

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Тивилёва Мария Ильинична

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИДАРНОГО И ПРОБООТБОРНОГО
ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ СЛЕДОВ
ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБЪЕКТОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.2.8 – методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий,
веществ и природной среды (технические науки)

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном казенном учреждении «Научно-производственное объединение «Специальная техника и связь» Министерства внутренних дел Российской Федерации. Сибирский филиал (СФ ФКУ НПО «СТиС» МВД России)

Научный руководитель:

Грузнов Владимир Матвеевич

доктор технических наук, доцент, ФГБУН
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им.
А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск,
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Буряк Алексей Константинович

доктор химических наук, профессор, член-
корреспондент РАН, ФГБУН Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина РАН, г. Москва, директор

Кистенев Юрий Владимирович

доктор физико-математических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»,
г. Томск, заместитель проректора по научной и
инновационной деятельности

Защита состоится 28 мая 2024 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.13 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан _____ апреля 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.13

кандидат технических наук, доцент



Е.А.Шевелева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Для обнаружения следов взрывчатых веществ (ВВ) в антитеррористическом контроле используются многочисленные методы, которые можно разделить на пробоотборные – с отбором проб пара ВВ с поверхности объектов, и дистанционные, действующие на расстоянии до 10 м от объектов без отбора проб ВВ (например, лидарные). Для используемых методов характерны и достоинства, и недостатки, на которые обращается внимание, так как разнообразные условия контроля не гарантируют высокую результативность при использовании только одного метода.

Для пробоотборных – широко используемых методов контроля – достигнуты высокие характеристики пороговой чувствительности по парам тринитротолуола в концентрациях 10^{-14} г/см³ и ниже. Для перспективного лидарного метода контроля, а именно, метода лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флюоресценции, характерная пороговая чувствительность при обнаружении паров тринитротолуола (ТНТ) на 2 порядка хуже (на уровне 10^{-12} г/см³), но при этом высокая чувствительность по твердым микрочастицам на поверхности контролируемых объектов, обеспечивающая эффективность контроля.

В литературе имеются результаты, характеризующие каждый метод в отдельности, и отсутствуют данные о применении на одних и тех же объектах.

Нужно отметить, что эффективность или возможность контроля следов ВВ разными методами определяется как чувствительностью пробоотборных и дистанционных обнаружителей, так и поведением следов на поверхности объектов. Микроследы ВВ на поверхности могут появиться за счет миграции молекул ВВ из взрывного устройства, за счет переноса следов с других объектов, в том числе с рук. Количество микроследов на поверхности может изменяться за счет сублимации (испарения).

Таким образом, **актуальность** темы заключается в необходимости исследования современных методов контроля – лидарного и пробоотборного (газоотборного) газохроматографического, контроля микроследов и следов пара ВВ на поверхностях контролируемых объектов для развития технологий антитеррористического контроля.

Цель исследования – экспериментальное определение характеристик контроля следов ВВ современными лидарным и пробоотборным

газоаналитическими методами, включая их применение для контроля одних и тех же объектов.

Задачи исследования

1. Определение порогового уровня следов ВВ на поверхности объектов, регистрируемых лидарным методом лазерно-индуцированной флуоресценции при лазерной фрагментации (ЛИФ-ЛФ) молекул ВВ.

2. Сравнение характеристик определения следов ВВ пробоотборным газоаналитическим методом и лидарным на поверхности одних и тех же объектов.

3. Исследование динамики сублимации следов микрочастиц тринитротолуола с поверхности модельного объекта – предметного стекла, и сравнение рассматриваемых методов контроля по эффективности (информативности) регистрации остатка микроследов на поверхности.

Объект исследования – контроль следов ВВ на поверхности объектов.

Предмет исследования – эффективность (информативность) контроля следов взрывчатых веществ лидарным и пробоотборным (газоотборным) газоаналитическими методами.

Методы исследования и используемая аппаратура

Использовались экспериментальные методы с применением современной высокочувствительной аналитической аппаратуры: лидарного обнаружителя следов ВВ на основе лазерно-индуцированной флуоресценции при лазерной фрагментации (ЛИФ-ЛФ) азотсодержащих молекул ВВ и газохроматографических обнаружителей паров ВВ «ЭХО-М» (принят на снабжение МВД России), его аналог «ЭХО-В-ИДПС» с воздухом в качестве газа-носителя.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. Метод лазерно-индуцированной флуоресценции при лазерной фрагментации молекул ВВ обеспечивает дистанционный контроль наногرامмов ВВ на поверхности объектов, что достаточно для регистрации на объектах следов ВВ, в том числе образующихся от отпечатков пальцев рук, контактировавших с ВВ, и подтверждает высокую информативность метода контроля следов ВВ.

2. Контроль лидаром нанограммов твердых микроследов взрывчатых веществ на поверхностях объектов обеспечивает более высокую эффективность обнаружения следовых количеств ВВ, особенно труднолетучих, типа гексоген, по сравнению с обнаружением пара от тех же микроследов современными пробоотборными газоаналитическими методами с пороговой чувствительностью по ТНТ 10^{-14} г/см³.

3. Сублимация тонкого слоя ТНТ на стекле с начальной поверхностной плотностью 100 нг/см^2 сопровождается экспоненциальным спадом концентрации пара на поверхности с постоянной времени 75 мин. Концентрация пара при этом за 2,6 ч уменьшается до уровня пороговой чувствительности современных обнаружителей пара ТНТ – 10^{-14} г/см^3 . После указанного времени поверхностная концентрация следовых количеств ТНТ может быть зарегистрирована методом ЛИФ-ЛФ. Вихревой отбор проб пара увеличивает на порядок скорость сублимации.

Научная новизна

1. Предложены методики высокочувствительного контроля следов взрывчатых веществ на поверхности лидарным и пробоотборным газохроматографическими методами.

2. С использованием современной аппаратуры и разработанными в соавторстве с автором диссертационной работы методиками получены сравнительные характеристики обнаружения микрочастиц ВВ на поверхности исследуемых объектов лидарным и пробоотборным газохроматографическими методами, актуальные для повышения эффективности антитеррористического контроля.

3. Впервые выявлена более высокая чувствительность лидарного метода контроля следов труднолетучих ВВ, типа гексогена, на поверхности объектов при регистрации конденсированных микроследов по сравнению с регистрацией пара газохроматографическим методом.

4. Определены характеристики времени сублимации следов ТНТ в виде тонких пленок с поверхности стекла. Показано, что чувствительность при контроле лидаром остатков пленок выше по сравнению с газохроматографическим методом контроля паров.

5. Продемонстрирована возможность повышения чувствительности следового контроля опасных объектов совместным использованием лидарного и пробоотборного методов определения соответственно твердых и парообразных следовых количеств ВВ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается совокупностью больших объемов экспериментальных данных, полученных на современном исследовательском оборудовании, а также удовлетворительной корреляцией, полученных результатов и сделанных выводов, с представлениями современной науки.

Личный вклад соискателя

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены автором при его личном и непосредственном участии. Автором совместно с

научным руководителем д.т.н. Грузновым В.М. сформулированы задачи исследования и их содержание, сформулированы защищаемые результаты и выводы по диссертации. Соискателем самостоятельно спланированы экспериментальные исследования. Лидарные эксперименты выполнены совместно с сотрудниками ИОА СО РАН д.ф.-м.н. Бобровниковым С.М., к.ф.-м.н. Горловым Е.В., к.ф.-м.н. Жарковым В.И.; д.ф.-м.н. Панченко Ю.Н. (ИСЭ СО РАН), к.ф.-м.н., доцентом Аксеновым В.А. (Сибирский филиал ФКУ НПО «СТиС» МВД России, г. Новосибирск). Газохроматографические исследования выполнены совместно с сотрудниками ИНГГ СО РАН к.х.н. Кихтенко А.В., к.т.н. Балдиным М.Н. На основе полученных данных подготовлены проекты научных публикаций для печати и доклады на конференциях.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты работы актуальны для оценки информативности рассмотренных методов в антитеррористическом контроле объектов.

Результаты оценки динамики сублимации следов микрочастиц тринитротолуола с поверхности объектов имеют самостоятельное теоретическое значение для оценки сохраняемости следов в зависимости от энергии десорбции молекул ВВ на различных поверхностях и для практики экспертно-криминалистического контроля. Сравнение рассматриваемых методов по эффективности регистрации результатов сублимации следов показывает более высокую информативность лидарного метода с регистрацией сверхмалых поверхностных плотностей ВВ на уровне нг/см^2 . Дополнительное преимущество лидарного метода по сравнению с пробоотборными газоаналитическими состоит в возможности дистанционного негласного контроля.

Достигнутые уровни регистрации следов ВВ на поверхности объектов и отпечатков пальцев рук лидарным методом лазерно-индуцированной флуоресценции при лазерной фрагментации молекул ВВ определяют высокие возможности дистанционного контроля.

Результаты сравнения методов контроля следовых количеств ВВ могут быть использованы в практике совместного их применения для обоснования целесообразности развития лидарных технологий.

Апробация работы. Основные положения, результаты и выводы, сформулированные в работе, докладывались и получили одобрение специалистов на всероссийских и международных конференциях:

XX Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы», 2014 г.; XXII Международный симпозиум «Оптика атмосферы и

океана. Физика атмосферы», 2016 г. Конференция «Фундаментальные исследования Сибирского отделения РАН в создании специальной техники МВД России», 2018 г.; XI Всероссийская научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященная 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича, 2021 г. The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021), November 16–18, 2021, Virtual Symposium, Токуо. XI Международная научно-практическая конференция «Проблемные вопросы служебного кинологии на современном этапе», Ростов-на-Дону, 2022. XVII Международная конференция NEMS-2022 Высокоэнергетические и специальные материалы: антитерроризм, безопасность и гражданское применение. 2022 г. IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, 2023 г. Краснодар.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 21 работа, в том числе 2 в журналах, индексируемых в базе данных Scopus, 4 в журналах по списку ВАК, 6 в прочих журналах, 9 в материалах конференций, в том числе 7 в материалах зарубежных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы; содержит 133 машинописных страницы, включая 33 рисунка, 7 таблиц, 100 библиографических ссылок, 10 приложений.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность руководителю диссертационной работы доктору технических наук Грузнову Владимиру Матвеевичу, сотрудникам ФКУ НПО «СТиС» МВД России кандидату юридических наук Панюшину Денису Борисовичу, Сибирского филиала ФКУ НПО «СТиС» МВД России кандидату физико-математических наук, доценту Аксенову Валерию Анатольевичу, ИОА СО РАН, доктору физико-математических наук, профессору Бобровникову Сергею Михайловичу за постоянное внимание и неоценимую помощь в выполнении работы.

Автор признателен за помощь в проведении экспериментов и консультации сотрудникам ИОА СО РАН кандидату физико-математических наук Горлову Евгению Владимировичу, кандидату физико-математических наук Жаркову Виктору Ивановичу, ИСЭ СО РАН доктору физико-математических наук Панченко Юрию Николаевичу, ИПХЭТ СО РАН доктору физико-математических наук, профессору Ворожцову Александру Борисовичу, ИНГТ СО РАН кандидату технических наук Балдину Михаилу

Николаевичу, кандидату химических наук Кихтенко Андрею Владимировичу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы и описано состояние проблемы на сегодняшний день, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость.

В первой главе выполнен обзор методов контроля следовых количеств взрывчатых веществ. Рассмотрены современные средства обнаружения паров и микрочастиц ВВ. В результате определены цель диссертационной работы и задачи исследования.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований по контролю методом ЛИФ-ЛФ порогов обнаружения ТНТ и гексогена, а также возможности обнаружения следовых количеств ВВ в отпечатках пальцев.

Схема лидарных экспериментов с макетом дистанционного детектора следов (ДДС) приведена на рисунке 1. Расстояние от ДДС до зондируемых образцов 4,1 м.

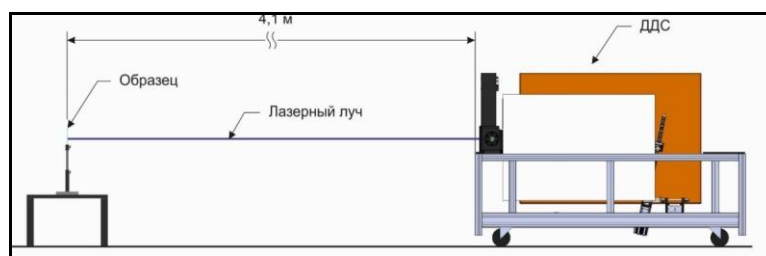


Рисунок 1 – Схема лидарных экспериментов с макетом ДДС

Пороговая чувствительность макета ДДС оценивалась по экспериментам с 10-ю образцами ТНТ и гексогена с поверхностными концентрациями соответственно 53 нг/см^2 и $5,3 \text{ нг/см}^2$ на алюминиевой фольге. Концентрации формировались путем нанесения на площадь образцов $1,9 \text{ см}^2$ по 100 мкл раствора в химически чистом ацетоне концентрации ТНТ 1 мкг/мл, гексогена 0,1 мкг/мл с последующим испарением растворителя. Внешний вид образцов представлен на рисунке 2.

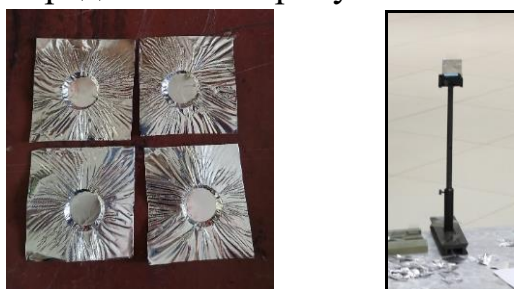


Рисунок 2 – Образцы с нанесенными на их поверхность ВВ (а) и крепление образцов к кронштейну (б)

Чистоту фольги контролировали газохроматографическим обнаружителем «ЭХО-М» с пороговой чувствительностью 10 пг в пробе по ТНТ. Регистрация оптического отклика велась в режиме счета фотонов. При объеме накопления сигнала по 50-ти лазерным импульсам и частоте следования лазерных импульсов 20 Гц время одного измерения составляло 2,5 с. Лазерный пучок имел прямоугольную форму $\sim 6 \times 3 \text{ мм}^2$. Плотность энергии лазерного излучения составляла 35 мДж/см² и 100 мДж/см² соответственно для зондирования следов ТНТ и гексогена.

По 10-ти экспериментам определено, что метод ЛИФ-ЛФ обеспечивает в указанных режимах контроль ТНТ на уровне 53 нг/см² с вероятностью 97 – 99 % при вероятности ложного обнаружения 5 %, гексогена на уровне 5,3 нг/см² со средней вероятностью 87 % при вероятности ложного обнаружения 5 %. Таким образом показано, что пороговая чувствительность метода по гексогену на порядок более высокая.

Контроль следовых количеств гексогена в отпечатках пальцев рук исследовалось экспериментально.

Для имитации контакта с ВВ большой палец правой руки субъект прижимал к поверхности чашки Петри, содержащей порошок гексогена (ГОСТ В 5207-61) массой 5 мг, равномерно распределенный по дну чашки (диаметр дна 105 мм). Палец с образовавшимся покрытием из микрочастиц гексогена субъект последовательно прикладывал к чистой поверхности предметных стекол (ГОСТ 9284-75), оставляя отпечатки площадью $\sim 3 \text{ см}^2$. Образовывали последовательно сто отпечатков. В экспериментах использовали: первый и далее каждый десятый до сотого отпечатка.

Образцы с отпечатками закрепляли на кронштейне предметного столика (рисунок 2б). Лазерный пучок $6 \times 3 \text{ мм}^2$ наводился в центр отпечатков. Лазерное зондирование проводилось по схеме изображенной на рисунке 3. Регистрация оптического отклика велась в режиме счета фотонов при накоплении сигнала по 50-ти лазерным импульсам, при температуре 23 °С, время одного зондирования 2,5 с. Плотность энергии в лазерном импульсе $\sim 30 \text{ мДж/см}^2$ обеспечивала двухлинзовая система (Л1–Л2), поворотные зеркала (З1) и (З2) обеспечивали точное наведение лазерного излучения на образец исследования. Синхронный запуск лазера и системы фотодетектирования осуществлялся генератором импульсов (ГИ), управляемым персональным компьютером (ПК).

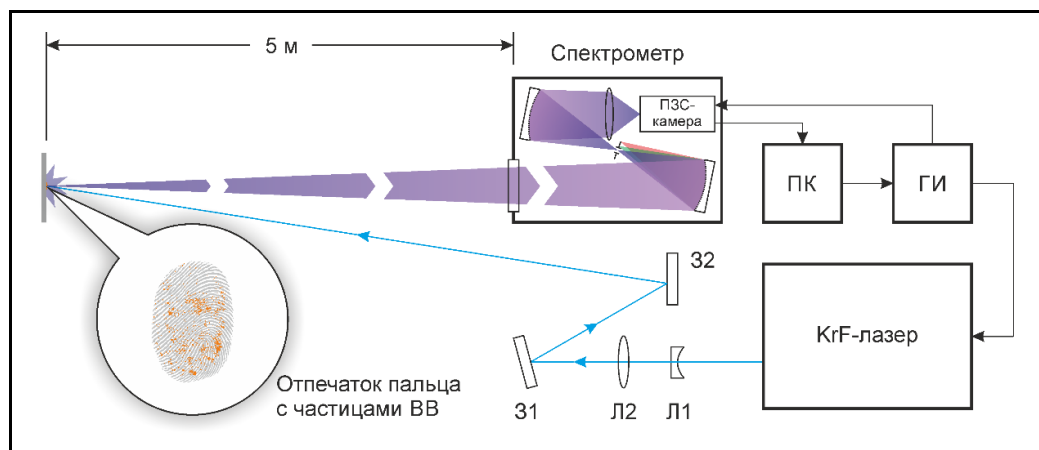


Рисунок 3 – Блок-схема установки лазерного зондирования отпечатков пальца

Для фрагментации молекул гексогена и возбуждения флуоресценции их NO-фрагментов использовался перестраиваемый KrF-лазер с узкой линией генерации ~ 5 нм в области расположения канта ветви P_{12} полосы поглощения $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 2)$ молекулы NO (247,867 нм).

Спектрометром осуществляли спектральное выделение $\gamma(0, 0)$ -полосы флуоресценции NO-фрагментов нитросоединений в диапазоне длин волн 222 – 227 нм с пропусканием ~ 25 % и уровне подавления линии несмещенного рассеяния 10^{-12} . Для регистрации выделенного участка спектра использовалась стробируемая ПЗС-камера с усилителем яркости (Andori Star DN-712). На рисунке 4 представлен результат зондирования отпечатков.

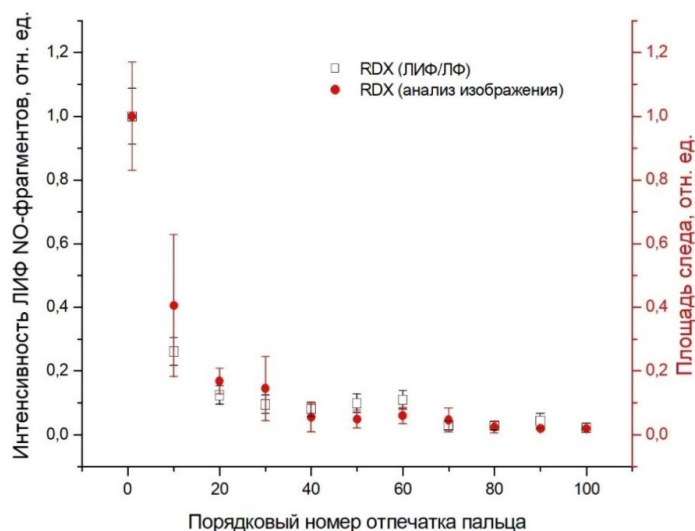


Рисунок 4 – Нормированные зависимости интенсивности ЛИФ и площади следа от порядкового номера отпечатка пальца

По результатам экспериментов определена (таблица 1) вероятность $P_{ПО}$ правильного обнаружения гексогена при вероятности ложной тревоги $P_{ЛТ} = 5\%$.

Таблица 1 – Результаты экспериментов по отпечаткам пальцев

№ отпечатка	1	10	15	20	30	40
$P_{ПО}, \%$	100	99,999	99,531	99,966	99,723	99,207
№ отпечатка	50	60	70	80	90	100
$P_{ПО}, \%$	99,903	99,903	69,146	69,146	88,966	50,000

Масса гексогена в отпечатках пальцев оценивалась по методике, созданной при непосредственном участии автора диссертации, через определение эффективного объема V частиц гексогена в отпечатках в соответствии с выражением: $V = \frac{1}{6} \pi d_{э\kappa\beta}^2 h$, где $d_{э\kappa\beta}$ – диаметр окружности, площадь которой равна площади отпечатка; $h \approx 0,31 \times d_{э\kappa\beta}$ – толщина отпечатка. По объему V и плотности гексогена ($1,858 \text{ г/см}^3$) оценивали массу ВВ в отпечатках. Результат представлен на рисунке 5, из которого следует: масса гексогена в первом отпечатке пальца равна ~ 3 мг, в сотом ~ 30 мкг.

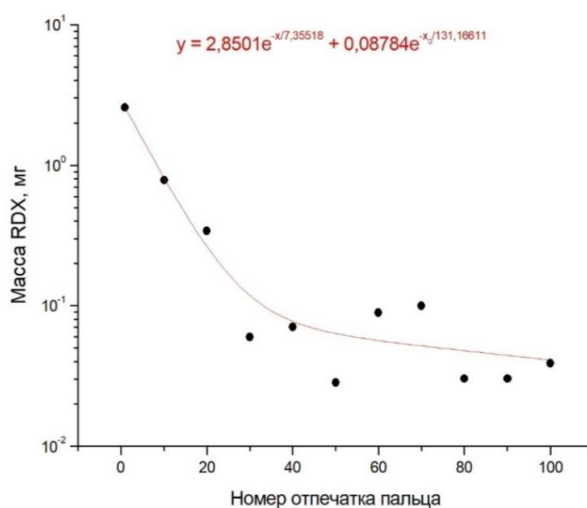


Рисунок 5 – Зависимость массы гексогена от порядкового номера отпечатка пальца

Видно, что обе зависимости (рисунки 4, 5) удовлетворительно согласуются между собой. Вероятно, это связано с тем, что используемое излучение с длиной волны $247,865 \text{ нм}$ слабо проникает в объем частиц гексогена (глубина проникновения импульса излучения составляет $\sim 55 \text{ нм}$), и главную роль играет площадь следа при поверхностной плотности порядка 1 мг/см^2 и менее. С увеличением номера отпечатка его площадь уменьшается,

будет уменьшаться и вероятность обнаружения отпечатка, что демонстрируется на рисунке 6.

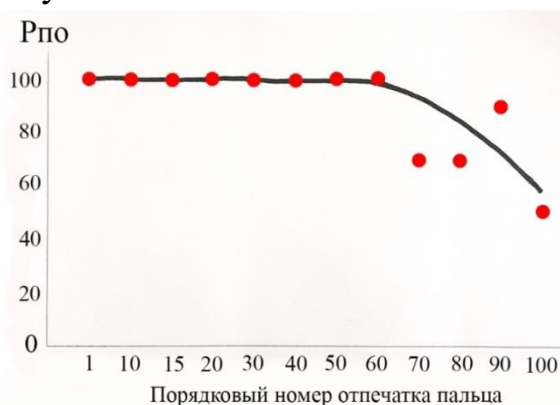


Рисунок 6 – Вероятность обнаружения гексогена в отпечатке пальца

В третьей главе представлены результаты сравнения характеристик определения следов ВВ пробоотборным газоаналитическим методом и дистанционным лидарным (ЛИФ-ЛФ).

Регистрацию паров ВВ осуществляли портативным поликапиллярным газовым хроматографом (ГХ) «ЭХО-В-ИДПС» (производство ИНГГ СО РАН). ГХ содержит вихревое пробоотборное устройство для отбора проб паров с расстояния 2 – 3 см от объектов на концентратор в течение 10 – 20 с, время анализа проб 20 – 40 с и программное обеспечение «СОБАТ» для обработки хроматограмм.

Для регистрации твердых следовых количеств ВВ использовался лидарный детектор следов ВВ (ДДС ВВ). Схема сравнительных испытаний методов контроля твердых следов ВВ и пара приведена на рисунке 7.

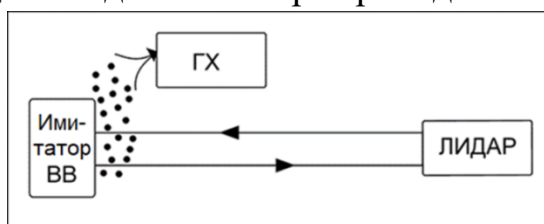


Рисунок 7 – Схема сравнительных испытаний методов контроля следов ВВ

В качестве объектов обнаружения использовали коробку из гофр-картона (рисунок 8а) с имитатором ТНТ и отдельно взятые открытые имитаторы ТНТ, гексогена и ТЭН массой 200 г производства АО ГосНИИ «Кристалл», г. Дзержинск (Россия). Картонная коробка с внутренними размерами $(120 \times 65 \times 34)$ мм³. Толщина гофр-картона 4 мм. Коробку закрывали тканью – черным сатином, имитатор ТНТ массой 200 г приклеивали к дну коробки по центру. Коробка с имитатором, укрытая тканью, размещалась на мишени (рисунок 8б).



а



б

Рисунок 8 – Коробка с имитатором ТНТ (а), коробка с имитатором на мишени (б)

Испытания проводились в помещении при температуре воздуха от плюс 22 до плюс 24°С. Лидарный контроль объектов осуществляли с расстояния 5 м. Отбор паров ВВ на концентратор для последующего анализа на ГХ «ЭХО-В-ИДПС» осуществляли вихревым пробоотборником с расстояния 2 см от объектов исследования. Для определения концентрации регистрируемых паров использовали режим полного улавливания паров на концентраторе и измеряли объем воздуха, пропущенного через концентратор.

Градуировку системы: отбор и анализ осуществляли концентрацией пара ТНТ $3,04 \times 10^{-11}$ г/см³ от генератора стандартной концентрации при температуре 24 °С. Концентрация пара определялась по площади хроматографического пика, которая составила 17,21 В × с.

Контроль паров ТНТ. Предварительный контроль паров ТНТ на поверхности пустой коробки и воздуха в помещении, где проводились эксперименты, осуществлялся вихревым отборником с временем отбора пробы 10 с. Контроль показал отсутствие загрязнения эксперимента парами ТНТ, ТЭН и гексогена. После проверки чистоты условий экспериментов в коробку устанавливался имитатор ТНТ и коробка укрывалась тканью.

Анализ паров около ткани проводился при следующих условиях: отбор воздуха с расстояния 2 см от поверхности ткани сразу после закладки ТНТ, через 2,5 ч и 3 ч после закладки имитатора. На рисунке 9 приведена экспериментальная зависимость концентрации паров ТНТ над тканью от времени.

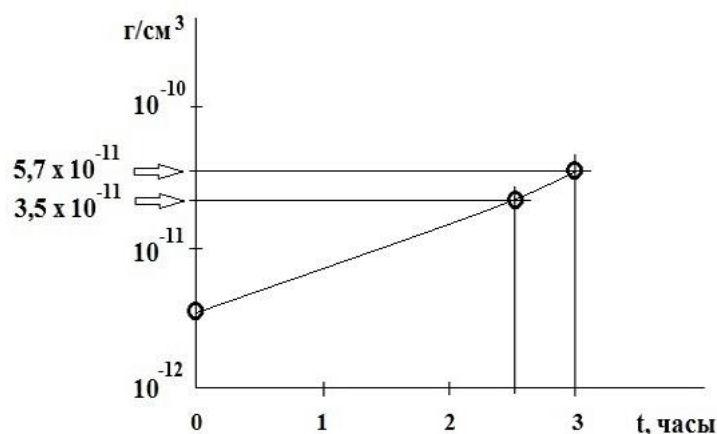


Рисунок 9 – Зависимость от времени концентрации паров ТНТ над поверхностью ткани, укрывающей ТНТ

В результате эксперименты подтвердили высокую проницаемость ткани для паров ТНТ, а именно, после закладки ТНТ практически мгновенно концентрация пара ТНТ на поверхности ткани становится равной 10^{-12} г/см³, достаточной для контроля газовым хроматографом с пороговой чувствительностью 10^{-14} г/см³.

Одновременно установили, что с помощью лидарного контроля не удастся обнаружить признаки ТНТ на поверхности ткани даже спустя 24 ч после закладки ТНТ. Отметим, что лазерное излучение при зондировании объекта взаимодействует с молекулами и пара, и микрочастиц ТНТ. В эксперименте, очевидно, недостаточная концентрация для лидара и пара, и микрочастиц. Пример показывает приоритет пробоотборного газоаналитического обнаружения ТНТ в тех случаях, когда уровни следов ТНТ на поверхности недостаточны для контроля лидаром.

Контроль имитатора гексогена. В экспериментах использовался открытый образец имитатора гексогена (RDX). При отборе паров на концентратор вихревым отборником проб в течение 30 с в регистрируемых хроматограммах отсутствовал пик гексогена. Известно, что концентрация при комнатной температуре насыщенного пара гексогена на поверхности имитатора равна 5×10^{-14} г/см³. Отсутствие сигнала от гексогена связано, по-видимому, и с недостаточным концентрированием, и со слабой чувствительностью детектора ИДПС.

Одновременно в экспериментах было показано, что лидаром открытый имитатор гексогена уверенно регистрируется. Пример отклика лидарного обнаружителя (ДДС ВВ), значительно превышающий шум, показан на рисунке 10. По оси ординат отложено число фотоотсчетов, регистрируемых лидаром. Это пример преимущества контроля гексогена лидаром.

Контроль имитатора ТЭН. В экспериментах использовался открытый образец имитатора ТЭН. При отборе паров на концентратор вихревым отборником проб в течение 10 с в регистрируемых хроматограммах отсутствовал пик ТЭН.

Известно, что при комнатной температуре концентрация насыщенного пара ТЭН соответствует величине $1,5 \times 10^{-13}$ г/см³ и обнаружение используемым ГХ невозможно. Отсутствие сигнала от ТЭН связано, по-видимому, и с недостаточным концентрированием, и со слабой чувствительностью детектора ИДПС.

Одновременно открытый имитатор ТЭН уверенно обнаруживается лидаром. Пример отклика лидара (ДДС ВВ), значительно превышающий шум, показан на рисунке 10. Это пример преимущества контроля ТЭН с применением используемого в данной работе лидара по сравнению с контролем по парам ТЭНа ГХ с порогом 10^{-14} г/см³ по парам ТНТ.

На рисунке 10 также представлены в целом результаты дистанционного контроля имитаторов ВВ на поверхности тестируемых объектов с помощью ДДС ВВ с расстояния 5 м. Порог обнаружения Π для лидара принят равным 60-ти фотоотсчетам.

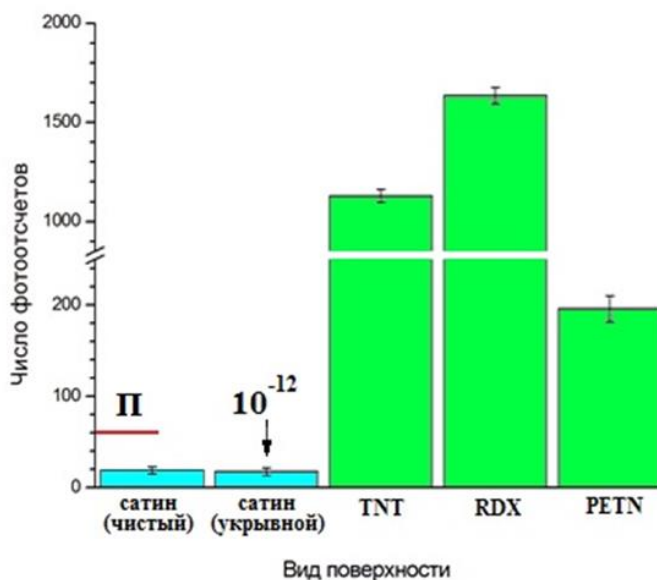


Рисунок 10 – Лидарные отклики на ВВ на поверхности тестируемых объектов, где Π – порог обнаружения лидаром

В четвёртой главе представлены результаты экспериментального определения динамики испарения следов микрочастиц ТНТ с поверхности предметного стекла и определение возможности сравниваемых методов контроля остатков следов. Получены количественные оценки времени, в течение которого возможно обнаружение остаточных следов ТНТ.

Подготовка образцов следов (тонких пленок) микрочастиц ТНТ 100 нг/см² на предметных стеклах состояла в нанесении на квадратный участок со стороной 1 см дозированной микропипеткой 10⁻¹ см³ раствора ТНТ в смеси ацетонитрила и ацетона с концентрацией ТНТ 1 мг/см³. Нанесенный раствор выдерживали в течение 1,5 мин на воздухе до испарения растворителей.

Определение концентрации пара при сублимации (испарении) ТНТ осуществляли ГХ «ЭХО-В-ИДПС». Отбор проб пара ТНТ осуществляли вихревым пробоотборным устройством (ПОУ) с расстояния 2 см от образца. Вихревым ПОУ осуществляется интенсивное удаление пара с поверхности образца, что увеличивает скорость сублимации/испарения ТНТ. Для оценки концентрации пара забор пробы осуществлялся в режиме полного улавливания паров ТНТ при потоке через концентратор воздуха с парами ТНТ – 600 см³/мин и объема воздуха – 500 см³. Использовали генератор стандартной концентрации паров ТНТ 4,6 × 10⁻¹⁴ г/см³. Концентрацию определяли по амплитуде хроматографического пика. Удовлетворительная линейная зависимость амплитуды пика от накопленной на концентраторе массы до 90 пг иллюстрируется на рисунке 11. Погрешность по четырем анализам в каждой точке составила менее 10 %.

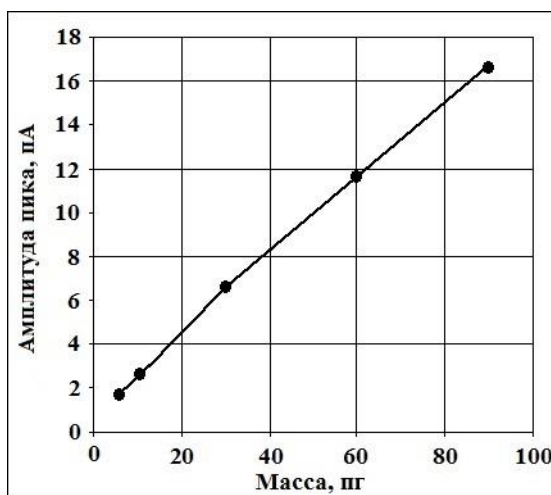


Рисунок 11 – Зависимость величины амплитуды пика ТНТ (пА) от массы ТНТ, отобранной на концентратор и введенной в ГХ

По наклону прямой на рисунке 11 оценивали чувствительность Ч отклика ГХ: Ч = 0,18 пА/пг.

Сублимация во времени при периодическом вихревом отборе проб с одного образца. Использовали три концентратора, чтобы отбор осуществлялся на остывший до комнатной температуры концентратор. На рисунке 12 приведены результаты хроматографирования. Режимы хроматографирования: поликапиллярная колонка с фазой SE-30 (0,2 мкм),

температура колонки 155 °С, испарителя 250 °С, детектора (ИДПС) 170 °С, поток газа-носителя 40 мл/мин. На рисунке 12 – зависимость амплитуды пика, зарегистрированной через равные интервалы времени 2 мин.

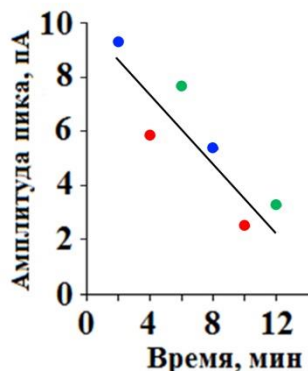


Рисунок 12 – Пример динамики испарения образца при последовательном отборе паров вихревым пробоотбором.

Резкий спад концентрации пара объясняется характерным для вихревого отбора интенсивным сбором паров. Постоянная времени спада – порядка 7,5 мин.

Сублимация во времени с момента образования твердых следов ТНТ на поверхности (в естественных условиях). Провели 5 экспериментов, в каждом использовали 10 одновременно приготовленных образцов с тонкими пленками ТНТ. В каждом эксперименте отборы вихревым ПОУ делали один раз с каждого образца через фиксированные промежутки времени от момента изготовления 10-ти образцов.

На рисунке 13 приведены результаты изменения концентрации пара в течение 2,5 ч с момента образования пленки ТНТ по 5 экспериментам.

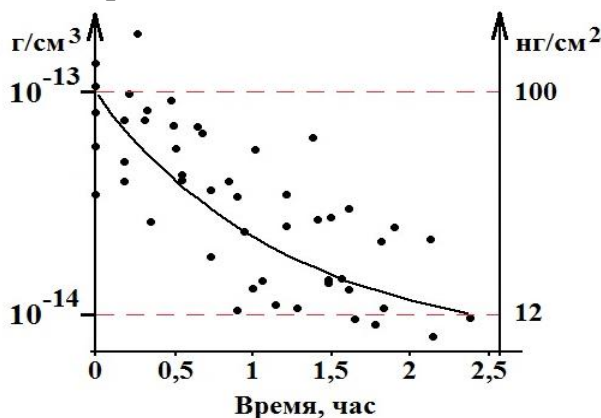


Рисунок 13 – Испарение тонкой пленки ТНТ

Результаты аппроксимируются экспонентой $f(t) = 8,025 \times \exp(-t/\tau)$ с коэффициентом достоверности около 0,7 и постоянной времени спада амплитуды пика τ , равной 75 мин с погрешностью не более 13 %.

Используя полученную экспоненту спада концентрации с постоянной времени 75 мин, можно оценить, что возгонка массы ТНТ 100 нг, распределенной на площади 1 см², в течение $2,6 \pm 0,3$ ч приводит к предельному пороговому значению концентрации пара, доступному для контроля современными обнаружителями паров ТНТ с порогом 10^{-14} г/см³.

В предположении, что концентрация пара над поверхностью пропорциональна поверхностной концентрации ТНТ, то через $2,6 \pm 0,3$ ч сублимации поверхностная плотность уменьшится со 100 нг/см² до 12 нг/см². Это представлено на рисунке 13 правой ординатой.

Из сравнения результатов на рисунках 12 и 13 по скорости спада концентрации паров следует, что воздействие вихревым потоком на пленку ТНТ с поверхностной плотностью 100 нг/см² увеличивает скорость ее сублимации примерно на порядок.

Используя полученную зависимость для спада концентрации во времени (рисунок 13) $f(t) = 8,025 \times \exp(-t/75)$, где время в минутах, можно определить, что, например, через 7 ч испарения концентрация пара будет примерно 4×10^{-16} г/см³, микрочастиц 0,4 нг/см².

Полученная в экспериментах зависимость парообразования ТНТ от времени со стекла удовлетворительно описывается теоретической моделью сублимации тонких пленок ТНТ на основе молекулярно-кинетической теории испарения. Было установлено, что экспериментальный результат на рисунке 13 соответствует расчету динамики скорости сублимации (массовой скорости испарения) со стекла используемой в эксперименте тонкой пленки ТНТ с поверхностной плотностью 100 нг/см² при температуре 298 К и значении теплоты сублимации $H = 92,55$ кДж/моль, соизмеримой с литературными данными: (97 – 99) кДж/моль. При найденном значении $H = 92,55$ кДж/моль расчет сублимации за 7 ч определяет поверхностную плотность до 2,62 нг/см², а уменьшение концентрации пара до величины $2 \cdot 10^{-15}$ г/см³. Таким образом, теоретические оценки дают занижение скорости испарения по сравнению с экспериментом примерно на порядок, но отражают в целом тенденцию изменения экспериментальных параметров.

Сравнительные возможности пробоотборного и лидарного методов контроля остатков следов при сублимации тонкой пленки ТНТ. Если учесть, что расчетная оценка пороговой чувствительности метода ЛИФ-ЛФ может быть на уровне 1 нг/см², то через 7 ч сублимации остаток может быть зарегистрирован лидаром. При времени, большем 2,6 ч, пары ТНТ уже не будут регистрироваться обнаружителем с порогом 10^{-14} г/см³, но могут

регистрироваться обнаружителем «ЭХО-В-СПИП» с порогом 10^{-16} г/см³. Это свидетельствует о полезности комплексирования методов пробоотборного и лидарного.

Если же учесть более высокую возможность контроля методом ЛИФ-ЛФ микроследов труднолетучих ВВ, типа гексогена, и ТЭН по сравнению с регистрацией паров этих веществ, то становится очевидным превосходство дистанционного ЛИФ-ЛФ метода в информативности по антитеррористическим мерам с контролем следов труднолетучих ВВ на поверхности объектов.

В заключении обобщены результаты работы и сформулированы выводы:

1. На алюминиевой фольге метод ЛИФ-ЛФ обеспечивает экспрессный контроль следовых количеств ВВ в течение 2,5 с: ТНТ – 53 нг/см² с вероятностью 97 – 99 %, гексогена 5,3 нг/см² со средней вероятностью 87 %. Т.е., обеспечивается на порядок более высокая пороговая чувствительность по гексогену.

2. На примере отпечатков гексогена с пальцев на стекле обоснована методика оценки массы ВВ в отпечатках по их макрофотографиям. Вероятность правильного контроля с первого отпечатка массой 3 мг близка к 100 %, сохраняется по 60-й отпечаток и падает до 50 % на сотом отпечатке массой 30 мкг.

3. Впервые сравнительными экспериментами по контролю в одинаковых условиях открытых имитаторов ТНТ, гексогена и ТЭН показано существенное преимущество лидарного контроля перед газоаналитическим с порогом 10^{-14} г/см³ по ТНТ

4. Впервые показано, что испарение со стекла тонкой пленки ТНТ с концентрацией 100 нг/см² за 2,6 ч уменьшает концентрацию на поверхности до 12 нг/см², а пара над пленкой – до порога контроля современных газоаналитических приборов. Дальнейшее испарение недоступно газоаналитическому контролю и доступно лидарному по микрочастицам.

5. Впервые показано, что вихревой отбор пробы воздуха на порядок ускоряет испарение ТНТ с контролируемой поверхности по сравнению со свободным испарением.

6. Результаты диссертационной работы обосновывают целесообразность создания портативных лидаров для массового контроля.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ

Публикации в журналах, индексируемых в Scopus

1. Gruznov V.M., Bobrovnikov S.M., Baldin M.N., Gorlov E.V., Vorozhtsov A.V., **Tivileva M.I.** The effect of the high efficiency of laser detection of objects containing explosives by solid traces detection compared to vapours detection//International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, Volume 19, Issue 4, 2020, P. 319–327, Q3.DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2020034413 P. 319–327.

2. **Tivileva M.I.**, Gruznov V.M., Baldin M.N., Vorozhtsov A.V., Kikhtenko A.V., Titov S.S.. On the Evaporation Dynamics of Trinitrotoluene Microparticles on the Glass Surface // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2021, 20(3), P. 17–25, Q3.

Статьи в журналах из списка ВАК

3. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Конурбаев О.Р., Панченко Ю.Н., Пучикин А.В., **Тивилёва М.И.** Экспериментальное исследование динамики процесса лазерной фрагментации паров нитробензола // Известия высших учебных заведений. Физика, 2020, № 2 (746), С. 123–128.

4. **Тивилёва М.И.**, Грузнов В.М., Балдин М.Н., Кихтенко А.В., Науменко И.И. Определение изменения во времени концентрации пара 2,4,6-тринитротолуола при сублимации его следов с поверхности стекла // Аналитика и контроль, 2021, Т. 25, № 3, С. 222–229, Q3, DOI: 10.15826/analitika.2021.25.3.003.

5. Кудряшова О.Б., Грузнов В.М., Балдин М.Н., **Тивилёва М.И.**, Кихтенко А.В., Титов С.С. Характеристика сублимации следов тринитротолуола с поверхности стекла // Известия высших учебных заведений. Физика, 2022, Т. 65, № 9, С. 27–33.

Kudryashova O.B., Gruznov V.M., Baldin M.N., Kikhtenko A.V., **Tivileva M.I.**, S. S. Titov Sublimation characteristics of trinitrotoluene traces from a glass surface// Russian Physics Journal, 2023, Vol. 65, No. 9, P. 1443–1450 (Russian Original No. 9, September, 2022).

6. Кирой В.Н., Косенко П.О., Шепелева И.Е., Щербань И.В., Смоликова А.Б., Арсеньев Ф.В., Заборовский А.В., **Тивилёва М.И.**, Аксёнов В.А., Грузнов В.М., Засыпкина И.И. Биогибридная технология обнаружения сверхнизких концентраций тринитротолуола в воздухе // Журнал аналитической химии, 2023, Т. 78, № 8, С. 736–744.

Прочие журналы

7. Журавлев А.В., Кихтенко А.В., **Тивилёва М.И.**, Бобровников С.М., Горлов Е.В. Оценка пороговой чувствительности лидарного детектора взрывчатых веществ // Научно-технический портал МВД России, 2014, № 1(9), С. 47–53.

8. **Тивилёва М.И.**, Аксенов В.А, Кихтенко А.В. Обнаружитель взрывчатых веществ «Сокол» и результаты его испытаний // Научно-технический портал МВД России, 2014, № 3(11), С. 47–54.

9. **Тивилёва М.И.**, Аксенов В.А, Кихтенко А.В., Бобровников С.М., Горлов Е.В. Оценочные испытания лидарного обнаружителя взрывчатых веществ // Научно-технический портал МВД России, 2015, № 1(13), С. 49–57

10. **Тивилёва М.И.**, Аксенов В.А, Бобровников С.М., Горлов Е.В. Дистанционное обнаружение следов высокоэнергетических материалов // Научно-технический портал МВД России, 2016, № 4.

11. **Тивилёва М.И.**, Аксенов В.А, Кихтенко А.В. Объединение методов газового анализа при обнаружении взрывчатых веществ // Научно-технический портал МВД России, 2021, № 2(38), С. 59–65.

12. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Мурашко С.Н., Панченко Ю.Н., Аксёнов В.А., Кихтенко А.В., **Тивилёва М.И.** Исследование эволюции поверхностной концентрации следов высокоэнергетических веществ в отпечатках пальцев поляризационным макрофотографическим и лидарным методами // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023, № 1 С. 8–18.

Публикации в материалах конференций

13. Кихтенко А.В., **Тивилёва М.И.**, Бобровников С.М., Горлов Е.В., Дистанционный детектор следов взрывчатых веществ // Сборник материалов XX Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы», 2014, С. 41–44.

14. Аксенов В.А, **Тивилёва М.И.**, Бобровников С.М., Горлов Е.В. Дистанционный лазерный детектор следов взрывчатых веществ // Сборник материалов XXII Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы», 2016, С. 511–513.

15. Балдин М.Н., Кихтенко А.В., **Тивилёва М.И.**, Аксёнов В.А., Грузнов В.М. Сравнение методов определения следов взрывчатых веществ: твердых лидаром и пара газовой хроматографией // Сборник тезисов докладов XI Всероссийская научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященная 100-летию со дня рождения

И.Г. Юделевича (АСиДВ-11). XI Всероссийская конференция (16–20 августа, 2021 г., Новосибирск).

16. Балдин М.Н., Кихтенко А.В., **Тивилёва М.И.**, Грузнов В.М. Сохраняемость следов тринитротолуола на поверхности стекла // Материалы XI международной научно-практической конференции «Проблемные вопросы служебного кинологии на современном этапе», Ростов-на-Дону, 2022, С. 93–100.

17. Кудряшова О.Б., Грузнов В.М., Балдин М.Н., **Тивилёва М.И.**, Кихтенко А.В., Титов С.С. О моделировании времени испарения микрочастиц ТНТ с поверхности контролируемых объектов // Сборник научных трудов XVII Международной конференции NEMS-2022 Высокоэнергетические и специальные материалы: антитерроризм, безопасность и гражданское применение. 14–16 сентября 2022 г. (Республика Алтай, Россия), С. 83–85.

18. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., **Tivileva M.I.**, Aksenov V.A., Kikhtenko A.V. Remote detector of explosive traces // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2014. Vol. 9292. P. 92922G-1-92922G-4.

19. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., **Tivileva M.I.**, Aksenov V.A., Kikhtenko A.V., Lidar detector of explosive vapors // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, 2016. Vol. 10035. P. 1003554-1-1003554-7.

20. Gruznov V.M., Baldin M.N., Vorozhtsov A.B., **Tivileva M.I.**, Kikhtenko A.V., S.S. Titov Evaporation dynamics of trinitrotoluene microparticles from the glass surface // Proceedings of The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021), November 16–18, 2021, Virtual Symposium, Tokyo, Japan. P. 25.

21. **Тивилёва М.И.**, Бобровников С.М., Аксенов В.А., Кихтенко А.В., Грузнов В.М. Обнаружение следов взрывчатых веществ на основе лазерноиндуцированной флуоресценции при фотофрагментации (ЛФ/ЛИФ) азотсодержащих молекул // Материалы IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием Краснодар, 24–30 сентября 2023 г. С. 88.