

УДК: 662.1/4

ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКАЯ ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АНАЛИЗА ПАРОВ ВЗРЫВЧАТЫХ И ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В СРЕДНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

А.И. Карапузиков, Ш.Ш. Набиев

ООО «Специальные технологии», Российский научный центр «Курчатовский институт»

Аннотация

В данной работе рассмотрены реальные возможности газоанализаторов для детектирования паров ВВ, ОВ и других веществ в атмосферном воздухе, разработанных на основе технологии ЛОАС с использованием перестраиваемых волноводных CO₂-лазеров.

Ключевые слова: оптика, лазер, взрывчатые вещества, инфракрасный диапазон

ров, достаточно высокой мощности в различных спектральных диапазонах.

Введение

Задачи по прямому обнаружению и идентификации паров взрывчатых и опасных веществ (ВВ и ОВ) обусловлены, в первую очередь, необходимостью контроля над незаконным оборотом этих веществ на стадиях изготовления, транспортировки и хранения, а также эффективного противодействия угрозе терактов с использованием ВВ и ОВ. Успешное решение этих задач лимитируется рядом проблем, одной из которых является относительно малое количество паров искомого ВВ, доступное для анализа.

Так, для большинства распространенных ВВ концентрация паров в воздухе, соответствующая давлению насыщенных паров при комнатной температуре, составляет 10^{-12} - 10^{-15} г/см³ [1-3].

Для более летучих ВВ, таких как РАТР, EDGN, нитроглицерин и др. [4, 5], а также для ОВ [6, 7], концентрация паров в воздухе, как правило, достаточна для их обнаружения и идентификации.

В этом случае возникает проблема оперативной регистрации и идентификации этих веществ для быстрого принятия решения и уменьшения вероятности ложной тревоги.

В последние годы наблюдается повышенный интерес к технологии эффективного анализа паров ВВ и ОВ методом лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС, [8-10]).

Это обусловлено относительной простотой и надежностью метода, высокими чувствительностью (на ppb-ppm уровне) и быстродействием (в режиме on-line), а также появлением серийных перестраиваемых по частоте ла-

Основная часть

Функциональная схема оптико-акустического (ОА) лазерного газоанализатора паров ВВ представлена на рис. 1. Модулированное излучение перестраиваемого CO₂-лазера проходит через оптико-акустический детектор (ОАД). На каждой линии излучения лазер с помощью узла перестройки автоматически настраивается на максимальную мощность генерации. Особенностью данного ОА-газоанализатора является наличие нагреваемых ОАД и элементов газового тракта, что позволяет уменьшить адсорбцию паров ВВ при прокачке через детектор пробы атмосферного воздуха.

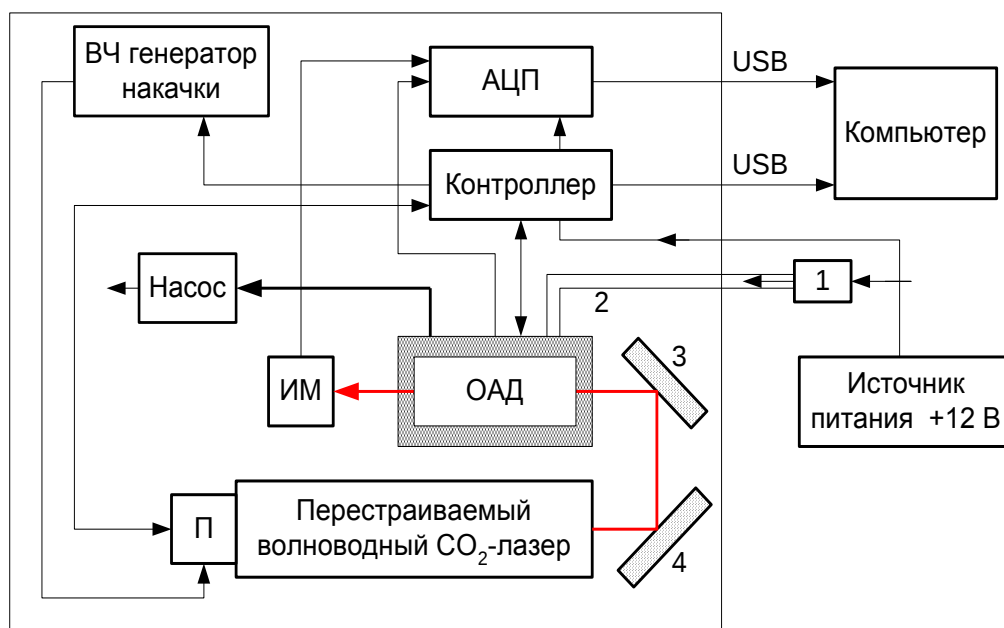
Принцип действия газоанализатора основан на оптико-акустическом эффекте, возникающем при поглощении газовой примесью в воздухе модулированного лазерного излучения. Проба воздуха подается в газовый тракт ОАД через устройство для отбора пробы с помощью небольшого воздушного насоса. В газовом тракте предусмотрены фильтр для защиты от пыли и акустический демпфер (глушитель) для ослабления влияния шумов насоса на чувствительные микрофоны ОАД.

Излучение перестраиваемого по длинам волн CO₂-лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме, проходит через один из каналов ОАД. В рассматриваемом варианте используется резонансный ОАД прокачного типа, представляющий собой дифференциальный кольцевой акустический резонатор [11, 12], состоящий из двух цилиндрических каналов диаметром 8 мм и длиной 90 мм.

Каналы располагаются параллельно друг другу в массивном металлическом корпусе

и соединяются у торцов одинаковыми полосками. В середине каждого канала установлены электретные микрофоны. Для герметизации ОА-детектора и ввода лазерного излучения в рабочий канал используются окна из просветленного селенида цинка.

Газовые примеси во взятой пробе воздуха, имеющие полосы поглощения в области спектральной перестройки CO_2 -лазера 9,2-10,6 мкм, поглощают излучение лазера на соответствующих длинах волн. При этом происходит нагрев и расширение воздуха в ОАД, что приводит к генерации акустических волн.



1 – устройство для отбора пробы воздуха; 2 – нагреваемый газовый тракт;
3, 4 – поворотные зеркала; ОАД – резонансный прокачной детектор кольцевого типа;
ИМ – измеритель мощности, П – узел перестройки лазера

Рис. 1 – Функциональная схема газоанализатора паров ВВ

Внутри каналов резонансного ОАД формируются продольные кольцевые акустические колебания на резонансной частоте ОАД (около 1700 Гц для воздуха), которые регистрируются микрофонами. Сигналы в различных каналах находятся в противофазе, что позволяет путем вычитания удваивать полезный сигнал и ослаблять несинфазные шумы. Величина измеренного акустического сигнала пропорциональна произведению концентрации молекул поглощающей примеси в пробе воздуха, коэффициенту поглощения примеси на длине волны зондирующего излучения и мощности лазера.

Для нормировки оптико-акустических сигналов по мощности лазера используется опорный измеритель мощности ИМ. ОА-сигналы с обоих детекторов оцифровываются и по двум линиям связи USB-2 направляются в компьютер для дальнейшей обработки. Обра-

ботка сигналов проводится с помощью алгоритма цифрового синхронного детектирования.

Для управления прибором и представления экспериментальных данных был разработан программный интерфейс с экраном для отображения откликов газоанализатора. При сканировании лазера по линиям генерации прибор позволял регистрировать спектр поглощения газовой примеси, находящейся внутри ОАД. Детальное описание работы такого ОАД можно найти в работах [12, 13].

На рис. 2 приведены отклики прибора на линии CO_2 -лазера 9Р(20) на пары чистого тринитротолуола (2,4,6-ТНТ), технического тротила, динитротолуола (2,4-ДНТ) и нитроглицерина в таблетках, измеренные последовательно в течение примерно 1 минуты при температуре детектора 50°C и скорости прокачки около 0,2 л/мин.

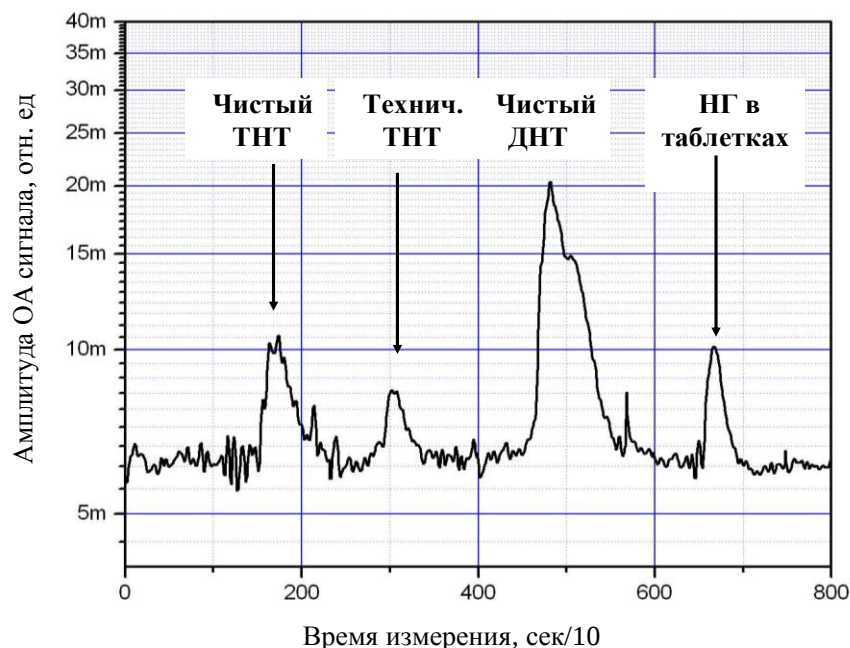


Рис. 2 – Отклики оптико-акустического газоанализатора на линии 9P(20) на пары четырёх различных ВВ

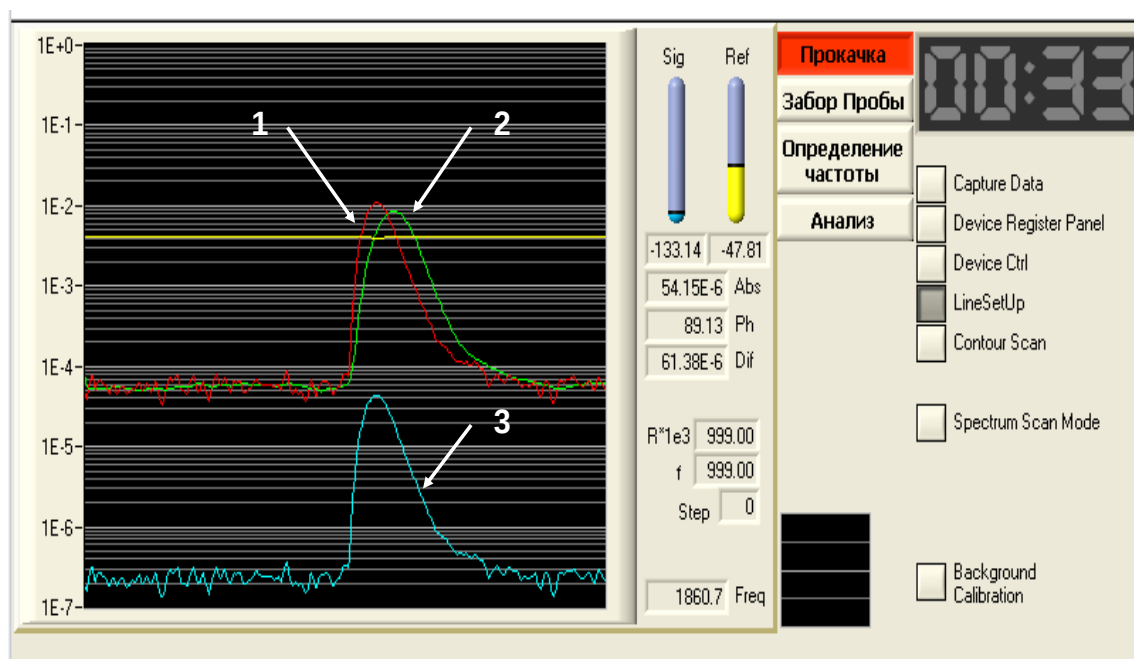


Рис. 3 – Рабочее окно программы управления ОА-газоанализатором паров ВВ

В ходе исследований основные результаты были получены для 2,4-ДНТ, поскольку для этого вещества известен ОА-спектр поглощения на длинах волн CO_2 -лазера [14] и, кроме того, 2,4-ДНТ имеет достаточно высокое давление насыщенного (примерно 50 ррб при $T=293$ К) пара, что позволяет проводить его регистрацию без использования преконцентратора.

Отклик ОА газоанализатора на пары 2,4 ДНТ на линии 9P(20) при температуре ОАД –

50 $^{\circ}\text{C}$ (график 2) получен при вычитании фоновосигнала.

Для определения зависимости отклика ОАД от температуры были проведены эксперименты по регистрации 2,4-ДНТ при различных температурах детектора. Оптимальная область температур в условиях экспериментов оказалась равной 50-70 $^{\circ}\text{C}$. На рис. 3 представлено окно рабочей программы прибора в процессе регистрации паров 2,4-ДНТ при этих температурах ОАД. Для повышения контраста

отклика (кривая 3) при обработке сигналов использовалась процедура вычитания фонового сигнала и отношения сигналов. Отклик в этом случае отображается кривыми 1 и 2, соответственно. Для проведения такой процедуры предварительно запоминался и усреднялся фоновый сигнал. Экспериментальные оценки пороговой чувствительности макетного образца газоанализатора показали уровень порядка 1 ppb для паров 2,4-ДНТ.

В ходе экспериментов был выявлен ряд факторов, влияющих на пороговую чувствительность детектирования, к которым можно отнести следующие:

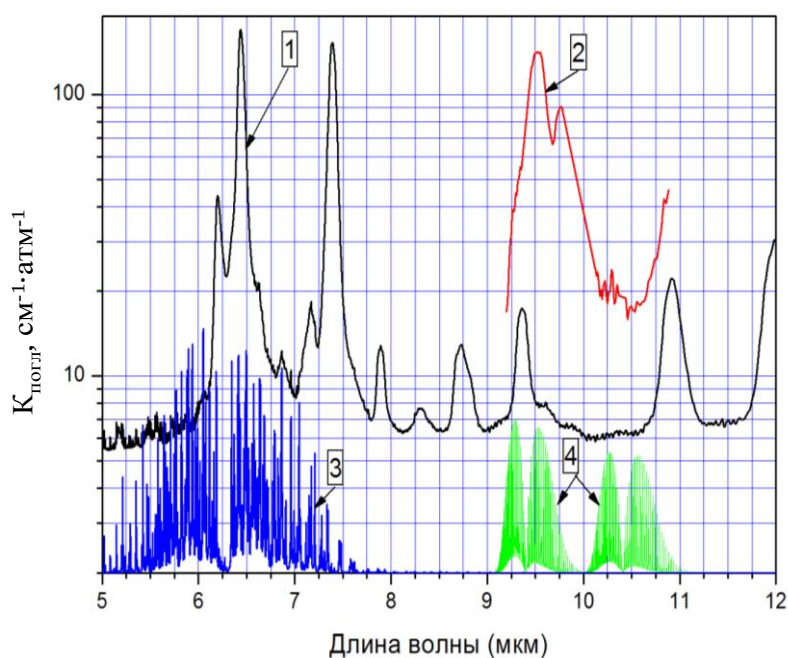
1. Высокий уровень фонового сигнала, связанного с влиянием различных шумов на сигнал ОАД.
2. Нестабильность лазерного излучения за счет работы в импульсно-периодическом режиме генерации, для которого принци-

ально имеет место свиппирование частоты во время импульса.

3. Недостаточно оптимальная конструкция детектора.

4. Несовершенство алгоритма обработки сигналов.

Указанные причины не являются потенциально непреодолимыми, и ослабление влияния данных факторов позволяет примерно в 10-15 раз повысить пороговую чувствительность ОА детектора на основе перестраиваемого CO_2 -лазера по парам 2,4-ДНТ и довести ее до уровня 10^{-12} - 10^{-13} г/см³ без использования преконцентратора. Отметим, что использование преконцентратора позволяет на 2-3 порядка улучшить пороговую чувствительность за счет повышения концентрации ВВ в пробе воздуха, но при этом прибор теряет оперативность детектирования.



- 1 – инфракрасный Фурье-спектр,
 2 – ОА-спектр на линиях CO_2 -лазера по данным работы [14],
 3 – спектр поглощения паров воды,
 4 – линии генерации CO_2 -лазера на изотопе $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Рис. 4. Спектры поглощения паров 2,4 ДНТ

Одной из проблем газоанализа паров ВВ, как уже отмечалось, является недостаточная информация о спектрах поглощения. Эта проблема связана с низким давлением насыщенного пара большинства ВВ и сложностью снятия спектров поглощения. Кроме того, в ряде случаев обращает на себя внимание несовпа-

дение спектров, полученных методами Фурье-спектроскопии в инфракрасном диапазоне и ЛОАС. Один из таких примеров для 2,4-ДНТ представлен на рис. 4. Обращает на себя внимание то, что в инфракрасном Фурье-спектре в области 9,55 мкм отсутствуют сильные линии поглощения, которые регистрируются в ЛО-

АС-спектрах. Из анализа Фурье-спектра на рис. 4 следует вывод о том, что оптимальная длина волны для детектирования паров 2,4-ДНТ составляет 7,4 мкм, т.к. в области 6,4 мкм велико поглощение паров воды. Отметим, что этот вывод не исключает возможности детектирования паров данного ВВ методом ЛОАС в области 9,55 мкм. В любом случае этот вопрос требует более тщательного изучения.

Другой серьезной проблемой, характерной для обнаружения ВВ и ОВ, является идентификация веществ в реальном времени. К сожалению, в используемом в настоящей работе перестраиваемом примерно по 60 линиям в области 9,2-10,8 мкм СО₂-лазере на запись одного полного спектра уходит время порядка нескольких минут, что значительно усложняет задачу идентификации, т.к. за это время может существенно меняться состав газовой смеси в ОАД. В режиме прокачки это происходит за счет естественного изменения концентрации в области забора пробы, в режиме отсутствия прокачки – за счет процессов сорбции/десорбции.

Для преодоления этой проблемы необходимо проводить измерения одновременно (либо реализовать режим быстрой перестройки) на нескольких длинах волн и сравнивать полученные отношения сигналов с имеющейся базой данных. Для подтверждения этого положения были проведены эксперименты по одновременной регистрации паров пяти органических растворителей. В экспериментах использовались два волноводных СО₂-лазера, настроенных, соответственно, на линии излучения 9,55 мкм и 9,27 мкм. Для регистрации ОА-сигналов использовались два ОАД такого же типа, как в рассмотренном выше газоанализаторе. Для уменьшения влияния флуктуаций мощности лазеров сигналы ОАД нормировались на сигналы с опорных измерителей мощности в каждом канале. Проба воздуха с парами растворителей прокачивалась через оба детектора, которые подключались параллельно (рис. 5).

Измерения проводились при комнатной температуре (Т=20 °С). Для регистрации откликов на тестируемое вещество к входному отверстию газового тракта подносилась пробка, смоченная анализируемой жидкостью, либо щуп детектора подносился к входному отверстию сосуда с жидкостью. Концентрация пробы для анализа специальным образом не контролировалась. Отношение сигналов на двух

длинах волн при одинаковых условиях измерений равно отношению сечений поглощения m для тестируемого вещества:

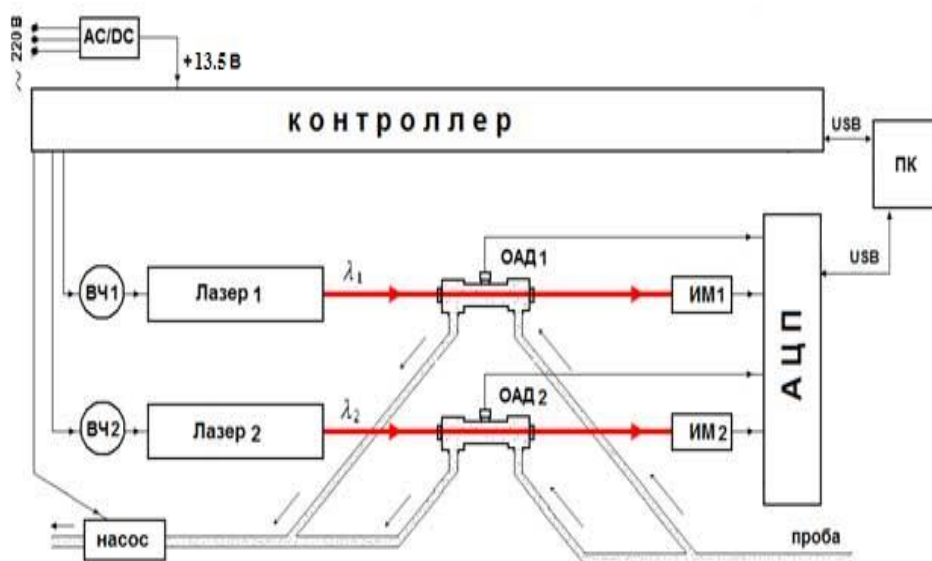
$$m = \frac{\sigma(9,55)}{\sigma(9,27)} \quad (1)$$

Результаты измерений для пяти веществ представлены в табл. 1. На рис. 6 в качестве примера приведен интерфейс программы с откликами лазерного газоанализатора на пары изопропилового спирта на двух линиях генерации СО₂-лазеров.

Амплитуда сигнала на длине волны 9,27 мкм характеризует коэффициент поглощения данного вещества в условиях измерений. Величина отношения, как это следует из таблицы, в условиях измерений однозначно характеризует вид тестируемого вещества. Дисперсия величины m зависит от ряда факторов, и в условиях экспериментов не превышала 5%. Целью данных экспериментов была качественная демонстрация возможности идентификации паров различных веществ. Для повышения точности измерений нормированные показания обоих каналов должны быть выровнены по уровню фоновых сигналов от окружающего воздуха без примесей каких-то веществ и по коэффициенту усиления. Последнее означает, что отклик каждого канала на одинаковое поглощение должен быть одинаковым и независимым от мощности лазеров. Решение данных вопросов требует разработки соответствующей методики, включающей периодическое измерение, запоминание фоновых сигналов (о чем говорилось выше) и вычитание данных сигналов в процессе обработки данных.

Кроме того, должен быть разработан алгоритм определения калибровочного коэффициента, который необходим для уравнивания коэффициентов усиления каналов при больших уровнях сигналов. Для этого можно наполнять ОАД смесью с хорошо известными коэффициентами поглощения на 9,27 и 9,55 мкм (например, смесь СО₂ с воздухом или азотом) при умеренной концентрации, когда не наблюдается провал в сигнале опорного детектора за счет поглощения излучения.

Проведенные модельные эксперименты показывают, что одновременная регистрация на нескольких длинах волн СО₂-лазера дает возможность детектировать и идентифицировать достаточно большое количество органических веществ.



лазер1 и лазер2 – CO₂-лазеры с длинами волн 9,27 и 9,55 мкм;
ОАД1, ОАД2 – резонансный промачной детектор;
ИМ1, ИМ2 – измерители мощности

Рис. 5 – Функциональная схема ОА-газоанализатора паров ОВ

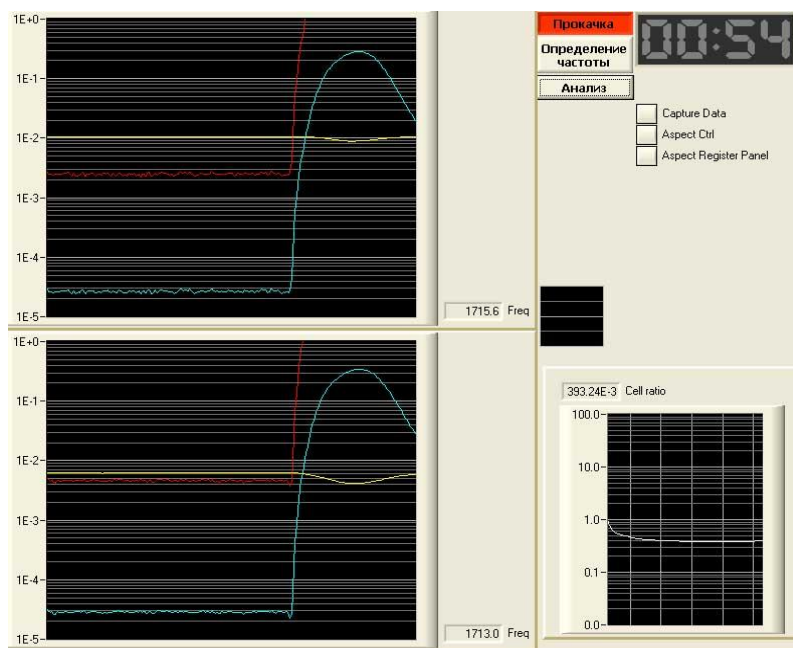


Рис. 6 – Интерфейс программы с откликами лазерного газоанализатора на пары изопропилового спирта на двух линиях генерации CO₂-лазеров (9,27 мкм – нижнее окно и 9,55 мкм – верхнее окно).
В окне справа внизу расположен график изменения отношения откликов

Даже в упрощенном варианте с использованием всего двух лазеров на 9,27 мкм и 9,55 мкм без перестройки по линиям удалось безошибочно отличать друг от друга пяти органических растворителей.

При увеличении количества лазеров до четырёх можно говорить об идентификации веществ, спектр поглощения которых попадает в область длин волн используемых лазеров, с вероятностью близкой к 100%.

Таблица 1 - Результаты одновременной регистрации паров пяти органических растворителей

	Тестируемое вещество	Амплитуда сигнала на длине волны 9,27 мкм (отн. ед.)	Величина m
1	Пары этилового спирта (C_2H_5OH)	300	0,39
2	Пары изопропилового спирта (C_3H_8O)	6	0,31
3	Пары толуола (C_6H_8)	11	0,36
4	Пары ацетона ($CH_3-CO-CH_3$)	6	0,34
5	Пары 1,2-дихлорэтана ($Cl-CH_2-CH_2-Cl$)	2	1,43

Возможно использование системы из двух лазеров, по крайней мере, один из которых будет перестраиваться по линиям генерации, но в этом случае снижается быстродействие из-за конечного времени процесса перестройки частоты излучения.

Представленные выше эксперименты проводились с распространенными органическими растворителями, однако они могут быть легко экстраполированы на ОВ. Как следует из работы [15, 16], для большинства распространенных ОВ характерные сильные линии молекулярного поглощения лежат в области 9,2-11,5 мкм. Эта спектральная область хорошо совпадает с диапазоном перестройки CO_2 -лазеров на основном изотопе и изотопе $^{13}CO_2$. Таким образом, имея несколько CO_2 -лазеров с фиксированными длинами волн в этом спектральном диапазоне, можно с высокой достоверностью детектировать и идентифицировать распространенные ОВ в воздухе.

Если условия применения указанного метода допускают снятие спектра (то есть имеется достаточное время для анализа), лазер может быть всего два, один из которых будет перестраиваться по нескольким реперным линиям. В этом случае время принятия решения может лежать в интервале от 5 до 20 секунд. В идеальном случае в газоанализаторе должны быть задействованы два перестраиваемых CO_2 -лазера, работающие на различных изотопах. В дежурном режиме лазеры работают на заранее заданных длинах волн, соответствующих максимальной вероятности обнаружения искомого вещества. Указанная пара линий может меняться при наличии оперативной информации о характере потенциальной террористической атаки. При детектировании превышения сигналов над неким заданным уровнем шума один из лазеров производит сканирование по длинам волн генерации. По-

лучаемые при этом соотношения сигналов для нескольких пар заданных линий используются в алгоритме обработки данных и принятия решения. В память компьютера при этом должна быть заложена предварительно созданная база данных отношений на выбранных спектральных линиях.

Все вышесказанное относится и к регистрации и идентификации ВВ и других веществ. Однако в этом случае необходимо расширить диапазон длин волн. В частности, применительно к ВВ, как было показано выше, помимо CO_2 -лазеров в газоанализаторе должен быть источник излучения в области 6-8 мкм.

Выводы

В заключение можно сказать, что методы ЛОАС при наличии современных лазерных источников потенциально позволяют решать задачи по обнаружению и идентификации паров большинства ОВ и паров ВВ с достаточно высоким давлением насыщенного пара. Для труднотлетучих ВВ актуальным остается повышение концентрации пробы для анализа и повышение пороговой чувствительности детектирования. Именно в данных направлениях должны проводиться исследования и разработки в этой области.

Литература

1. Krausa M., Reznev A. Vapor and Trace Detection of Explosives for Anti-Terrorism Purposes. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. 152 p.
2. Moore D.S. Instrumentation for Trace Detection of High Explosives // Rev. Sci. Instr. 2004. Vol. 75. P. 9–38.
3. Gruznov V.M., Baldin M.N., Filonenko V.G. High-speed Gas Analysis for Explosives

Detection. // NATO Science series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2004. Vol. 167. P. 87-99.

4. Pella P.A. Measurement of the Vapor Pressure of TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT and EGDN // J. Chem. Thermodyn. 1977. Vol. 9. P. 301-305.

5. Explosives. 6-th edn. Eds. R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg. N.Y.: Wiley-VCH. 2007. 430 p

6. Y. Sun, K.Y. Ong. Detection Technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapors. N.Y.-L.: CRC Press, 2004. 288 p.

7. D.H. Ellison. Handbook of Chemical and Biological Warfare Agents. 2-nd Edn. N.Y.-L.: CRC Press, 2007. 800 p.

8. Григорьев Г.Ю., Карапузиков А.И., Набиев Ш.Ш. и др. Комплексная лазерно-оптическая система обнаружения взрывчатых веществ в открытой атмосфере // Вопросы оборонной техники. Сер. 16. Технические средства противодействия терроризму. 2009. Вып. 1-2. С. 86-96.

9. Van Neste C.W., Senesac L.R., Thundat T. Standoff Photoacoustic Spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 234102.

10. Bartlome R., Kaucikas M., Sigrist M. Modulated Resonant Versus Pulsed Resonant

Photo Acoustics in Trace Gas Detection // Appl. Phys. B. 2009. Vol. 96. P. 561-566.

11. Miklos A., Hess P., Bozoki Z. Application of Acoustic Resonators in Photoacoustic Trace Gas Analysis and Metrology // Rev. Sci. Instr. 2001. Vol. 72. No. 4. P. 1937-1955.

12. Chang-Myung Lee, Bychkov K.V., Kapitanov V.A., Karapuzikov A.I., et al. High-Sensitivity Laser Photoacoustic Leak Detector // Opt. Eng. 2007. Vol. 46. P. 64302.

13. Патенты РФ на полезную модель №38228, 51746, 90905.

14. Crane R.A. Laser Optoacoustic Absorption Spectra for Various Explosive Vapors // Appl. Opt. 1978. Vol. 17. No. 13. P. 2097-2102.

15. Patel C.K.N. Laser Photoacoustic Spectroscopy Helps Fight Terrorism: High Sensitivity Detection of Chemical Warfare Agent and Explosives // The Europ. Phys. J. Special Topics. 2008. Vol. 153. No. 1. P. 1-18.

16. Patel C.K.N. All About Infrared Lasers and Applications // Key-note address on the 9-th Int. Conf. on Fiber Optics and Photonics (PHOTONICS-2008). 13-17 December, 2008, New Delhi, India. Материалы сайта <http://web.iitd.ac.in/>.

OPTICAL-ACOUSTIC LASER TECHNOLOGY OF ANALYSIS OF VAPORS EXPLOSIVE AND TOXIC SUBSTANCES ON AVERAGE THE INFRARED RANGE

A.I. Karapuzikov, Sh.Sh. Nabiev

LLC «Special technologies», Russian Research Center « Kurchatov Institute »

Abstract

In this work discusses real opportunities of analysers for of detection of vapour of explosives, organic substances and other substances in ambient air based on technology of laser of optical-acoustic of spectroscopy using tunable wave-guide CO₂- lasers.

ОПТИКА-АКУСТИКАЛЫҚ ЛАЗЕРЛІК ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ОРТАҢҒЫ ИНФРАҚЫЗЫЛ ДИАПАЗОНЫНДА ЖАРЫЛҒЫШ ЖӘНЕ УЛЫ ЗАТТАР БУЫН ТАЛДАУ

А.И. Карапузиков, Ш.Ш. Набиев

ЖШС «Арнайы технология», Орыс ғылыми-зерттеу орталығы «Курчатов институты»

Аннотация

Бұл жұмыста жарылғыш және улы заттар буын детектирлеуге арналған газоанализатордың нақты мүмкіндіктер көрсетілген.