

Научная статья
УДК 543+550.84
doi: 10.17223/7783494/4/2

Развитие химико-аналитического приборостроения для обнаружения следов взрывчатых веществ

Владимир Матвеевич Грузнов^{1,2}

¹ *Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

^{1,2} *GruznovVM@ipgg.sbras.ru*

Аннотация. Приведен краткий обзор химико-физических основ портативного аналитического приборостроения для обнаружения следов взрывчатых веществ. Рассмотрены элементарные процессы, включая газохроматографическое разделение, детектирование, концентрирование и вихревой отбор проб пара. Показана возможность повышения пороговой чувствительности по парам до 10^{-16} г/см³, что существенно сокращает время обнаружения взрывчатых веществ с момента их закладки в объект контроля (багаж) от нескольких суток до нескольких минут.

Ключевые слова: следы взрывчатых веществ, обнаружение следов, аналитическая схема обнаружителей, ионизационные детекторы, сверхнизкий порог обнаружения

Благодарности: Автор выражает искреннюю благодарность И.И. Засыпкиной за помощь при оформлении статьи. Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации, проект FWZZ-2022-0027 (ИНГГ СО РАН).

Для цитирования: Грузнов В.М. Развитие химико-аналитического приборостроения для обнаружения следов взрывчатых веществ // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 17–27. doi: 10.17223/7783494/4/2

Original article
doi: 10.17223/7783494/4/2

Development of chemical and analytical instrumentation for detecting traces of explosives

Vladimir M. Gruznov^{1,2}

¹ *Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

² *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

^{1,2} *GruznovVM@ipgg.sbras.ru*

Abstract. A brief review of the development of the chemical and physical foundations of portable analytical instrumentation for detecting traces of explosives is given. Elementary processes in sampling methods are considered, including gas-chromatographic separation of detectable substances, ionization detection, express vapor concentration, remote vortex sampling of vapor from the surface of controlled objects. Multicapillary separation columns (MCCs) containing 1000 capillaries with a diameter of 40 μm were created for the first time for gas chromatographic separation of vapors of detectable substances. Rapid mass transfer in small-diameter capillaries provides high separation efficiency at small column lengths, which reduces the analysis time to 10–20 s. Also, it provides a decrease in the separation temperature by about 50 ... 70 ° and the possibility of an isothermal separation mode, which sharply reduces the power consumption of portable devices.

New methods of ionization detection of substances have been invented: ion mobility increment spectrometry (IMIS) and ionization detection of tunable selectivity (IDTS). IMIS provides highly sensitive detection of trinitrotoluene (TNT) vapor concentrations up to 10^{-14} g/cm³ without the use of chromatography. The use of UV laser ionization provides low detection thresholds for vapors of low-volatile explosives: RDX – $5,9 \times 10^{-16}$ g/cm³, pentaerythritol tetranitrate $9,8 \times 10^{-15}$ g/cm³. IDTS ensures the operation of a gas chromatographic multicapillary detector of explosive vapors with atmospheric air as a carrier gas, which is convenient when working in the field conditions. The air is purified by a miniature filter built into the detector.

The use of a selective IMIS detector in a gas chromatographic detector provides a lowering of the threshold for detecting the concentration of TNT vapors to 10^{-16} g/cm³. Such a threshold sensitivity for TNT is two orders of magnitude better than that existing in the practice of antiterrorist control. It is shown that such a threshold sensitivity sharply reduces the time of detection of 200 g of TNT in baggage from the moment of putting it in baggage: from several days to 5 minutes.

As a result, it was noted that today in the practice of anti-terrorist control portable devices with a detection threshold of explosive vapor concentration of 10^{-14} g/cm³ are used, in scientific research the thresholds reach 10^{-16} g/cm³. Sampling technologies are used exclusively. On the surface of controlled objects, there may be micro-quantities of explosives with a surface density of hundreds of ng/cm². For modern detectors, the characteristic threshold sensitivity by mass in a sample, for example, by TNT, is 10–100 pg; therefore, contact sampling of microparticles from the surface of objects began to be used, which increases the efficiency of trace detection, but reduces the speed of control. In order to increase the speed of effective vapor control, devices with a threshold of 10^{-16} g/cm³ are needed; research and work is being carried out in this direction.

Keywords: traces of explosives, trace detection, analytical scheme of detectors, ionization detectors, ultra-low detection threshold

Acknowledgements: the author expresses his sincere gratitude to I.I. Zasyrkina for help in the preparation of the article. The work was carried out under the Program of Fundamental Scientific Research of the Russian Federation, Project FWZZ-2022-0027 (IPGG SB RAS).

For citation: Gruznov, V.M. (2023) Development of chemical and analytical instrumentation for detecting traces of explosives. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti – Life Safety / Security Technologies*. 4. pp. 17–27. doi: 10.17223/7783494/4/2 (In Russian).

Введение

Обнаружение следов ВВ является эффективной технологией антитеррористического контроля. Работы по созданию обнаружителей следовых концентраций паров ВВ в воздухе около контролируемых объектов в мире начались активно с середины 1970-х гг. В конце 1980-х гг., т.е. немногим более, чем через 10 лет, был создан и испытан первый отечественный газоаналитический миноискатель ЭХО-М, на два порядка превосходящий по чувствительности зарубежные образцы типа VTA-103A (Israel) [1], Simtec (England) [2]. При испытаниях ЭХО-М по обнаружению установленных в грунт противотанковых мин впервые были показаны его паритетные возможности в сравнении со служебной собакой [3]. Пороговая чувствительность по концентрации паров тринитротолуола (ТНТ) в воздухе впервые в то время была достигнута в отечественной разработке на уровне 10^{-14} г/см³; и сравнительными испытаниями показано, что это средний уровень пороговой чувствительности служебных собак. Данный уровень пороговой чувствительности сохранился для обнаружителей паров ТНТ, на порядок только сократилось время реакции современных обнаружителей (до нескольких секунд).

Цель статьи: дать характеристику развития химико-физических основ портативного следового анализа взрывчатых веществ для обеспечения безопасности жизнедеятельности.

Общая аналитическая схема обнаружителей

Обнаружение следов ВВ реализуется методами аналитической химии для анализа проб пара и микрочастиц. Методы подразделяются на пробоотборные и дистанционные [4]. В пробоотборных методах осуществляются отбор проб пара или микрочастиц с поверхности контролируемых объектов, подготовка и доставка проб в прибор, в дистанционных – анализ пара и микрочастиц осуществляется без отбора проб

с дистанции 5–10 см и более, до десятков метров от контролируемых объектов. В статье рассмотрены пробоотборные методы.

В пробоотборных методах анализ проб содержит комплекс последовательных аналитических операций (рис. 1).

Приведем возможные варианты отдельных операций. Сбор пробы: контактный, бесконтактный, комбинированный. Ввод пробы: прямой, с предконцентрированием, с повторным концентрированием, через полупроницаемую мембрану, с ионизацией. Методы разделения: хроматографический, масс-спектрометрический анализ, по подвижности ионов, по приращению подвижности ионов. Детектирование: захват электронов, хемилюминисценция, масс-спектрометрия (МС), спектрометрия ионной подвижности (СИП), спектрометрия приращения ионной подвижности (СПИП), ионизационное детектирование перестраиваемой селективности (ИДПС), молекулярные ядра конденсации, регистрация поверхностных акустических волн и др. Каждая из перечисленных операций может содержать элементы селекции обнаруживаемых веществ. Выполнение операций в автоматическом режиме согласовывается во времени системой управления анализом. Обработка сигнала детектора содержит выделение его характеристик, используемых системой принятия решения для идентификации веществ, оценки наличия или отсутствия обнаруживаемого вещества, или о концентрации вещества в парообразном состоянии или в виде микрочастиц на поверхности контролируемых объектов. Трудоемкие операции: сбор пробы и в некоторых вариантах – ввод пробы в прибор. Другие операции выполняются, как правило, в автоматическом режиме. Системой принятия решения оператору предоставляется информация о результатах обнаружения.

В портативных пробоотборных обнаружителях реализуются два типа блок-схем (рис. 2): с газохроматографическим разделением веществ с последующим детектированием и с прямым селективным детектированием. Быстродействие обнаружителей с газохроматографи-

ческим разделением 10–30 с, с прямым селективным детектированием 2–4 с. Но для приборов с газохроматографическим разделением характерна на порядок более высокая пороговая чувствительность.

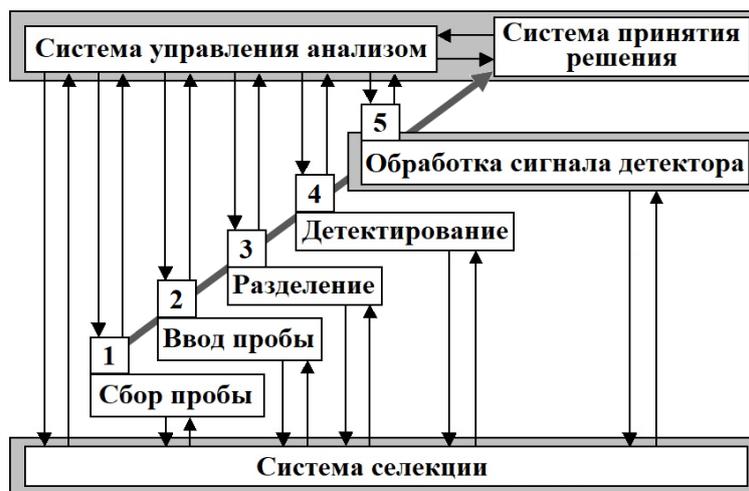


Рис. 1. Аналитическая схема портативного обнаружения следов органических веществ

Fig. 1. Analytical scheme for portable trace detection of organic matter

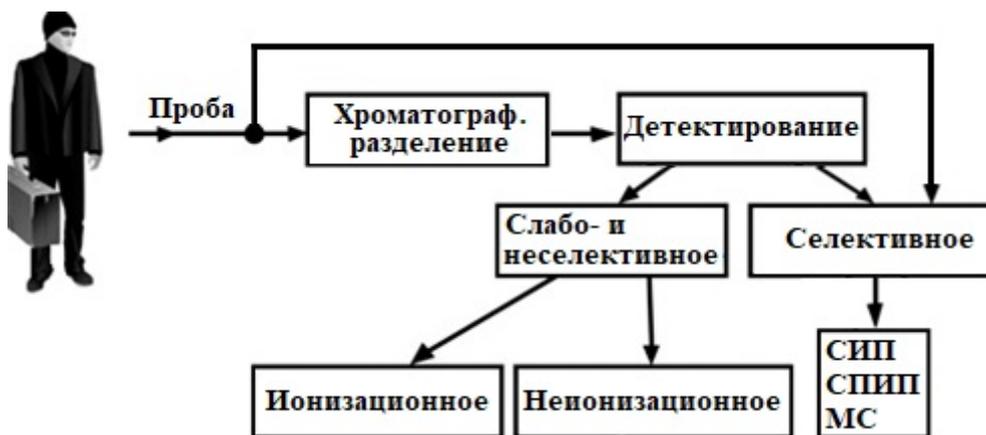


Рис. 2. Блок-схема современных портативных обнаружителей ВВ, где СИП – спектрометр ионной подвижности, СИПИ – спектрометр приращения ионной подвижности, МС – масс-спектрометр

Fig. 2. Block-scheme of modern portable detectors of explosives, where SIP – ion mobility spectrometer, SPIP – incremental ion mobility spectrometer, VC – mass spectrometer

К настоящему времени исследовано около 100 различных пробоотборных методов. Исторически первыми обнаружителями в 1970-х гг. были, как отмечено выше, зарубежные газовые хроматографы, в частности VTA-103A с детектором электронного захвата (ДЭЗ), время анализа 2–3 мин, пороговая чувствительность по концентрации паров ТНТ невысокая – 10^{-12} г/см³.

Ниже представлен отечественный вклад в создание научных основ быстродействия, чувствительности и портативности обнаружителей.

Поликапиллярные газохроматографические разделительные колонки обеспечили высокие селективность и быстродействие обнаружителей. Первые газохроматографические обнаружители

содержали капиллярные разделительные колонки [1, 2] с временем разделения несколько минут. Экспрессные поликапиллярные колонки (ПКК), содержащие 1000 капилляров диаметром 40 мкм, с временем разделения 10–20 с были изобретены в новосибирском академгородке в начале 1980-х гг. [5, 6]. При создании ПКК впервые была решена задача изготовления многоканальных трубок (МКТ), содержащих 1000 капилляров длиной более 1 м.

Но капилляры в МКТ различаются по диаметрам, что приводит к резкому уменьшению эффективности разделения веществ поликапиллярной колонкой за счет различающихся времен выхода хроматографических зон из капилляров ПКК.

Преодолеть ограничение эффективности ПКК за счет дисперсии сечений капилляров позволило создание поликапиллярной колонки, названной авторами «коррелированной». Сущность способа заключается в том, что в каналы с большим сечением, где скорость движения подвижной фазы выше, вводят большее количество неподвижной фазы (НФ), что приводит к

более сильному удерживанию веществ в широких каналах [4]. Это дает возможность компенсировать более высокую скорость газа-носителя в этом капилляре большим удерживанием веществ в неподвижной фазе, что приводит к уменьшению разброса времен выхода пиков и, соответственно, к повышению эффективности колонки (рис. 3).

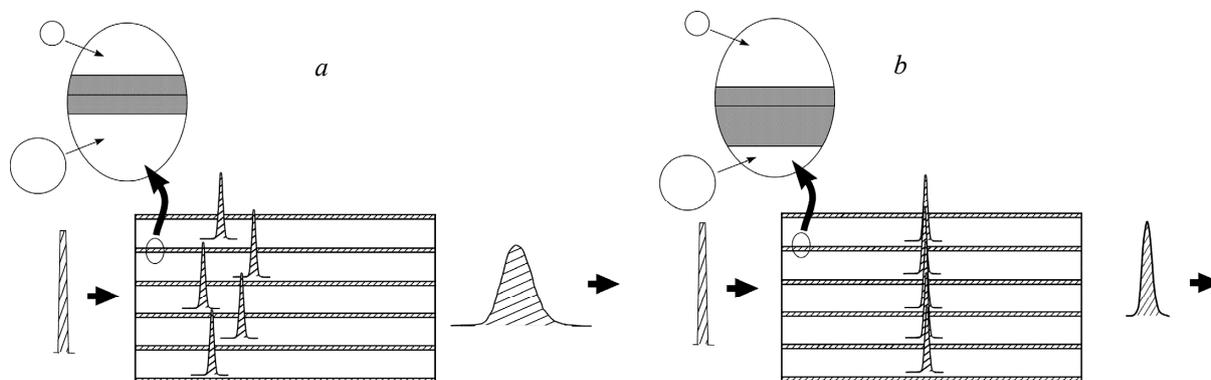


Рис. 3. Схематическое изображение хроматографирования на ПКК с неподвижной фазой, нанесенной «обычным» (a) и коррелированным (b) образом

Fig. 3. Schematic illustration of chromatography on polycapillary columns with stationary phase applied in a “common” (a) and correlated (b) manner

При этом объем НФ, загружаемой в каждый капилляр, пропорционален площади сечения капилляра в степени n в соответствии с уравнением [6, 7]:

$$V_s = ALS^n$$

при $n > 1$, где V_s – объем НФ в капилляре, A – коэффициент пропорциональности, L – длина колонки, S – площадь поперечного сечения капилляра, $\frac{S}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial S} = n$ – показатель степени загрузки капилляра.

Особенности и преимущества ПКК по сравнению с капиллярными колонками связаны с быстрым массообменом в капиллярах малого диаметра. Быстрый массообмен обеспечивает высокую эффективность разделения при малых длинах колонки, что сокращает время анализа в 5...100 раз; также снижение температуры разделения примерно на 50...70° и возможность изотермического режима разделения сокращают энергопотребление, что важно для портативных приборов. Кроме того, для ПКК характерна высокая эффективность в широком диапазоне расхода газа-носителя, что исключает необходимость сильно стабилизировать расход газа-носителя. Большое число капилляров обеспечивает увеличение дозируемых проб до 2000 мг, что исключает необходимость создания микродетекторов, в том числе наиболее распространенных ионизационных.

Ионизационные детекторы. Изобретены два типа принципиально новых методов портативного детектирования ионов: спектрометрия приращения

ионной подвижности (СПИП) [8, 9] и ионизационное детектирование с перестраиваемой селективностью (ИДПС) [10].

■ **Спектрометрия приращения ионной подвижности.** В начале 1980-х гг. в новосибирском академгородке М.П. Горшковым был изобретен новый метод спектрометрии подвижности ионов, в котором разделение ионов ведется с использованием поперечного (относительно движения ионов) электрического поля по параметрам нелинейной зависимости коэффициента подвижности ионов от величины напряженности сильного электрического поля [8]. Принципиальная схема метода приведена на рис. 4. Схема содержит камеру разделения 1, к которой приложены два напряжения: высокое знакопеременное 2 периодическое во времени (несколько кВ), несимметричное по полярности, и постоянное компенсирующее 3. В камеру разделения с газом-носителем поступает проба ионизированных веществ. В результате действия двух полей в камере разделения осуществляется разделение ионов по параметру нелинейной зависимости коэффициента подвижности ионов от величины напряженности электрического поля. В качестве газа-носителя используется атмосферный воздух, очищенный фильтром, встроенным в спектрометр приращения ионной подвижности.

Чрезвычайно высокий интерес к этому способу обнаружения в России и за рубежом привел к многочисленным другим его наименованиям [11]. Наименование, отражающее физическую суть процессов

разделения ионов, а именно: спектрометр приращенной ионной подвижности (СПИП), предложил И.А.Буряков [9, 12].

За рубежом эту технологию называют спектрометрией ионной подвижности в асимметричном поле – field asymmetric ion mobility spectrometry (FAIMS) [13].

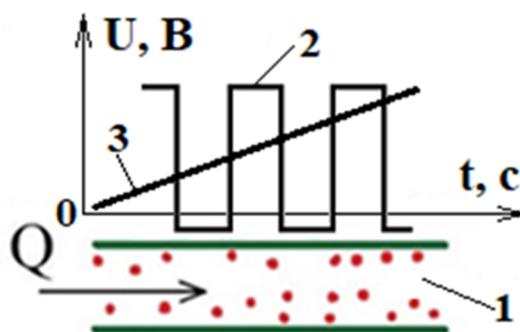


Рис. 4. Схема электрических полей в СПИП:

1 – камера разделения ионов; 2 – знакопеременное несимметричное по полярности периодическое во времени поле; 3 – компенсирующее поле; Q – поток газа-носителя с пробой ионизированных веществ

Fig. 4. Scheme of electric fields in SPIP:

1 – the ion separation chamber; 2 – alternating field, asymmetrical in polarity, periodic in time; 3 – compensating field; Q – flow of gas-carrier with a sample of ionized substances

Для молекул ВВ характерна сильная зависимость подвижности от высокой напряженности электрического поля, поэтому в СПИП реализуется более высокая селективность по сравнению со СИП [14] и, как следствие, достигаются более низкие пороги обнаружения. Рекордный уровень равен 3×10^{-14} г/см³ по ТНТ [15]. Применение очищенного атмосферного воздуха в качестве газа-носителя и изобретение замкнутого газового контура для газа-носителя [14] обеспечивают порог по ТНТ $1,4 \times 10^{-14}$ г/см³ [16]. СПИП широко используется в отечественных обнаружителях ВВ: ШЕЛЬФ-ДС и Пилот М (Москва), МО-2М (Новосибирск). Для ионизации молекул ВВ используется коронный разряд (химическая ионизация) или ионизация электронами от радиоактивного источника ⁶³Ni (безопасен в составе прибора). Технология FAIMS используется в портативных приборах анализа выдыхаемого воздуха для контроля биомаркеров ряда заболеваний [17], оперативного контроля людей, недавно куривших марихуану [18].

Применение УФ лазерной ионизации наносекундным лазерным излучением с длиной волны 266 нм и дополнительной стимуляции ионообразования путем ввода органических примесей в состав газа-носителя обеспечило понижение порогов обнаружения паров труднотлетучих ВВ [19]. Интенсивность импульсного УФ наносекундного лазерного излучения в диапазоне $2 \times 10^7 - 7 \times 10^7$ Вт/см² обеспечивает порог по концентрации паров гексогена $5,9 \times 10^{-16}$ г/см³, паров пентаэритриттетранитрата (PETN) $9,8 \times 10^{-15}$ г/см³ [20].

■ **Ионизационный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС) [10].** Детектор был изобретен для замены инертных газов-носителей в полевых

газохроматографических обнаружителях с электронозахватным детектором (ЭЗД) на очищенный атмосферный воздух. В схеме ЭЗД недопустимо использовать атмосферный воздух, так как молекулы кислорода воздуха эффективно ионизируются электронами используемого источника ионизации с образованием положительных ионов, делая невозможной работу ЭЗД. Упрощенная принципиальная схема ИДПС приведена на рис. 5. Проба предварительно ионизируется и потоком Q₁ газа-носителя переносится в камеру разделения (КР) ионов 1. Вдоль камеры приложено поляризованное напряжение U специальной формы. Навстречу потоку Q₁ подается поток чистого неионизированного воздуха Q₂. Выброс суммы потоков Q₁ и Q₂ в атмосферу осуществляется в срединном сечении КР. В первой половине камеры скорость движения отрицательных ионов молекул ВВ равна разности скорости потока Q₁ и скорости дрейфа ионов в поле: $v_- = Q_1/S - 2kU/L$, где S – сечение камеры разделения, L – длина камеры, k – подвижность ионов. Эта скорость медленней по сравнению с положительными ионами кислорода. Положительные ионы во второй части камеры замедляются полем и потоком Q₂, а отрицательные ускоряются полем. Их скорость $v_- = 2kU/L - Q_2/S$ больше нуля. Следовательно, условием прохождения отрицательного иона является попадание его подвижности в полосу: $Q_1L/(2US) > k > LQ_2/(2SU)$. Во второй части камеры положительные ионы совместным действием потоков и электрического поля полностью удаляются из разделительной камеры, т.е. камера разделения обладает свойствами ионного фильтра по подвижности, полоса пропускания которого задается

скоростями потоков и приложенным напряжением поляризации. Характеристика фильтра по подвижности в зависимости от напряжения поляризации

приведена на рис. 6 [21] при поступлении на вход камеры разделения ионов с постоянной плотностью 10^8 см^{-3} .

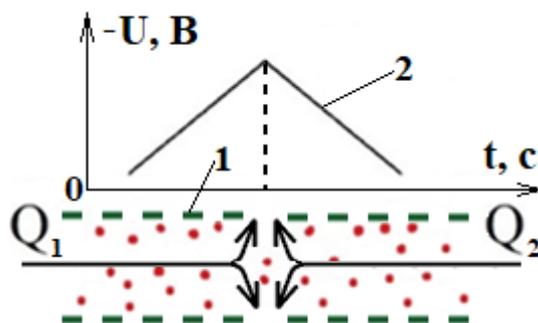


Рис. 5. Принципиальная схема ИДПС:

1 – разделительная камера; 2 – эпюра поляризующего напряжения; Q_1 – поток газа-носителя с ионизированной пробой; Q_2 – встречный поток чистого неионизированного воздуха

Fig. 5. Schematic diagram of the IDPS:

1 – the separation chamber; 2 – the epure of the polarizing voltage; Q_1 – flow of gas-carrier with ionized sample; Q_2 – counter flow of clean non-ionized air

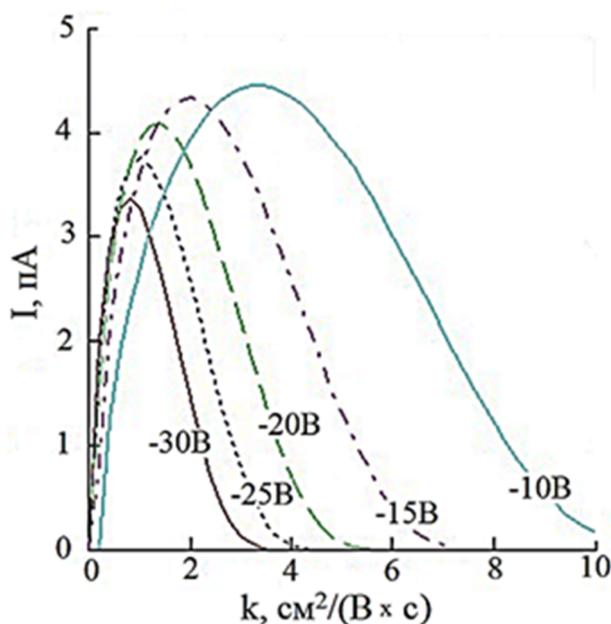


Рис. 6. Зависимость тока детектора от подвижности ионов для различных значений максимальной величины отрицательного поляризующего напряжения

Fig. 6. Dependence of the detector current on ion mobility for different values of the maximum value of the negative polarizing voltage

Пороговая чувствительность портативного поликапиллярного газового хроматографа ЭХО-ИДПС с ИДПС в качестве детектора по концентрации в воздухе паров ТНТ равна 10^{-14} г/см^3 [21], по массе ТНТ в пробе 10 пг. Метод реализован также в портативном газохроматографическом обнаружителе паров ВВ «Шпинат-М1» по заказу ФСБ РФ. Атмосферный воздух, используемый в качестве газа-носителя, очищается встроенным в приборы малогабаритным фильтром.

Экспрессное сорбционное концентрирование используется для понижения порогов обнаружения. Быстрое концентрирование (несколько секунд) с коэффициентом 10^2 создано на плоских металлических сетках [22–24]. Сетки представлены набором каналов длиной l с диаметром, равным размеру ячейки. Рассматривая процесс адсорбции пропорциональным частоте соударения молекул с поверхностью сорбента, эффективность концентрирования определена через проскок молекул через сетки предельно простым выражением: $\beta = \exp(-Q_d/Q)$,

где Q – расход воздуха через концентратор; $Q_d = 6\pi D n l s$ – поток молекул вещества к сорбирующей поверхности, где D – коэффициент диффузии молекул ВВ, n – число ячеек сетки, l – эквивалентная длина канала сетки, s характеризует взаимодействие молекул с поверхностью (энергию адсорбции) и определяет вероятность осаждения молекул на поверхности сетки. Открыт эффект высокой скорости концентрирования при высоком – до 80% проскоке молекул ВВ через концентратор. Быстрое концентрирование обеспечивает накопление массы ТНТ на уровне долей пг за несколько секунд при исходной концентрации паров ТНТ 10^{-14} г/см³ в воздухе около объекта. Такие концентраторы используются в обнаружителях серии ЭХО [4], Пилот-М [25], МО-2М [26].

Вихревой дистанционный отбор проб пара с поверхности объектов был предложен в 1981 г. [27] в качестве альтернативы прямому всасыванию воздуха, подробно изложен в [6]. Схема вихревого способа показана на рис. 7. Способ состоит в обдуве обследуемого объекта закрученной струей воздуха, создающей восходящее к входу в пробоотборник течение, захватывающее примеси с обдуваемой поверхности. Вследствие этого в промежутке между обдуваемой поверхностью и входом в пробоотборное устройство образуется область разрежения и обратных течений, из которой проба отбирается для последующего анализа с использованием предварительного концентрирования или без него.

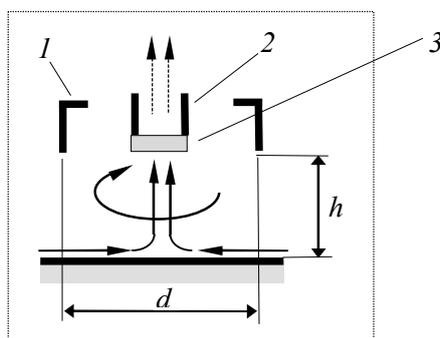


Рис. 7. Схема вихревого способа отбора проб:

1 – камера закрутки воздуха; 2 – линия прокачки воздуха через концентратор; 3 – концентратор; d – диаметр вихреобразующего аппарата; h – расстояние до обследуемой поверхности

Fig. 7. Scheme of the vortex sampling method:

1 – air swirl chamber; 2 – line for pumping air through the concentrator; 3 – concentrator; d – diameter of the vortex-forming apparatus; h – distance to the examined surface

Эффективность отбора оценивали по величине относительного разрежения $\Delta p'_d$, создаваемого вихрем на плоскости в зависимости от расстояния h . Для сравнения вихревого отбора с прямым всасыванием воздуха в [6] получены выражения для разрежения $\Delta p'_d$ на плоскости при прямом всасывании и при вихревом.

Для прямого всасывания рассматривалось точечное всасывание несжимаемого газа из сферического пространства. Получена следующая зависимость разрежения $\Delta p'_d$, от расстояния h от плоскости до всасывающего патрубка:

$$\Delta p'_d = 1 / (1 + k_d h / d)^4, \quad (1)$$

где k_d – постоянная величина, не зависящая от h .

Для характеристики вихревого отбора использована простейшая модель течений, в которой суммарный восходящий поток ядра вихря Q_g представлялся суммой потока Q_c , идущего от преграды, и потока бокового натекания Q_h , так что

$$Q_g = Q_c + Q_h.$$

Полезным здесь является поток Q_c . Именно он несет пробу на вход в канал отсоса, но какая часть потока Q_c попадет в этот канал, зависит от соотношения производительностей побудителя (насоса) отсоса Q_s и побудителя закрутки Q_r .

Расходы Q_c и Q_h были представлены как произведения средних скоростей натекания воздуха в цилиндрическую область восходящего потока и соответствующих площадей потоков: $Q_c = v_c S_c$ и $Q_h = v_h S_h$, где S_c – площадь поперечного сечения восходящего потока; S_h – площадь его боковой поверхности; v_c и v_h – соответствующие средние скорости натекания через указанные поверхности. Путем использования такого подхода в работе [6] получена следующая зависимость для относительного разрежения $\Delta p'_w$ на плоскости, создаваемого вихрем:

$$\Delta p'_w = 1 / [1 + k_p h / (3d)]^2, \quad (2)$$

где k_p – постоянная величина, не зависящая от h ; d – диаметр вихреобразующего аппарата.

Из сравнения формул (1) и (2) следует, что о спад разрежения с увеличением расстояния h при вихревом способе отбора идет, по крайней мере, на два порядка медленнее, чем при простом всасывании. Например, на расстоянии $h = d$ отношение $\Delta p'_w / \Delta p'_d$ будет равно около 10^3 , т.е. разница в спаде составит

три порядка в пользу вихревого способа взятия проб. Такая эффективность особенно заметна на практике при использовании вихревого отборника с $d = 50$ мм, показанного на рис. 8, когда на расстоянии $h = d$ прямое всасывание не работает.

Вихревой отбор используется в отмеченных выше приборах ЭХО, Пилот-М, МО-2М.

Развитие портативных средств обнаружения связывают с понижением порога обнаружения.



Рис. 8. Применение вихревого пробоотборного устройства для обследования объекта

Fig. 8. Use of a vortex sampling device for object inspection

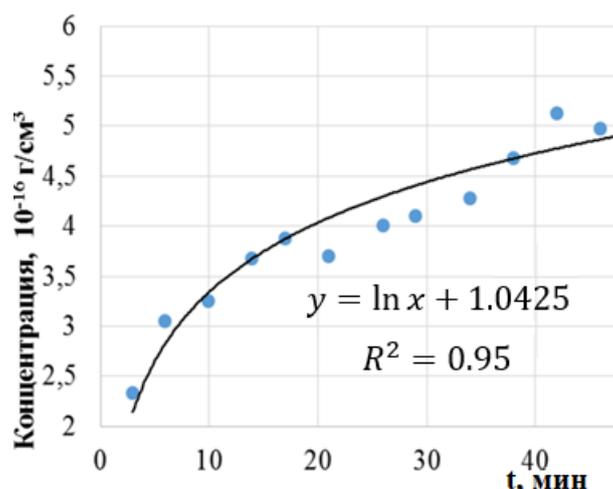


Рис. 9. Динамика насыщения парами ТНТ системы отбора проб из ячейки АКХ, где R^2 – коэффициент достоверности аппроксимации

Fig. 9. Dynamics of TNT vapor saturation of the sampling system from the AKH cell, where R^2 – the approximation reliability coefficient

Высокая роль низкого порога обнаружения исследовалась путём моделирования автоматизированного контроля багажа в ячейках автоматических камер хранения (АКХ) [28]. Использовался стенд с автоматической камерой хранения, содержащей 8 ячеек, систему воздухопроводов для дистанционного отбора проб из каждой ячейки, роботизированную систему отбора проб на концентратор и перенос концентратора в высокочувствительный газовый хроматограф ЭХО-СПИП, изготовленный в ИНГТ СО РАН, со спектрометром приращения ионной подвижности в качестве детектора. Автоматизацию контроля багажа в ячейках обеспечивали

программным управлением всего контроля – от отбора проб из ячеек с багажом до анализа проб.

Концентрирование осуществляли в режиме полного улавливания паров ТНТ. Концентрирование и высокочувствительный анализ обеспечили порог определения паров ТНТ 0,08 пг в пробе, что соответствовало концентрации паров около объекта 10^{-16} г/см³. На рис. 9 показана динамика насыщения парами ТНТ системы отбора проб из ячейки АКХ при помещении в ячейку спортивной сумки с 200 г имитатора ТНТ. Из рисунка следует, что сразу после установки объекта в ячейку анализ через 3 минуты дает уровень

концентрации, превышающий порог обнаружения больше чем в 2 раза. Это означает, что обнаружение объекта с массой ТНТ 200 г возможно через короткое время (3–5 мин) после его закладки в ячейку, обнаружителем с порогом 10^{-16} г/см³, т.е. с пороговой чувствительностью, превосходящей на два порядка характерную для обнаружителей, используемых на практике [4].

Если использовать обнаружитель с порогом, например, 10^{-15} г/см³, то из аппроксимационной формулы, приведенной на рис. 9, можно определить, что такая обнаруживаемая концентрация наступит примерно через 5 суток вместо 3–5 мин при пороге 10^{-16} г/см³. Из этого сравнения следует достаточно высокая роль низкого порога определения (обнаружения) концентрации паров ВВ для контроля объектов на наличие ВВ.

Заключение

На сегодня в практике антитеррористического контроля применяют портативные приборы с

порогом обнаружения концентрации паров ВВ 10^{-14} г/см³, в научных исследованиях пороги достигают 10^{-16} г/см³. В практике используются исключительно пробоотборные технологии.

На поверхности контролируемых объектов могут быть микроколичества ВВ с поверхностной плотностью сотни нг/см². Для современных обнаружителей характерная пороговая чувствительность по массе в пробе, например, по ТНТ, равна 10–100 пг, поэтому контактный пробоотбор обеспечивает эффективное обнаружение следов ВВ. В последние годы обнаружители, ранее созданные для обнаружения паров ВВ, стали снабжаться средствами (салфетками) контактного отбора проб ВВ с поверхности контролируемых объектов и блоками термодесорбции проб с салфеток в анализатор. Контактный отбор проб является высокочувствительным, но сокращает скорость контроля. Для повышения скорости эффективного контроля с дистанционным вихревым отбором проб пара необходимы для практики приборы с порогом чувствительности от 10^{-16} г/см³, в этом направлении ведутся исследования и работы.

Список источников

1. *Washington W.D., Midkiff C.R. Jr.* Systematic Approach to the Detection of Explosive Residues. II. Trace Vapor Analysis // Journal of the AOAC. 1973. Vol. 56 (5) P. 1239–1245.
2. *Livesey R.* Explosives Detection // Electronics & Power. 1984. Vol. 30 (9). P. 701.
3. *Грузнов В.М.* Обнаружение взрывчатых веществ (современное состояние) // Вопросы оборонной техники. Серия 16. Технические средства противодействия терроризму. 2014. Т. 3-4 (69-70). С. 94–99.
4. *Грузнов В.М., Балдин М.Н., Макасы А.Л., Тутов Б.Г.* Развитие в России методов обнаружения взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 11. С. 1236–1246.
5. А.с. 968181 СССР, МКИ G01N30/02. Хроматографическая колонка / Солдатов В.П., Овечкин А.И., Сидельников В.Н., Малахов В.В., Кузнецов В.В., Емельянова Л.Я., Уткин В.А., Емельянова О.А. (СССР). № 295508/25; заявл. 21.05.1980; опубл. 15.08.1991, Бюл. № 30
6. А.с. 1651200 СССР, МКИ G01N30/56. Поликапиллярная хроматографическая колонка / Солдатов В.П., Науменко И.И., Ефименко А.П., Чертилина Л.Н., Ваганов В.С. (СССР). № 4172415, заявл. 04.12.1986; опубл. 23.05.1991, Бюл. № 19.
7. *Ефименко А.П., Науменко И.И., Соболева В.К.* Эффективность поликапиллярных колонок // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, № 3. С. 488–492.
8. А.с. SU 966583 A1 СССР. Способ анализа примесей в газах / Горшков М.П. (СССР). № 2928359, заявл. 10.03.1980; опубл. 15.10.1982, Бюл. № 38.
9. *Buryakov I.A.* Ion current amplitude and resolution of ion mobility increment spectrometer (IMIS) // International Journal for Ion Mobility Spectrometry. 2001. Vol. 4 (2). P. 112–116.
10. *Балдин М.Н., Грузнов В.М.* Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68, № 11. С. 1117–1122.
11. *Буряков И.А.* История спектрометрии приращенной ионной подвижности // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 12. С. 941–948.
12. *Буряков И.А.* Явления переноса ионов в газе в электрическом поле. Спектрометрия приращенной ионной подвижности : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2005. 190 с.
13. *Zalewska A., Pawlowski W., Tomaszewski W.* Limits of detection of explosives as determined with IMS and field asymmetric IMS vapour detectors // Forensic Science International. 2013. Vol. 226. P. 168–172. doi: 10.1016/j.forsciint.2013.01.005
14. *Буряков И.А., Коломиец Ю.Н., Лутту В.Б.* Спектрометр нелинейности дрейфа ионов // Пат. RU 2178929 C2; заявка 2000101916/09 от 25.01.2000. Опубл. 27.01.2002.
15. *Буряков И.А., Крылов Е.В., Солдатов В.П.* Приборы и методы газового электрофореза. В кн. Химический анализ объектов окружающей среды / под ред. В.В. Малахова. Новосибирск : Наука, 1991. С. 113–127.
16. *Буряков И.А., Коломиец Ю.Н.* Экспресс-определение взрывчатых и наркотических веществ с помощью поликапиллярной газохроматографической колонки и спектрометра ионной подвижности // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 10. С. 1057.
17. *Breath Analysis Products* // Owlstone Medical. 2009. URL: <https://www.owlstonemedical.com/products/ionestar/> (дата обращения: 15.01.2020).
18. *A Canadian company called Cannabix is working on a cannabis-detecting breathalyzer machine* // Quartz. 2015. URL: <https://qz.com/453650/a-canadian-company-called-cannabix-is-working-on-a-cannabis-detecting-breathalyzer-machine/> (дата обращения: 21.11.2019).

19. Kostarev V.A., Kotkovskii G.E., Chistyakov A.A., Akmalov A.E. Detection of explosives in vapor phase by field asymmetric ion mobility spectrometry with dopant-assisted laser ionization // *Talanta*. 2022. Vol. 245. P. 1–14. doi: 10.1016/j.talanta.2022.123414
20. Костарев В.А. Влияние параметров лазерного излучения на образование ионов нитросоединений в лазерной УФ спектроскопии ионной подвижности : дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2022. С. 111, 132.
21. Балдин М.Н. Разработка портативного экспрессного хроматографа с воздухом в качестве газа-носителя для определения следовых количеств органических веществ на месте взятия пробы : дис. ... канд. техн. наук. Томск ; Новосибирск, 2014. С. 26–48.
22. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Отбор и ввод проб при скоростном газохроматографическом обнаружении паров органических веществ // *Журнал аналитической химии*. 1999. Т. 54, № 11. С. 1134–1139.
23. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Экспрессное улавливание паров веществ из воздуха // *Теплофизика и аэромеханика*. 2000. Т. 7, № 4. С. 617–620.
24. Грузнов В.М., Филоненко В.Г. Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ. Новосибирск : ИНГТ СО РАН, 2011. С. 13–14.
25. Пилот-М – портативный обнаружитель (детектор) паров взрывчатых веществ. URL: <https://www.lavanda-u.ru/katalog/explosive-detector/8-pilot-m.html> (дата обращения: 15.01.2023).
26. Детектор паров ВВ МО-2М, МО-2Р. URL: <http://www.sibel.info/ru/explosives-detectors/mo-2m.html> (дата обращения: 18.01.2023).
27. Солдатов В.П., Кузнецов В.В., Морозов А.А. и др. Метод обнаружения низколетучих веществ // А.С. № 969089. СССР. 1981.
28. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Прямов М.В., Максимов Е.М. Определение концентрации паров взрывчатых веществ с дистанционным автоматизированным отбором проб при контроле объектов // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72, № 11. С. 1000–1005.

References

1. Washington, W.D. & Midkiff, C.R. Jr. (1973) Systematic Approach to the Detection of Explosive Residues. II. Trace Vapor Analysis. *Journal of the AOAC*. 56(5). pp. 1239–1245.
2. Livesey, R. (1984) Explosives Detection. *Electronics & Power*. 30(9). pp. 701.
3. Gruznov, V.M. (2014) Obnaruzhenie vzryvchatyh veshhestv (sovremennoe sostojanie) [Explosives detection (current state)]. *Voprosy oboronnoj tehniki. Serija 16. Tehnicheskie sredstva protivodejstvija terrorizmu – Defense technology issues. Series 16. Technical means of countering terrorism*. 3-4 (69-70). pp. 94–99.
4. Gruznov, V.M., Baldin, M.N., Makas, A.L. & Titov, B.G. (2011) Development of explosives detection methods in Russia. *Journal of Analytical Chemistry*. 66(11). pp. 1236–1246. (In Russian).
5. Soldatov, V.P., Ovechkin, A.I. & Sidelnikov, V.N. et al. (1991) *Hromatograficheskaja kolonka* [Chromatography column]. Patent 968181, USSR.
6. Soldatov, V.P., Naumenko, I.I. & Efimenko, A.P. et al. (1991) *Polikapilljarnaja hromatograficheskaja kolonka* [Multicapillary chromatographic column]. Patent 4172415, USSR.
7. Efimenko, A.P., Naumenko, I.I. & Soboleva, V.K. (2007) Efficiency of multicapillary columns. *Journal of Physical Chemistry*. 81 (3). pp. 488–492. (In Russian).
8. Gorshkov, M.P. (1982) *Sposob analiza primesej v gazah* [Method for the analysis of impurities in gases]. Patent SU 966583 A1, USSR.
9. Buryakov, I.A. (2001) Ion current amplitude and resolution of ion mobility increment spectrometer (IMIS). *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*. 4(2). pp. 112–116.
10. Baldin, M.N. & Gruznov, V.M. (2013) Portable gas chromatograph with air as carrier gas for the determination of trace explosives. *Journal of Analytical Chemistry*. 68(11). pp. 1117–1122. (In Russian).
11. Buryakov, I.A. (2018) History of ion mobility increment spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 73(12). pp. 941–948. (In Russian).
12. Buryakov, I.A. (2005) *Javlenija perenosa ionov v gaze v jelektricheskom pole. Spektrometrija prirashhenija ionnoj podvizhnosti* [Phenomena of ion transport in a gas in an electric field. Ion Mobility Increment Spectrometry]. Dr. Sc. Thesis. Novosibirsk.
13. Zalewska, A., Pawłowski, W. & Tomaszewski, W. (2013) Limits of detection of explosives as determined with IMS and field asymmetric IMS vapour detectors. *Forensic Science International*. 226. pp. 168–172. doi: 10.1016/j.forsciint.2013.01.005
14. Buryakov, I.A., Kolomiets, Yu.N. & Lupp, V.B. (2002) *Spektrometr nelinejnosti drejfa ionov* [Ion Drift Nonlinearity Spectrometer]. Patent RU 2178929 C2, Russia.
15. Buryakov, I.A., Krylov, E.V. & Soldatov, V.P. (1991) Pribory i metody gazovogo elektroforeza [Instruments and methods for gas electrophoresis] In: *Himicheskij analiz ob'ektov okruzhajushhej sredy* [Chemical analysis of environmental objects]. Novosibirsk : Nauka. pp. 113–127.
16. Buryakov, I.A. & Kolomiets, Yu.N. (2003) Express determination of explosives and narcotics using a multicapillary gas chromatographic column and an ion mobility spectrometer. *Journal of Analytical Chemistry*. 58 (10). pp. 1057. (In Russian)
17. Owlstone Medical. (2009) Breath Analysis Products. [Online]. Available from: <https://www.owlstonemedical.com/products/lonestar/> (Accessed: 15.01.2020).
18. Quartz. (2015) A Canadian company called Cannabix is working on a cannabis-detecting breathalyzer machine. [Online]. Available from: <https://qz.com/453650/a-canadian-company-called-cannabix-is-working-on-a-cannabis-detecting-breathalyzer-machine/> (Accessed: 21.11.2019).
19. Kostarev, V.A., Kotkovskii, G.E., Chistyakov, A.A. & Akmalov, A.E. (2022) Detection of explosives in vapor phase by field asymmetric ion mobility spectrometry with dopant-assisted laser ionization. *Talanta*. 245. pp. 1–14. doi: 10.1016/j.talanta.2022.123414

20. Kostarev, V.A. (2022) *Vliianie parametrov lazernogo izlucheniia na obrazovanie ionov nitrosoedinenii v lazernoi UF spektrometrii ionnoi podvizhnosti* [Influence of Laser Radiation Parameters on the Formation of Ions of Nitro Compounds in Laser UV Ion Mobility Spectrometry]. Cand. Sc. Thesis. Moscow : National Research Nuclear University MEPhI.
21. Baldin, M.N. (2014) *Razrabotka portativnogo ekspressnogo khromatografa s vozdukhom v kachestve gaza-nositelia dlia opredeleniia sledovykh kolichestv organicheskikh veshchestv na meste vziatiiia probe* [Development of a portable express chromatograph with air as a carrier gas for the determination of trace amounts of organic substances at the sampling site]. Cand. Sc. Thesis. Tomsk ; Novosibirsk.
22. Gruznov, V.M., Filonenko, V.G. & Shishmarev, A.T. (1999) Sampling and injection of samples for high-speed gas chromatographic detection of vapors of organic substances. *Journal of Analytical Chemistry*. 54(11). pp. 1134–1139. (In Russian).
23. Gruznov, V.M., Filonenko, V.G. & Shishmarev, A.T. (2000) Express capture of vapors of substances from the air. *Thermophysics and Aeromechanics*. 7(4). pp. 617–620. (In Russian).
24. Gruznov, V.M. & Filonenko, V.G. (2011) *Skorostnoye kontsentrirovaniye i vikhrevoi otkor probe vozdukha pri obnaruzhenii sledovykh kolichestv organicheskikh veshchestv* [Rapid concentration and vortex air sampling for detecting trace amounts of organic substances]. Novosibirsk : IPGG SB RAS.
25. *LAVANDA-YU.* (n.d.) Pilot-M – portativnyi obnaruzhitel' (detektor) parov vzryvchatykh veshchestv [Pilot-M – portable detector of explosive vapors (gas analyzer)]. [Online]. Available from: <https://www.lavanda-u.ru/katalog/explosive-detector/8-pilot-m.html> (Accessed: 15.01.2023).
26. *SIBEL.* (n.d.) Detektor parov VV MO-2M, MO-2R [Explosive vapor detector MO-2M, MO-2R]. [Online]. Available from: <http://www.sibel.info/ru/explosives-detectors/mo-2m.html> (Accessed: 18.01.2023).
27. Soldatov, V.P., Kuznetsov, V.V. & Morozov, A.A. et al. (1981) *Metod obnaruzheniia nizkoletuchikh veshchestv* [Low Volatile Substances Detection Method]. Patent 969089, USSR.
28. Gruznov, V.M., Baldin, M.N., Pryamov, M.V. & Maksimov, E.M. (2017) Determination of the concentration of explosive vapors with remote automated sampling in the control of objects. *Journal of Analytical Chemistry*. 72(11). pp. 1000–1005. (In Russian).

Информация об авторе:

Грузнов Владимир Матвеевич – доктор технических наук, главный научный сотрудник Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН); профессор кафедры аналитической химии Новосибирского государственного университета. E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru. ORCID: 0000-0002-7903-3096.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Gruznov Vladimir M., Dr. Sc. (Engineering), chief researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); professor, Department of analytical chemistry, Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru. ORCID: 0000-0002-7903-3096.

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 8.11.2023; одобрена после рецензирования 27.11.2023; принята к публикации 12.12.2023

The article was submitted 8.11.2023; approved after reviewing 27.11.2023; accepted for publication 12.12.2023