0347	0.9935	0.5	0.13	10 (voltammetry) [38]
H_2S	0.1 -10	y=0.1711x + 0.1904	0.9913	0.1	0.06	3.0 (CuO sensor) [39] 0.09 (GC-FPD) [40] 0.045 (HPLC-FD) [41]
CS_2	1.0 – 65	y=0.0398x + 0.0539	0.9932	1.0	0.3	0.96 (luminescence Sensor) [42]
COS	0.5 – 30	y=0.0473x + 0.1128	0.9927	0.5	0.25	3.2 (GC-FPD) [43]

هرچند مقادیر عرض از مبدا منحنی های کالیبراسیون برای ترکیبات گوگرددار بسیار کوچک هستند ولی تفاوت اندکی نیز در آنها مشاهده می شود. این تفاوت اندک می تواند به دلیل وجود مسیرهای رقابتی یونش این ترکیبات باشد که منجر به مشاهده بیش از یک پیک برای آنها می شود. از آنجا که منحنی‌های کالیبراسیون با استفاده از شدیدترین پیکِ هر ترکیب رسم شده‌اند، شدت این پیک نه تنها به غلظت آنالیت، بلکه به سهم نسبی سایر مسیرهای واکنش و توزیع یون‌ها میان گونه‌های محصول مختلف نیز بستگی دارد. علاوه بر این، نوسانات جزئی در سیگنال‌های زمینه نیز ممکن است در تفاوت‌های مشاهده‌شده در مقادیر عرض از مبدأ نقش داشته باشند.

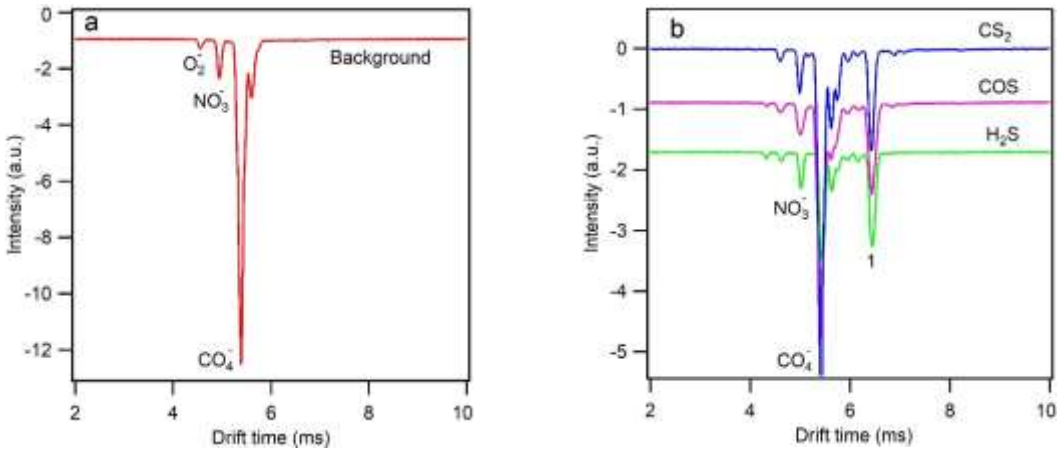
۳-۲- پلاریته منفی

طیف زمینه و یونهای واکنشگر در پلاریته منفی طیف سنج تحرک یونی در شکل ۶-a نشان داده شده اند. سه پیک در زمانهای رانش ۴/۵، ۴/۹ و ۵/۴ میلی ثانیه برای یونهای واکنشگر مشاهده می شود. مطالعات پیشین با طیف سنجی جرمی نشان داده اند که یونهای واکنشگر در پلاریته منفی شامل O_2^-، CO_4^- (در واقع $CO_2+O_2^-$) و آنیون اکسیدهای نیتروژن است [۴۴]. از آنجایی که برای مولکولهای H_2S، CS_2 و COS در پلاریته مثبت سیگنالی مشاهده نشد، اندازه گیری آنها در پلاریته منفی انجام شد. شکل ۶-b طیف تحرک یونی این ترکیبات را در پلاریته منفی مقایسه می کند. همانطور که مشاهده می شود، هر سه ترکیب گوگرددار تنها یک پیک مشترک در زمان رانش ۶/۴ میلی ثانیه نشان می دهند. بنابراین، در پلاریته منفی، طیف سنجی تحرک یونی نمی تواند برای تشخیص نوع و ساختار ترکیب گوگرددار استفاده شود اما می تواند برای تعیین وجود گوگرد در ساختار (آنالیز کیفی) و تعیین مقدار کل ترکیبات گوگرددار بکار رود.

پیک مشاهده شده برای ترکیبات گوگرددار در پلاریته منفی مربوط به یک یون مشترک حاوی گوگرد است. کویاناگی و همکاران، با استفاده از طیف سنجی جرمی نشان دادند که ترکیبات گوگرد دار در پلاریته منفی، آنیون SO_2^- تولید می کنند [۴۵]. آنها نشان دادند که SO_2 از طریق واکنش ترکیبات گوگرد دار با اوزون تولید شده در تخلیه کرونا، تشکیل می شود:

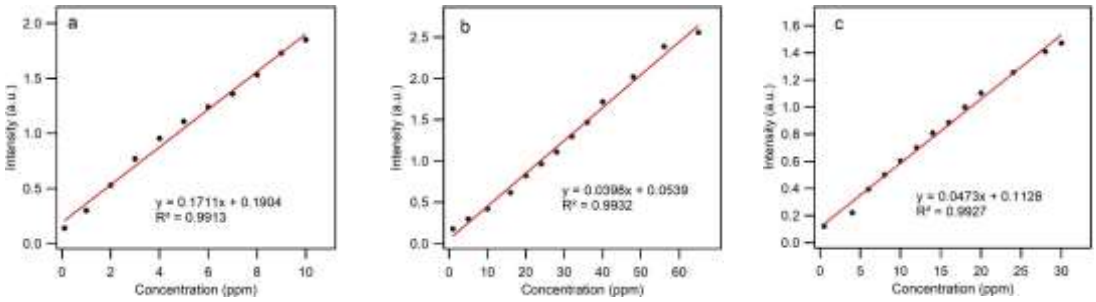
$$H_2S + O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 \qquad (۲)$$

بنابراین، پیک ۱ در شکل ۶-b که در طیف تحرک یونی هر سه ترکیب هیدروژن سولفید (H_2S)، دی سولفید کربن (CS_2) و کربونیل سولفید مشاهده می شود، احتمالا مربوط به SO_2^- است. از آنجایی که براساس مکانیزم بالا، ترکیبات گوگرددار به گاز SO_2 تبدیل میشوند، حضور گاز SO_2 در محیط باعث تداخل در اندازه گیری ترکیبات گوگرددار در پلاریته منفی می شود. اما، حضور گازهایی مانند CO_2 و NO_x مزاحمتی برای اندازه گیری ترکیبات گوگرددار ایجاد نمیکند، زیرا گاز CO_2 در ترکیب با آنیون O_2^- یون واکنشگر CO_4^- را تولید میکند [۴۴]. همچنین، گازهای NO_x نیز در پلاریته منفی، به یونهای واکنشگر NO_x^- تبدیل میشوند (شکل ۶-a).



شکل ۶ (a) طیف زمینه طیف سنج تحرک یونی و یونهای واکنشگر در پلاریته منفی. (b) طیفهای تحرک یونی CS_2 (۴۰ ppm)، COS (۳۰ ppm) و H_2S (۸ ppm) در پلاریته منفی که همگی پیک شماره ۱ را نشان می دهند.

شکل ۷ گستره خطی منحنی های کالیبراسیون را برای H_2S، CS_2 و COS نشان می دهد. گستره خطی، معادله خط، حد تعیین کمی (LOQ)، حد تشخیص (LOD) و مقادیر R^2 برای اندازه گیری این ترکیبات در پلاریته منفی طیف سنج تحرک یونی در جدول ۲ آورده شده اند. گستره خطی در پلاریته منفی اندکی بهتر از پلاریته مثبت است که می تواند به دلیل تک پیک بودن ترکیبات گوگرددار در پلاریته منفی باشد. هر چند حساسیت دستگاه در پلاریته مثبت و منفی قابل مقایسه است، اما حد تشخیص بدست آمده برای هیدروژن سولفید (۰/۰۶ ppm) در پلاریته منفی نشان می دهد دستگاه بالاترین حساسیت را به این ترکیب نشان می دهد. حساسیت طیف سنج تحرک یونی به هیدروژن سولفید قابل مقایسه با حساسیت دستگاه کروماتوگرافی مایع مجهز به آشکار ساز فلورسانس با حد تشخیص ۲ nM (۰/۰۴۵ ppm) است [۴۱].

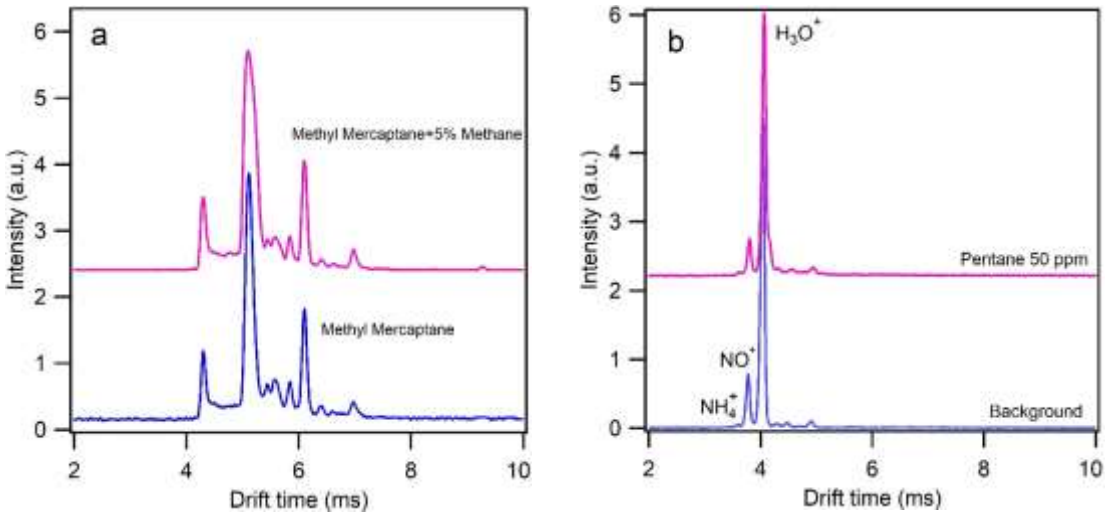


شکل ۷. گستره خطی منحنی های کالیبراسیون برای (a) هیدروژن سولفید (H_2S)، (b) دی سولفید کربن (CS_2) و (c) کربونیل سولفید (COS).

از آنجایی که ترکیبات گوگرددار در نتیجه فعالیتهای طبیعی در اقیانوسها و آتشفشانها و همچنین فعالیتهای انسانی وارد هوا می شوند، اندازه گیری این ترکیبات در هوا، اهمیت بالایی دارد. بنابراین، نتایج بالا، نوعی اندازه گیری نمونه حقیقی به شمار می رود. به هرحال، کاربرد طیف سنج تحرک یونی می تواند به اندازه گیری ترکیبات گوگرددار در حضور مولکولهای گاز طبیعی یا آلکانها گسترش یابد. آلکانها به دلیل پروتوخواهی بسیار پایین و انرژی یونش بالا [۳۲]، هیچ سیگنالی در طیف سنجهای جرمی و تحرک یونی مجهز به منبع یونش نرم تخلیه کرونا (با فاصله زیاد سوزن از محل ورود نمونه) نمی دهند [۴۶]. به عنوان مثال،

پروتونخواهی متان (۵۴۳ kJ/mol)، قابل مقایسه با پروتونخواهی نیتروژن (۴۹۴ kJ/mol) است ولی بسیار کوچکتر از پروتونخواهی اتیل مرکاپتان (۷۹۰ kJ/mol) است [۳۲]. به این ترتیب، آلکانها نمی توانند در حضور یون هیدرونیوم با آنتالپی پروتون زدایی ۶۹۳ kJ/mol [۳۲] پروتونه شوند. به عبارت دیگر، آلکانها در طیف سنج تحرک یونی مانند یک گاز بی اثر عمل می کنند و تداخلی در اندازه گیری ترکیبات گوگرددار ایجاد نمی کنند.

به عنوان مثال شکل ۸-a طیف تحرک یونی متیل مرکاپتان در حضور و غیاب متان را مقایسه می کند. همانطور که مشاهده می شود با اضافه کردن متان به ماتریس، پیک جدیدی ظاهر نمی شود و همچنین شدت پیک متیل مرکاپتان تغییر نمی کند. برای بررسی آلکانهایی با زنجیره بلندتر از متان، طیف تحرک یونی پنتان با یک دستگاه طیف سنج تحرک یونی با طراحی مشابه در دانشگاه کمنیوس اسلواکی نیز اندازه گیری شد. شکل ۸-b نشان می دهد که پنتان نیز مانند متان، یونیزه نمی شود و سیگنالی برای آن مشاهده نمی شود. بنابراین، از آنجایی که آلکانها در طیف سنجی تحرک یونی مانند گازهای بی اثر هوا یا نیتروژن رفتار میکنند، تاثیری بر نتایج اندازه گیری ترکیبات گروگرددار ندارند و نتایج کمی گزارش شده در جدول ۲ در حضور هوا، می توانند در حضور آلکانها نیز بدست بیایند.



شکل ۸. (a) مقایسه طیفهای تحرک یونی متیل مرکاپتان در حضور و غیاب متان. (b) مقایسه طیف زمینه و طیف پنتان.

بطورخلاصه، مزایا و معایب طیف سنج تحرک یونی برای اندازه گیری ترکیبات گوگرددار را می توان بطور خلاصه به صورت زیر بیان کرد. از جمله مزایای این روش می توان به سرعت پاسخ بالا (در مقیاس میلی ثانیه)، عدم ایجاد تداخل آلکانها در اندازه گیری ترکیبات گوگرددار، تکرارپذیری مناسب (۷/۴ درصد در پلاریته مثبت و ۶/۵ درصد در پلاریته منفی)، قیمت پایین دستگاه، و حساسیت قابل مقایسه با سایر روشهای استاندارد اشاره کرد. بعلاوه، هرچند وجود رطوبت می‌تواند بر مکان و شکل پیک‌های طیف تحرک یونی تأثیر بگذارد، حساسیت این روش تا حد زیادی مستقل از رطوبت موجود در نمونه است [۴۷]؛ به‌طوری‌که گزارش شده است حد تشخیص یک ترکیب در فاز گازی و در محلول آبی تقریباً یکسان است [۴۸]. از سوی دیگر، محدودیتهای

این روش شامل نیاز به تغییر پلاریته دستگاه برای اندازه گیری ترکیبات گوگرددار مختلف، عدم امکان شناسایی یونهای تشکیل شده، و محدودیت در شناسایی کیفی ترکیبات گوگرددار در پلاریته منفی است. محدودیت شناسایی کیفی را می توان با اتصال ستونهای پیش جداساز، به منظور افزودن یک بعد جدید جداسازی [۲۳]، برطرف کرد.

۴-نتیجه گیری

طیف سنجی تحرک یونی مجهز به منبع یونش تخلیه کرونا برای مطالعه مکانیسم یونش و همچنین اندازه گیری کمی ترکیبات گوگرددار با خواص ساختاری و انرژی متفاوت بکار رفت. برای مولکولهای H_2S، CS_2 و COS در پلاریته مثبت سیگنالی مشاهده نشد، اما مرکاپتانها به راحتی در پلاریته مثبت یونیزه شدند و چندین پیک برای آنها مشاهده شد. محاسبات کوانتومی نشان داد که یون NO^+، مرکاپتانها را از طریق انتقال بار و کندن هیدرید یونیزه می کند. استفاده از گاز اکسیژن و حذف یون NO^+ باعث شد که یونش تنها از طریق پروتونه شدن پیش برود که منجر به حذف پیکهای اضافی و افزایش سیگنال پیک اصلی شد. برای مولکولهای H_2S، CS_2 و COS در پلاریته منفی تنها یک پیک مشترک مشاهده شد که مربوط به تشکیل آنیون SO_2^- است. طیف سنجی تحرک یونی برای آنالیز کمی این ترکیبات نیز بکار رفت و مقادیر حد تشخیص (LOD) برای اندازه گیری این ترکیبات کمتر از ppm ۱ بدست آمد. حد تشخیص دستگاه از ppm ۰/۳برای متیل مرکاپتان تا ppm ۰/۰۶ برای هیدروژن سولفید بدست آمد. مقایسه این مقادیر با مقادیر گزارش شده در منابع نشان داد که حساسیت طیف سنجی تحرک یونی با روشهای گران قیمتی مانند کروماتوگرافی مایع، کروماتوگرافی گازی و ولتامتری قابل مقایسه است. همچنین این روش می تواند برای اندازه گیری ترکیبات گوگرددار در هوا یا در گاز طبیعی بکار رود، زیرا آلکانهای گاز طبیعی از قبیل متان در منبع یونش کرونا یونیزه نمی شوند و در اندازه گیری ترکیبات گوگرددار تداخلی ایجاد نمی کنند.

۵- تقدیر و تشکر

از پژوهشگاه صنعت نفت، بخش تحقیقات گاز برای تهیه ترکیبات گوگرددار تشکر می کنیم. همچنین، از حمایت فنی شرکت تاف فناور پارس قدردانی می شود.

۶- فهرست منابع

[1] Scherer, H. W., & Zhang, F. (2023). Sulfur management in sustainable agriculture. *Adv. Agron. 178*, 1–45.

[2] Gislason, S. R., Stefánsson, A., & Torssander, P. (2020). Volcanic sulfur emissions: effects on atmospheric chemistry and climate. *Geochim Cosmochim Acta*. *280*, 1–20.

[3] H. Khabbaz, S. , Bagheri, A. and Mousavi-Kamazani, M. (2025). Facile Hydrothermal Fabrication of Nanocomposite based on natural zeolite and its Application in Catalytic Oxidative Desulfurization of Benzothiophene. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 117-134.

[4] Nwankwo, N.E., & David, J. C. (2025). A review of sulfur-containing compounds of natural origin with insights into their Pharmacological and toxicological impacts. *Discov. Chem*. *2*, 207.

[5] Mather, T. A. (2021). Volcanic sulfur emissions: measurements, processes, and impacts. *Rev. Mineral Geochem*. *84*(1), 1–30.

[6] Avakh, Z. , Shadman Lakmehsari, M. , Farajmand, B. and Rezvani, M. A. (2021). Experimental and molecular simulation evaluation of the organic-metal frameworks in removing sulfur compounds from petroleum-gasoline cuts in order to produce clean fuel. *Applied Chemistry Today*, 16(58), 9-28.

[7] Shi, Q., & Wu, J. (2021). Review on sulfur compounds in petroleum and its products: State-of-the-art and perspectives. *Energy & Fuels*, *35*, 14445–14461.

[8] Khajezade, H. and Taheri, &. (2020). Synergistic inhibition effect of thionine and zinc ions on carbon steel corrosion in acidic media. *Applied Chemistry Today*, 15(55), 53-68.

[9] Sadeghi, M. , Shahdadi, M. R. , Toolabi, H. and Husseini, M. H. (2012). The Desulfurization and Removal of Sulfurous and Organo-phosphurous Compounds via Using MnO2 Nanoparticles/Zeolite AgYComposite Catalyst. *Applied Chemistry Today*, *7*(22), 77-92.

[10] Quimby, B. D., & Sullivan, J. J. (1990). Improvements in the flame photometric detector for sulfur and phosphorus gas chromatography. *Analytical Chemistry*, *62*, 1027–1034.

[11] Li, B., Kim, Y. L., & Lippert, A. R. (2022). Chemiluminescence measurement of reactive sulfur and nitrogen species. *Antioxidants & Redox Signaling*, *36*(4-6), 337–353.

[12] Amirav, A., & Jing, H. (1995). Pulsed flame photometric detector for gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, *706*, 301–310.

[13] Freije-Carrelo, L., García-Bellido, J., Calderón-Celis, F., Moldovan, M., & Encinar, J. R. (2019). GC-ICP-MS/MS Instrumental setup for total and speciation sulfur analysis in gasolines using generic standards. *Anal. Chem*. *91*, 7019−7024.

[14] Blake, R. S., Monks, P. S., & Ellis, A. M. (2009). Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chemical Reviews*, *109*, 861–896.

[15] Smith, D., & Španěl, P. (2005). Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis. *Mass Spectrometry Reviews*, *24*, 661–700.

[16] Papurello, D., Tognana, L., Lanzini, A., Smeacetto, F., Santarelli, M., Belcari, I., Silvestri, S., & Biasioli, F. (2015). Proton transfer reaction mass spectrometry technique for the monitoring of volatile sulfur compounds in a fuel cell quality clean-up system, *Fuel Processing Technology*. *130*, 136-146.

[17] Golyak, I., Glushkov, V., Gylka, R., Vintaykin, I., Morozov, A., & Fufurin, I. (2026). Quantitative remote sensing of sulfur dioxide emissions from industrial plants using passive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Environments*, *13*(1), 61.

[18] hordadpour Siahkal Mahalleh, M. , Ahour, F. and Keshipour, S. (2023). Development of copper electrochemical sensor using D-penicillamine functionalized graphene oxide modified electrode. *Applied Chemistry Today*, 18(67), 71-90.

[19] Guidi, V., Butturi, M. A., Carotta, M. C., Cavicchi, B., Ferroni, M., Martinelli, G., & Vincenzi, D. (2002). Solid state gas sensors for atmospheric pollutant monitoring: sulfur compounds detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *84*, 72–77.

[20] Shimura, M., Yasuno, Y., Iwakura, M., Shimada, Y., Sakai, S., Suzuki, K., & Sakamoto, S. (1996). A new monitor with a zinc-oxide thin film semiconductor sensor for the measurement of volatile sulfur compounds in mouth air. *Journal of Periodontology, 67*(4), 396–402.

[21] Tiwari, P., Wang, T., Indlekofer, J., El Haddad, I., Biollaz, S., Prevot, & A. S. H., Lamkaddam, H. (2022). Online detection of trace volatile organic sulfur compounds in a complex biogas mixture with proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Renewable Energy*, *196*, 1197-1203.

[22] Majidi, A., & Ghaemi, A. (2025). A comprehensive review of gas-phase sulfur compound detection and measurement techniques. *Measurement: Sensors*. *42*, 101975.

[23] Ilbeigi, V., Valadbeigi, Y., Zvaríková, M., Fedor, P., & Matejčík, Š. (2025). Rapid detection of volatile organic compounds emitted from plants by multicapillary column-ion mobility spectrometry. *Anal. Method*, *17*, 485-492.

[24] Borsdorf, H., & Eiceman, G. A. (2006). Ion mobility spectrometry: Principles and applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, *41*, 323–375.

[25] Giménez-Campillo, C., Campillo, N., Arroyo-Manzanares, N., & Viñas, P. (2025). Ion mobility spectrometry for the monitoring of volatile biomarkers: A review of clinical applications. *TrAC Trend Anal. Chem*. *184*, 118138.

[26] Moura, P. C., & Vassilenko, V. (2013). Contemporary ion mobility spectrometry applications and future trends towards environmental, health and food research: A review. *Int. J. Mass Spectrom*. *486*, 117012.

[27] Linstrom, P. J., & Mallard, W. G. (2014). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (MD).

[28] Curtiss, L. A., Redfern, P. C., & Raghavachari, K. (2007). Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. *J. Chem. Phys*. 127, 124105.

[29] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., & et al. (2016). Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

[30] Valadbeigi, Y., Ilbeigi, V., Michalczuk, B., Sabo, M., & Matejcik, S. (2019). Study of atmospheric pressure chemical ionization mechanism in corona discharge ion source with and without NH_3 dopant by ion mobility spectrometry combined with mass Spectrometry: A theoretical and experimental Study. *J. Phys. Chem. A, 123*, 313–322.

[31] Valadbeigi, Y., & Causon, T. (2022). Significance of competitive reactions in an atmospheric pressure chemical ionization ion source: effect of solvent. *J. Am. Soc. Mass Spectrom*. *33*, 961–973.

[32] Hunter E. P. L., & Lias, S. G. (1998). Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, 27*, 413-656.

[33] Tabrizchi M., & Abedi, A. (2004). A Novel use of negative ion mobility spectrometry for measuring electron attachment rates. *J. Phys. Chem. A* 108, 30, 6319–6324.

[34] Valadbeigi, Y., Farrokhpour, H., Rouholahnejad, F., & Tabrizchi, M. (2014). Experimental and theoretical study of the kinetic of proton transfer reaction by ion mobility spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom*. 369, 105-111.

[35] Gaik, U., Sillanpää, M., Witkiewicz, Z., & Puton, J. (2017). Nitrogen oxides as dopants for the detection of aromatic compounds with ion mobility spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem*. 409(12), 3223.

[36] Myung, S. W., Huh, S., Kim, J., Kim, Y., Kim, M., Kim, Y., Kim, W., & Kim, B. (1997). Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of mercaptan odorants in liquefied petroleum gas and liquefied natural gas. *J. Chromatogr. A, 791*, 367-370.

[37] Gras, R. Luong, J., Carter, V., Sieben, L., & Cortes, H. (2009). Practical method for the measurement of alkyl mercaptans in natural gas by multi-dimensional gas chromatography, capillary flow technology, and flame ionization detection. J. Chromatogr. A 1216, 2776–2782.

[38] Serafim, D. M., Stradiotto, N. R. (2008). Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry. *Fuel*, 87, 1007-1013.

[39] Miao, J., Chen, C., & Lin, J. Y. S. (2020). Humidity independent hydrogen sulfide sensing response achieved with monolayer film of CuO nanosheets. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 309, 127785.

[40] Elzinga, M., Zamudio, J., van Boven Kaarsmaker, S., van de Pol, T., Klok, J., & Ter Heijne, A. (2022). A simple method for routine measurement of organosulfur compounds in complex liquid and gaseous matrices. *Journal of chromatography. A*, 1677, 463276.

[41] Shen, X., Kolluru, G. K., Yuan, S., & Kevil, C. G. (2015). Measurement of H_2S in vivo and in vitro by the monobromobimane method. *Methods in Enzymology*, *554*, 31–45.

[42] Sun, B., Shi, G., Tang, Z., Zhang, P., Guo, Y., Zhu, S., & Liu, J. (2023). Rapid Gas-Sensing Detection of Carbon Disulfide by a CdS/SnS Nanocomposite-Based Cataluminescence Sensor. *Chemosensors*, 11(1), 10.

[43] Radford-Knoery J., & Cutter, G. A. (1993). Determination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chem*. 65, 976–982.

[44] Ilbeigi, V., Valadbeigi, Y., Moravsky, L., & Matejčík, Š. (2023). Formic acid as a dopant for atmospheric pressure chemical ionization for negative polarity of ion mobility spectrometry and mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom. 34*(9), 2051–2060.

[45] Koyanagi, G. K., Kapishon, V., Blagojevic, V., & Bohme, D. K. (2013). Monitoring hydrogen sulfide in simulated breath of anesthetized subjects. *Int. J. Mass Spectrom*. *354*, 139-143.

[46] Kumari, P., Valadbeigi, Y., Ilbeigi, V., & Matejčík, Š. (2026) Characterization of alkane oxidation products in a corona-discharge reactor using ammonia-doped ion mobility–mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom*. DOI: 10.1021/jasms.6c00175.

[47] Mäkinen, M., Sillanpää, M., Viitanen, A. K., Knap, A., Mäkelä, J. M., & Puton, J. (2011). The effect of humidity on sensitivity of amine detection in ion mobility spectrometry. *Talanta*, 84, 116–121.

[48] Ilbeigi, V., Valadbeigi, Y., & Matejčík, Š. (2026). Significance of ammonia dopant in the analysis of formaldehyde solution and its Headspace by corona discharge-ion mobility spectrometry. *Chemosensors*, 14(5), 105.