УДК 535.34:539.19

Лазерные методы обнаружения паров взрывчатых веществ в открытой атмосфере: аналитические возможности для противодействия террористической угрозе

А.И. Карапузиков¹, Ш.Ш. Набиев², А.И. Надеждинский³, Ю.Н. Пономарев⁴*

¹Институт лазерной физики СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика М.А. Лаврентьева, 13/3

²Институт молекулярной физики Российского научного центра "Курчатовский Институт"

123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

³Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

⁴Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.

Рассмотрены аналитические возможности методов регистрации паров взрывчатых веществ (BB) в атмосфере на основе диодной лазерной, лазерной оптико-акустической и лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния. Эти методы на сегодняшний день обладают наиболее высокими чувствительностью и информативностью среди лазерно-оптических методов регистрации следовых количеств веществ в атмосфере в паровой фазе. Особое внимание уделено возможности создания комплексной системы обнаружения и идентификации BB в открытой атмосфере на телеуправляемой платформе, включающей в себя лазерные газоанализаторы различного типа.

Ключевые слова: лазер, спектроскопия, взрывчатые вещества, атмосфера; laser, spectroscopy, explosives, atmosphere.

Введение

Одной из наиболее актуальных задач оперативных служб любого развитого государства является эффективное противодействие угрозе проведения террористических актов, совершаемых с применением взрывных устройств (ВУ) на основе взрывчатых веществ (ВВ). Оснащение этих служб современными средствами детектирования, позволяющими своевременно обнаружить ВВ и ВУ, является одним из необходимых условий успешного решения данной задачи. Кроме того, такие средства позволят значительно повысить уровень контроля над незаконным оборотом ВВ и ВУ на стадиях изготовления, транспортировки и хранения, что, в свою очередь, является одним из важнейших звеньев противодействия террористической угрозе [1, 2].

Детектирование различных типов ВВ в открытом виде, в различных герметичных упаковках, в том числе ВВ и ВУ, размещенных на теле террористасамоубийцы, является в настоящее время областью активных исследований с использованием разнообразных физико-химических методов и технологий [3, 4]. Для обнаружения упакованных ВВ используются ядерно-физические методы, рентгеновская интроскопия, методы радио- и СВЧ-видения и т.д., использующие демаскирующие признаки ВВ и ВУ. В основе этих методов лежит регистрация металлических деталей ВУ, отличий электропроводности, диэлектрической и магнитной проницаемости, теплофизических характеристик, плотностных неоднородностей и т.д. [5, 6]. Методы детектирования паров ВВ в открытой атмосфере являются методами прямого обнаружения [7, 8], чем выгодно отличаются от упомянутых выше методов и подходов. При этом детектирование производится с использованием методов газовой хроматографии (ГХ), масс-спектрометрии (МС) и спектрометрии ионной подвижности (СИП) [9, 10].

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к лазерным методам обнаружения BB, что обусловлено появлением серийных перестраиваемых по частоте источников излучения с высокой мощностью в различных спектральных диапазонах, а также развитием методов спектроскопии. Благодаря высокому быстродействию лазерные детекторы могут хорошо дополнять существующие газоанализаторы, что позволяет решать оперативные задачи по обнаружению BB в реальном времени [11, 12]. В идеальном случае детектор паров BB должен иметь предельную чувствительность на уровне 10⁻¹⁶ г/см³ (чувствительность носа специально обученной собаки [10]),

^{119991,} г. Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 38

^{*} Александр Иванович Карапузиков; Шавкат Шарипович Набиев; Александр Иванович Надеждинский; Юрий Николаевич Пономарев (yupon@iao.ru).

обладать высокой селективностью. Важно также иметь возможность детектирования ВВ дистанционно на расстояниях 10—100 м, так как современные требования к обнаружению ВВ составляют для пешего террориста-самоубийцы 10 м, для заминированного автомобиля 100 м [10]. Именно благодаря последним двум факторам сохраняется и растет интерес к лазерным методам детектирования ВВ.

В настоящей статье рассмотрены аналитические возможности методов регистрации паров ВВ в атмосфере на основе диодной лазерной (ДЛС), лазерной оптико-акустической (ЛОАС) и лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), позволяющие решать задачи антитеррористической защищенности. Эти методы на сегодняшний день обладают наиболее высокими чувствительностью и информативностью среди лазерно-оптических методов регистрации следовых количеств веществ в атмосфере в паровой фазе [12–14]. Особое внимание уделено проекту комплексной системы обнаружения и идентификации ВВ в открытой атмосфере на телеуправляемой платформе, включающей в себя лазерные газоанализаторы различного типа.

1. Особенности детектирования паров ВВ лазерными методами

Успешное решение задач детектирования и идентификации паров ВВ в реальных условиях в открытой атмосфере различными (в том числе лазернооптическими) методами лимитируется рядом причин, одной из которых является относительно малое количество паров искомого ВВ, доступное для анализа [7, 9, 10, 15], особенно когда ВВ помещают в герметичные оболочки или используют смеси различных ВВ, что в еще большей степени уменьшает их концентрацию в открытой атмосфере.

Спектральные методы детектирования следов веществ в атмосфере основаны на физических эффектах, сопровождающих распространение лазерного излучения в воздухе [7, 10–12, 14]:

 – упругое рассеяние лазерного излучения (молекулярное рассеяние Рэлея и рассеяние Ми);

 неупругое рассеяние лазерного излучения атомами или молекулами (комбинационное рассеяние, резонансная и нерезонансная флуоресценция);

 поглощение лазерного излучения атомами или молекулами.

Основные методы, получившие распространение на практике при регистрации малых концентраций примесей в атмосфере, основанные на поглощении лазерного излучения, можно условно разделить на две группы:

1. Методы, регистрирующие изменение интенсивности оптического луча при прохождении по трассе (метод дифференциального поглощения, внутрирезонаторные методы и т.д.). Эти методы работают в спектральном диапазоне от УФ до дальнего ИКдиапазона и позволяют детектировать малые концентрации примесей как локально, так и дистанционно, при этом чувствительность по измерению коэффициента поглощения в отдельных случаях достигает $10^{-10} - 10^{-12}$ см⁻¹ [12, 16].

2. Методы, основанные на генерации акустических волн при поглощении лазерного излучения или оптико-акустические (ОА) методы [13, 14]. В этом случае наиболее характерный диапазон длин волн ближний и средний ИК-диапазон. Наибольшая чувствительность по поглощению (10⁻¹⁰ – 10⁻¹¹ см⁻¹ и выше) реализуется при локальной диагностике, однако возможны и дистанционные системы с дальностью действия в пределах 10–50 м.

Необходимо отметить, что обе группы методов способны давать информацию о наличии искомой примеси в реальном времени, однако это несколько снижает предельную чувствительность. Данные методы принципиально позволяют производить идентификацию молекул ВВ благодаря особенностям их колебательных спектров. Однако большинство методов требуют отбора проб и их анализа в течение определенного периода времени для повышения отношения сигнал-шум до желаемого уровня. Например, ДЛС и ЛОАС [17, 18] в отдельных случаях имеют чувствительность детектирования 10 ppt при времени усреднения 5-10 с. При регистрации в открытой атмосфере в реальном времени количество ВВ, доступное для анализа, определяется давлением насыщенных паров. В табл. 1 представлены значения давления насыщенных паров некоторых ВВ при двух температурах.

Для смеси различных BB давление паров обычно ниже, чем для чистых BB [3, 4, 7, 9, 10]. Так, давление паров чистого гексогена в 10^2 раз выше, чем давление паров C-4 на его основе. Согласно данным [9], увеличение температуры на 10 К повышает давление паров BB в 5–10 раз.

Сбор детектируемого количества паров ВВ требует отбора больших объемов воздуха, при этом происходит разбавление паров ВВ и пары ТНТ и других ВВ активно участвуют в процессах сорбции/ десорбции поверхностями внутренних стенок каналов

Таблица 1

Температура разложения и давление паров некоторых ВВ

Babi ibuataa baulactba	Т разло-	Давление паров при		
Барывчатое вещество	жения, К	300 K	400 K	
Этиленгликольдинитрат (EGDN)	_	120 ppm	Взрывается при 387 К	
Нитроглицерин (NG (НГ))	393	740 ppb	5100 ppm	
Динитротолуол (DNT (ДНТ))	573	55,7 ppb	—	
Тринитротолуол (TNT (THT))	513	13 ppb	470 ppm	
Циклонит (гексоген) (RDX)	443	8,4 ppt	2,1 ppm	
Пентаэритриттетранитрат (РЕТN (ТЭН))	414	26 ppt	28 ppm	
Триаминотринитробензол (ТАТВ)	≈ 600	$3,6 \cdot 10^{-6}$ ppt	76 ppt	

Лазерные методы обнаружения паров взрывчатых веществ в открытой атмосфере... 9. Оптика атмосферы и океана, № 10. 895

при транспортировке веществ к детектору [19]. Указанные факторы, а также тщательная упаковка BB снижают количество паров BB и затрудняют их детектирование. Эффект уменьшения концентрации паров BB из-за влияния упаковки оценивается в $10^2 - 10^3$ раз [19, 20].

2. Спектроскопические особенности паров BB

Известно [21], что детектирование и идентификация неорганических, органических и координационных соединений, в том числе паров ВВ, лазерными методами основаны на характерных особенностях в их электронно-колебательных спектрах. Знание этих спектров в широком спектральном диапазоне крайне необходимо для выбора оптимальных длин волн лазерных источников излучения. Однако регистрация колебательных спектров паров ВВ сопряжена с определенными трудностями, связанными как с малым давлением паров, так и с сравнительно низкими сечениями ИК-поглощения и КР. Например, типичное значение сечения поглощения NO2 в ИКобласти спектра составляет примерно 10⁶ см²/моль (для сравнения: сечение поглощения в УФ-области для ТНТ – $50 \cdot 10^6$ см²/моль). Для спектров КР сечение составляет $\approx 10^{-2}$ см²/моль [10, 12]. Тем не менее разработка новых методик регистрации спектров позволяет преодолеть эти трудности и проводить обнаружение паров ВВ в открытой атмосфере.

2.1. ИК-спектры паров ВВ

ИК-спектры поглощения ТНТ, RDX, PETN и других BB в твердой фазе известны достаточно давно [22]. Спектры паров BB изучены в существенно меньшей степени [23]. В табл. 2 приведены области частот колебаний ряда связей и фрагментов молекул ВВ в паровой фазе, а также значения коэффициентов $K_{\text{погл}}$ и сечений $\sigma_{\text{погл}}$ поглощения для некоторых аналитических колебательных полос $v_{\text{анал}}$ в спектрах ДНТ, THT, RDX и PETN.

Из данных табл. 2 видно, что ИК-спектры паров ВВ в основном сформированы за счет полос симметричных и антисимметричных валентных и деформационных колебаний NO₂-группы в составе молекул ВВ в области 6—8 мкм, имеющих в спектрах наибольшую интенсивность [24].

2.2. Спектры КР взрывчатых веществ

Спектроскопия КР, использование которой направлено в основном на обнаружение микрочастиц ВВ, обладает высокой селективностью и универсальностью. Однако малые сечения процесса КР [10⁻³²-10⁻³⁴ м²/(молек. · ср)] вызывают большие трудности в достижении высокой чувствительности при обнаружении ВВ. Спектры КР известны для большинства BB [25], но лишь в последние годы этот метод проявил свою перспективность для детектирования следов ВВ в открытой атмосфере. Поскольку сечение КР зависит от длины волны возбуждающего излучения как λ^4 , то выгодно переходить на диапазон длин волн зондирования короче 300 нм и работать в «солнечно-слепом» диапазоне, вследствие чего можно производить измерения в дневное время с тем же отношением сигнал-шум, что и ночью. Из табл. З, в которой приведены величины сечений линий КР некоторых ВВ при различных длинах волн возбуждающего излучения, видно, что переход от видимого ($\lambda_{B036} = 625$ нм) к УФ- ($\lambda_{B036} = 248 \div 266$ нм) диапазону приводит к увеличению сечения более чем на 3 порядка.

Таблица 2

		- 1014		, ,	
Тип колебаний	Тип ВВ	$\Delta \nu$, cm ⁻¹	$\nu_{\rm ahan},~cm^{-1}$	$K_{\text{погл}}, \ \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{молb}^{-1} \cdot 10^4$	$σ_{\text{погл}}, cm^2 \cdot 10^{18}$
δ группы NO ₂ и кольца	RDX, THT	650-850			
χ кольца	RDX, THT	1000-1080	1080	$2,67 \pm 1,80$ (THT)	$0,0443 \pm 0,0299$
χ кольца и <i>r</i> CH ₃	ДНТ	1000-1080	1050	$81,2\pm22,4$	$1,37\pm0,350$
v связи N–N	RDX	1200-1230			
v _s группы NO ₂	RDX, PETN	1260-1320	1272 1279	77,1 ± 24,3 (RDX) (5,14 ± 1,06 PETN)	$\begin{array}{c} 1,28\pm 0,40\\ 0,0664\pm 0,0176\end{array}$
ф группы CH2	RDX, THT	1300-1450	1349 1402	48,3 ± 2,21 (THT) 2,90 ± 0,68 (THT)	$\begin{array}{c} 0,802 \pm 0,367 \\ 0,0482 \pm 0,0011 \end{array}$
vs группы NO2	RDX, THT, PETN	1450-1650	1559 1606 1602 1626	69,5 ± 25,9 (THT) 7,65 ± 1,79 (THT) 78,0 ± 24,3 (RDX) 1,42 ± 0,30 (PETN)	$\begin{array}{c} 1,15\pm 0,43\\ 0,127\pm 0,030\\ 1,30\pm 0,40\\ 0,0236\pm 0,0050 \end{array}$
v связи С–Н в СН ₂	RDX, THT	2850-3100	2898	$0,889 \pm 0,272$ (THT)	$0,0148 \pm 0,0045$
v связи C–Н в кольце	THT	3000-3250	3107	$2,43 \pm 0,54$	$0,0404 \pm 0,0090$

Области частот колебаний связей и фрагментов молекул ВВ в паровой фазе, а также значения коэффициентов K_{погл} и сечений σ_{погл} в спектрах ДНТ, THT, RDX и PETN

 Π р и м е ч а н и е . v — валентное, δ — деформационное, r — маятниковое, χ — крутильное, ϕ — изгибное, as — антисимметричное, s — симметричное колебания.

Карапузиков А.И., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Пономарев Ю.Н.

	Сечение, см ² /(молек. · ср)						
3	H	М	TA	TP	PETN	RDX	TNT
л _{возб} , пм			Цен	нтр полосы,	cm ⁻¹		
	1050	1010	2992	889	1290	887	1340
248	$8,7\cdot10^{-28}$	—	$9,9\cdot10^{-29}$	$2,4\cdot 10^{-29}$	$1,0\cdot10^{-28}$	—	$9,8\cdot 10^{-29}$
266	$2,2\cdot10^{-28}$	—	$5,3\cdot10^{-29}$	$1,9\cdot10^{-29}$	$3,4\cdot10^{-29}$	$\le 10^{-32}$	$4,3\cdot10^{-29}$
355	$1,6\cdot 10^{-29}$	$3,6\cdot 10^{-30}$	$9,9\cdot10^{-30}$	$3,9\cdot10^{-30}$	$8,6\cdot10^{-30}$	$7,0\cdot 10^{-31}$	$6,0\cdot 10^{-30}$
500	—	—	—	—	—	$1,4\cdot 10^{-31}$	—
520	$5,2\cdot 10^{-30}$	$8,0\cdot10^{-31}$	$2,0\cdot 10^{-30}$	$6,0\cdot 10^{-31}$	$3,5\cdot10^{-30}$	_	$6,0\cdot 10^{-31}$
532	$3,9\cdot10^{-30}$	$7,1 \cdot 10^{-31}$	$8,2\cdot10^{-30}$	$6,8 \cdot 10^{-31}$	$1,7\cdot10^{-30}$	$9,4\cdot10^{-32}$	$4,9\cdot10^{-31}$
625	$6,8\cdot10^{-31}$	$3,1\cdot10^{-31}$	$3,8\cdot10^{-31}$	$3,4\cdot10^{-31}$	$8,0\cdot10^{-31}$	$5,0\cdot10^{-32}$	$2,0\cdot 10^{-31}$

Абсолютные сечения линий КР некоторых ВВ при различных длинах волн возбуждающего излучения ($\lambda_{воз6}$)

Примечание. НМ – нитрат мочевины, ТАТР – триацетонтрипероксид.

Кроме того, этот диапазон удобен для перехода к резонансной модификации КР, где интенсивность полезного сигнала увеличивается в случае резонанса на несколько порядков. Действительно, повышение чувствительности КР-спектрометров может быть проведено двумя методами [4, 12, 14, 26]: резонансной спектроскопии КР (PKP) и усиленной поверхностью спектроскопии КР (SERS). В методе РКР длина волны возбуждения близка к разрешенному оптическому переходу, при этом достигается выигрыш до $10^3 - 10^4$ раз [27]. В методе SERS в последнее время используется адсорбция молекул ВВ на поверхности нанокластеров металлов (золото, серебро и др.), при которой достигается выигрыш до $10^{12} - 10^{14}$ раз [28].

Анализ спектров КР показал, что для разных типов ВВ они имеют свои характерные особенности. Общим в этих спектрах является наличие полос в области 3000 см⁻¹ (колебания связей С—Н в СН₂-и СН₃-группах). Особенностью в спектрах КР является наличие достаточно интенсивных линий, относящихся к симметричным колебаниям группы NO_2 (табл. 4).

Таблица 4 Характеристические частоты (см⁻¹) симметричных (v_s) и антисимметричных (v_{as}) колебаний NO₂ в спектрах КР некоторых BB

Вид ВВ	v_s	V _{as}
Нитроглицерин	1294	1656
ТЭН	1288	1658
THT	1359	1533
Гексоген	1310	1570
C-4	1309	1570
Тетрил	1324	1552

Эти колебания можно считать характеристическими, поскольку их частота лишь на несколько десятков см⁻¹ отличается при переходе от одного типа BB к другому. Таким образом, использование спектроскопии КР дает возможность не только обнаруживать присутствие ВВ, но и проводить их идентификацию с достаточным уровнем селективности.

3. Аналитические возможности лазерных детекторов BB

3.1. Оптико-акустический детектор

Блок-схема лазерного ОА-газоанализатора представлена на рис. 1.

Проба атмосферного воздуха берется зондом для анализа и с помощью воздушного насоса прокачивается через прогреваемый резонансный оптико-акустический детектор (ОАД) газоанализатора. Излучение перестраиваемого СО2-лазера (средняя мощность до 1 Вт) на различных длинах волн, работающего в импульсно-периодическом режиме (170-2000 Гц), проходит через ОАД. На каждой линии излучения лазер автоматически настраивается на максимальную мощность генерации. При этом внутри ОАД формируются акустические колебания на резонансной частоте ОАД, которые регистрируются микрофонами. Основным отличием данного ОА-газоанализатора от других типов ОА-газоанализаторов [29] является наличие нагреваемых ОАД и элементов газового тракта ($T_{\text{max}} = 150 \text{ °C}$), что позволяет уменьшить адсорбцию паров ВВ при прокачке через детектор пробы атмосферного воздуха. Для нормировки результатов измерений газоанализатора по мощности лазера используется опорный измеритель мощности (ИМ). Таким образом, при сканировании лазера по линиям генерации регистрируется спектр поглощения газовой смеси, находящейся внутри ОАД. Далее решается обратная спектроскопическая задача, позволяющая определить наличие и концентрацию паров веществ в анализируемой пробе воздуха, попадающих в список контролируемых газов (табл. 5).

На рис. 2 в качестве примера приведены сигналы ОА-газоанализатора на линии 9Р20 СО₂-лазера

_



Рис. 1. Блок-схема лазерного оптико-акустического газоанализатора: РС – персональный компьютер; ИМ – измеритель мощности; ШД – шаговый двигатель; РZТ – пьезокерамика; АС/DC – источник питания

Технические характеристики ОА-газоанализатора

Контролируемые пары ВВ	ДНТ, ТНТ, НГ, EGDN, ТАТР, нитроэфиры, нитроамины и др.
Возможность контроля других газов	SF ₆ , NH ₃ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , O ₃ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CO ₂ , фреоны и др.
Соединение с компьютером	USB-порт (2 шт.)
Диапазон длин волн CO ₂ -лазера	9200—10800 нм
Чувствительность к ДНТ, не хуже	1,0 ppb
Скорость непрерывной прокачки воздуха, не более	6 см ³ /мин
Время забора пробы воздуха, не более	3 c
Потребляемая мощность, не более	150 BA



Таблица 5

3.2. Детектор на основе диодных лазеров

Детектор на основе диодных лазеров (ДЛ) предназначен в основном для локального неконтактного обнаружения продуктов разложения BB (оксидов азота, углерода, формальдегида, ацетона и др.), а также BB аммиачно-селитренной группы (для обнаружения их газообразного маркера — аммиака), которые практически не детектируются приборами ГХ и СИП. B детекторе используются ДЛ с распределенной обратной связью (РОС ДЛ) ближнего ИК-диапазона с волоконным выводом излучения и многоходовая матричная кювета С.М. Чернина с длиной оптического пути 39 м [30] (рис. 3, табл. 6).



Рис. 2. Пример последовательной регистрации паров четырех ВВ с помощью ОА-газоанализатора

на пары чистого тринитротолуола (2,4,6 ТНТ), технического тротила, динитротолуола (2,4 ДНТ) и нитроглицерина, измеренные последовательно в течение

898

Карапузиков А.И., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Пономарев Ю.Н.





Технические характеристики детектора на основе ДЛ

Контролируемые газовые маркеры ВВ



Рис. 4. Структура сечения поглощения вблизи аналитической линии (а) и интерфейс программы «Test NH₃ reper concentration» (*δ*)

Используемая четырехобъективная система характеризуется высокой устойчивостью по отношению к входному лучу и к взаимному расположению блоков зеркал [31].

Таблица б

Аммиак, оксиды азота и углерода,

Лазерные методы обнаружения паров взрывчатых веществ в открытой атмосфере...

В системе регистрации абсолютного значения концентрации аммиака аналитическая линия представляет собой мультиплет с максимумом поглощения 1512,23 нм. Выбор аналитической линии определялся двумя обстоятельствами: наличием достаточно сильного поглощения и отсутствием интерференции с линиями водяного пара.

На рис. 4, *а* приведен фрагмент структуры сечения поглощения в окрестности аналитической линии. Видно, что сечение поглощения в центре аналитической линии составляет $2,1 \cdot 10^{-20}$ см², что соответствует сечению поглощения $\sigma_0 = 1,30$ см⁻¹/атм. Следует отметить, что абсолютная точность измерения сечения поглощения обычно оценивается на уровне 20%. Для удобства оператора была разработана программа «Test NH₃ reper concentration» (рис. 4, *б*), позволяющая проводить быстрый расчет концентрации аммиака по измеряемому поглощению в максимуме аналитической линии.

3.3. Детекторы на основе методов РКР и SERS

Возможности детектора на основе SERS иллюстрирует рис. 5.



Рис. 5. Спектры SERS тринитротолуола, нитроглицерина и гексогена

При использовании коллоидного раствора золота как SERS-активной среды и возбуждения на длине волны $\lambda = 830$ нм авторами [32] достигнуто детектирование ТНТ на уровне концентраций $7.5 \cdot 10^{-7}$ M, что соответствует 1 пг ТНТ в объеме пробы (рис. 5). В работе [33] для усиления сигнала КР использовались специально обработанные подложки из сплавов Au/Ag и Ag/Ag, а также нанокристаллы SnO₂ и Sc₂O₃. По утверждению авторов [33], использование такой методики подготовки SERS-активной среды, а также применение возбуждающего излучения в УФ-диапазоне позволит обнаруживать и идентифицировать нитроароматические ВВ на субпикограммовом уровне. Что касается РКР, то детекторы на основе этого метода в портативном исполнении уже начинают применяться для дистанционного обнаружения ВВ [34, 35], при этом расстояние до детектируемого объекта может составлять 50 м [36].

4. Комплексная лазерная система обнаружения и идентификации ВВ в открытой атмосфере

Для противодействия терактам с применением ВВ во многих странах созданы специальные подразделения, оснащенные необходимым оборудованием и снаряжением, в том числе мобильными роботизированными взрывотехническими комплексами (МРВК), обеспечивающими эффективное и безопасное выполнение необходимых работ [37]. Ядром комплекса является универсальный мобильный робот, который представляет собой мобильную телеуправляемую платформу, оснащенную рабочим оборудованием и инструментом, обеспечивающим: поиск взрывоопасных объектов, доставку специального оборудования к объекту, обследование обнаруженного объекта, его обезвреживание или уничтожение и т.д. На такой МРВК может быть установлена комплексная лазерная система (КЛС) для проведения локальной или квазилокальной (дистанционной) диагностики воздуха с целью детектирования паров и микрочастиц ВВ в открытой атмосфере.

4.1. Технические требования к комплексной лазерной системе

Использование лазерных детекторов в сочетании с телеуправляемой платформой накладывает определенные требования к их конструктивному исполнению. Массогабаритные размеры и энергопотребление детекторов должны быть минимальными. Детекторы должны иметь достаточное быстродействие для проведения газоанализа при передвижении платформы по местности или в помещении. На этом основании можно сформулировать основные требования к алгоритму функционирования КЛС для работы на телеуправляемой платформе:

1. Для повышения вероятности обнаружения ВВ в атмосфере в составе КЛС целесообразна интеграция нескольких детектирующих подсистем в диапазоне $(6-8) \cdot 10^3$ нм, включая подсистемы дистанционного либо квазилокального действия: подсистему дифференциального поглощения (ДП) на основе квантово-каскадных диодных лазеров (ККДЛ), а также подсистему ОА локации на основе ККДЛ или параметрических генераторов света (ПГС).

2. Алгоритм функционирования всех узлов КЛС должен обеспечить автономное высокочувствительное детектирование и идентификацию ВВ в атмосфере в автоматическом режиме без присутствия оператора с управлением по радиоканалу.

3. Параметры и алгоритмы функционирования КЛС должны иметь достаточно высокое быстродействие для обнаружения ВВ в реальном времени и оперативного принятия решения.

4. Все узлы КЛС должны иметь высокую эффективность, малое энергопотребление и массогабаритные параметры с учетом возможностей автономной телеуправляемой платформы.

900

4.2. Концепция дистанционно управляемой платформы с лазерными модулями для обнаружения следов BB в открытой атмосфере

Существующие в настоящее время лазеры ИКдиапазона с плавной или дискретной перестройкой длины волны излучения за время скана по всему диапазону перестройки менее 0,01 с имеют неболышие габариты и могут работать с автономными источниками питания. Значительный прогресс также достигнут в разработке систем детектирования энергии лазерного излучения. Малогабаритные многопроходные оптические ячейки или резонансные дифференциальные ОАД позволяют работать во всех участках оптического диапазона и обеспечивают значения детектируемых концентраций молекул анализируемого газа на ppb—ppt-уровне.

Все это позволяет предложить концепцию построения многофункционального лазерного модуля для обнаружения в воздухе локальных объемов, в которых концентрация паров опасных веществ повышена по сравнению со стандартной атмосферой.

В базовый состав такого модуля входят (рис. 6):

1) Линейка перестраиваемых лазеров, в качестве которых мы рассматриваем СО₂-лазеры, ДЛ ближнего ИК-диапазона, а также ККДЛ и ПГС, генерирующие в средней ИК-области.

Возможности СО₂-лазеров на изотопически замещенных молекулах ¹²С¹⁶О₂, ¹³С¹⁶О₂, ¹²С¹⁸О₂ достаточно хорошо известны [38]. Современный уровень развития лазерной техники позволяет создавать перестраиваемые ДЛ ближнего ИК-диапазона в сочетании с волоконными усилителями со средней мощностью ≥ 1 Вт [39]. С использованием этих ДЛ возможно также построение трассовых газоанализаторов с длиной трассы до 1 км. Ограничение по дальности в основном связано с относительно небольшой мощностью современных РОС ДЛ [40]. Прогресс в области разработки ККДЛ позволил частично освоить средний ИК-диапазон длин волн, недоступных для РОС ДЛ [41], а создание ККДЛ большой мощности [42] дает возможность их использования в системах не только локального, но и дистанционного обнаружения летучих компонентов BB и их паров на ppbуровне на расстояниях до 1-2 км [43]. Наиболее эффективные в настоящее время ПГС на основе квазифазово-сопряженных пленок и кристаллов AsGa в диапазоне (3–5) · 10³ и (6–8) · 10³ нм [44] можно рассматривать в качестве альтернативы ККДЛ в этом спектральном диапазоне. Наконец, в таком модуле должны быть лазеры УФ-диапазона, например эксимерный лазер на KrF с λ = 248 нм и 4-я гармоника Nd:YAG-лазера с $\lambda = 266$ нм [45] для реализации методов PKP и SERS. Такой набор лазеров позволит повысить вероятность обнаружения и идентификации ВВ в атмосфере и уменьшить сигнал ложной тревоги. Каждый лазер должен иметь датчики энергетических и спектральных характеристик, контролируемые общей электронной системой управления и анализа информации.

2) Подсистема локального мониторинга, состоящая из ОАД для работы с излучением СО₂лазеров или ККДЛ, детектора на основе РОС ДЛ ближнего ИК-диапазона, включающего в себя компактную многоходовую кювету с длиной оптического пути 30–40 м, детектора на основе РКР и SERS, работающего с использованием лазеров УФ-диапазонов.

3) Подсистема дистанционного мониторинга $(\Pi \square M)$ на расстояниях 10—1000 м, создание которой следует рассматривать в качестве перспективы развития возможностей системы. В ПДМ возможно использование излучения тех же лазеров. В него должны входить оптический узел, формирующий лазерный пучок и направляющий его на отдаленную топомишень (либо на атмосферную трассу); приемная система, включающая телескоп для приема и анализа излучения, рассеянного атмосферой либо топомишенью, акустическая фазированная антенная решетка лазерного ОА-локатора с узкой диаграммой направленности; фотоприемники для контроля энергии лазерного излучения до входа в атмосферный канал и в фокусе телескопа. Наличие такой системы позволит проводить анализ паров ВВ трассовым и лидарным методами по аэрозольному рассеянию.



Рис. 6. Блок-схема мобильной роботизированной комплексной лазерной системы

Лазерные методы обнаружения паров взрывчатых веществ в открытой атмосфере...

Помимо этого в состав КЛС должен входить модуль управления и анализа информации, который располагается на расстоянии и связывается с соответствующими интерфейсными устройствами по радиоканалу. КЛС размещается на телеуправляемой платформе, дистанционно управляемой оператором с безопасного расстояния.

Работа КЛС проводится в трех режимах:

 Измерение спектра поглощения окружающего воздуха вблизи платформы с использованием одного или нескольких лазеров при непрерывном или дискретном взятии проб воздуха и поиск следов ВВ. В этом режиме используются ОА-канал и канал КР.

2. Измерение спектра пропускания атмосферы на протяженной трассе с топографическим отражателем с использованием одного или нескольких лазерных источников и определение наличия на трассе следов ВВ. В этом режиме используется только канал трассовых измерений и определяется превышение уровня сигнала поглощения, определяемого присутствием поглощающего искомого вещества над уровнем поглощения основных газов атмосферы. На малых расстояниях параллельно производится анализ информации, поставляемой по каналу лазерного ОА-локатора.

3. Измерение спектра поглощения воздуха вблизи платформы и на протяженной трассе одновременно. В этом режиме работают оба канала и ведется совместная обработка данных для выявления корреляций по отклику искомого вещества и учету интерференции спектров поглощения мешающих газов.

Заключение

Предлагаемая концепция построения многоволновой лазерной системы на телеуправляемой платформе основана на использовании наиболее эффективных лазерных методов обнаружения и идентификации паров (в том числе маркеров ИКАО) ВВ -ДЛС, КР и ЛОАС. Эффективность этих методов связана с рядом обстоятельств. Во-первых, в последние годы наблюдается заметный прогресс в разработке и создании ОА-ячеек принципиально новой конструкции [46, 47], а также резонансных ОАД, работающих при высоких (до 150 °C) температурах. В последнем случае имеется реальная возможность повышения концентрации паров ВВ как минимум на порядок. Учитывая, что концентрационная характеристика ОА-сигнала линейна при изменении концентрации анализируемых молекул в широких пределах, величина последнего также увеличится на соответствующее значение при анализе паров труднолетучих ВВ (гексоген, октоген, ТЭН и др.). Во-вторых, расширение парка перестраиваемых по частоте лазеров, в частности ККДЛ и ПГС, имеющих высокую мощность излучения [41, 42, 48], позволило постепенно освоить средний ИК-диапазон длин волн ($\lambda = (6 \div 8) \cdot 10^3$ нм), в котором находятся наиболее интенсивные полосы поглощения различных газов. Использование этих лазерных источников сразу дало импульс для развития ряда дистанционных и локальных лазерных методов детектирования многих молекул в атмосфере, в том числе паров ВВ [12, 16, 49].

Однако имеется ряд объективных обстоятельств, заметно тормозящих дальнейшее развитие лазерных технологий детектирования паров BB.

В первую очередь это касается информации о спектрах поглощения паров ВВ в среднем ИКдиапазоне, в частности о величинах спектрального коэффициента поглощения, которые требуют уточнения и систематизации. Сложность регистрации этих спектров заключается в том, что в парах ВВ, как правило, присутствуют пары технологических примесей, линии поглощения которых интерферируют с линиями поглощения паров исследуемого ВВ. Так, над твердым образцом технического ТНТ основную часть газового ореола составляют молекулы ДНТ [12], имеющие более высокое (почти на порядок) значение давления насыщенных паров (см. табл. 1). Кроме того, имеющиеся в литературе спектры получены, в основном, с небольшим спектральным разрешением, а попытка их оцифровки дает удовлетворительное согласие с данными измерений коэффициентов поглощения паров лишь для ВВ с высоким давлением насыщенных паров и поглощательной способностью [14].

Очевидно, что для детального изучения спектров поглощения паров ВВ в среднем ИК-диапазоне, точного определения спектрального коэффициента поглощения для последующего создания специализированной базы данных по спектрам поглощения паров ВВ в открытой атмосфере при различных температурах в ближнем и среднем ИК-диапазонах необходимо создание генератора паров чистых ВВ. Это даст возможность для подготовки калиброванных смесей паров ВВ заданного состава с атмосферным воздухом в диапазоне микроконцентраций ≤ 0,01 мг/м³ и измерения их ИК-спектров с использованием подогреваемых многоходовых кювет [50].

Для улучшения пороговой чувствительности анализа необходимы использование методик накопления детектируемого вещества в селективных адсорберах и последующий анализ среды с повышенной концентрацией этого вещества. Проведенные нами эксперименты показали, что применение термодесорбера с использованием в качестве сорбентов нанокристаллических композитов на основе оксидов металлов IV группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева может позволить значительное повышение эффективности сбора детектируемых паров ВВ и увеличение объема паров, инжектируемых в детектор. Это увеличение может составить 2–3 порядка величины, что снижает порог детектирования до 50–100 ppt в случае ДНТ.

Для дальнейшего увеличения чувствительности анализа и повышения надежности обнаружения BB в систему может быть также добавлено устройство для импульсного или непрерывного нагрева исследуемых образцов. В этом случае пробоотбор может осуществляться с расстояния нескольких метров с помощью штанги, по которой осуществляется подвод излучения к исследуемому объекту и производится забор воздуха. Транспортные трубки при этом должны иметь повышенную (~80–120 °C) температуру, чтобы избежать конденсации поднятого лазером материала BB на стенках транспортной трубки.

902

Таким образом, использование возможностей современных лазерных технологий в сочетании с перечисленными выше мерами увеличения чувствительности детектирования, на наш взгляд, позволит обнаруживать пары ВВ в атмосфере на уровне ≤ 10⁻¹³ г/см³. При этом установка КЛС на мобильных телеуправляемых платформах специальных роботов для локального или дистанционного осмотра предметов и объектов в поисках следов ВВ, а также оперативного контроля воздуха на наличие паров ВВ в порталах, вентиляционных системах и т.д. в ряде случаев дает преимущество перед другими средствами контроля.

- Федеральный закон Российской Федерации от 6 марта 2006 г. № 35-ФЗ «О противодействии терроризму» // URL: http://nak.fsb.ru/nac/documents/ord_law.html
- Указ Президента РФ от 15 февраля 2006 г. № 116 «О мерах по противодействию терроризму» (с изменениями от 2 августа 2006 г.) // URL: http://www.ng.ru/politics/2006-03-03/1_antiterror.html
- 3. *Existing* and potential standoff explosives detection techniques. Committee of the Review Existing and Potential Standoff Explosives Detection Techniques. Washington DC: The National Academies Press. 2004. 148 p. (URL: http://www.nap.edu)
- 4. Counterterrorist detection techniques of explosives / Ed. J. Yinon. N.Y.: Elsevier, 2007. 454 p.
- Минин И.В., Минин О.В. Методы радиовидения в системах борьбы с терроризмом. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003. 192 с.
- 6. *Ковалев А.В.* Поисковые технические средства на основе методов интроскопии // Спец. техн. 1999. № 6. С. 13–21.
- 7. *Trace* Chemical Sensing of Explosives / Ed. R. Woodfin. N.Y.: Wiley-Interscience, 2007. 367 p.
 8. *Aspects* of Explosives Detection / Ed. M. Marshall.
- 8. *Aspects* of Explosives Detection / Ed. M. Marshall. N.Y.; L.: Elsevier Science, 2008. 302 p.
- Gruznov V.M., Baldin M.N., Filonenko V.G. High-speed Gas Analysis for Explosives Detection // NATO Science series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2004. V. 167, N 1. P. 87–99.
- 10. Moore D.S. Instrumentation for trace detection of high explosives // Rev. Sci. Instr. 2004. V. 75, N 8. P. 2499–2512.
- Moore D.S. Recent Advances in Trace Explosives Detection Instrumentation // Sense Imaging. 2007. N 8. P. 9–38.
- 12. Munson C.A., Gottfried J.L., De Lucia F.C., McNesby K.L., Miziolek A.W. Laser-Based Detection Methods for Explosives // Army Research Lab Aberdeen Proving Ground MD Weapons and Materials Research Directorate. ReP. N ADA474060. 2007. 76 p.
- 13. *Patel C.K.N.* Laser photoacoustic spectroscopy helps fight terrorism: High sensitivity detection of chemical Warfare Agent and explosives // Proc. 14th Int. Conf. on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (January 6–9, 2007, Cairo, Egypt). 2007. 18 p.
- 14. Григорьев Г.Ю., Карапузиков А.И., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Пономарев Ю.Н., Понуровский Я.Я., Юдин А.М. Комплексная лазерно-оптическая система обнаружения и идентификации ВВ в открытой атмосфере // Вопросы оборонной техники. Сер. 16. Технические средства противодействия терроризму. 2009. Вып. 1–2. С. 86–96.
- Steinfeld J.I., Wormhoudt J. Explosives detection: A challenge for physical chemistry // Ann. Rev. Phys. Chem. 1998. V. 49. P. 203–232.

- Curl R.F., Capasso F., Gmachl C., Kosterev A.A., McManus B., Lewicki R., Pusharsky M., Wysocki G., Tittel F.K. Quantum cascade lasers in chemical physics // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 487, N 1. P. 1–18.
- Nadezhdinskii A.I., Ponurovskii Ya.Ya., Stavrovskii D.B. Non-contact detection of explosives by means of a tunable diode laser spectroscopy // Appl. Phys. B. 2008. V. 90, N 2. P. 361–364.
- 18. Карапузиков А.И., Шерстов И.В., Агеев Б.Г., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Лазерные сенсоры-газоанализаторы на основе интеллектуальных волноводных СО₂-лазеров и резонансных оптико-акустических детекторов и их приложения // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20, № 5. С. 453–458.
- Phelan J.M., Webb S.W. Environmental Fate and Transport of Chemical Signatures from Buried Landmines Screening Model Formulation and Initial Simulations // Sandia National Lab. Albuquerque, NM (USA). ReP. N SAND97-1426. 1997. 48 p.
- 20. Jenkins T.F., Leggett D.C., Ranney T.A. Vapor Signatures from Military Explosives. Part 1. Vapor Transport from Buried Military-Grade TNT. Special Report 99– 21.U.S. Army Corps of Engineers: Gold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH, 1999.
- Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A&B. N.Y.: Wiley-Interscience, 2008. 1000 p.
- 22. Pristera F., Halik M., Castelli A., Fredericks W. Analysis of Explosives Using Infrared Spectroscopy // Anal. Chem. 1960. V. 32, N 4. P. 495–508.
- Janni J., Gilbert B.D., Field R.W., Steinfeld J.I. Infrared absorption of explosive molecule vapors // Spectrochim. Acta. A. 1997. V. 53. P. 375–1381.
- 24. Beal R.W., Brill T.B. Vibrational Behavior of the NO₂ Group in Energetic Compounds // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59, N 10. P. 1194–1202.
- 25. McNesby K.L., Wolfe J.E., Morris J.B., Pesce-Rodriguez R.A. Fourier transform Raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations // J. Raman Spectrosc. 1993. V. 25, N 1. P. 75–87.
- 26. Nagli L., Gaft M. Raman scattering spectroscopy for explosives identification // Proc. SPIE. 2007. V. 6552. P. 65520Z.
- 27. Comanescu G., Manka C.K., Grun J., Nikitin S., Zabetakis D. Identification of Explosives with Two-Dimensional Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy // Appl. Spectrosc. 2008. V. 62, N 8. P. 833–839.
- Baker G.A., Moore D.S. Progress in plasmonic engineering of surface-enhanced Raman-scattering substrates toward ultra-trace analysis // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 382, N 8. P. 1751–1770.
- 29. Karapuzikov A.I., Ponomarev Yu.N. Laser photo-acoustic sensors – gas analyzers based on waveguide CO₂ lasers and their applications to antiterroristic actions: Abstract // IV Int. Workshop «High Energy Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Applications» (HEMs-2008. Belokurikha, Altai region, Russia, September 2008. P. 142–144.
- Chernin S.M. Multipass matrix systems for diode laser spectroscopy // Infrared Phys. & Technol. 1996. V. 37, N 1. P. 87–93.
- 31. Березин А.Г., Чернин С.М., Ставровский Д.Б. Устойчивость многопроходных кювет с различными оптическими схемами: Тез. докл. // XXIV съезд по спектроскопии. Москва-Троицк, февраль-март, 2010. Т. 1. Троицк: Тровант, 2010. С. 21–22.
- 32. Sylvia J.M., Janni J.A., Klein J.D., Spencer K.M. Surface-Enhanced Raman Detection of 2,4-Dinitrotoluene Impurity Vapor as a Marker To Locate Landmines // Analyt. Chem. 2000. V. 72, N 23. P. 5834–5840.

Лазерные методы обнаружения паров взрывчатых веществ в открытой атмосфере... 10. Оптика атмосферы и океана, № 10.

- 33. Jeréz-Rozo J.I., del Rocío Balaguera M., Cabanzo A., de la Cruz Montoya E., Hernández-Rivera S.P. Enhanced Raman scattering of nitro-explosives on nanoparticles substrates: Au-Ag alloy, tin oxide, and scandium oxide // Proc. SPIE. 2006. V. 6201, N 1. P. 62012G-1-62012G-8.
- 34. Gaft M., Nagli L. UV gated Raman spectroscopy for standoff detection of explosives // Opt. Mater. 2008. V. 30, N 11. P. 1739–1746.
- 35. Moore D.S., Scharff R.J. Portable Raman explosives detection // Anal. and Bioanal. Chem. 2009. V. 393, N 6–7. P. 1618–2642.
- 36. Carter J.C., Angel S.M., Snyder M.L., Scaffidi J., Whipple R.E., Reynolds J.G. Standoff Detection of High Explosive Materials at 50 Meters in Ambient Light Conditions Using a Small Raman Instrument // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59, N 6. P. 65–71.
- 37. Маслов О.А. Мобильные роботы для обнаружения и уничтожения взрывных устройств // Спец. техн. 2005. № 2.
- Witteman W.J. The CO₂ Laser. Springer Series in Optical Sciences. V. 54. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. 309 p.
- 39. Геловани В.А., Скороходов А.П., Швейкин В.И. Высокомощные диодные лазеры нового типа. М.: URSS, 2005. 152 с.
- High Sensitivity Trace Gas Monitoring Using Semiconductor Diode Lasers // Optical Sensors and Microsystems / Eds. S. Martellucci, A.N. Chester, A.G. Mignani. N.Y.: Springer US, 2000. P. 193–203.
- Kosterev A., Wysocki G., Bakhirkin Y., So S., Lewicki R., Fraser M., Tittel F.K., Curl R.F. Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis // Appl. Phys. B. 2008. V. 90, N 2. P. 165–176.

- 42. Bai Y., Darvish S.R., Slivken S., Zhang W., Evans A., Nguyen J., Razeghi M. Room temperature continuous wave operation of quantum cascade lasers with wattlevel optical power // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92, N 19. P. 191110-1-191110-3.
- Corrigan P., Lwin M., Huntley R., Chhabra A., Moshary F., Gross B.M. Portable open-path chemical sensor using a quantum cascade laser // Proc. SPIE. 2009. V. 7312. P. 73120P-1-73120P-8.
- 44. Kieleck C., Eichhorn M., Hirth A., Faye D., Lallier E. High-efficiency 20–50 kHz mid-infrared orientationpatterned GaAs optical parametric oscillator pumped by a 2 micron holmium laser // Opt. Lett. 2009. V. 34, N 3. P. 262–264.
- Elliott D.L. Ultraviolet Laser Technology and Applications. N.Y.: Academic Press, 1995. 350 p.
- 46. Adamson B.D., Sader J.E., Bieske E.J. Photoacoustic detection of gases using microcantilevers // J. Appl. Phys. 2009. V. 106, N 11. P. 114510-1–114510-4.
- Holthoff E.L., Pellegrino P.M. Development of a MEMSscale photoacoustic chemical sensor for trace vapor detection // Proc. SPIE. 2009. V. 7304. P. 73040K-1– 73040K-8.
- Marhic M.E. Fiber Optical Parametric Amplifiers, Oscillators and Related Devices. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007. 376 p.
- 49. Tittel F.K., Wysocki G., Kosterev A.A., Bakhirkin Y. Semiconductor laser based trace gas sensor technology: recent advances and applications // Mid-Infrared Coherent Sources and Applications / Eds. M. Ebrahim-Zadeh, I.T. Sorokina. Berlin: Springer, 2007. P. 467–493.
- 50. Bartlome R., Baer M., Sigrist M.W. High-temperature multipass cell for infrared spectroscopy of heated gases and vapors // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78, N 1. P. 013110-1-013110-6.

A.I. Karapuzikov, Sh.Sh. Nabiev, A.I. Nadezhdinskii, Yu.N. Ponomarev. Lazer methods of detection of explosive matter vapors in the open atmosphere: analytical possibilities of counteracting the terror threats.

Analytical capabilities of methods of explosive vapor matters (EM) recording in the atmosphere are considered, based on diode laser optical-acoustic (LOAS) and laser spectroscopy of the Raman scattering. These methods are presently most sensitive and the most informative among laser optical methods of recording trace amounts of vapor matters in the atmosphere. A particular attention is payed to a possibility of contstructing a complex system for detection and identification of EM in the open atmosphere, located on the telecontrollable plateform, including laser gas-analyzers of different types.