



На правах рукописи

A handwritten signature in black ink is positioned to the right of the text 'На правах рукописи'. The signature is stylized and appears to be the author's name.

Эпинатьев Игорь Данилович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
СПЕКТРОМЕТРА ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ С СЕЛЕКТИВНЫМ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ МОЛЕКУЛ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ
И ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы
контроля природной среды, веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2 ФЕВ 2012

Москва – 2012

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Научный руководитель	доктор технических наук Артемьев Борис Викторович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук Буклей Александр Александрович
	доктор технических наук, профессор Павловец Георгий Яковлевич

Ведущая организация: ООО Научно-производственный центр
антитеррористической и криминалистической техники «СПЕКТР-АТ»

Защита диссертации состоится 22 февраля 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д520.010.01 ЗАО «Научно-исследовательский институт интроскопии МНПО «Спектр» по адресу: 119048, г. Москва, ул. Усачёва, д. 35, строение 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЗАО «Научно-исследовательский институт интроскопии МНПО «Спектр».

Автореферат разослан  января 2012 г.

Учёный секретарь диссертационного Совета,
кандидат технических наук

 Н.В. Коршакова

1. Общая характеристика работы

Актуальность. Противодействие угрозам террористических актов с применением взрывчатых веществ (ВВ) является в настоящее время одной из приоритетных задач для мирового сообщества. Осуществление этого противодействия невозможно без оснащения соответствующих служб техническими средствами для эффективного обнаружения и идентификации ВВ, скрытых в различных объектах. В 2011г. Указом Президента РФ № 899 утверждены «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в РФ и перечень критических технологий РФ». На первом месте в них стоит разработка методов и средств по борьбе с терроризмом.

Одним из технических путей решения проблемы обнаружения и идентификации взрывчатых веществ является разработка и применение более совершенных и высокочувствительных аппаратных средств, реагирующих на сверхмалые концентрации ВВ. В условиях массового перемещения людей и грузов различного назначения именно технические средства контроля дают объективную оценку наличия тщательно замаскированных и опасных ВВ при обследовании объектов, повышая вероятность их обнаружения. Наряду со средствами стационарного контроля, к которым относятся крупногабаритные дорогостоящие устройства, большой интерес представляют портативные и мобильные приборы. Такие приборы можно размещать в аэропортах, вокзалах и других пунктах перемещения людей, хранения багажа и грузов для осуществления непрерывного мониторинга и контроля наличия ВВ в режиме реального времени.

В настоящее время наиболее распространенными методами контроля взрывчатых веществ являются:

- ядерный квадрупольный резонанс;
- ядерный магнитный резонанс;
- электронный спиновый резонанс;
- рентгеновские методы (эмиссия, абсорбция);
- активация быстрыми нейтронами;
- спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская);
- хромато-масс-спектрометрия;
- спектроскопия подвижности ионов.

При реализации первых 6 методов анализируются молекулярная и/или кристаллическая структура вещества, плотность атомов азота (углерода, кислорода), повышенное содержание которых характерно для ВВ. Эти методы применяются, как правило, бесконтактно "на просвечивание" и представлены дорогостоящим крупногабаритным оборудованием, для обслуживания которого требуется персонал достаточно высокой квалификации. Характерной особенностью этих методов является наличие достаточно большого порогового

значения массы ВВ, которую можно обнаружить, что связано с их относительно низкой чувствительностью.

Последние два из вышеперечисленных методов предназначены для анализа сверхмалых концентраций паров ВВ в воздухе и следовых количеств ВВ, которые могут находиться на различных поверхностях. Однако хромато-масс-спектрометры, также как и первые 6 систем контроля, являются дорогостоящими приборами.

Актуальной задачей является создание ручных портативных и переносных приборов, которые могут быть использованы в практической работе для обнаружения следовых количеств ВВ на средствах доставки (крышка багажника, руль управления автомобилем и т.п.). Следы взрывчатки могут быть обнаружены на пальцах и одежде подозреваемого лица при проведении поисковых операций. Наличие ВВ является единственным достоверным признаком присутствия взрывного устройства в подозрительном объекте. В любом случае досмотр личности проводится гласно.

Газоанализаторы на основе спектрометрии подвижности ионов (СПИ) в базовом исполнении в настоящее время довольно широко распространены. Однако у большинства выпускаемых приборов имеется существенный недостаток, связанный со слабой селективностью. С помощью такого анализатора можно установить факт наличия ВВ, но не всегда распознать, какое именно из них обнаружено.

Таким образом, существует необходимость в научном обосновании технических решений по созданию компактного высокочувствительного спектрометра подвижности ионов для обнаружения и идентификации взрывчатых веществ, в том числе и в полевых условиях.

Целью работы является разработка и исследование модифицированного спектрометра подвижности ионов с селективным концентрированием молекул для обнаружения и идентификации взрывчатых веществ.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. исследование способов повышения чувствительности за счёт использования различных современных концентраторов молекул;
2. поиск и научно-техническое обоснование путей и методов повышения селективности спектрометров подвижности ионов;
3. разработка метода оценки эффекта распознавания ВВ, основанного на математической обработке круговых диаграмм образов, полученных в ходе измерений спектров подвижности ионов ВВ;
4. разработка структуры и технического облика модифицированного спектрометра подвижности ионов с селективным концентрированием молекул для обнаружения и идентификации ВВ;
5. проведение экспериментальных исследований и анализ спектров подвижности ионов ВВ, полученных с помощью спектрометра с селективным концентрированием молекул для обнаружения и идентификации взрывчатых веществ.

Научная новизна результатов диссертационных исследований состоит в следующем:

1. На основе проведенных исследований предложен способ увеличения чувствительности и селективности модифицированного спектрометра для детектирования следовых количеств взрывчатых веществ за счёт концентрирования анализируемого вещества с помощью специальных полимерных материалов, наносимых в виде пленок на поверхность предварительного концентратора.

2. Научно обоснован и разработан метод экспериментальной оценки эффекта распознавания ВВ, основанный на математической обработке круговых диаграмм образов, полученных в ходе измерений спектров подвижности ионов ВВ. Проведен расчет вероятности достоверного обнаружения и вероятности ложных тревог срабатывания при обнаружении ВВ.

3. Предложены пути технической реализации и создан образец модифицированного спектрометра подвижности ионов с селективным концентрированием молекул для обнаружения и идентификации ВВ, в состав которого, наряду со СПИ-анализатором, вошли модули пробоподготовки, предварительного концентрирования, управления работой СПИ-анализатора, обработки спектров и анализа полученной информации.

4. Показано, что пороговая чувствительность разработанного малогабаритного спектрометра на порядок выше по сравнению с известными аналогами. Вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ составила $\geq 97\%$, а вероятность ложных срабатываний при обнаружении ВВ $\leq 3\%$.

Практическая ценность работы состоит в том, что разработан высокочувствительный модифицированный спектрометр подвижности ионов с селективным концентрированием молекул, позволяющий обнаруживать и идентифицировать взрывчатые вещества. Испытаниями спектрометра по обнаружению и распознаванию различных ВВ, проведенными в ООО НПЦ «СПЕКТР-АТ», подтверждены заявленные характеристики прибора.

Получены новые экспериментальные данные по определению спектров более 28 взрывоопасных соединений. Эти результаты реализованы при разработке ТЗ на ОКР «Создание приборного комплекса на основе спектрометра подвижности ионов и мультисканальной наносенсорной системы для обнаружения и распознавания взрывчатых и химически опасных веществ». по программным мероприятиям 2.2-2.6 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по заказу Министерства образования и науки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ повышения чувствительности и селективности спектрометра подвижности ионов за счет предварительного концентрирования сверхмалых количеств ВВ, на основе специальных тонкопленочных абсорбирующих элементов с применением молекулярно-импринтированных полимеров.

2. Методика экспериментальной оценки эффекта распознавания ВВ и расчета вероятности достоверного обнаружения и вероятности ложных срабатываний при обнаружении ВВ, основанная на математической обработке круговых диаграмм образов, полученных в ходе измерений спектров подвижности ионов.

3. Структура и технический облик высокочувствительного модифицированного спектрометра подвижности ионов с селективным концентрированием молекул для обнаружения и идентификации ВВ.

4. Новые экспериментальные данные по отображению спектров 28 видов взрывоопасных соединений в виде круговых диаграмм, что является более наглядной формой представления данных для оператора в практической работе.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на Всероссийской конференции «Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности» 18-19 мая 2011 г. (г. Москва) и на XXIII Симпозиуме "Современная химическая физика" 23 сентября – 4 октября 2011 г. (г. Туапсе). Отдельные разделы диссертации обсуждались на научных семинарах отдела проблем химической безопасности Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН и ЗАО «Научно-исследовательский институт интроскопии МНПО «Спектр».

Публикации. По теме диссертации имеется 6 публикаций, из них 3 в журналах, входящих, в соответствии с решением ВАК, в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, и 3 в журналах и материалах Российских научных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 7 таблиц и 70 ссылок на литературные источники.

2. Содержание работы

Во **введении** обоснованы актуальность работы, цель работы, методы исследования, научная новизна, практическая значимость и внедрение результатов работы, основные положения, выносимые на защиту, а также представлены данные об апробации, объеме и структуре работы.

В **первой главе** диссертации проведён обзор методов и технических средств по обнаружению и идентификации ВВ с анализом их эффективности в качестве портативных и мобильных приборов, а также дан анализ основных направлений в области повышения чувствительности и селективности физико-химических методов обнаружения и распознавания ВВ.

Согласно общепринятому определению, взрывчатые вещества – это химические соединения или смеси веществ, способные к быстрому, самораспространяющемуся превращению, с выделением большого количества тепла и образованием газообразных продуктов.

По составу ВВ разделяют на две большие группы:

- первая группа индивидуальные соединения и смеси. Важнейшими представителями первой группы являются: *нитросоединения*, среди которых

наибольшее значение имеют *полонитросоединения* ароматического ряда и их производные, например тринитротолуол (тротил), тринитрофенол и др., а также *нитроамины*, например, гексоген, октоген, тетрил. Известны и другие классы взрывчатых соединений, практически имеющие меньшее значение.

- вторая группа — взрывчатые смеси, которые часто готовят из соединений, способных окисляться (горючих), и веществ, содержащих значительные количества кислорода (окислителей). При взрывчатом превращении элементы горючего окисляются за счет кислорода, содержащегося в окислителе.

В настоящее время для обнаружения и распознавания взрывчатых веществ привлечен практически весь арсенал существующих физико-химических методов анализа вещества. В зависимости от методологии проведения анализа, эти методы можно подразделить на две большие категории: методы объемного анализа и методы следового детектирования (рис.1).

Методы *объемного анализа* включают в себя обнаружение макроскопической массы ВВ, основанное либо на его прямом визуальном наблюдении при просвечивании проникающим излучением или частицами, либо на регистрации молекулярных или ядерных характеристик ВВ, получаемых в ходе облучения ВВ. Объемные методы менее зависимы, чем следовые, от техники приготовления образца (техники его отбора), и на них не влияет фоновый эффект.

Существенным обстоятельством является стоимость оборудования и область его применения, для "объемных" методов измерений стоимость значительно выше, чем для "следовых" методов измерений. На практике область применения в большинстве случаев ограничена габаритами. В настоящей работе исследованы и разработаны методы следового анализа, в связи с чем в дальнейшем методы объемного анализа не рассматриваются.



Рисунок 1. Основные методологические группы аналитических методов анализа взрывчатых веществ: методы объемного и следового детектирования

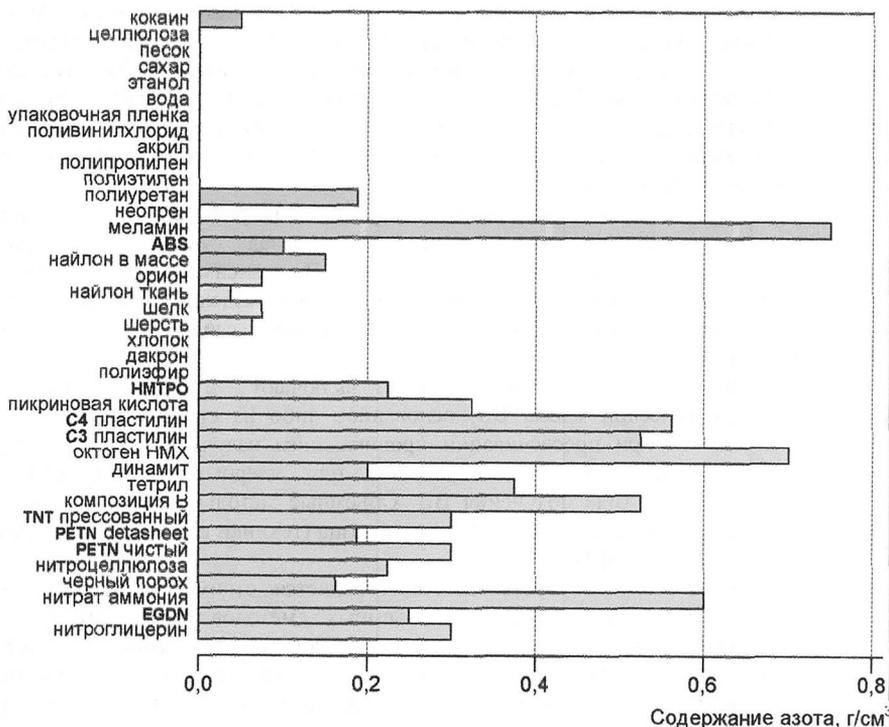


Рисунок 2. Содержание азота в различных группах веществ

На рис.2 показана диаграмма содержания азота в различных веществах: взрывчатых веществах, наркотиках, полимерных и тканевых материалах. Видно, что группа ВВ значительно выделяется на фоне остальных веществ по удельному содержанию азота.

Для всех типов ВВ характерна большая концентрация ядер азота (порядка 10^{21} см⁻³), что в несколько десятков раз превышает содержание азота даже при больших концентрациях азотистых удобрений в почве.

Технология *следового анализа* включает в себя химическое детектирование ВВ путем отбора и анализа микроскопических количеств их паров или частиц. К следовому детектированию относятся несколько методов с использованием различных датчиков и сенсоров. Например, человек, пыгающийся пройти через пункт контроля с прикрепленным к телу ВВ, будет обнаружен с помощью именно методов следового анализа, а не методов объемного анализа. Более подробно рассмотрим применение метода СПИ.

Как отечественные, так и зарубежные фирмы-производители выпускают

обнаружители ВВ, основанные на принципах спектроскопии подвижности ионов, предназначенные для обнаружения взрывчатых веществ и наркотиков, которыми оснащаются главным образом службы безопасности аэропортов и т.п. Зарубежные фирмы пока отдают предпочтение времяпролетным устройствам, среди них спектрометры Sabre 4000 (фирма Barringer), Itemiser3 (фирма Ion Track Instruments), Plastec Explosives Detector (фирма Graseby), Drager IMS 5600 и Drager IMS 5700. Чувствительность этих приборов для различных веществ и режимов измерения от 10^{-9} до 10^{-12} г/см³. Из приборов российского производства необходимо упомянуть газоанализаторы-детекторы взрывчатых веществ Шельф ДС, Крон-ВВ, Кербер и Пилот-М1 основанные на нелинейной дрейфовой спектроскопии подвижности ионов. Их пороговая чувствительность находится на уровне $\sim 10^{-13}$ г/см³ (табл.1).

Проведенный анализ технических решений, основанных на измерении подвижности ионов, показал, что имеется два, существенно различающихся направления в их разработке и усовершенствовании. Одно направление связано с созданием времяпролетных спектрометров подвижности ионов, а второе – с разработкой так называемых нелинейных дрейфовых спектрометров.

Например, в Международном аэропорту Шереметьево в конце 2005 г. был установлен рамочный детектор нового поколения "Sentinel II", разработанный компанией "Smiths Heimann GmbH", на принципе спектроскопии подвижности ионов. Только после установки этого оборудования в аэропорту его система безопасности была признана удовлетворяющей международным требованиям, в частности требованиям TSA (Transportation Security Administration) – Департамента транспортной безопасности США. Однако этот детектор не является портативным, не обладает достаточной селективностью, а следовательно не обеспечивает надёжность идентификации ВВ различной природы.

По мере развития технологий изготовления ВВ и появления их новых видов, обнаружение таких ВВ становится все более сложным. В частности, существует проблема надежного обнаружения ВВ с очень низким давлением выделяемых ими паров или низким уровнем излучения частиц, при сокращении времени поиска.

В последнее десятилетие весьма интенсивно развивается метод спектрометрии подвижности ионов, называемой иногда, дрейфовой спектрометрией, основанный на измерении в газовой фазе подвижностей ионов, образованных тем или иным способом из молекул анализируемого соединения (аналита). В анализаторах, основанных на этом методе, не требуется создания высокого вакуума, что существенно упрощает их конструкцию по сравнению с другими аналитическими устройствами, где используются процессы ионизации (например, таких как масс-спектрометры, хромато-масс-спектрометры, электронные спектрометры). Кроме того, дрейфовые спектрометры обладают хорошей чувствительностью и селективностью, портативны, недороги и не требуют высококвалифицированного персонала для эксплуатации.

Таблица 1. Обнаружители взрывчатых веществ

№	Прибор, изготовитель	Габариты (В*Ш*Г), см, вес, кг	Чувствительность	Время анализа, с/сек.	Метод
1	Vapor Tracer 2 (США)	41*13*23 см/ 3. кг	10^{-11} г/см ³	8	ITMS
2	"Itemiser 3" (США)	38*48*50см /12 кг	10^{-11} г/см ³	8	ITMS
3	"Quantum Sniffer QS-N150" (Канада)	49*13*19см /5,4 кг	10^{-12} г/см ³	10	IMS
4	"SABRE 4000" Smiths Heimann (Германия)	40 * 34 *32 см/ 2,6 кг	10^{-9} г/см ³	10	IMS
5	Пилот-М1 (Россия)	30*18*9 см/2 кг	10^{-13} г/см ³	1	СПИ
6	КРОН ВВ (Россия)	26*7*27 см /1,3 кг	10^{-13} г/см ³	1	СПИ
7	"Кербер" (Россия)	12*12*32, /3 кг	10^{-12} г/см ³	5	СПИ
8	Сапсан-1 /Россия/	Н/Д /6 кг	10^{-13} г/см ³	8	СПИ
9	"Шельф-ДС" (Россия)	Н/Д /2,5 кг	10^{-13} г/см ³	2	СПИ
10	МО-2М (Россия)	30*811 см / 1,3 кг	10^{-13} г/см ³	2	СПИ

Следует отметить, что существенный вклад в разработку и создание спектрометров подвижности ионов внесли отечественные фирмы ФГУП НПО "Элерон", ООО "Лаванда-Ю", научные коллективы МИФИ и МИРЭА.

В настоящее время спектроскопия подвижности ионов является лидирующей технологией для эффективного обнаружения взрывчатых веществ, наркотиков и боевых отравляющих веществ.

Во второй главе рассмотрены теоретические основы спектрометрии подвижности ионов, исследованы методы повышения чувствительности в аппаратуре на основе СПИ. Разработаны алгоритмы обработки информации и распознавания ВВ.

Метод спектрометрии подвижности ионов заключается в исследовании зависимости подвижности ионов от их заряда, массы и структуры. Подвижностью ионов называется отношение скорости их направленного равномерного движения через газ к напряженности электрического поля, вызывающего это движение и определяется из формулы:

$$v = KE, \quad (1)$$

где v – скорость дрейфа (см/с), K – подвижность иона (см²/В·с) и E – напряженность электрического поля (В/см).

Согласно известному уравнению Мэйсона-Шампа, подвижность иона в газе определяется как свойствами самого иона, так и свойствами дрейфового газа:

$$K = \frac{3q}{16N\Omega} \left(\frac{2\pi}{\mu k T_{eff}} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{Mt}{M+t}, \quad (2)$$

где q – заряд иона (Кл), N – плотность газа (мол/см³), Ω – сечение рассеяния (см²), μ – приведенная масса (г), M и t – массы иона и молекулы газа соответственно (г), k – константа Больцмана, T_{eff} – эффективная температура (К).

Формула (2) справедлива для случая дрейфа в слабых электрических полях, причем мерой является не сама величина напряженности поля, а энергия, приобретаемая ионом на расстоянии длины свободного пробега.

Хотя корреляция масса-подвижность и является определяющей в методе СПИ, структурные отличия при одинаковой массе приводят к существенным различиям в величинах подвижностей (до 15%).

В случае сильных полей полуэмпирическим обобщением (2) является:

$$K(E/N) = K(0)(1 + \alpha(E/N)), \quad (3)$$

где $K(0)$ – подвижность в нулевом поле, а α – некоторая четная функция (она не может зависеть от нечетных степеней E , т.к. уравнение (1) – векторное, а K – скалярный коэффициент).

Для достижимых без пробоя при атмосферном давлении полей (~30 кВ/см), величина α может достигать 0,15.

Возникают две возможности описания свойств индивидуальных ионов: либо по коэффициентам $K(0)$ в слабых полях, либо по функциям $K(E/N)$ в сильных. Таким образом, могут быть реализованы два принципиально отличающихся типа приборов: времяпролетный спектрометр для слабых полей и нелинейный дрейфовый спектрометр (НДС) – для сильных.

Преимуществом времяпролетных спектрометров является простота теоретического рассмотрения принципов их работы и интерпретации получающихся спектров, что позволяет создавать унифицированную базу полученных с их помощью спектральных данных. Недостатком таких спектрометров является их слабая, ограниченная разрешающая способность по определению различных ВВ.

Нелинейные дрейфовые спектрометры, напротив, обладают высокой разрешающей способностью, которая, в принципе, может и далее увеличиваться. Однако, спектры, получаемые на нелинейных дрейфовых

спектрометрах различной конструкции, имеют специфичный для каждой конструкции вид.

В настоящей работе в качестве физико-химического метода обнаружения и регистрации паров взрывчатых веществ выбрана одна из разновидностей спектрометрии подвижности ионов – нелинейная дрейфовая спектрометрия с использованием современных перспективных химических сенсоров и предварительной концентрацией исследуемого ВВ.

Ниже изложена методика оценки вероятностей достоверного обнаружения и ложного срабатывания для разработанного спектрометра.

Основные параметры спектрометра, позволяющие судить о качестве обнаружения ВВ: *вероятность достоверного обнаружения* и *вероятность ложной тревоги*.

Вероятность достоверного обнаружения P_v - вероятность того, что датчик сработает при наличии ВВ. P_v - величина статистическая, оценивается по результатам серии испытаний и, как следствие, зависит от принятой методики испытаний.

Вероятность ложной тревоги P_f - вероятность, того, что за время T произойдет ложное срабатывание датчика. Статистически оценивается частотой ложных тревог - количеством ложных тревог за определенный интервал времени. Средний интервал времени между двумя последовательными ложными срабатываниями называется наработкой на ложное срабатывание (T_f). В представлении о пуассоновском характере потока ложных тревог можно записать:

$$P_f = 1 - \exp(-t_p/T_f)$$

где P_f - вероятность ложной тревоги; t_p - время нахождения датчика в работоспособном состоянии.

Если плотности вероятности случайных функций, описывающих смесь сигнала и помех и только помехи, обозначить через P_x и P_n соответственно, то условная *вероятность достоверного обнаружения* определяется как:

$$P_v = \int_{x_0}^{\infty} p_x(x) dx \quad (4)$$

В отсутствие сигнала можно принять ложное решение, оцениваемое условной *вероятностью ложной тревоги*:

$$P_f = \int_{x_0}^{\infty} p_n(x) dx \quad (5)$$

По определению *вероятность достоверного обнаружения* – это вероятность того, что датчик сработает при наличии ВВ, а *вероятностью ложной тревоги* – это вероятность, того, что за время T произойдет ложное срабатывание датчика.

В рамках лабораторных испытаний по упрощенной схеме, оценка этих величин может быть произведена с помощью формул (4) и (5) при измерении

разброса данных экспериментальных спектров СПИ в предположении о стандартном распределении ошибок. С целью оценки разброса экспериментальных величин производились по три независимых измерения для каждого из ВВ, участвующих в испытании.

Представление спектров подвижности ионов в форме круговых диаграмм образов

В настоящей работе, распознавание ВВ реализовывалось на базе компараторного блока модифицированного спектрометра путем сравнения полученного спектра подвижности ионов со спектрами из банка реперных спектров. Сравнение производилось с использованием специально разработанного программного продукта, сходного с компьютерной программой VaporPrint™ технологии "Электронный нос" фирмы Electronic Sensor Technology, в которой анализируемые данные (хроматограммы) вводятся в программу обработки в виде круговых диаграмм образов.

Преобразование осуществлялось следующим образом. Спектр подвижности ионов представляет собой зависимость сигнала (ионный ток), получаемого на коллекторе ионов, расположенном вслед за дрейфовой камерой, от величины смещающего линейно изменяющегося (во времени) напряжения, приложенного к обкладкам дрейфовой камеры. Величина ионного тока I пропорциональна количеству ионов данного типа (данного ВВ), которые достигли коллектора ионов, то есть пропорциональна концентрации паров ВВ данного типа в воздухе. Изменяющееся смещающее напряжение U позволяет сканировать поступление на коллектор ионов различного типа в зависимости от величины их подвижности. Расположение и интенсивность пиков в спектре подвижности ионов содержат информацию о типе и концентрации данного вещества (рис.3).

Именно круговая диаграмма позволяет визуально быстро оценить сходство или различие двух образов. Это качество было использовано при составлении алгоритма для выработки его метрической составляющей.

Переход от обычного спектра подвижности ионов к круговой диаграмме осуществлялся путем преобразования декартовых координат $\langle I, U \rangle$ в полярные координаты $\langle R, \theta \rangle$ с помощью формулы:

$$\begin{aligned} R &= I \\ \theta &= 360^\circ \times (U - U_{min}) / (U_{max} - U_{min}) \end{aligned} \quad (6)$$

где U_{max} и U_{min} – максимальная и минимальная величины линейно изменяющегося напряжения, соответственно.

Часто вместо величины линейно изменяющегося напряжения используют время, которому оно пропорционально. Тогда θ рассчитывается по формуле:

$$\theta = 360^\circ \times t / t_{max} \quad (7)$$

Важной особенностью интерпретации данных, полученных от сенсоров, является их представление в виде круговой диаграммы. Это дает графический

образ, который существенно повышает надежность идентификации ВВ и облегчает работу оператора на контрольно-пропускном пункте.

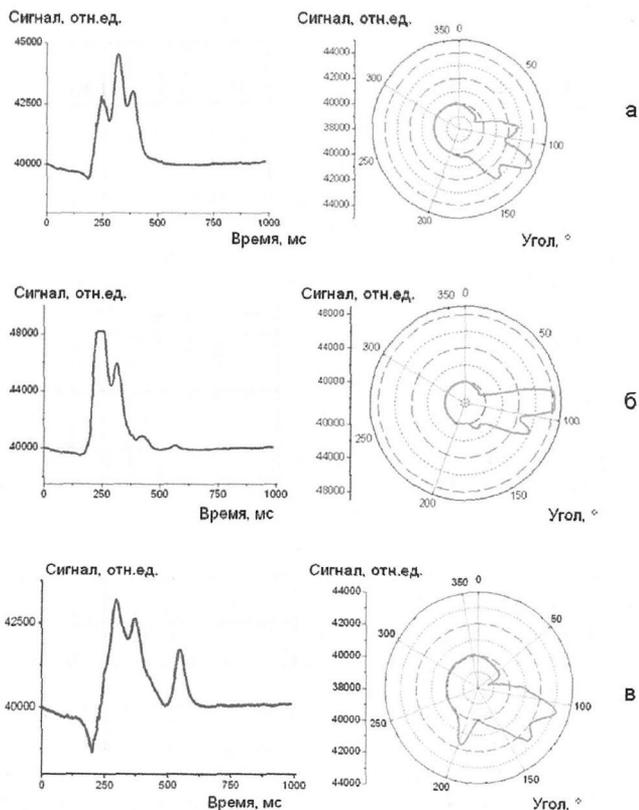


Рисунок 3. Спектры подвижности ионов и соответствующие им круговые диаграммы ВВ: а – нитроглицерин; б – ЭГДН; в – эластин.

Задача распознавания ВВ решалась в два этапа. На первом этапе данные анализа воздушной среды на содержание паров ВВ, полученные с помощью модифицированного спектрометра, преобразовывались к виду круговых диаграмм: преобразование исходных данных по зависимости сигнала ионного тока спектрометра подвижности ионов от величины линейно изменяющегося напряжения на обкладках дрейфовой камеры к удобному для распознавания виду круговых диаграмм зависимости сигнала от угла, пропорционального напряжению.

Разработанный на основе такого подхода алгоритм распознавания образов в форме круговых диаграмм паров ВВ имеет структуру, показанную на рис. 4.

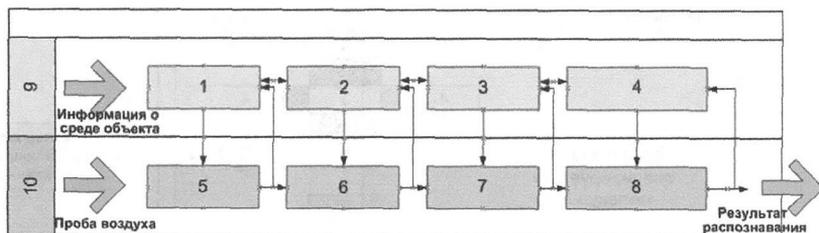


Рисунок 4. Алгоритм распознавания образов паров ВВ, представленных в форме круговых диаграмм; 1 – анализ объекта; 2 – выбор системы; 3 – разработка системы признаков; 4 – разработка подсистемы анализа и классификации; 5 – измерение спектра подвижности ионов; 6 – получение круговой диаграммы; 7 – выделение признаков диаграммы; 8 – распознавание: сравнение с репером, отнесение к типу ВВ; 9 – структурные характеристики алгоритма; 10 – алгоритм распознавания образов

На втором этапе производилась процедура распознавания с помощью компьютерной программы: сравнение *метрики* круговых диаграмм, полученных из опыта, с *метрикой* реперных спектров ВВ, находящихся в банке данных и указание принадлежности экспериментальной круговой диаграммы к определенному типу ВВ с оценкой вероятности такого отнесения.

В рамках разработанного алгоритма определена оптимальная структура спектрометра для его использования в различных условиях.

В **третьей главе** проанализированы технические решения современных концентраторов частиц, основанных на принципе адсорбции/десорбции анализируемого вещества, изложены разработанные пути и методы повышения селективности для надежной идентификации взрывчатых веществ.

Показано, что в большинстве описанных в литературе устройств концентрирования отсутствует внутренний контроль за количеством адсорбированного вещества. Данное обстоятельство создает значительные неудобства, так как не ясно, в какой именно момент времени от начала процесса адсорбции следует скачкообразно поднять температуру для осуществления десорбции. Для веществ с высоким давлением насыщенных паров это время мало, а при переходе к слабо летучим ВВ оно увеличивается. Многократное повторение пробных анализов приводит к неоправданному увеличению времени анализа.

В составе спектрометра, являющегося предметом настоящей разработки, предложен и исследован концентратор анализируемых молекул с использованием в качестве адсорбирующего материала пленок молекулярно импринтированных полимеров (МИП). Концентратор снабжен акустическим анализатором количества адсорбируемых молекул, выполняющим роль массоконтролирующего устройства, и нагревателем. Блок-схема концентратора показана на рис. 5.



Рисунок 5 - Блок-схема концентратора анализируемых молекул ВВ;

1 – блок пробоподготовки, 2 – пленка молекулярно импринтированного полимера, 3 – кварцевая пластина, 4 – электроды, 5 – нагреватель – элемент Пельтье, 6 – блок управления температурой, 7 – прибор для измерения электрических характеристик четырехполосников

Синие сплошные линии – перемещение потока газа-носителя, содержащего пары ВВ. Красные штриховые линии – электрические соединения между функционирующими блоками системы, передающие управляющие сигналы и сигналы спектра подвижности ионов. Отдельно изображен (зеленым цветом) генератор линейно изменяющегося напряжения входящий в спектрометр.

Конструкция концентратора представляет собой емкость, содержащую акустический резонатор, на поверхности которого в качестве абсорбера нанесена пленка МИП, содержащая наномолекулярные ловушки, которая специфическим (селективным) образом может абсорбировать в своем объеме молекулы ВВ, и нагреватель с возможностью скачкообразного подъема температуры.

В разработанном концентраторе для определения массы абсорбированного вещества используется метод пьезоэлектрического микровзвешивания. Акустический резонатор это кварцевая пластина, вырезанная из монокристалла кварца под определенным углом. Сверху и снизу этой пластины нанесены золотые электроды. При подключении к этим электродам переменного напряжения пластина начинает колебаться за счет явления обратного пьезоэффекта.

При определенной частоте переменного напряжения в такой колебательной системе наступает резонанс. При осаждении анализируемых молекул ВВ на поверхности полимерной пленки, нанесенной на верхний электрод кварцевой пластины, происходит изменение резонансной частоты колебаний резонатора, на основании чего определяется масса осажденного (абсорбированного) вещества. При превышении этой массы заранее установленной величины автоматически включается нагреватель (элемент Пельтье), температура пластины и полимерной пленки скачкообразно возрастает, абсорбированные молекулы десорбируются, и их поток направляется в ионизационную камеру спектрометра.

В четвёртой главе представлены результаты экспериментальных исследований и испытаний модифицированного спектрометра подвижности ионов.

Блок-схема разработанного спектрометра представлена на рис.6, на котором показаны также элементы алгоритмов управления и обработки информации. Система управления информацией, ядро которой составляет микроконтроллер, а также алгоритм ее обработки, собраны в тандеме компараторный блок – персональный компьютер (ПК).

Данная система обеспечивает следующие функции: управление генератором высоковольтного асимметричного напряжения, контроль уровней напряжений схем питания, формирование сигнала для генератора линейно-изменяющегося напряжения, управление всасывающим насосом, обмен информацией с усилителем, передачу данных к аналогово-цифровому преобразователю и ПК, обработку информации и ее сопоставление с банком реперных спектров ВВ, выдачу сигналов в блок визуализации.

Два независимых газовых потока – анализируемого газа 1 и газа-носителя 2 (рис. 6) поступают в блок отбора пробы, а затем, по газотранспортной линии 3 в блок пробоподготовки для концентрирования. Затем анализируемый газ по линии 4 направляется в ионизационную камеру, по линии 5 в дрейфовую камеру, после чего анализируемая фракция разделенного потока ионов по линии 6 направляется в коллектор (цилиндр Фарадея) для регистрации.

Для проведения испытаний спектрометра по обнаружению и распознаванию паров ВВ в воздухе использовались тест-образцы. Для каждого из ВВ было изготовлено по три тест-образца и независимо измерены три спектра с целью оценки разброса экспериментальных величин и дальнейшего определения возможностей спектрометра. Спектры измерялись при обдувании засасывающего отверстия спектрометра паровоздушным потоком, который поступал из тест-образцов при их продуве с помощью стандартного газогенератора ГП-102. Затем спектры преобразовывались в круговые диаграммы.

На рис.7, для примера, представлены в наложении круговые диаграммы спектров образцов тротила, нитроманита и гексогена. Отчетливо видно, что круговые диаграммы трех различных ВВ существенно отличаются друг от друга. Данный факт является экспериментальной основой для идентификации ВВ на основе метода сравнения *метрики* круговых диаграмм, полученных из опыта, с *метрикой* реперных спектров подвижности ионов паров ВВ, находящихся в банке данных.

Проведены также испытания спектрометра по обнаружению и распознаванию следов ВВ на поверхности предметов. Для этого на поверхность бумаги наносились следовые количества ВВ методом напыления кистью и удаления излишков. Измерения спектров производились путем засасывания паров ВВ, возгоняющихся с поверхности бумаги, через входное отверстие спектрометра. Испытания проводились с использованием в качестве ВВ гексогена, динамита и ЭГДН (см.табл.2).

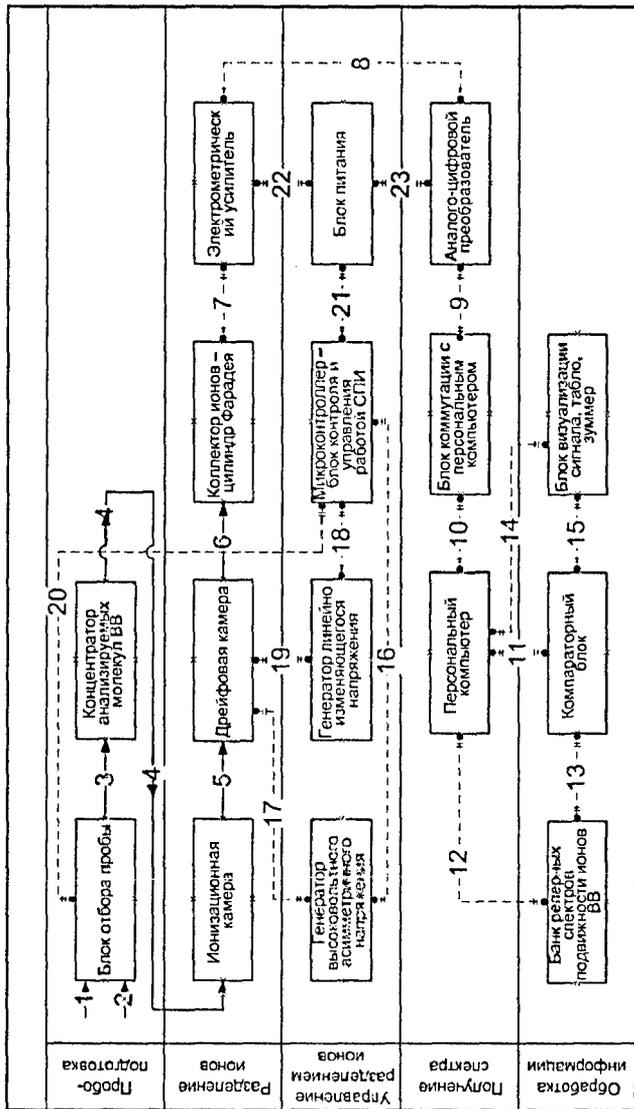


Рисунок 6. Блок-схема приборного комплекса СПИ для обнаружения и распознавания ВВ и алгоритмов обработки информации в аппаратуре спектроскопии подвижности ионов. Синие сплошные линии – перемещение потока газа-носителя, содержащего пары ВВ. Красные штриховые линии – электрические соединения между функционирующими блоками системы, передающие управляющие сигналы и сигналы спектра подвижности ионов. Зеленые штриховые линии – силовые электрические соединения, передающие электропитание

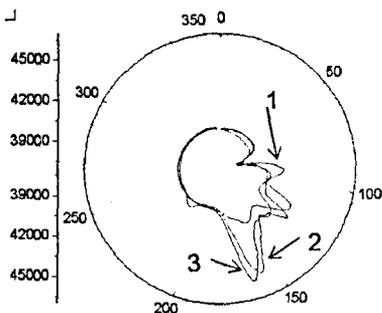


Рисунок 7. Круговые диаграммы спектров ВВ: 1 – тротила, 2 – нитроманита, 3 – гексогена.

Процедура испытаний заключалась в следующем. Вначале с помощью спектрометра засасывался воздух с поверхности исходной бумаги, на которой отсутствовали следы ВВ. Затем на поверхность бумаги наносилось ВВ, после чего засасывался воздух, содержащий пары с расстояния ~ 1-2 см.

После этого спектральные данные пересчитывались в виде круговых диаграмм образов ВВ, которые сравнивались с фоновыми диаграммами образа воздуха, засасываемого с исходной "чистой" поверхности бумаги (рис. 8).

Визуальное сравнение этих диаграмм демонстрирует их значительное различие. Особенно заметны отличия диаграмм гексогена и ЭГДН от диаграммы воздуха. В случае с динамитом различия не столь существенны, однако существуют. Таким образом при анализе поверхности объекта компараторный блок спектрометра выдает не только сигнал о наличии ВВ в виде следов на поверхности, но и информацию о том, следы какого именно ВВ присутствуют на этой поверхности.

На основе полученных диаграмм спектров для всех исследованных ВВ были рассчитаны параметры чувствительности, вероятности достоверного обнаружения и ложной тревоги. Эти данные представлены (табл. 2).

Вероятности достоверного обнаружения критической массы ВВ ($\geq 97\%$), также как вероятности ложных тревог срабатывания ($\leq 3\%$), приведенные в таблице 2, не зависят от его агрегатного состояния, формы и вида ВВ, а также от принятых мер маскировки, так как объектом обнаружения являются пары ВВ, концентрация которых в воздушной среде не зависит от этих условий. Спектрометр дает возможность обнаруживать ВВ в любом виде.

Проведенные испытания и исследования высокочувствительного спектрометра с селективным концентрированием молекул для обнаружения и идентификации взрывчатых веществ по обнаружению и распознаванию взрывчатых веществ 28 наименований из классов нитросоединений, нитроаминов, эфиров азотной кислоты, солей азотной кислоты и пр., показали, что оснащение его системой управления и модулем обработки спектров, снабженного программой оценки вероятностей достоверного обнаружения ВВ и ложного срабатывания системы, позволяют значительно расширить возможности метода СПИ по обнаружению и распознаванию ВВ.

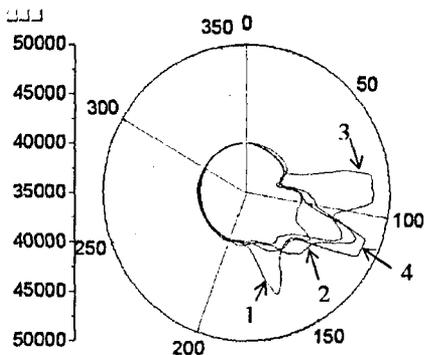


Рисунок 8. Круговые диаграммы следов ВВ на поверхности и воздухе: 1 – гексоген, 2 – динамит, 3 – ЭГДН; 4 – воздух.

Таблица 2. Параметры чувствительности, вероятности срабатывания и ложной тревоги, полученные в ходе исследований и испытаний.

№	ВВ	Пороговая чувствительность, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	Вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ, %	Вероятность ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ, %
1	С-4	$1,0 \times 10^{-14}$	97	4
2	RDX	$1,1 \times 10^{-14}$	98	5
3	Гексоген российский	$1,0 \times 10^{-14}$	97	4
4	Динамит	$1,3 \times 10^{-14}$	97	4
5	Нитроглицерин	$1,0 \times 10^{-14}$	98	5
6	Нитратные пороха	$1,1 \times 10^{-14}$	98	5
7	Нитроманит	$1,0 \times 10^{-14}$	97	4
8	Пластит российский	$1,0 \times 10^{-14}$	97	4
9	ТНТ	$1,1 \times 10^{-14}$	98	4
10	Тротил	$1,1 \times 10^{-14}$	97	4
11	Тротил концентрат	$1,1 \times 10^{-14}$	98	5
12	ЭГДН	$1,2 \times 10^{-14}$	99	3
13	ЭДНА	$1,3 \times 10^{-14}$	99	5
14	Артиллерийский порох	$1,1 \times 10^{-14}$	98	5
15	Триацетонтрипероксид	$1,0 \times 10^{-14}$	99	3
16	2,4-динитротолуол	$1,0 \times 10^{-14}$	99	5
17	Октоген	$1,1 \times 10^{-14}$	98	4

№	ВВ	Пороговая чувствительность $\Gamma_{\text{СМ}}^3$	Вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ, %	Вероятность ложных тревог срабатывания индикации обнаружения ВВ, %
18	Тетрил	$1,1 \times 10^{-14}$	98	4
19	РЕТН	$1,1 \times 10^{-14}$	99	5
20	Динитронафталин	$1,2 \times 10^{-14}$	98	4
21	Эластит (ЭВВ-11)	$1,3 \times 10^{-14}$	99	5
22	Тринитробензол	$1,1 \times 10^{-14}$	98	5
23	Аммиачная селитра	$1,1 \times 10^{-14}$	99	3
24	Порох (сокол)	$1,2 \times 10^{-14}$	98	4
25	Порох винтовочный	$1,3 \times 10^{-14}$	99	5
26	Пикриновая кислота	$1,1 \times 10^{-14}$	99	4
27	Изопропилнитрат	$1,0 \times 10^{-14}$	98	3
28	ОКФОЛ	$1,0 \times 10^{-14}$	99	5

3. Основные результаты и выводы

1. Проведен информационный поиск и анализ литературных источников по подвижности ионов следовых количеств взрывчатых веществ в различных физических средах и условиях. Показано, что спектрометрия подвижности ионов является лидирующей технологией для эффективного обнаружения взрывчатых веществ, наркотиков и др. веществ.

2. На основе исследований спектров подвижности ионов ВВ предложен способ повышения чувствительности и селективности спектрометров подвижности ионов при детектировании паров взрывчатых веществ, за счёт концентрирования анализируемого вещества с помощью специфичных полимерных материалов, наносимых в виде пленок на поверхность рабочего элемента предварительного концентратора.

3. Разработан метод экспериментальной оценки эффекта распознавания ВВ, основанный на математической обработке круговых диаграмм образов, полученных в ходе измерений спектров подвижности ионов ВВ. Проведен расчет вероятности достоверного обнаружения и вероятности ложных тревог срабатывания при обнаружении ВВ.

4. Разработан модифицированный спектрометр для обнаружения и распознавания ВВ, в состав которого входят блок предварительного концентрирования, модуль управления работой спектрометра с обратной связью, модуль обработки спектров и анализа полученной информации с применением алгоритмов оценки вероятностей достоверного обнаружения ВВ и ложного срабатывания системы.

5. Проведены испытания высокочувствительного спектрометра подвижности ионов с селективным концентрированием молекул для обнаружения и идентификации взрывчатых веществ по обнаружению и распознаванию взрывчатых веществ 28 наименований. Показано, что вероятность достоверного обнаружения критической массы ВВ $\geq 97\%$, а вероятность ложных тревог срабатывания при обнаружении ВВ $\leq 3\%$. Чувствительность спектрометра на порядок выше известных аналогов – "Кербер", "Пилот-М1", "Крон-ВВ", "Шельф-ДС", "МО-2М".

4. Список публикаций по теме диссертации

1. Лосев В.В., Медведь А.В., Рошин А.В., Крышталь Р.Г., Западинский Б.И., Эпинатьев И.Д., Кумпаненко И.В. Акустическое исследование селективной абсорбции паров аналитов микропористыми полимерными пленками. // Химическая физика. 2009. Т. 28. № 11. С. 84-97.

2. Лосев В.В., Рошин А.В., Эпинатьев И.Д., Иванова Н.А., Кумпаненко И.В. Исследование влияния центров селективной абсорбции на процессы диффузии в полимерных пленках. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. Т. 52. № 2. С. 1-10.

3. Эпинатьев И.Д., Иванова Н.А., Кумпаненко И.В. Оценка вероятностных характеристик обнаружения и распознавания взрывчатых веществ при использовании приборного комплекса, включающего спектрометр подвижности ионов. // Химическая физика. 2012. № 3. (в печати).

4. Кумпаненко И.В., Рошин А.В., Эпинатьев И.Д., Блошенко А.В., Иванова Н.А., Ковалев А.В.. Приборный комплекс для обнаружения и распознавания взрывчатых веществ на основе спектрометра подвижности ионов. // Прикладная аналитическая химия. 2010. № 2. С. 48-55.

5. Всероссийская конференция «Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности», Эпинатьев И.Д. // Приборный комплекс для обнаружения и распознавания взрывчатых веществ на основе СПИ // Материалы конференции // Москва, 2011. С. 107.

6. XXIII Симпозиум "Современная химическая физика", Эпинатьев И.Д. // Высокочувствительный спектрометр подвижности ионов с селективным концентрированием молекул для обнаружения и распознавания взрывчатых веществ. // Материалы симпозиума // Туапсе, 2011. С. 114.

Отпечатано с авторского оригинал-макета.
Подп. в печ. 11.01.2012. Формат 60x84 1/16
Печ. л. 1,5 Изд. № 71 Тир. 100 экз.
Типография ООО «Реглет»