

СОЗДАНИЕ ТЕСТОВЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСА ДИСТАНЦИОННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ СЛЕДОВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Е.В. Максименко, Л.В. Чернышова, А.В. Диденко

Работа посвящена теоретическому анализу способов нанесения заданного количества взрывчатых веществ на подложку. Произведен выбор и практическая реализация наиболее простых, точных и доступных методов создания тестовых образцов. Определена поверхностная концентрация взрывчатых веществ на подложке.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, тестовый образец, поверхностная концентрация, дисперсность, следовая концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время создаются различные оптические методы обнаружения следов и паров взрывчатых веществ (ВВ).

Ранее [1], был разработан измерительный комплекс для дистанционного обнаружения следовых количеств ВВ методом активного формирования спектральных изображений.

Принцип работы измерительного комплекса (рисунок 1) заключается в следующем. Излучение перестраиваемого CO₂-лазера рассеивается оптическим элементом и облучает исследуемый объект с частицами ВВ на поверхности. После чего при помощи инфракрасного приёмника регистрируется тепловизионное изображение поверхности.

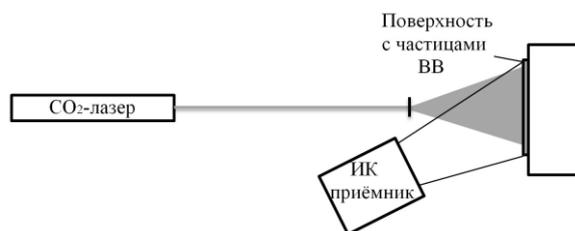


Рисунок 1 – Схема измерительного комплекса

Анализируя набор изображений, полученных при облучении объекта излучением с различной длиной волны, производится идентификация конкретных веществ, находящихся на поверхности объекта.

Для оценки эффективности обнаружения ВВ и исследования характеристик разработанного комплекса необходимо иметь в наличии соответствующие испытательные образцы следов ВВ с известными физическими параметрами.

Целью данной работы является выбор способа создания и изготовления тестовых

образцов для исследования характеристик разработанного комплекса.

СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ТЕСТОВЫХ ОБРАЗЦОВ

Существуют различные способы нанесения определенной концентрации ВВ на подложку, основные особенности которых будут рассмотрены далее.

Перевод отпечатков пальцев. Отпечатки пальцев не оставляют определенной концентрации на подложке, но фактически такое нанесение более приближенно к реальности, так как представляет собой основной механизм передачи следовых количеств ВВ при обращении человека с ними.

В работе [2] образцы готовили путем нанесения отпечатка пальца со следами ТНТ и ТЭНа на различные подложки. Количество ВВ, оставшегося на подложке материала составило от 20 до 200 мкг/см². Концентрация оценивалась путем сравнения образцов с однородным распределением загрязнений.

В работе [3] были проведены исследования следовых количеств гексогена в процессе последовательных 50-ти касаний пальцем предметного стекла. Масса вещества, оставленного 50-ым отпечатком пальца, составляет сотни нанограммов. Поверхностная плотность вещества следа составила величину порядка десятков-сотен нг/см².

Данный метод является одним из самых неточных, так как не учитывается однородность нанесения.

Взвешивание. Одним из наиболее доступных способов применяемых для создания и количественного определения концентрации ВВ на поверхности является его взвешивание. Для взвешивания малых количеств

СОЗДАНИЕ ТЕСТОВЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСА ДИСТАНЦИОННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ СЛЕДОВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

образца с предельно высокой точностью применяются микровесы.

Для получения эталонного образца данным способом необходимо на подготовленную и предварительно взвешенную подложку нанести исследуемое ВВ, находящееся в твердой фазе также предварительно взвесив его, либо в жидкой предварительно растворив его в соответствующем растворителе. Тогда на поверхности подложки, после испарения растворителя, остается заранее известное количество ВВ. Вычислив площадь поверхности и зная массу ВВ на этой поверхности, производится вычисление поверхностной концентрации исследуемого ВВ ($\text{мкг}/\text{см}^2$).

Недостатками метода являются: ограниченное нанесение раствора ВВ, так как микровесы имеют малый предел взвешивания; неравномерное и неизвестное пространственное расположение раствора ВВ по поверхности подложки.

Просеивание. Просеивание – процесс разделения частиц в зависимости от их размера с помощью одного или нескольких сит.

С помощью стандартного сита можно быстро и эффективно измерять размеры твердых частиц ВВ от 125 мкм до 20 мкм. Существуют специальные сита с отверстиями до 5 мкм, где микропросеивание может осуществляться только с помощью специальных методов.

В работе [4] осуществлялось просеивание частиц ВВ в твердой фазе. Материалы, размещенные на различных подложках, включали нитрат аммония, сахарозу, ТНТ и гексоген. ВВ разместили в сите Precision Eforming LLC с квадратными отверстиями размером $20 \pm 0,5$ и $10 \pm 0,3$ мкм со ста шариками из нержавеющей стали для предотвращения агломерации частиц. В зависимости от выбранного сита, и создания необходимой массы ВВ на подложках ($10 \text{ мкг}/\text{см}^2$ и $100 \text{ мкг}/\text{см}^2$) процесс просеивания варьируется от 30 мин до 9 ч.

Просеивание является быстрым и надежным способом анализа размера просеиваемых частиц. Для точного определения массы нанесенного ВВ просеивание может применяться только совместно с другими методами, чаще всего с методом взвешивания, а коэффициент заполнения невелик, по сравнению с методом струйной печати.

Распыление. Пневматическое распыление – метод распыления при помощи распылителя (или аэрографа) при котором нанесение раствора ВВ осуществляется в результате воздействия потока сжатого воздуха, поступающего из воздушной головки, на струю распыляемого раствора.

В работе [5] использовались: гексоген,

тетрил и ТНТ. Подложкой служила дверь автомобиля. Масса следов гексогена составила $81 \text{ нг}/\text{см}^2$, тетрила и ТНТ – 37 и $42 \text{ нг}/\text{см}^2$ соответственно.

Для устранения человеческого фактора в работе [6] представлена автоматизированная установка по распылению ВВ. На подложку наносился раствор ТНТ в ацетонитриле. Была получена высокая дисперсия диаметров капель распыла.

Частным случаем пневматического распыления ВВ на подложку является использование перегретой жидкости с помощью аэрозольного баллона. Преимуществами аэрозольной упаковки являются достижение однородности факела и высокой дисперсности. Но большие потери раствора ВВ при распылении приводят лишь к средней оценке концентрации ВВ на поверхности.

Относительно новым и перспективным способом нанесения эталонного раствора ВВ является **ультразвуковое распыление**. Основными преимуществами нанесения ВВ ультразвуковым способом являются небольшие размеры распылительного устройства, возможность получения мелкодисперсного и монодисперсного распыления.

Струйная печать. С помощью технологии струйной печати достигается равномерное нанесение незначительных количеств сильно разбавленных растворов ВВ на подложку [7].

Струйные системы, предназначенные для генерации капель ВВ, используют тип подачи красителя, называемого в русской литературе как подача по требованию (Drop-on-demand). Схема такого струйного принтера представлена в работе [8].

Скорость 1,5–2 м/с идеально подходит для печати ВВ. Скорость капель менее 1 м/с может привести к неточному размещению капли. На сегодняшний день объем генерируемых капель варьируется от нескольких пиколитров (10^{-12} л) до нескольких фемтолитров (10^{-15} л), однако есть работы, в которых сообщается о получении капель объемом зептолитры (10^{-21} л) [9].

В работе [10] аммиачную селитру, хлорат калия (KClO_3), гексоген, октоген, ТНТ и ТЭН растворили в растворе метанола и воды, ацетонитрила и воды, или в воде, в зависимости от растворимости. Печать была выполнена при помощи принтера JetLab® 4 (MicroFab Technologies, США), на частоте 250 Гц со скоростью капель ~ 2 м/с. Масса капли была измерена с помощью спектроскопии поглощения ультрафиолетового и видимого диапазона.

Преимуществом такого нанесения явля-

ется быстрое испарение растворителей с подложки и точная дозировка осаждаемых ВВ.

Микропипетирование. Распределение сильно разведенного раствора вещества при помощи микропипетки это достаточно точный способ создания заданных поверхностных концентраций.

В работе [11] исследования проводились тепловизионным методом по обнаружению и идентификации адсорбированных молекул гексогена на поверхности. Примерные концентрации остатка гексогена на поверхности составляли 20 мкг/см^2 .

Одним из недостатков подобного нанесения является то, что масса исследуемого вещества распределяется по поверхности относительно не равномерно. В работах [12] попытались устранить данный недостаток. В качестве подложки были выбраны алюминиевые пластины с отверстиями диаметром от 100 до 300 мкм с уменьшением глубины на 10 мкм между каждым отверстием. Каждая пластина заполнялась одним из четырех веществ: гексогеном, ДНТ, ТНТ и серой. Масса ВВ в каждом отверстии была оценена в зависимости от объема каждого отверстия, плотности нанесенного ВВ, и коэффициента заполнения – 100 %, которого на практике достичь невозможно. Масса, тем самым, не является точно взвешенной. В работах попытались заполнить все отверстия для всех образцов. Однако этого не удалось достичь из-за размеров частиц и физических свойств веществ.

Центрифугирование. Центрифугирование (spin-coating) – разделение неоднородных систем на фракции по плотности при помощи центробежных сил.

Подготовленную подложку помещают на вакуумный захват. ВВ растворенные в растворителе наносятся на подложку. Подложка вращательно ускоряется в течение некоторого времени. Тонкая пленка, которая остается, перетекает медленно от центра к краям подложки под действием центробежных сил и растворитель испаряется. Таким образом, вязкость раствора значительно увеличивается, что останавливает относительное движение. Процесс нанесения ВВ завершается путем удаления остаточного растворителя термической обработкой [13].

В работе [14] порошок ТЭНа растворяли в ацетоне. Для равномерного растворения ВВ раствор обрабатывали ультразвуком. Эксперименты проводились на двух подложках: слюда и кремниевая пластина. Непрерывность нанесенной пленки раствора ТЭНа методом центрифугирования определялась атомно-силовым микроскопом. Уменьшение

толщины пленки и непрерывности по сравнению со сплошной пленкой может быть объяснено большой начальной концентрацией ВВ.

Из приведенного обзора способов создания тестовых образцов можно выделить два способа – это микропипетирование и взвешивание, которые не требуют сложного, дорогостоящего специализированного оборудования и достаточно просты в применении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе при создании тестовых образцов использовался октоген марки ВДО (размер частиц менее 50 мкм, удельная поверхность $3000\text{--}5000 \text{ см}^2/\text{г}$).

Методом взвешивания был получен тестовый образец октогена на подложке из искусственной кожи. Массу нанесенного октогена определяли как разность масс образца до и после нанесения ВВ на подложку. Взвешивание проводилось на аналитических весах CAS CAUX 220 с ценой деления $0,0001 \text{ г}$, пределом допускаемой погрешности $0,001 \text{ г}$ (класс точности I специальный по ГОСТ 53228-2008).

Внешний вид полученного образца на подложке из искусственной кожи представлен на рисунке 2.

Площадь нанесенных на подложку следов октогена составила около 36 см^2 . Для следов октогена на подложке средняя поверхностная концентрация составила $\leq 1 \text{ мг/см}^2$. Это лишь приблизительный расчет поверхностной концентрации, так как созданный методом взвешивания тестовый образец имеет неравномерное распределение октогена по поверхности. Для проверки чувствительности разработанного комплекса данная концентрация слишком высокая и не позволяет оценить его применимость для решения реальных задач по обнаружению следов ВВ.

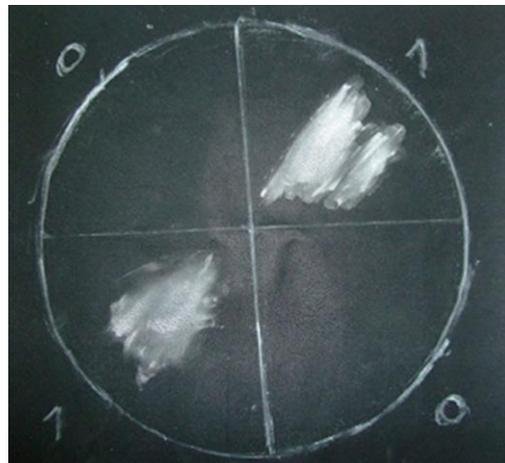


Рисунок 2 – Тестовый образец, полученный способом взвешивания

СОЗДАНИЕ ТЕСТОВЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСА ДИСТАНЦИОННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ СЛЕДОВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Более точным методом, пригодным для создания тестовых образцов ВВ с более низкой концентрацией, является микропипетирование ВВ в жидкой фазе. Для этого был использован набор механических дозаторов Proline Plus компании Sartorius общим объемом от 0,1 до 10 мкл.

В качестве подложки использовались стальная пластина, стекло, офисная бумага и искусственная кожа.

Октоген предварительно растворили в ацетонитриле ЧДА (ТУ 2636-092-44493179-04), при этом концентрация растворенного вещества составила 5 мг/л, 50 мг/л и 500 мг/л. Полученный раствор перемешивали на платформе «ПЭ-6410 М» с частотой 150 мин⁻¹ в течение 30 минут для обеспечения однородности.

При помощи микропипетки раствор наносили на поверхность подложек, изменяя объем капли от 0,1 до 10 мкл, и оставляли до полного испарения растворителя.

Далее был проведен анализ полученных образцов оптическим анализатором размеров частиц PIP 9.0 с диапазоном измерения от 0,5 до 3000 мкм. Была определена площадь следов октогена на поверхности образцов. Зная концентрацию октогена, диаметр капель и площадь следа, была вычислена поверхностная концентрация: для стальной подложки диапазон концентраций составил от $2,8 \cdot 10^{-5}$ до $4,2 \cdot 10^{-2}$ мг/см²; для подложки из искусственной кожи – от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $4,6 \cdot 10^{-2}$ мг/см²; для бумажной подложки – от $4,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$ мг/см²; для стекла – от $6,4 \cdot 10^{-5}$ до $3,3 \cdot 10^{-2}$ мг/см².

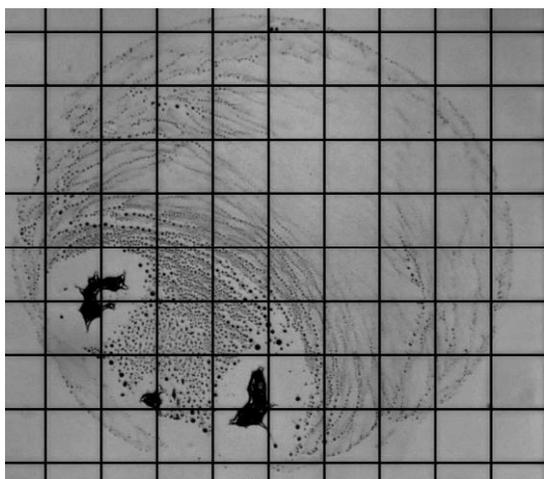


Рисунок 3 – Микрофотография следов октогена после испарения ацетонитрила на подложке из стекла (объем капли 0,5 мкл). Масштаб клетки изображения составляет 300 мкм

В качестве примера на рисунке 3 показана микрофотография следов октогена (объем капли 0,5 мкл) на подложке из стекла, полученная после испарения ацетонитрила.

Из рисунка 3 видно, что при нанесении октогена на подложку методом микропипетирования, исследуемое вещество распределяется по поверхности не равномерно.

На рисунке 4 представлена микрофотография в увеличенном масштабе.

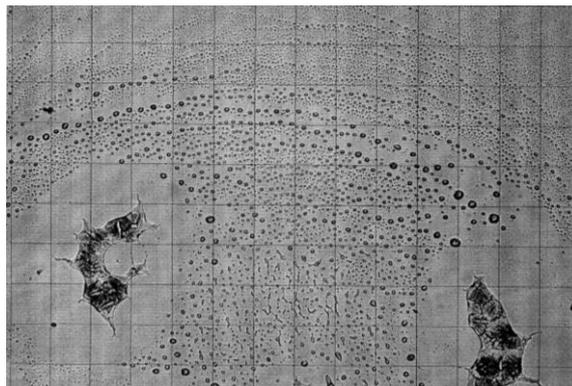


Рисунок 4 – Микрофотография остатка октогена после испарения ацетонитрила на подложке из стекла (объем капли 0,5 мкл). Масштаб клетки изображения составляет 112 мкм

Из рисунка 4 видно, что кристаллы октогена, за исключением нескольких крупных агломератов, имеют округлую форму.

Гистограмма распределения частиц по размерам приведена на рисунке 5.

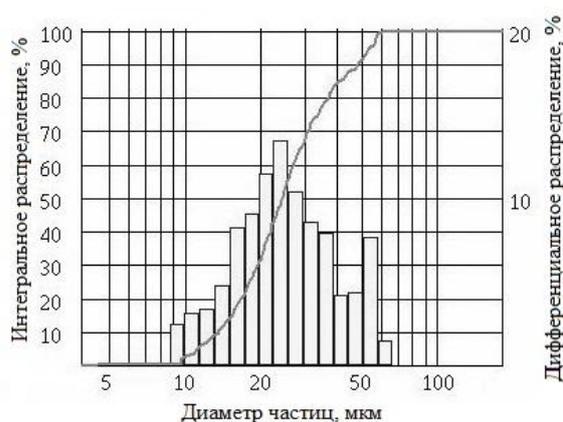


Рисунок 5 – Распределение частиц по размерам

Средний диаметр частиц октогена составил 24 мкм.

ВЫВОДЫ

В результате работы проведен анализ способов нанесения ВВ на подложки. Выбраны два способа – взвешивание и микропипетирование.

Методом взвешивания изготовлен тестовый образец с примерной поверхностной концентрацией ВВ ≤ 1 мг/см². Поверхностная концентрация ВВ в образцах, полученных микропипетированием составляет от $4,0 \cdot 10^{-6}$ до $4,2 \cdot 10^{-2}$ мг/см².

Недостатком образцов полученных обоими методами является неравномерность распределения частиц октогена по подложке. Вместе с тем, метод микропипетирования позволяет легко варьировать концентрацию ВВ в образцах в широких пределах.

В дальнейшем с использованием созданных тестовых образцов будет проведена работа по определению чувствительности комплекса дистанционного обнаружения следов взрывчатых веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павленко, А. А. Дистанционное обнаружение следов октогена методом активного формирования спектральных изображений с использованием перестраиваемого CO₂-лазера / А. А. Павленко, Е. В. Максименко, Л. В. Чернышова // Квант. электроника. – 2014. – V. 44 (4). P. 383–386.
2. Fuchs, F. Imaging standoff detection of explosives using widely tunable midinfrared quantum cascade lasers / F. Fuchs, S. Hugger, M. Kinzer, R. Aidam, W. Bronner, R. Losch, Q. Yang // Opt. Eng. – 2010. – V. 49(11). – P. 111127.
3. Verkouteren, J. R. Automated Mapping of Explosives Particles in Composition C-4 Fingerprints / J. R. Verkouteren, J. L. Coleman, I. Cho // J Forensic Sci. – 2010. V. 55(2). P. 334–340.
4. Nguyen, V. Real World / V. Nguyen, M. Pantanakis, R. Furstenberg, C. Kendziora, R. A. McGill // Particulate Explosives Test Coupons for Optical Detection Applications, Proc. of SPIE Vol. 8710, 87100T (2013).
5. Suter, J. D. Spectral and angular dependence of mid-infrared diffuse scattering from explosives residues for standoff detection using external cavity quantum cascade lasers / J. D. Suter, B. Bernacki, M. C. Phillips // Appl. Phys. B. – 2012. – V. 108(4). – P. 965–974.
6. Yasuda, K. Reproducible Deposition of Trace Explosives onto Surfaces for Test Standards Generation Science and Technology Division / K. Yasuda, M. Woodka, M. Polcha, D. Pinkham // Night Vision and Electronic Sensors Directorate, VIRGINIA 22060-5806 April 2010.
7. Wallace D., Cooley P., Antohe B., Hayes D., Chen T. Proceedings, 20th workshop on Micromachining, Micromechanics and Microsystems (MME 09), September 20-22, 2009, Toulouse.
8. Antohe B. V., Hayes D. J., Taylor D. W., Wallace D. B., Grove M. E., Christison M. Proceed. 2008 IEEE International Conference on Technologies for Homeland Security, May 11-13, 2008, Boston.
9. Verkouteren, R. M. Inkjet Metrology: High-Accuracy Mass Measurements of Microdroplets Produced by a Drop-on-Demand Dispenser / R. M. Verkouteren, J. R. Verkouteren // Anal. Chem. – 2009. – V. 81(20). – P. 8577–8584.
10. Holthoff, E. L. Standardized Sample Preparation Using a Drop-on-Demand Printing Platform / E. L. Holthoff, M. E. Farrell, P. M. Pellegrino // Sensors (Basel). – 2013. – V. 13(5). P. 5814–5825.
11. Morales-Rodriguez M. E., Senesac L. R., Thundat T., Rafailov M. K., Datskos P. G. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., 8031, 80312D (2011).
12. Nordberg, M. Detection limit of imaging Raman spectroscopy / M. Nordberg, E. Ceco, S. Wallin, H. Östmark // Proc. of SPIE. – 2012. – Vol. 8357, 83571H.
13. Almirall, J. Field Detection of Drugs and Explosives by SPME-IMS / J. Almirall, P. Diaz-Guerra, H. Holness, K. Furton // FINAL TECHNICAL REPORT, Florida International University, Award No: 2006-DN-BX-K027.
14. Nafday, O. A. Patterning High Explosives at the Nanoscale / O. A. Nafday, R. Pitchmani, B. L. Weeks, J. Haaheim // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2006. – V. 31(5). P. 376–381.

Максименко Евгений Валерьевич – к.ф.-м.н., с.н.с, ИПХЭТ СО РАН, e-mail: eu-gene.maksimenko@yandex.ru.

Чернышова Людмила Владимировна – аспирант, м.н.с., ИПХЭТ СО РАН, e-mail: lv-chernyshova@bk.ru.

Диденко Александр Валерьянович – инженер, ИПХЭТ СО РАН, e-mail: dalex-work@gmail.com.