

Обзор методов бесконтактного дистанционного обнаружения и идентификации опасных веществ

© А.В. Новгородская

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Рассмотрены основные методы бесконтактного дистанционного обнаружения и идентификации опасных веществ в воздухе и на поверхностях тел, подвергнутых испытаниям в реальных условиях. Проанализированы достоинства и недостатки каждого метода, обоснованы наиболее предпочтительные области их применения.

Ключевые слова: спектроскопия, методы обнаружения, бесконтактный лазер, опасные вещества.

В настоящее время применяются различные методы регистрации спектров химических и биологических веществ, к наиболее актуальным относятся методы бесконтактного дистанционного обнаружения и идентификации опасных веществ (ОВ). Проблемы использования этих методов обусловлены сложностью и комплексностью задач контроля состояния воздушной среды. Так, в выбросах ряда промышленных предприятий присутствуют исключительно ядовитые вещества в виде аэрозолей и газов. Непосредственно большую опасность представляют собой техногенные аварии и катастрофы, происходящие на таких предприятиях, а также локальные военные конфликты и террористические акты с применением различных токсичных соединений (отравляющих и сильнодействующих ядовитых веществ).

Значительные концентрации загрязняющих веществ в атмосфере в ряде случаев делают неэффективным и даже опасным применение прямых пробоотборных методов контроля из-за риска отравления персонала; более того, часто сам отбор проб невозможен вследствие физической недоступности объекта контроля. Особую актуальность проблема беспробоотборного дистанционного контроля воздуха приобрела в последнее время при решении задач обеспечения безопасности на важных объектах городской инфраструктуры, характеризующихся достаточно большим скоплением людей, – на станциях метрополитена, железнодорожных и автовокзалах, аэровокзалах, стадионах и др. Основной научно-технической задачей является создание практически реализуемых методов и технических средств беспробоотборного дистанционного контроля состояния атмосферного воздуха, обеспечивающих решение широкого круга специальных задач, а также экологического мониторинга окружающей среды в режиме реального времени, сочетающих высокую надежность и мобильность [1].

Постановка задачи. В данной работе приведен обзор научно-технической информации существующих методов внелабораторного бесконтактного дистанционного обнаружения и идентификации различных видов ОБ.

К ОБ относятся особо опасные химические (отравляющие, токсичные, ядовитые), взрывчатые, наркотические и психотропные вещества. Сложность обнаружения таких веществ заключается в том, что помимо натуральных образцов они могут находиться в упаковках. Кроме того, часто возникает необходимость обнаружения следового количества ОБ на упаковках и контактных поверхностях.

Существует большое число различных методов беспробоотборного дистанционного анализа ОБ. Но каждый метод можно применять только для решения определенного круга задач и для идентификации определенных веществ. Необходимо рассмотреть достоинства и недостатки каждого метода при идентификации конкретного типа ОБ, находящегося в конкретных условиях (в воздухе, жидких средах и т. п.).

Анализ методов. Из существующих методов внелабораторного дистанционного анализа ОБ в настоящее время наибольшее применение получили следующие:

- спектрометрия комбинационного рассеяния света (КРС);
- резонансная спектрометрия КРС;
- инфракрасная (ИК)-спектрометрия;
- лазерно-индуцированная флуоресцентная спектрометрия (LIF);
- спектрометрия лазерно-индуцированного пробоя (LIBS);
- спектрометрия дифференциального поглощения;
- люминесценция.

Ниже приведен аналитический обзор данных методов.

Спектрометрия КРС. КРС – рассеяние света в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением его частоты. При КРС в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) излучения. Число и расположение появляющихся линий (называемых комбинационными линиями, или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. В зарубежной литературе КРС обычно называют эффектом Рамана. Спектрометрия КРС – эффективный метод изучения состава и строения вещества. Достаточно полный обзор этого метода приведен в работах [2, 3].

Преимущества метода:

- неразрушающий;
- не требует подготовки пробы;
- позволяет анализировать твердые материалы, жидкости и газы;
- продолжительность анализа от секунд до нескольких минут.

Недостатки метода: поскольку интенсивность линий спектра КРС значительно меньше интенсивности источника, для его реализации

необходимо наличие мощного источника излучения, большого количества определяемого ОВ, приемника с высокой чувствительностью.

Резонансная спектроскопия КРС. В последние годы интенсивно изучаются особенности явления комбинационного рассеяния, в частности резонансного КРС, состоящего в резком возрастании эффективного сечения рассеяния при приближении частоты возбуждающего излучения к полосе электронного поглощения вещества [4]. Длина волны возбуждающего излучения подбирается в соответствии с электронными переходами молекулы или кристалла так, что колебательные моды, отвечающие возбужденному электронному состоянию, существенно усиливаются. Это особенно важно при изучении больших молекул, таких как полипептиды, в «обычных» КР-спектрах которых проявляются сотни полос.

Явление резонансного КРС может быть использовано для идентификации малого количества вещества в твердой (в том числе в порошкообразной) и в жидкой фазах. Преимуществом методик идентификации веществ по спектрам резонансного КРС является повышенная чувствительность к малым концентрациям вещества. К особенностям метода можно отнести возможность использования таких приборов для идентификации веществ в некоторых видах упаковки. Ограничение на использование упаковки определяется прозрачностью ее материала и положением характерных линий в спектре искомого вещества. Положение «окна прозрачности» может изменяться в зависимости от искомого вещества в диапазонах от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона. Окончательное положение и ширина «окон прозрачности» определяются экспериментально для каждого вещества и упаковки отдельно. Подробный обзор по явлению резонансного КРС приведен в работах [5–7].

Преимущества метода:

- регистрация малых концентраций веществ в различных фазах;
- «сканирование» по частотам возбуждающего излучения, что позволяет выявлять спектры примесей отдельно. Это обеспечит создание анализатора высокой селективности к примесям;
- по сравнению со спонтанным КР возможность регистрации спектров с меньшей плотностью возбуждающего излучения, что уменьшает риск влияния самого излучения на вещество.
- Недостатки метода:
 - необходимость в громоздком перестраиваемом лазере;
 - увеличение продолжительности процесса идентификации веществ вследствие «сканирования» по частотам возбуждающего излучения.

ИК-спектроскопия. Одним из неразрушающих аналитических методов исследования различных материалов является ИК-спектроскопия. Этот метод используется в физике твердого тела, физической хи-

мии, органической и неорганической химии, биохимии и др. [8]. Метод ИК-спектроскопии основан на том, что при облучении вещества немонахроматическим ИК-излучением возбуждаются колебательные и электронные степени свободы, вследствие этого происходит поглощение падающего излучения на частотах, соответствующих разнице энергий колебательных и электронных уровней. В спектре пропускания либо отражения облучаемого образца появляются особенности, позволяющие судить о характерных частотах колебаний молекул, кристалла и их электронных свойствах. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) зависят от масс составляющих вещество атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др.

Преимущества метода:

• допускает исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии – газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе;

- высокая чувствительность;
- экспрессность;
- автоматизация измерений;
- простота эксплуатации [9].

Недостатки метода:

• невозможность регистрации слабых сигналов вследствие малого отношения сигнал/шум, что сильно затрудняет работу в далекой ИК-области;

- сравнительно невысокая разрешающая способность (до $0,1 \text{ см}^{-1}$);
- длительная (в течение минут) регистрация спектров.

Спектрометрия лазерно-индуцированного пробоя (LIBS). Данный метод (другие названия: спектрометрия, индуцированная лазерным излучением плазмы (LIPS); спектрометрия с применением лазерной искры (LSS); спектрометрия с применением лазерного оптического излучения (LOES)) начал развиваться после создания лазера и матричных детекторов. Первые исследования, связанные с методом LIBS, были проведены Кремерсом и Радзиемски (Cremers, Radsziemski).

Основным физическим процессом, который составляет сущность технологии LIBS, является образование высокотемпературной плазмы, вызванное коротким лазерным импульсом. Когда лазерный импульс заканчивается, плазма начинает охлаждаться. В процессе охлаждения плазмы электроны и ионы в возбужденном электронном состоянии опускаются на основные уровни, в результате чего плазма излучает свет с дискретным спектром. Излученный из плазмы свет собирается и сравнивается в спектрографе для спектрального анализа LIBS.

Преимущества метода:

• высокая чувствительность по сравнению с другими методами лазерной спектроскопии;

- простота конструкции аналитической системы;
- доступность элементной базы;
- не требует дополнительной подготовки для измерений;
- быстрое время измерения (обычно несколько секунд для одного анализа пятна);

• широкий охват элементов, включая более легкие элементы, такие как H, Be, Li, C, N, O, Na, Mg.

Недостатки метода:

относится к разрушающим методам, что делает невозможным его применение для досмотра физических лиц и транспортных средств;

невозможность досмотра объектов большой ($\sim 1 \text{ м}^2$) площади, так как для создания плазмы лазерное излучение обычно фокусируется в малую область пространства;

существующие LIBS-устройства работают, как правило, на длине волны 1064 нм, что делает этот метод небезопасным для глаз, а работа в видимом диапазоне (532 нм) лишает его фактора скрытности;

чувствительность к внешним помехам в виде химических загрязнений, способствующим изменению пропорции между атомами азота и кислорода в исследуемом веществе.

Спектрометрия дифференциального поглощения. В настоящее время широко применяется термин «лидар дифференциального поглощения» (DIAL) [9]. Метод дифференциального поглощения основан на явлении резонансного поглощения в пределах контура селективной линии поглощения атмосферного газа. В таком узком спектральном интервале коэффициент молекулярного резонансного поглощения в зависимости от спектральной частоты испытывает максимальные изменения, а коэффициент ослабления за счет нерезонансного рассеяния и поглощения практически не изменяется. Это позволяет при сравнении данных лазерного зондирования атмосферы на двух близких спектральных частотах, одна из которых ν_0 расположена в центре линии поглощения атмосферного газа, а вторая ν_1 – на ее крыле, выделить в чистом виде зависимость отношения данных зондирования только от резонансного поглощения по трассе зондирования.

Преимущества метода:

• универсальность, что позволяет обнаруживать разные виды ОВ в различных условиях, в том числе и при дистанционной идентификации;

- высокая обнаружительная способность;
- малое время отклика прибора;
- малое отношение сигнал/шум;
- возможность создания прибора с малыми габаритами и массой.

К недостаткам метода можно отнести дальность действия прибора, созданного на основе метода дифференциального поглощения, которая ограничивается мощностью лазера – одного из компонентов прибора.

Лазерно-индуцированная флуоресцентная спектрометрия (LIF) применяется для изучения структуры молекул, детектирования образцов, обладающих селективностью. Исследуемые образцы возбуждаются с помощью лазерного источника. Длина волны возбуждающего источника подбирается из условия, что на данной длине волны наблюдается максимальное эффективное сечение. При воздействии излучения вещества переходят в возбужденное состояние, в котором находятся от нескольких наносекунд до микросекунд. Переход из возбужденного состояния в нормальное происходит с излучением, характеризующимся большей длиной волны, чем длина волны источника.

Метод LIF основан на регистрации и анализе спектров флуоресценции, возникающей в исследуемом веществе при его подсветке источником монохроматического излучения. Анализируя зарегистрированные спектры флуоресценции веществ, можно идентифицировать исследуемое вещество, так как спектр получаемого вещества связан с его молекулярной структурой. Сравнивая интенсивность полученного излучения с излучением вещества, занесенного в спектральную базу данных при известной концентрации, можно определить концентрацию исследуемого образца. Использование данного метода позволяет проводить дистанционный анализ веществ.

Преимущества метода:

- получаемые спектры излучения исследуемых веществ имеют хорошо выраженные линии излучения;
- регистрируемое излучение от объекта сдвинуто в интервал больших частот по сравнению с излучением возбуждающего источника, что позволяет минимизировать влияние возможных оптических помех.

Недостатки метода:

- при идентификации взрывчатых веществ круг анализируемых веществ ограничивается азотосодержащими веществами;
- возникают сложности на этапе распознавания, так как различия в спектрах излучения минимальны;
- необходимость использования перестраиваемых источников лазерного излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона [10].

Люминесценция. Термин «люминесценция» образован от лат. *lumen* – свет и *escent* – суффикс, означающий слабое действие. Это излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний [11]. Способность к люминесценции обнаруживают различные вещества. Для того чтобы вещество было способно люминесцировать, его спектры должны носить дискретный характер, т. е. его уровни должны быть разделены зонами запрещенных энергий. Поэтому металлы в твердой и жидкой фазах, обладающие непрерывным энергетическим спектром, не создают

люминесценции: энергия возбуждения в металлах непрерывным образом переходит в теплоту.

Спектры люминесценции позволяют определять состав веществ по вторичному излучению. Ключевым признаком является энергия переходов электронов между энергетическими уровнями в молекуле. При возбуждении УФ-источниками излучения из множества электронов практический интерес представляют внешние слабосвязанные электроны. При использовании рентгеновских источников активны электроны на внутренних энергетических орбиталях.

В настоящее время наиболее изучена фотолюминесценция – свечение под действием света (видимого и УФ-диапазонов). Фотолюминесценцию подразделяют на флуоресценцию (время жизни $10 \dots 9 \dots 10 \dots 6$ с) и фосфоресценцию ($10 \dots 3 \dots 10$ с).

Преимущество метода:

- беспробоотборность;
- потенциально высокое достижимое отношение сигнал/шум позволяет распознавать вещества в малой концентрации.

Недостатки метода:

- высокие требования к источнику возбуждающего излучения (по длине волны);
- высокие требования к используемой УФ-оптике;
- возбуждающее излучение может изменить химический состав веществ, не устойчивых к УФ-излучению.

Заключение. Для достоверного научно-технического обоснования перспективности различных методов внелабораторного дистанционного беспробоотборного обнаружения и идентификации широкого перечня веществ необходимо сформулировать более конкретно все возможные постановки задач обнаружения и идентификации для различных видов ОВ. При формулировании постановок задач следует не только уточнять возможные перечни ОВ, но и условия, в которых может осуществляться такой анализ.

Таким образом, в каждой постановке задачи предлагается отражать требования к селективности (минимально оптимальный перечень веществ); чувствительности; быстродействию; надежности и достоверности обнаружения и идентификации; портативности и энергопотреблению; системе сигнализации и передачи измерительной аппаратуры на внешнюю аппаратуру сбора и передачи информации; стоимости и т. п.

Необходимость таких уточнений можно проиллюстрировать на примере решения задачи дистанционного обнаружения и идентификации токсичных веществ в воздухе, решенной с применением следующих методов: КРС; ИК-спектрометрии; лазерной спектрометрии (LIF и LIBS); спектрометрии дифференциального поглощения.

Для анализа твердых веществ и жидкостей применяется метод КРС. В случае, когда перечень детектируемых веществ ограничен

парами различных токсичных соединений, наиболее перспективными представляются методы ИК-спектроскопии. Для задач детектирования простых газов наиболее эффективны методы лазерной спектроскопии (например, метод лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии LIF). Лидарные системы, реализующие метод дифференциального поглощения, могут быть использованы при детектировании токсичных аэрозолей. Следует отметить, что во всем мире ведутся исследования по расширению возможностей практического применения различных методов обнаружения ОБ, в том числе с учетом достоинств и/или недостатков альтернативных методов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Морозов А.Н., Светличный С.И. *Основы Фурье-спектроскопии*, Москва, Наука, 2006.
- [2] Сущинский М.М. Применение вращательных спектров комбинационного рассеяния для определения структурных параметров молекул. *Успехи физических наук*, 1958, т. 65, вып. 3.
- [3] Бобович Я.С. Последние достижения в спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света. *Успехи физических наук*, 1969, т. 97, вып. 1.
- [4] Горелик В.С. Сущинский М.М., ред. *Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света*, Москва, Наука, 1978. с. 28–47.
- [5] Бобович Я.С., Борткевич А.В. Резонансное вынужденное комбинационное рассеяние в молекулярных системах с нормальной и инверсной заселенностью электронных состояний. *Успехи физических наук*, 1971, т. 103, вып. 1.
- [6] Иванова Т.М. Резонансное комбинационное рассеяние света в исследованиях структуры и функции флавинов и флавобелков. *Успехи химии*, 1987, т. 56, вып. 2.
- [7] Сущинский М.М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах. *Успехи физических наук*, 1988, т. 154, вып. 3.
- [8] Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. *Спектроскопическая идентификация органических соединений* (пер. с англ.) Москва, Мир, 1977, 590 с.
- [9] Wright M.L., Proctor E. K., Gasiopek L.S., Liston E.M. A Preliminary Study of Air Pollution Measurement by Active Remote Sensing Techniques. *Final Report*, SRI Project 1966, Contract NASA-11657, Hampton, Virginia: prepared for NASA Langley Research Center, 1975.
- [10] Скворцов Л.А. Лазерные методы обнаружения следов взрывчатых веществ на поверхностях удаленных объектов. *Квантовая электроника*, 2012, т. 42, № 1, 11 с.
- [11] Адирович Э.И. Люминесценция и законы спектрального преобразования света. *Успехи физических наук*, 1950, т. XL, вып. 3.

Статья поступила в редакцию 05.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Новгородская А.В. Обзор методов бесконтактного дистанционного обнаружения и идентификации опасных веществ. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 8.

URL: <http://engjournal.ru/catalog/pribor/hidden/866.html>

Новгородская Алла Викторовна окончила кафедру «Гироскопические приборы и устройства» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Старший преподаватель кафедры «Физика», сотрудник Центра прикладной физики МГТУ им. Н.Э. Баумана. e-mail: soullll@yandex.ru