

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи

Баранова Анна Александровна

**ДЕТЕКТОР СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ НИТРОСОДЕРЖАЩИХ
ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Шульгин Б.В.

Екатеринбург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Приборы и методы определения нитросодержащих взрывчатых веществ	10
1.1. Физические методы	11
• <i>Ядерно-физические методы</i>	11
• <i>Активационный анализ</i>	12
• <i>Спектроскопические методы</i>	13
1.2. Химические методы.....	16
• <i>Метод химических экспресс-тестов</i>	16
• <i>Метод хемолюминесценции</i>	17
1.3. Выводы по главе.....	23
Глава 2. Разработка новых фотоактивных хемосенсорных материалов повышенной чувствительности на базе пиримидина и его азолоаналогов, для создания сенсорных элементов мобильных обнаружителей нитросоединений. ...	25
2.1. Схемы синтеза флуорофоров.....	27
2.2. Фотофизические свойства флуорофоров.....	30
2.3. Изучение сенсорных свойств флуорофоров в растворах.....	33
2.4. Механизм тушения флуорофоров	36
2.5. Константы тушения и пределы обнаружения красителей.....	43
2.6. Выводы по главе.....	48
Глава 3. Экспериментальный стенд для определения технических характеристик основных конструкционных элементов детекторов паров нитросодержащих взрывчатых веществ	50
3.1. Экспериментальный стенд многоцелевого назначения.....	51
3.2. Конструкция сенсорного элемента	58

3.3.	Чувствительность сенсорных элементов на основе красителей	63
3.4.	Селективность сенсорных элементов	69
3.5.	Предел обнаружения в газовой фазе	71
3.6.	Выводы по главе.....	75
Глава 4. Разработка одно- и многоканальных детекторов взрывчатых веществ и организация их промышленного выпуска.		76
4.1.	Мобильный портативный детектор паров взрывчатых веществ	76
4.2.	Стационарная система обнаружения взрывчатых веществ.....	82
4.3.	Стационарная многоканальная система детектора паров ВВ	84
4.4.	Программные алгоритмы обнаружения ВВ	86
•	<i>Программное обеспечение экспериментального стенда</i>	<i>86</i>
•	<i>Программное обеспечение одноканального прибора</i>	<i>87</i>
•	<i>Программное обеспечение многоканального прибора</i>	<i>89</i>
4.5.	Выводы по главе.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		92
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....		95
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		96
ПРИЛОЖЕНИЕ 1		107
ПРИЛОЖЕНИЕ 2		120
ПРИЛОЖЕНИЕ 3		123
ПРИЛОЖЕНИЕ 4		134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Известно множество взрывчатых веществ (ВВ), промышленный выпуск которых налажен для производственных (строительные и буровзрывные работы) и военных целей. Но в последнее время целый ряд ВВ изготавливается бытовым способом с использованием общедоступных материалов. Такие ВВ уступают промышленным разработкам в эффективности, надежности и по безопасности применения. Тем не менее, они могут быть использованы и используются в террористических актах или в зоне локальных вооруженных конфликтов.

Приборы обнаружения и контроля ВВ создаются с использованием ядерно-физических, электрохимических или фотометрических люминесцентных методов. Последние два метода более просты и безопасны в эксплуатации (не требуют применения источников ИИ) и в настоящее время находят все большее применение: в частности, приборы, использующие электрохимический метод спектрометрии в переменном электрическом поле (ПИЛОТ-М, БНТИ, Россия). Детектирование на основе тушения флуоресценции является более простым и достаточно чувствительным методом. Однако, большинство приборов, использующих эффект изменения интенсивности люминесценции сенсорного датчика в присутствии нитросоединений (например, патент РФ № 123527 или патент США № 6558626), еще недостаточно совершенны, как в плане конструкции сенсорного датчика, так и в плане выбора хемосенсорного материала. Известные устройства не позволяют проводить непрерывное обнаружение следовых количеств ВВ в месте контроля, имеют низкие эксплуатационные параметры, требуется их дальнейшее совершенствование. Продолжается поиск более эффективных конструкций сенсорных элементов. Так, например, разработан сенсорный элемент фотолюминесцентного или оптического детектора паров, выполненный в виде трубки, внутренняя поверхность которой покрыта люминесцентным сенсорным материалом, чувствительным к содержанию в воздухе паров ВВ (патент США № 6558626, 2000). Анализ известных разработок показывает, что наиболее актуальной остается проблема

создания компактных мобильных устройств для контроля и обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ в воздухе на базе новых чувствительных сенсорных материалов и сенсорных устройств нового типа. Это определило цель и задачи работы.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является создание экспериментальных образцов портативных детекторов обнаружения следовых количеств нитросодержащих взрывчатых веществ в воздухе с повышенными техническими характеристиками на базе новых чувствительных органических сенсорных материалов и новых конструкций сенсорных элементов. Для достижения указанной цели необходимо решение следующих задач:

1. Разработка новых фотоактивных люминесцентных хемосенсорных составов, пригодных для использования в новых конструкциях сенсорных элементов, обеспечивающих чувствительность детекторов к нитроароматическим соединениям.

2. Создание аппаратного комплекса для измерения фундаментальных спектральных характеристик сенсорных материалов различного типа, а также для определения технических характеристик (работоспособности, ресурса и стабильности) новых конструкций сенсорных элементов и выбор наиболее эффективных из них в качестве базовых элементов портативного детектора для обнаружения следов нитросодержащих ВВ.

3. Разработка конструкции сенсорных элементов на базе новых органических фотоактивных хемосенсорных составов, а также разработка и создание макетных образцов переносных портативных детекторов, включая многоканальные системы (на базе новых органических сенсорных материалов и новых композитных сенсорных элементов) для непрерывного обнаружения следовых количеств нитросодержащих взрывчатых веществ в месте контроля; с участием в организации промышленного выпуска отечественных приборов данного типа в плане импортозамещения на уровне международных стандартов.

Научная новизна

В диссертационной работе получены следующие результаты, характеризующиеся научной новизной:

1. Впервые предложен новый класс люминесцентных составов/флуорофоров содержащих различные донорные (трифениламиноновый или карбазольные) фрагменты, чувствительных к ВВ нашедшие применение при создании детекторов следовых количеств нитроароматических соединений.

2. С использованием аппаратного спектрометрического комплекса впервые получены, обобщены и систематизированы данные о люминесценции хемосенсорных составов на основе пиримидина и его азолоаналогов.

3. Разработана и экспериментально обоснована модель механизма взаимодействия ВВ с фотолюминесцентными хемосенсорами, позволяющая качественно объяснить процесс взаимодействия ВВ с материалом сенсора.

Практическая значимость

1. Разработан, сконструирован и запущен в эксплуатацию универсальный многоцелевой стенд для оперативного исследования люминесцентных свойств хемосенсорных составов и сенсорных элементов на их основе в присутствии паров ВВ, необходимый для определения технических характеристик сенсорных конструктивных элементов.

2. Разработана конструкция оригинальных сенсорных элементов (сменных картриджей с эффективными оптимальными хемосенсорными люминесцентными материалами), используемых в качестве базовых чувствительных элементов в детекторах для обнаружения и контроля следовых количеств нитросодержащих ВВ отличающихся компактностью, дешевизной и простотой исполнения. Патент на полезную модель №148668 РФ, патентообладателем является ООО «Сенстек».

3. Экспериментальные образцы портативных мобильных детекторов, а также многоканальных стационарных систем для непрерывного обнаружения следов ВВ в местах контроля; внедрены в плане импортозамещения в мелкосерийное производство ООО НПО «ИНТЕРМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ» (г. Екатеринбург).

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм обнаружения нитросоединений люминесцентными сенсорами на основе пиримидина и его азолоаналогов в растворах обусловлен эффектом тушения фотолюминесценции вследствие образования устойчивого не флуоресцентного донорно-акцепторного комплекса между сенсором и нитросоединением (статическое тушение).

2. Конструкция разработанных сенсорных элементов (сменных картриджей с наиболее эффективными оптимальными хемосенсорными люминесцентными составами) отличается максимальной чувствительностью за счет прокачки полного объема воздуха сквозь пористый материал подложки с развитой поверхностью для наиболее полного контакта паров ВВ и эффективного тушения флуоресценции.

3. Оптический метод регистрации, основанный на эффекте тушения стационарной люминесценции, наблюдаемой в соединениях-сенсорах на основе пиримидина и его азолоаналогов при контакте с парами нитросодержащих ВВ в месте контроля, обеспечивает детектирование паров ВВ с концентрацией не менее 10^{-13} г/см³, короткое время подготовки детектора к работе (не более 15 с) и минимальное время детектирования (не более 5 с).

Реализация и испытание разработок

Опытные образцы прибора прошли успешные испытания в 2013-2016 г. в организациях:

- ОМОН ГУ МВД России по Свердловской области, Екатеринбург, 2013;
- ООО Центр технологии взрывобезопасности «Восток», аэропорт «Кольцово», Екатеринбург, 2015;
- ГУП Амурской области «Аэропорта Благовещенск», Благовещенск, 2016;
- ДАБ АО «АэроМАШ-АБ», Москва, 2016.

Документы, подтверждающие результаты испытания разработок, представлены в приложении к диссертации.

Промышленный прибор, созданный на основе опытного образца детектора, разработанного при участии диссертанта, производится ООО Научно-

производственное объединение «ИНТЕРМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ» под торговым названием «Мобильный обнаружитель нитросодержащих ВВ – «Нитроскан».

Апробация работы

Основные положения, результаты и выводы, сформулированные в работе, докладывались на региональных, всероссийских и международных конференциях: 20-ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Ижевск, 2014); Международном конгрессе по энергетическим пучкам и радиационным эффектам (Томск, 2014, 2016); Международном оптическом конгрессе «Оптика XXI века» (Санкт-Петербург, 2014); I-ой, II-ой и III-ей Международной молодежной научной конференции, Физика. Технологии. Инновации. (Екатеринбург, 2014, 2015, 2016); 4-ой Международной конференции по физике оптических материалов и устройств (Будва, Черногория, 2015);

Публикации

Результаты исследований изложены в 24 публикациях, в числе которых 7 статей в реферируемых российских и зарубежных периодических научных изданиях, в 2 патентах РФ, 3 статьи опубликованы в сборнике научных трудов, а также изложены в 12 тезисах докладов международных и российских конференций.

Личный вклад автора

При непосредственном участии автора разработан экспериментальный стенд. Совместно с сотрудниками Института органического синтеза УроРАН (руководители работ акад. О.Н. Чупахин и акад. В.Н. Чарушин) выполнены исследования оптико-спектральных свойств более чем 30 различных новых сенсорных хемолюминесцентных материалов; изучена люминесцентная чувствительность материалов в различных агрегатных состояниях, определена их чувствительность к более чем 10 видам взрывчатых веществ. Конструкции оригинальных сенсорных элементов (сменных картриджей с оптимальными фоточувствительными материалами) для использования в качестве базовых блоков в приборе обнаружения и контроля следовых количеств нитросодержащих

ВВ (Патент RU 148668) разработаны совместно с сотрудниками ХТИ д.х.н. доц. Г.В. Зыряновым, к.х.н. доц. И.С. Ковалевым, к.х.н. м.н.с. Копчуком Д.С. При непосредственном участии автора, с научным консультантом разработаны экспериментальный стенд и варианты лабораторных образцов детекторов для непрерывного обнаружения ВВ. На основе полученных данных подготовлены проекты научных публикаций для печати. С научным руководителем и консультантом обобщены результаты работы, сформулированы защищаемые положения и выводы по диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка и 4 приложений. Объем диссертации – составляет 139 страниц текста, включая 47 рисунков, 5 таблиц и список литературы, включающий 91 источник.

Глава 1. Приборы и методы определения нитросодержащих взрывчатых веществ

В стратегии национальной безопасности Российской Федерации до 2020 года отмечается, что источником основных угроз является «деятельность террористических организаций, группировок и отдельных лиц, направленная на насильственное изменение основ конституционного строя РФ, дезорганизацию нормального функционирования органов государственной власти (включая насильственные действия в отношении государственных, политических и общественных деятелей), уничтожение военных и промышленных объектов, предприятий и учреждений, обеспечивающих жизнедеятельность общества, устрашение населения, в том числе путем применения ядерного и химического оружия либо опасных радиоактивных, химических и биологических веществ» [1].

В России, как и во многих странах незаконным является несанкционированное изготовление, приобретение, передача, сбыт, хранение, перевозка или ношение любого количества взрывчатого вещества. Поэтому, даже очень небольшие количества взрывчатых веществ необходимо надежно определять. Наука в этом деле играет важную роль.

С каждым годом растет число научных публикаций, посвященных детектированию взрывчатых веществ (ВВ) различными физическими, физико-химическими, химико-биологическими и биологическими методами [2-4]. С этой целью в России и за рубежом разрабатываются и производятся технические средства для поиска взрывчатых веществ, при несанкционированном их перемещении на всех видах транспорта, изготовлении и хранении, для защиты общества от терроризма, а также для контроля загрязнения окружающей среды.

Условно средства обнаружения можно разделить на две основные группы.

В основе первой лежат физические процессы взаимодействия электромагнитных или корпускулярных излучений (ИК, ЭМ волн терагерцового диапазона, рентгеновского, лазерного и пр.) с химическими элементами, входящими в состав ВВ. Специфические изменения характеристик физических

полей различной природы позволяют с достаточно высокой степенью достоверности определять наличие и концентрацию взрывчатых веществ.

В основе второй группы средств обнаружения ВВ лежат процессы взаимодействия их паров с химически активными материалами, свойства которых при этом изменяются.

1.1. Физические методы

Рассмотрим первую физическую группу средств обнаружения ВВ, в которой используются различные методы.

Под физическими методами чаще всего принято понимать совокупность методов качественного и количественного анализа веществ, основанных на измерении физических характеристик, обуславливающих химическую индивидуальность определяемых компонентов. Физические методы анализа подразделяют на три группы: спектроскопические, ядерно-физические и радиохимические.

- *Ядерно-физические методы*

Современные устройства ядерно-физического принципа обнаружения ВВ включают рентгеновские установки, позволяющие анализировать данные о структуре объекта, полученные с помощью проникающего излучения. Метод основан на сравнении характеристик плотности взрывчатых веществ и веществ с близкими атомными номерами, используемых в качестве носителей. Однако обычные досмотровые рентгеновские установки не могут отделить ВВ от безопасных веществ с близкой плотностью и эффективным атомным номером. Эти установки обычно дают подсказки оператору с помощью оконтуривания подозрительных областей в багаже, оставляя окончательное решение за оператором. Последнее обстоятельство приводит к существенной зависимости качества досмотра от опыта и квалификации оператора. Эти установки не могут на практике обнаруживать ВВ в форме тонких листов, в жидком виде или хорошо замаскированных под обычные предметы (самодельные взрывные устройства). Кроме того, использование таких установок на практике даже с томографическим

принципом получения изображения, показало, что число ложных тревог остается значительным (20-30%) и требует использования дополнительных средств для проверки на наличие ВВ в подозрительном багаже. В случае использования обычных рентгеновских установок, обнаружение ВВ в автоматическом режиме приводит к появлению ложных тревог с вероятностью, превышающей 40 %. Указанные недостатки рентгеновских установок привели к необходимости создания комбинированных систем с использованием нескольких методов для автоматического обнаружения ВВ [5]. Примерами таких детекторов являются установки использующие явление ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Наиболее распространенными аппаратами для борьбы с терроризмом на основе эффекта ЯКР являются обнаружители конвейерного типа Q-Scan QR-160 для досмотра мелкого багажа и пассажиров в аэропортах (чемоданы, портфели, сумки и др.) и типа Q-Scan QR-500 для досмотра крупного багажа в аэропортах, разработанные Ю.И. Белым, О.А. Поцепнем, Г.К. Семиным и др.[6].

- *Активационный анализ*

Одним из перспективных для использования в комбинированных системах обнаружения ВВ является метод нейтронного радиационного анализа (НРА). Этот метод основан на том, что при облучении взрывчатого вещества тепловыми нейтронами с энергией около 0,025 эВ происходит радиационный захват тепловых нейтронов ядрами атомов азота-14, в результате чего образуются ядра атомов азота-15 в возбужденном состоянии (их число зависит от массы взрывчатого вещества, плотности потока тепловых нейтронов и сечения реакции захвата). При переходе в основное состояние в среднем около 14% ядер атомов азота-15 испускают гамма-кванты с энергией 10,83 МэВ, которые могут быть зарегистрированы при помощи детекторов. В силу того, что большинство известных ВВ имеют высокую концентрацию азота, регистрация указанных гамма-квантов, может быть использована в качестве признака обнаружения ВВ.

Основными достоинствами устройств на основе НРА являются способность обнаружения замаскированных ВВ и возможность работы в полностью

автоматическом режиме. Однако, первые образцы устройств обнаружения ВВ на основе метода НРА показали довольно высокий уровень ложных тревог и низкую производительность досмотра. Причиной высокого уровня ложных тревог являлось наличие большого количества азотосодержащих материалов в составе багажа, не являющихся ВВ, в том числе в шерстяных, кожаных изделиях и в продуктах питания. Поэтому установки обнаружения ВВ, использующие метод НРА, могли быть применены для решения узкого круга задач обеспечения безопасности, в которых не требовалась высокая скорость при досмотре объектов, а сами объекты не содержали предметы с высоким содержанием азота. Для обеспечения решения задач авиационной безопасности такие установки оказались непригодными [5,7-8].

Примером устройства, использующего метод НРА, является устройство УВП-3102СR, описанное в диссертации Илькухина Н.Ю., прошедшее тестирование в период с 17 сентября по 9 октября 2014 г. на территории ОАО «Аэропорт Внуково» и позволяющие детектировать ВВ в жидкостях, аэрозолях и гелях (ЖАГ-материалы) [9-11].

Методы, описанные выше, применяются, как правило, бесконтактно "на просвечивание" и характеризуются дорогостоящим крупногабаритным оборудованием, для обслуживания которого требуется персонал достаточно высокой квалификации. Характерной особенностью этих методов является наличие достаточно большой "пороговой" величины массы ВВ, которую можно обнаружить, что связано с их относительно низкой чувствительностью.

- *Спектроскопические методы*

Из спектроскопических методов для определения взрывчатых веществ лучше всего себя зарекомендовали газовые хроматографы, рамановские спектрометры и дрейф-спектрометры.

Газовые хроматографы.

Действие приборов данного вида основано на селективном отборе из воздуха паров ВВ с помощью сорбента, который наносится на поверхность капилляров в

поликapiлллярной колонке. Главным недостатком приборов является их высокая стоимость и высокие требования к квалификации операторов. Чувствительность достаточно высокая – до 10^{-14} г/см³, время анализа одной пробы составляет от нескольких десятков секунд и более [5]. Для оперативного поиска ВВ во внелабораторных условиях газовые хроматографы используются довольно редко. В связи с этим следует отметить газохроматограф ГХ «ЭХО-В», разработанный М.Н. Балдиным [12, 13], в котором использование очищенного атмосферного воздуха в качестве газа носителя позволяет использовать прибор в полевых условиях.

Актуальной задачей все еще остается создание ручных портативных и переносных приборов, которые могут быть использованы в практической работе для обнаружения следовых количеств ВВ в реальном времени на крышке багажника, руле автомобиля, на пальцах и одежде подозреваемого лица при проведении поисковых операций.

Рамановские спектрометры.

Принцип детектирования ВВ с использованием рамановских спектрометров построен на аналитическом способе исследования спектров молекул, связанных с колебательно-вращательными переходами. Переходы для каждой из молекулярных структур специфичны, спектры неупругого рассеянного излучения представляют собой характерные для каждого химического соединения «отпечатки», индивидуальны. В классическом представлении рамановский спектр – это результат модуляции индуцированного дипольного момента молекулы колебаниями ядер атомов, входящих в ее состав, при облучении вещества монохроматическим ультрафиолетовым или видимым излучением [14].

Примером рамановского детектора является портативный анализатор химических веществ и материалов «ХимЭксперт», предназначенный для оперативной диагностики (идентификации) различных химических веществ и соединений, включая взрывчатые вещества (ВВ), наркотические вещества (НВ) и фармацевтическую продукцию, как при непосредственном контакте, так и через прозрачные и полупрозрачные упаковки и медицинскую тару: ампулы, пузырьки,

флаконы, блистеры и пр. Это позволяет контролировать состав вещества без отбора проб и нарушения упаковки. Принцип действия портативного рамановского анализатора «ХимЭксперт» основан на спектральном анализе рассеянного излучения при воздействии на исследуемый объект (химическое вещество) электромагнитного лазерного излучения видимого диапазона (идентификация различных химических веществ и материалов проводится по их рамановскому и/или люминесцентному спектру). Разработчик: ЗАО «Южполиметалл-Холдинг», г. Москва [15].

Дрейф-спектрометры

Газоанализаторы на основе спектрометрии подвижности ионов (СПИ) в базовом исполнении в настоящее время довольно широко распространены. Действие детекторов взрывчатых веществ данного вида основано на ионизации молекул анализируемого вещества в воздухе, разделении частиц в электрическом поле и регистрации анализируемых частиц по времени пролета. Чувствительность приборов данного типа к парам TNT находится на уровне $- 10^{-9} \dots 10^{-13}$ г/см³. Такая чувствительность ограничивает возможности поиска и обнаружения ВВ, отличающихся низкой летучестью и способностью образования паров при обычных условиях. [5].

На рынке представлено большое количество мобильных портативных приборов работающих с использованием данного принципа:

- Ионно-дрейфовый детектор «Кербер» – портативный спектрометр ионной подвижности для детектирования следовых количеств летучих веществ. Детектируемые вещества: взрывчатка, наркотики, отравляющие вещества. Разработчик: ЗАО «Южполиметалл-Холдинг», г. Москва [16].

- SABRE 5000 — портативный детектор, обнаруживающий следы взрывчатых и наркотических веществ, а также боевых и промышленных отравляющих химических веществ. Разработчик: Smiths Detection, США. Производитель компания Smiths Detection [17].

- Детектор МО-2М — предназначен для обнаружения паров взрывчатых веществ при анализе проб воздуха в реальном времени или после отбора

пробоотборным устройством. Разработчик: Закрытое акционерное общество «Сибел», г. Новосибирск [18].

-Газоанализатор ПИЛОТ-М — предназначен для обнаружения зарядов взрывчатых веществ (ВВ) в негерметичных объемах и их следов на поверхности обследуемых объектов. Разработчик: Бюро научно-технической информации (БНТИ), г. Саратов. [19].

У большинства выпускаемых приборов такого типа имеется особенность, связанная со слабой селективностью. С помощью такого анализатора можно установить факт наличия ВВ, но не всегда распознать, какое именно из них обнаружено. Для устранения указанных недостатков ведется поиск новых технических решений. Например, в работах Эпинатьева И.Д. предложено новое решение проблемы селективности обнаружения ВВ за счёт концентрирования анализируемого вещества с помощью специальных полимерных материалов, наносимых в виде пленок на поверхность предварительного концентратора [20-22].

1.2. Химические методы

Рассмотрим вторую группу методов и средств обнаружения ВВ, в основе которой, как отмечалось выше, лежат процессы взаимодействия ВВ, либо генерируемых ими паров с химически активными материалами. При этом визуально наблюдаются изменения свойств последнего, свидетельствующие о наличии ВВ.

Химические методы включают в себя совокупность качественных и количественных анализов веществ, основанных на применении химических реакций. Эти реакции при наличии паров ВВ обычно сопровождаются изменением окраски раствора, образованием осадков или выделением газообразных продуктов.

- *Метод химических экспресс-тестов*

Метод основан на изменении цвета химических реагентов при контакте с парами ВВ. Он применим в условиях отрицательных температур и высокой

влажности воздуха, а также в течение длительного времени после прекращения контакта ВВ с контролируемой поверхностью. Чувствительность экспресс-тестов находится на уровне 10^{-5} г/см³. Однако данный метод обладает недостаточно высокой надежностью выявления ВВ, кроме того, некоторые реагенты представляют собой агрессивную среду [5,23,24]. Метод определения ВВ с использованием оптических хемосенсоров достаточно детально описан Y. Salinas из университета Валенсии в обзоре [25].

Из отечественных разработок в этом плане следует отметить метод концентрационно-химических маркеров, успешно разработанный С.В. Нехорошевым с сотрудниками: патенты РФ 2199574 (2003), 2461596 (2012), 2489476 (2013), 2497860 (2013) [26-29], позволяющие значительно упростить методику контроля объектов в криминалистике.

- *Метод хемолюминесценции*

Весьма перспективными из химических методов обнаружения нитросодержащих ВВ являются методы, основанные на использовании тушения фотолюминесценции сопряженных полимерных сенсоров при фотовозбуждении в присутствии ВВ.

Большой интерес уже более 30 лет вызывает проектирование и синтез новых органических флуорофоров для обнаружения нитроароматических взрывчатых веществ [30-34]. Наиболее распространенными взрывчатыми веществами являются нитроароматические соединения, такие как TNT (тол, тротил), и его структурные аналоги (пикриновая кислота, тетрил и т.п.), вследствие широкой употребимости взрывчатых смесей и композиций (известно до 50 разновидностей) [32,35], основанных на TNT и его аналогах, а также возможностью насыщения парами TNT других, не тротилсодержащих взрывчатых смесей в условиях совместного хранения. Сопряженные полимеры оказались отличными кандидатами на роль соединений, используемых в устройствах для обнаружения нитроароматических взрывчатых веществ [36-40].

Многие научные группы в Европе, Китае и США (например, группы профессоров W.C. Troglor и T.M. Swager) занимаются разработками в области

новых сенсорных материалов [38-45]. В частности, группой китайских химиков под руководством профессора Ю. Фанга (Yu Fang) показана перспективность использования производных тертиофена в качестве сенсорных материалов на нитросоединения [46-48]. Этими учеными получены соединения, на основе замещенных тертиофенов (рисунок 1.1), для которых обнаружена высокая чувствительность и селективность к широкому спектру нитросодержащих, в том числе и алифатических, взрывчатых веществ.

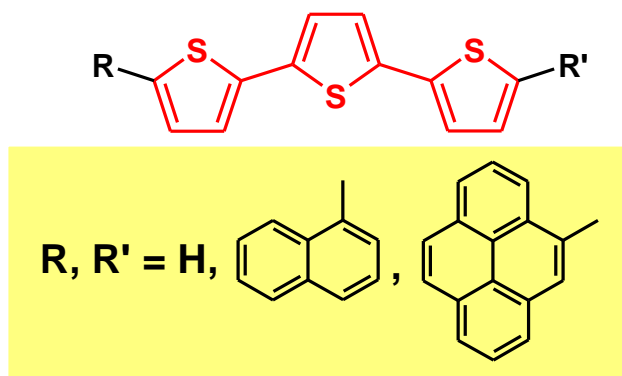


Рисунок 1.1 - Соединения, на основе замещенных тертиофенов

В России в области разработок флуоресцентных хемосенсоров работает группа, возглавляемая академиком О.Н. Чупахиным (ИОС УрО РАН) и д.х.н. Г.В. Зыряновым (УрФУ) [4, 49].

Принцип действия флуоресцентных хемосенсоров, используемых в устройствах для обнаружения паров ВВ, основан на возбуждении люминесценции химического соединения в видимом диапазоне длин волн при облучении фотонами с энергией, соответствующей УФ диапазону, и снижении ее интенсивности при контакте с парами ВВ. По мере очищения поверхности сенсора от молекул ВВ, интенсивность люминесценции восстанавливается, в большинстве случаев, практически до исходного уровня. В первом приближении механизм наблюдаемого явления можно объяснить тем, что молекулы, атомы или ионы ВВ, взаимодействуя с материалом сенсора, формируют в его запрещенной зоне новые электронные уровни, приводящие, в том числе, к безызлучательной релаксации электронных возбуждений и, следовательно, тушению люминесценции в видимой области спектра [50,51]. Относительное изменение интенсивности люминесценции при регистрации паров азотсодержащих

соединений несет информацию об обнаружении ВВ. Это изменение будет тем больше, чем больше концентрация паров, что позволяет оценивать массовый эквивалент взрывчатого вещества. Принципы работы данных сенсоров подробно изложены в обзорах [3, 4, 49].

Данный метод был использован в коммерческом детекторе Fido® (FLIR Systems, Inc.) [52] разработанный учеными из Массачусетского технологического института, которым удалось создать усиливающий люминесцентный полимер (AFP). Портативные детекторы взрывчатых веществ Fido X используют запатентованную компанией FLIR технологию TrueTrace™ по обнаружению широкого ряда взрывчатых веществ (военного типа, нитратов и пероксида) с лучшей чувствительностью для данного класса устройств, время отклика порядка 10 секунд; запуск из холодного состояния менее чем за 5 минут. В основе технологии TrueTrace™ лежит усиление гашения флуоресценции полимерных плёнок при их взаимодействии с молекулами веществ.

Принцип работы прибора следующий: внутри устройства находится небольшая стеклянная трубка, покрытая полимером AFP. При включении устройства источник света стимулирует AFP, заставляя его светиться. Молекулы флуоресцирующего вещества, образующие полимер, соединены друг с другом таким образом, что взаимодействуют посредством электронов. Одновременно через отверстие чувствительного элемента втягивается атмосферный воздух. Молекулы взрывчатых веществ в потоке воздуха адсорбируются AFP и ослабляют флуоресценцию. На одном из мономеров вся цепочка перестаёт испускать свет. Это изменение определяется с помощью чувствительных оптических и электронных датчиков. Процесс взаимодействия AFP и взрывчатки обратим, что позволяет использовать чувствительный элемент на протяжении всего срока службы устройства.

Система использует сменные сенсоры. Пары взрывчатого вещества подаются на сенсор через нагретое входное отверстие; чувствительный элемент также подвергается нагреву, это позволяет работать в температурном режиме от -10 до 50 °С. Прибор предусматривает использование ряда сенсоров, каждый из которых

обладает определёнными способностями к детектированию. Продажу детекторов осуществляет компания ICX Technologies, США [53]. На рынке представлены моделями Fido XT, Fido NXT, Fido X2 и наиболее поздняя модель Fido X3.

На рисунке 2 показана конструкция сенсорного элемента флуоресцентного детектора FIDO.

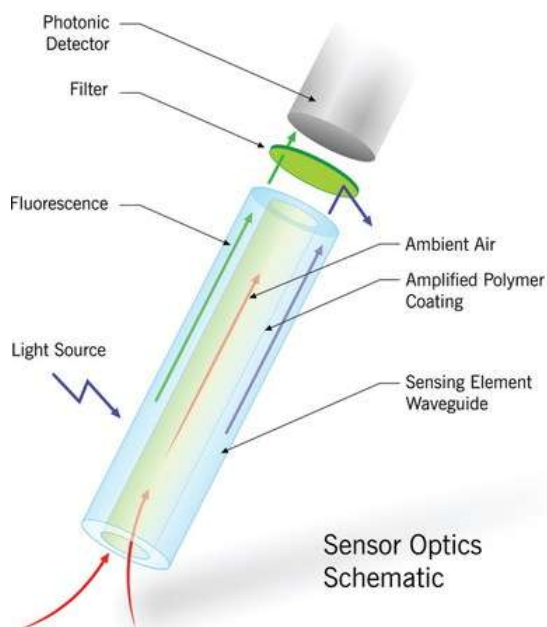


Рисунок 1.2 – Конструкция флуоресцентного детектора FIDO(R)

Такое устройство получило название «электронный нос» [54], и в конечном итоге может даже составить некоторую альтернативу служебным собакам, т.к. «живые детекторы» могут устать или переключить своё внимание на что-то другое, то есть «отключиться» в любой момент [55].

На Российском рынке устройства подобного Fido нет, поэтому одной из целей настоящей работы в плане импортозамещения является создание портативного детектора следовых количеств нитросодержащих взрывчатых веществ в воздухе с повышенными техническими характеристиками на базе оригинально разработанных новых чувствительных органических сенсорных материалов и оригинальных новых рабочих конструкций сенсорных элементов.

Сравнительная характеристика портативных приборов (поскольку задачей настоящей диссертации была разработка именно портативных, носимых приборов обнаружения взрывчатых веществ в месте контроля проб) зарекомендовавших себя на рынке как лучшие и наиболее продаваемых, приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Портативные приборы обнаружения взрывчатых веществ в месте контроля

Название	ПИЛОТ-М	МО-02М	EXPLONIX	FIDO	НИТРОСКАН*
Фото прибора					
Производитель	БНТИ, Россия, 2004 г.	ЗАО "Си-бел", Россия, 2012 г.	RS DYNAMICS, Швейцария, 2008 г.	ICX Technologies, США, 2007 г.	ООО НПО «ИНТЕРМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ», Россия, 2014 г.
Габариты прибора, мм	300 x 180 x 90	300 x 82 x 110	105 x 260 x 170	249 x 122 x 50	387 x 230 x 140
Принцип действия	Спектрометрия ионной подвижности в переменном электрическом поле	Спектрометрия ионной подвижности в переменном электрическом поле	Детектирование микроскопических частиц с помощью инфракрасного излучения	Детектирование паров ВВ с использованием люминесцентного полимерного сенсора	Детектирование паров ВВ с использованием фотолуминесценции наноструктурированного полимерного композитного материала
Пороговая чувствительность, г/см ³	10 ⁻¹³	10 ⁻¹³	от 0,1 до 7 л/мин	10 ⁻¹⁵	
Время детектирования, сек	10	15	10	10	5
Макс. расстояние до объекта, мм	100	100	-	-	250
Время непрерывной работы, ч	6	4	3	8	8
Масса (с источником тока), кг	2	5,2 (комплект)	3,9	1,8	2
Радиоактивный источник	Не содержит	Содержит	Не содержит	Не содержит	Не содержит
Калибровка, сек	Отсутствует	Автоматическая	Автоматическая	Отсутствует	Автоматическая
Прогрев, сек	10	10	30-60	-	до 15
Порт	USB	USB	USB 2.0	USB	USB
Программное обеспечение	Не требуется	IoScan 2.0	EXPLONIX_VIEW	-	Не требуется
Спектр обнаружения ВВ	Следы тринитротолуола (ТНТ), нитроглицерина (НГЦ), гексогена (ГГ), пентаэритротетранитрата (ТЭН) и составов на их основе в негерметичных объемах обследуемых объектов и на их поверхностях.	ТНТ, нитроглицерин, ТЭН, ЭГДН, гексоген, октоген, тетрил и нитроцеллюлозные пороха, включая смеси на их основе: SEMTEX, составы типа В (ТГ-20, ТГ-40, ТГ-60, МС, ТГАФ), типа С (С1, С2, С3, С4, ПВВ-4, ПВВ-5А, ПВВ-7, ПВВ-12М, ЭВВ-11, ЭВВ-32), Н-6, Cyclotol, НВХ, Minol 2, аммотол (Amatol, скальный аммонит, аммонит №6-ЖВ), Primasord, Primasheet, Tetritol, Tritonal, Cordit N, А - IX -1, А - IX -2, А - IX -и др. смесевые ВВ.	Все взрывчатые вещества, включенные в стандарт ИКАО, такие как пластичные, на основе гексогена/октогена, самодельные взрывчатые вещества (ТАТР) с концентрацией порядка пиктограмм/долей на миллиард. Выборочное измерение маркеров.	Тротил, аммонит, гексоген, динамит, порох, С-4, Semtex (пластиковая взрывчатка). Обнаружению подлежат также жидкие взрывчатые вещества и оружие.	Динитротолуол, тринитротолуол, тринитрорезорцин (стифниновая кислота), тринитрофенол (пикриновая кислота), тринитротрэтоксибензол, триаминотринитробензол, динитроанизол.

* - Лабораторный образец прибора разработан в УрФУ при участии диссертанта, патент №159783 РФ, заявл. 20.11.2014, опубл.20.02.2016

Следует отметить еще ряд оригинальных приборов для обнаружения ВВ, и других контрабандных веществ, использующих перечисленные выше методы, защищенных патентами.

В работе Дементьева В.А., Бурханова Г.С., Солнцева К.А., Ганшина В.М. и Манакова А.А. Патент РФ No2460067 [56] представлен способ обнаружения ВВ, который включает формирование на поверхности молибденового эмиттера поверхностно-ионизационного детектора оксидной пленки путем нагрева эмиттера в ламинарном потоке воздуха, стекающего с эмиттера, при установленном для анализа расходе, подачу на него воздуха и анализируемого газа и измерение ионного тока процесса ионизации, охлаждение проанализированного газа и воздуха с последующей подачей их на хемилюминесцентный индикатор и измерение люминесценции опико-электронным способом и сравнение формы полученных сигналов измерений, при этом наличие ВВ определяется при схожей форме полученных сигналов.

Известен детектор, патент US 6 984 524 B2, разработчики D.H. Nguyen, St. Berry, J. Geblewicz, G.C. Phuong Huynh для обнаружения ВВ путем сканирования объекта измерения инфракрасным лазером. С помощью оптической системы сфокусированный свет от лазера попадает на исследуемую поверхность. Интенсивность и время свечения подобраны так, чтобы вызвать десорбцию селективных молекул ВВ, которые присутствуют на поверхности исследуемого вещества, без повреждения поверхности материала. Пары ВВ попадают в реакционную камеру, содержащую жидкий щелочной люминол-содержащий раствор. Пары ВВ вступают в реакцию с раствором, сопровождающуюся хемилюминесценцией. Детектор регистрирует свечение и по его интенсивности после превышения заданного порога активируется устройство сигнализации, сопровождаемое звуковым и световым сигналом [57].

В патенте Резнева А.А., Максимова Е.М., Передерия А.Н., Степанова И.В. [58] описана лидарная система для дистанционного обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере. Она содержит источник возбуждающего

излучения – лазерную систему для возбуждения люминесценции в облучаемом лазером воздушном пространстве, приемную оптическую систему, направляющую возбужденную световую волну в монохроматор, и фоточувствительный элемент – фотоэлектронный умножитель, к которому подключена система обработки данных. Данный прибор позволяет выделить сигналы флуоресценции NO-фрагментов взрывчатых веществ.

Кроме вышеуказанных запатентованных средств контроля ВВ несомненный интерес для наших разработок представляет патент авторов Craig A. Aker, Colin J. Cumming, Mark E. Fisher, Michael J. Fox, Marcus J. laGrone, Dennis K. Reust, Mark G. Rockley Patent US 6558626 B1 [59], который был выбран в качестве основного аналога при разработке экспериментального многоцелевого стенда, описанного в главе 3.

1.3. Выводы по главе

Применение современных приборов и устройств обнаружения взрывчатых веществ всеми известными методами не до конца устраняет опасность террористической угрозы. Каждый из рассмотренных методов и технических средств обнаружения имеет свои достоинства и недостатки, которыми могут воспользоваться злоумышленники (путем изготовления замаскированных взрывчатых устройств, отсутствия в них металлических частей, герметичной упаковки заряда ВВ, использования малоизвестных ВВ, изготовленных не в промышленных условиях). Возможности поиска ВВ при помощи служебных собак ограничены их физическими способностями (необходимость в пище и отдыхе, особенности поведения в сложной обстановке). Невозможно и полностью исключать «человеческий фактор» – усталость работников, невнимательность, халатное отношение к работе [5]. Изучение данной проблематики показывает острую необходимость разработки новых технических средств и методов, позволяющих оперативно и качественно выявлять ВВ.

На основании анализа методов и средств обнаружения взрывчатых веществ, сформулированы цель и задачи настоящей работы – создание портативного детектора для контроля и обнаружения следовых количеств нитросодержащих взрывчатых веществ в воздухе с повышенными техническими характеристиками на базе оригинально разработанных новых чувствительных органических сенсорных материалов и оригинальных новых рабочих конструкций сенсорных элементов.

Для достижения цели необходимо решение следующих задач:

1. Разработка новых фотоактивных люминесцентных хемосенсорных составов, обладающих повышенной чувствительностью к нитроароматическим соединениям, пригодных для создания новых конструкций сенсорных элементов, обеспечивающих повышенную эффективность обнаружения и контроля следовых количеств паров ВВ.

2. Разработка конструкции сенсорных элементов на базе новых органических фотоактивных хемосенсорных составов, пригодных для использования в приборах обнаружения и контроля нитросодержащих ВВ, и создание экспериментального универсального стенда для измерения фундаментальных спектральных характеристик сенсорных материалов различного типа, а также для определения технических характеристик (работоспособности, ресурса и стабильности) новых конструкций сенсорных элементов и выбор наиболее эффективных из них в качестве базовых элементов портативного прибора для обнаружения следов нитросодержащих взрывчатых веществ.

3. Разработка и создание пригодных для промышленного производства макетных образцов переносных портативных детекторов, включая многоканальные системы (на базе новых органических сенсорных материалов и новых композитных сенсорных элементов) для непрерывного обнаружения следовых количеств нитросодержащих взрывчатых веществ в месте контроля; участие в организации их промышленного выпуска.

Глава 2. Разработка новых фотоактивных хемосенсорных материалов повышенной чувствительности на базе пиримидина и его азоаналогов, для создания сенсорных элементов мобильных обнаружителей нитросоединений.

Датчики (сенсоры) позволяют собирать, фиксировать, передавать, обрабатывать, распределять информацию о состоянии физических систем. В результате использования датчиков можно получить информацию о химическом составе, строении исследуемого вещества или процессах протекающих с его участием. Существующий и непрерывно возрастающий в последние годы интерес к разработке и использованию оптических химических сенсоров связан с их важными преимуществами [60]:

- высокая чувствительность;
- высокая скорость отклика;
- возможность бесконтактного обнаружения;
- нечувствительность к электромагнитным полям (неоптической частоты);
- удобство мультиплексирования сигналов;
- стойкость к вредным воздействиям окружающей среды.

Особенно интересны в настоящее время химические сенсоры. Возможность проведения предварительного моделирования и наличие, а также интенсивная разработка новых методик синтеза позволяют достаточно быстро получать широкий спектр химических соединений (особенно в области органической химии) с заданными свойствами.

Флуоресцентный хемосенсор – органические молекулярные и супрамолекулярные структуры, обладающих комплексом свойств, которые обеспечивают возможность с помощью флуоресцентной спектроскопии качественно и количественно определять присутствие токсичных органических и неорганических веществ в жидких и газообразных средах на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК).

Создание новых хемосенсоров для определения нитросодержащих алифатических и ароматических соединений как опасных экотоксикантов и

взрывчатых веществ остается актуальным направлением в связи с увеличением загрязнения окружающей среды и растущей террористической угрозой. В частности, зондирование нитросоединений, таких как тринитротолуол (TNT), динитротолуол (DNT) и пикриновой кислоты (РА) в грунтовых водах или морской воде имеет большое значение для определения захоронений неразорвавшихся боеприпасов и для поиска подводных мин.

В литературе последних лет широко преобладает концепция так называемого «электронного носа» устройства, использующего в качестве сенсорного элемента один или несколько высокоэффективных сенсоров для оптического и/или электрохимического обнаружения нитросодержащих соединений [31]. Такие сенсоры являются основой для создания приборов данного класса, которые способны проводить обнаружение нитросодержащих взрывчатых и других вредных веществ на уровне чувствительности носа собаки.

Сущность методов люминесцентного обнаружения нитроароматических соединений заключается в изменении люминесцентных свойств [квантового выхода флуоресценции (или фосфоресценции) или времени жизни возбужденного состояния] донорной молекулы сенсора за счет полного или частичного переноса электрона при контакте с нитроароматическими соединениями.

Синтез наиболее подходящих соединений с высокой чувствительностью к перечисленным веществам является основой для создания приборов, использующих флуоресцентный метод регистрации.

Существуют различные типы хемосенсоров на нитросоединения, основные как на электрохимическом, так и на визуальном детектировании аналита. Принципы работы данных сенсоров подробно изложены в обзорах [4,61]. Основными рабочими элементами в таких хемосенсорах являются плоские полиароматические донорные структуры (например, пирен), а также их каркасные и полимерные аналоги, способные обратимо образовывать π -комплексы с нитроароматическими соединениями. Другими перспективными

соединениями для создания сенсоров на взрывчатые вещества (значение которых, практически не отражено в обзорах [4,61]) являются олиготиофены. В частности, группой китайских химиков под руководством профессора Ю. Фанга (Yu Fang) показана перспективность использования производных тертиофена в качестве сенсорных материалов на нитросоединения [46,48,62]. Этими учеными получены соединения на основе замещенных тертиофенов, для которых обнаружена высокая чувствительность и селективность к широкому спектру нитросодержащих, в том числе и алифатических, взрывчатых веществ.

Органические молекулы, имеющие как электронно-донорные, так и электронно-акцепторные фрагменты, в частности, пиримидин-тиофен сопряженные мономеры и полимеры, заслуживают пристального внимания благодаря их перспективным оптическим и электронным свойствам [63]. Таким образом, синтез новых (гетеро)ариллированных битиофенов является важной задачей для органической и металлоорганической химии. Кроме того, олиготиофены и их гетероциклические производные успешно применяются в качестве чувствительных элементов для обнаружения взрывчатых веществ [41].

2.1. Схемы синтеза флуорофоров

На основе пиримидина и его азолоаналогов сотрудниками ИОС УрО РАН был проведен синтез флуорофоров с улучшенными показателями в сравнении с известными в литературе соединениями. Новые пуш-пульные системы D-π-A типа [где A – акцептор, пиримидиновый фрагмент, D – донорная часть, представленная трифениламиновым или карбазольным заместителем, и π-система, состоящая из тиенильной и/или фенильной группы] красители **1-3** (рисунок 2.1), несущие пиримидиновый фрагмент в качестве электроноакцепторной группы были синтезированы путем комбинации двух процессов, основанных на активируемом микроволновым излучением кросс-сочетании по Сузуки и реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода [64,65].

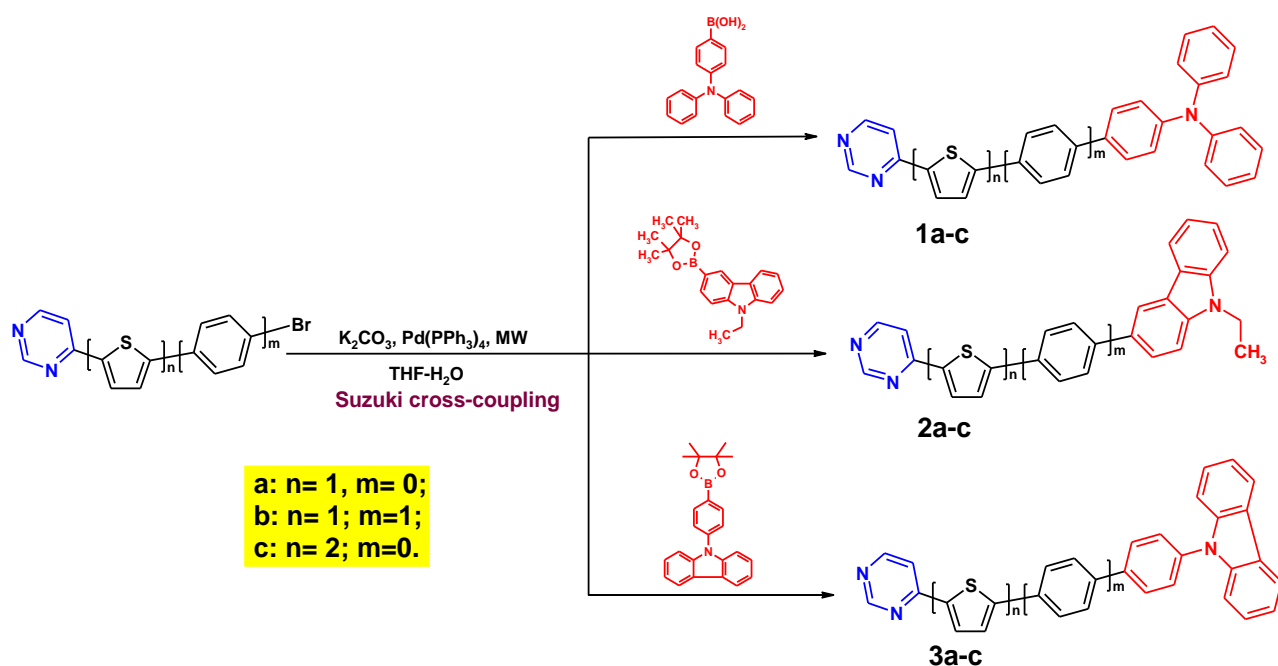


Рисунок 2.1 – Схема синтеза флуорофоров **1-3**

Для изучения влияния дополнительных донорных заместителей в положении С(5) пиримидинового цикла был осуществлен синтез 4,5-ди(гетеро)арилзамещенных производных пиримидина, несущих донорные заместители как непосредственно в пиримидиновом цикле **4a-c**, так и через тиофеновый линкер **5a-c** (рисунок 2.2).

Введение дополнительных донорных фрагментов в молекулы флуорофоров на основе пиримидина должно было привести к росту пределов обнаружения нитроароматических соединений за счет увеличения вероятных донорно-акцептоных контактов между флуорофором и взрывчатым веществом.

Для изучения влияния акцепторного фрагмента на фотофизические и сенсорные свойства был осуществлен синтез аналогов соединений **1a**, **2a** и **3a**, содержащих 2H-[1,2,3]триазоло[4,5-е][1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин, замещенный по положению С(4). Полный синтез флуорофоров ба-с приведен на рисунке 2.3.

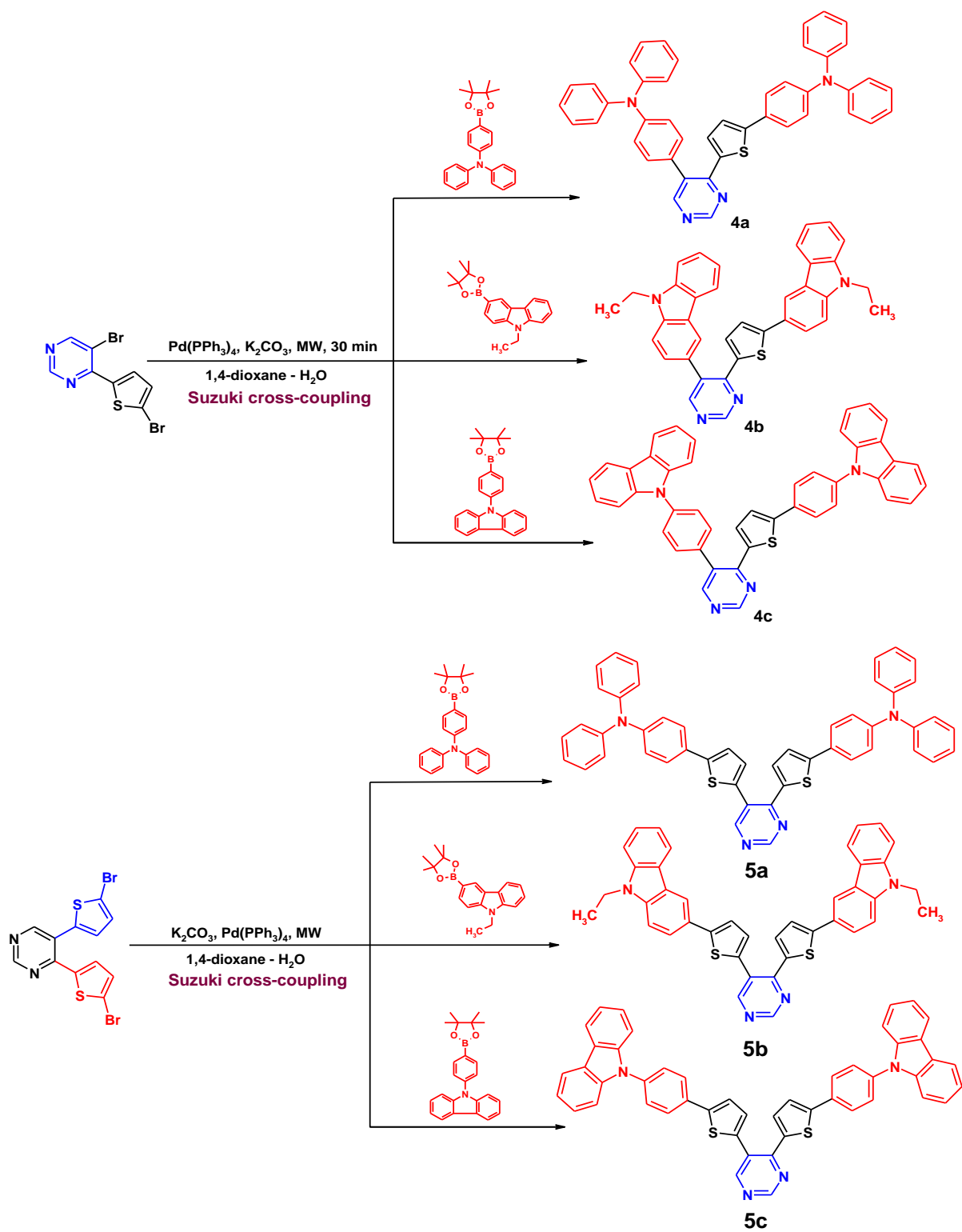


Рисунок 2.2 – Схема синтеза флуорофоров 4a-с, 5a-с

Аннелирование дополнительных азольных колец к пиридиновому циклу в соединениях ба-с должно было повлиять на полярность пуш-пульной системы и улучшить ее фотофизические свойства по сравнению с соединениями 1a, 2a и 3a.

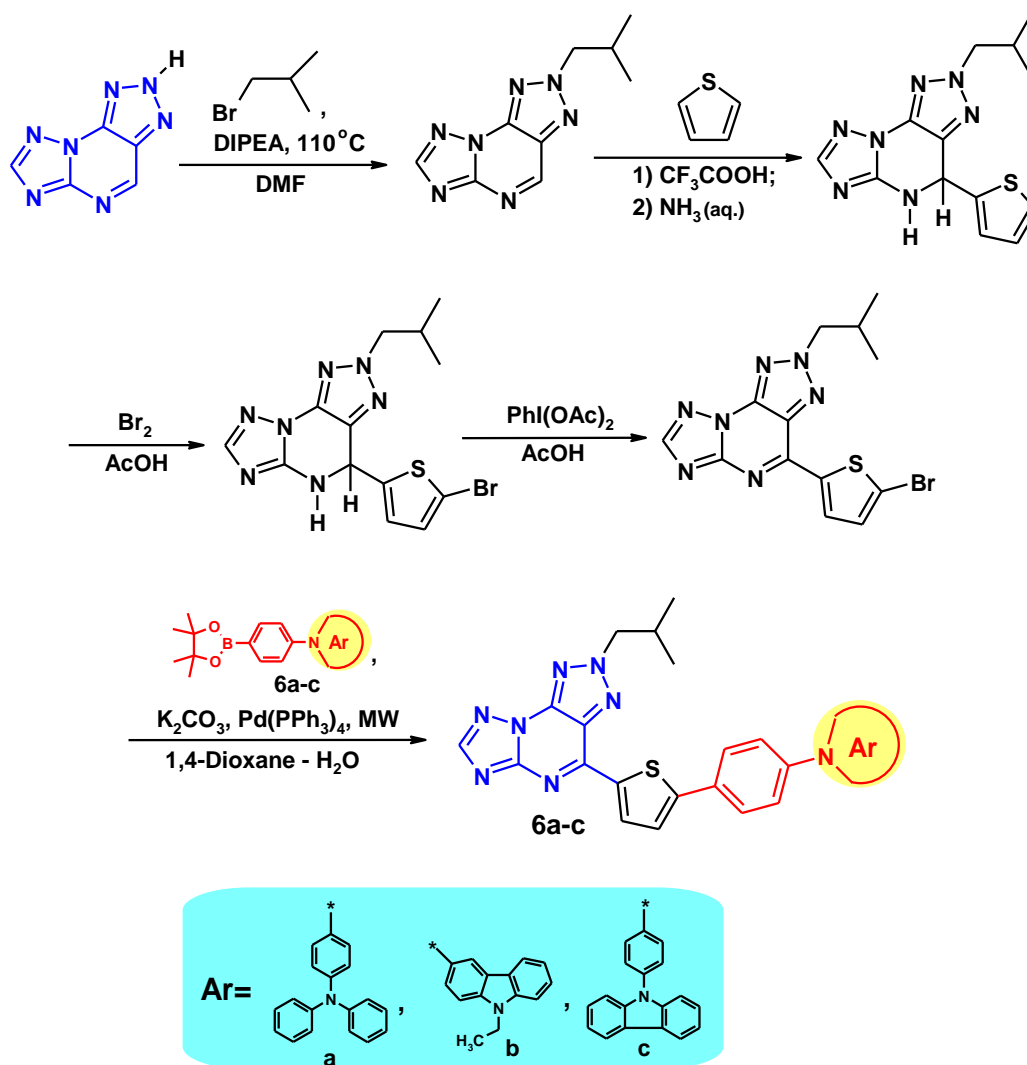


Рисунок 2. 3 – Схема синтеза 4-(5-R-тиофен-2-ил)-2-изобутил-2H-[1,2,3]триазоло[4,5-e]-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидинов (6a-c)

2.2. Фотофизические свойства флуорофоров

Фотофизические свойства полученных красителей **1-5** были изучены с использованием УФ – видимой и флуоресцентной спектроскопии. Спектры возбуждения и излучения красителей были измерены в различных растворителях. Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения фотолюминесценции (ФВЛ) проводилась при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Perkin Elmer LS55 (спектральный диапазон 200–900 нм). Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением импульсной ксеноновой лампы, регистрация спектров проводилась фотоэлектронным умножителем Hamamatsu R928.

Спектры возбуждения нормированы на спектральную чувствительность источника возбуждения с использованием родамина.

Спектры поглощения синтезированных веществ имеют схожий характер рисунок 2.4 а. Флуоресценция наблюдается в области 500-550 нм (рисунок 2.4 б) при возбуждении светом с длинами волн 375- 400 нм.

На рисунке 2.4 представлены спектры одного из исследуемых флуорофоров.

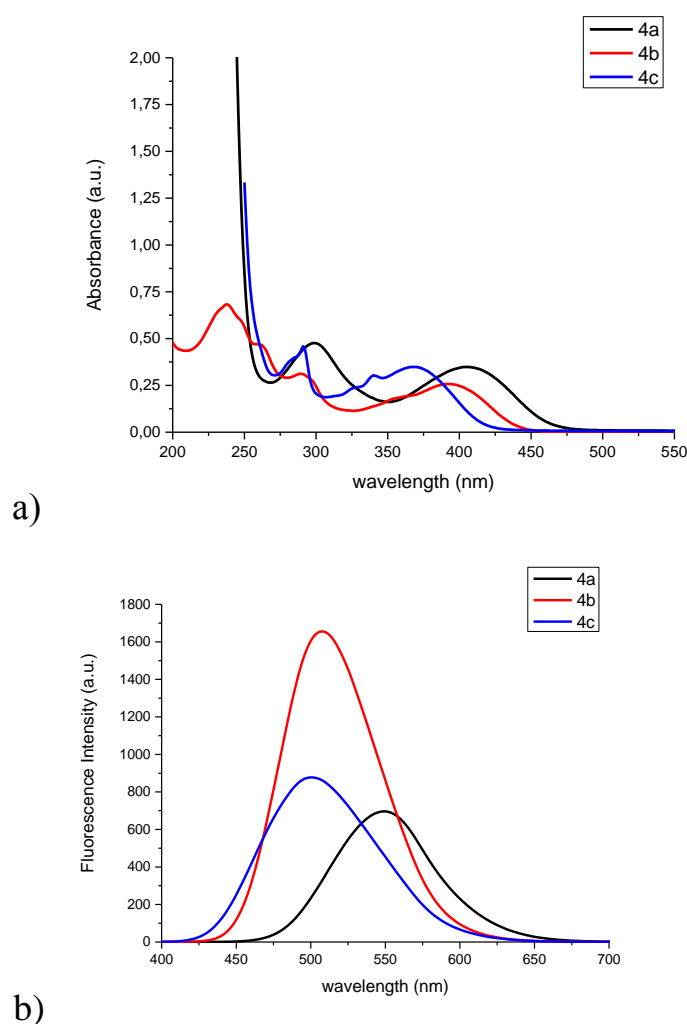


Рисунок 2.4 – Спектры поглощения и испускания флуорофоров **4а-с** растворитель CH_3CN $c = 10^{-6}$ М при комнатной температуре

В спектре флюоресценции регистрируются ярко выраженные полосы с максимумами 500 и 550 нм.

В спектре оптического поглощения определяются полосы с максимумами для флуорофора 4а в области 300 и 406 нм, для красителя **4b** три пика 250, 300 и 392 нм, а для 4с – 280 и 369 нм.

Основные спектральные данные остальных соединений обобщены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Оптические свойства красителей 1-6

Соединение	Растворитель	Поглощение (нм)/ $\epsilon(10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Флуоресценция		Стоксов сдвиг $\Delta\nu_{\text{St}} (\text{cm}^{-1})$
			Возбуждение $\lambda_{\text{max}}(\text{нм})$	Испускание $\lambda_{\text{max}}(\text{нм})/\Phi^a$	
1a	CH ₃ CN	396/44.05 298/28.95	395	548/0.37	7005
1b	CH ₃ CN	379/52.8 302/28.95	380	599/0.04	9691
1c	CH ₃ CN	418/50.05 301/23.95	418	591/0.23	7003
2a	CH ₃ CN	382/41.8 286/23.6	383	492/0.41	5853
2b	CH ₃ CN	373/56.25 289/30.6	374	531/0.31	7978
2c	CH ₃ CN	410/45.7 299/21.8	410	545/0.31	6041
3a	CH ₂ Cl ₂	363/36.5 292/22.65	364	472/0.74	6362
3b	CH ₂ Cl ₂	363/57.6 292/29.25	364	462/0.65	5903
3c	CH ₂ Cl ₂	399/45.45 292/22.2	398	494/0.35	4820
4a	CH ₃ CN	406/56.18	406	549/0.48	6416
4b	CH ₃ CN	392/35.68	392	502/0.52	5590
4c	CH ₃ CN	369/13.77	369	500/0.16	7100
5a	CH ₃ CN	403/23.70 361/27.20 299/28.90	403	557/0.01	6861
5b	CH ₃ CN	397/17.70 294/27.70 237/38.40	397	535/0.05	6497
5c	CH ₃ CN	370/53.00 340/71.00 291/77.30 234/163.90	340	512/0.07	9881
6a	CH ₃ CN	456/37.30	456	619/0.001	5775
6b	CH ₃ CN	440/32.00	440	568/0.12	5122
6c	CH ₃ CN	408/23.10	408	562/0.01	6716

^a Φ – Относительный квантовый выход люминесценции (стандарт раствор бисульфата хирина в 1N H₂SO₄ ($\Phi=0.55$)).

Из Таблицы 2.1 следует, что введение второго объемного донорного заместителя незначительно влияет на длинноволновые максимумы поглощения и испускания (ср. данные для 1-3а-с и 5а-с), в то время как значения относительного квантового выхода резко падают. Это может быть связано с нарушением цепи сопряжения в следствии увеличения

конформационной подвижностью молекулы, при которой тепловые колебания молекулы облегчают безызлучательные переходы.

Как видно из данных, приведенных в Таблице 2.1, замена пиримидина его азоаннелированным аналогом приводит к сильному bathochromному сдвигу длинноволновых максимумов поглощения (от 44 до 61 нм) и испускания (от 71 до 90 нм), а также к сильному падению относительных квантовых выходов.

2.3. Изучение сенсорных свойств флуорофоров в растворах

Все нитроароматические соединения выступают в качестве тушителей флуоресценции для соединений **1-6**.

Для того, чтобы оценить эффективность красителей D-π-A типа **1-6** на основе пиримидинового кольца в обнаружении нитросодержащих взрывчатых веществ, таких как 2,4-динитроанизол (DNAN), пикриновая кислота (PA), тринитрорезорцин (SA), 1,3,5-триэтокси-2,4,6-тринитробензол (TETNB), 2,4-динитротолуол (DNT), 2,4,6-тринитротолуол (TNT) и других соединений, например, нитробензола (NB) и толуола (Tol), были проведены соответствующие измерения флуоресценции растворов в ацетонитриле различных флуорофоров, химические структуры которых приведены на рисунке 2.5.

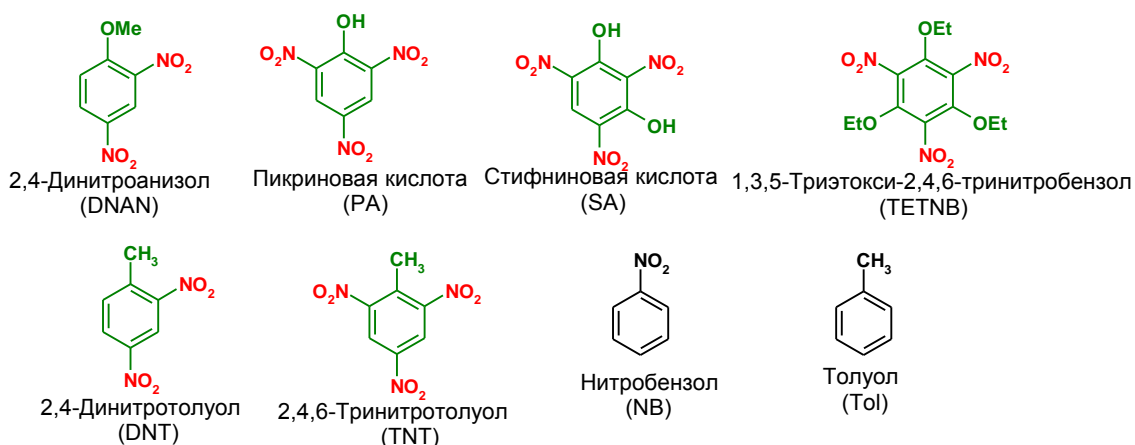


Рисунок 2.5 - Структуры использованных тушителей (зеленые) и мешающих веществ (черные)

На основании флуоресцентного титрования были определены пределы обнаружения для данных взрывчатых веществ.

Исследования по тушению флуоресценции в жидкой фазе проводились в растворе ацетонитрила. Для каждого анализируемого вещества выполнялась следующая стандартная процедура испытаний: отбиралось 2,5 мл раствора одного из флуорофоров (1.0×10^{-5} моль/л) в ацетонитриле и помещалось в кварцевую кювету прямоугольного сечения 10 мм. Первоначально записывался спектр флуоресценции чистого флуорофора без анализируемого вещества. После этого в кювету добавлялись различные количества анализируемого вещества. Каждый раз, после полного перемешивания анализируемого вещества с флуорофором регистрировался спектр флуоресценции. Измерения проведены на спектрофлуориметре Hitachi F-7000 при комнатной температуре.

На рисунке 2.6 приведены спектры флуоресценции состава **1a** в присутствии анализируемых веществ в различных концентрациях для длины волны возбуждения 385 нм.

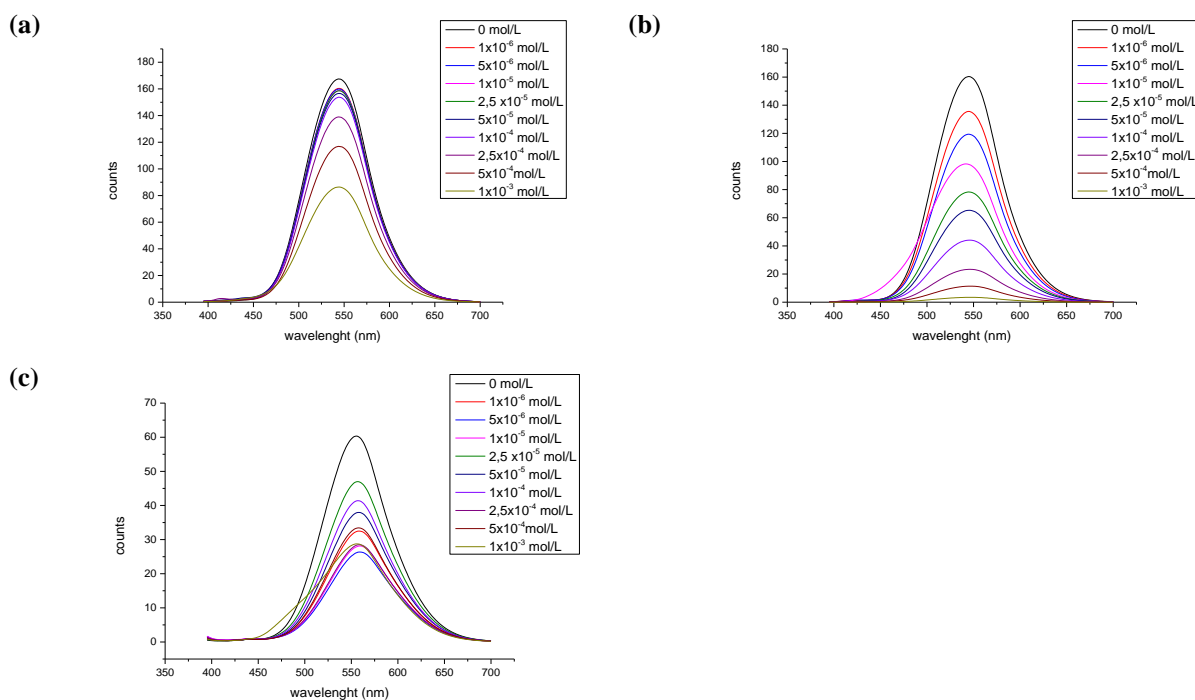


Рисунок 2.6 - Тушения флуоресценции флуорофора **1a** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (a), PA (b) и TNT (c)

На рисунке 2.7 приведены спектры излучения флуоресценции состава **4b**

в присутствии анализируемых ВВ в различных концентрациях при длине волны возбуждения равной 392нм.

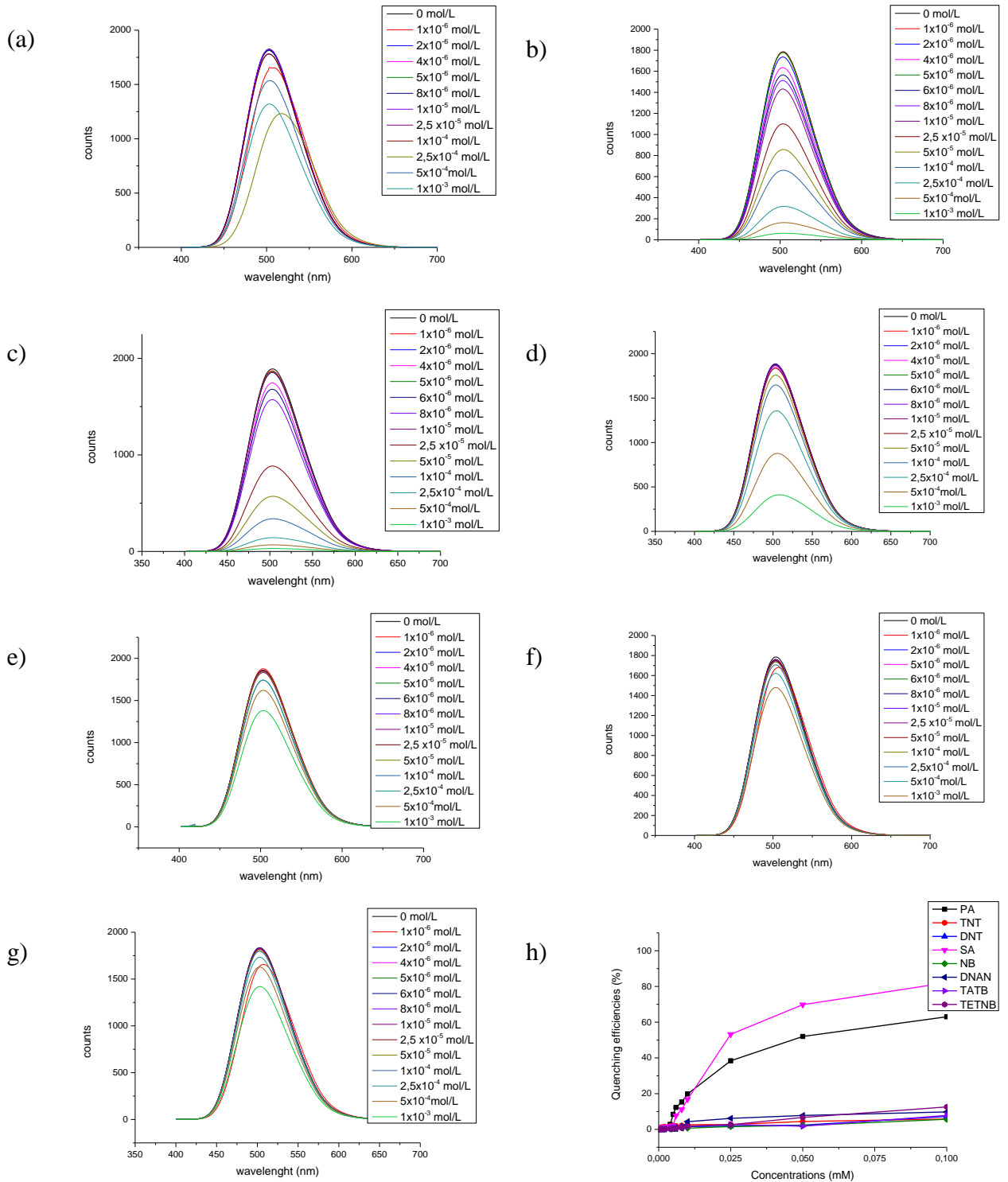


Рисунок 2.7 - Тушения флуоресценции флуорофора **4b** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g) и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **4b** в зависимости от молярной концентрации нитроароматического соединения (мМ)

Спектры тушения флуоресценции для веществ **1-6** представлены в ПРИЛОЖЕНИИ 1.

Для всех соединений наибольшее тушение флуорофора наблюдалось при добавлении кислот (пикриновой и стифниновой).

Визуальные изменения насыщенности цвета для растворов флуорофора **1a** при добавлении различных гасителей показаны на рисунке 2.8. Видно, что данный флуорофор демонстрирует селективную и чувствительную реакцию на РА и TNT. Нитроароматические соединения вызывают тушение почти 75% и 35% излучения от первоначальной интенсивности, когда их концентрации достигают 1.0×10^{-4} моль/л.

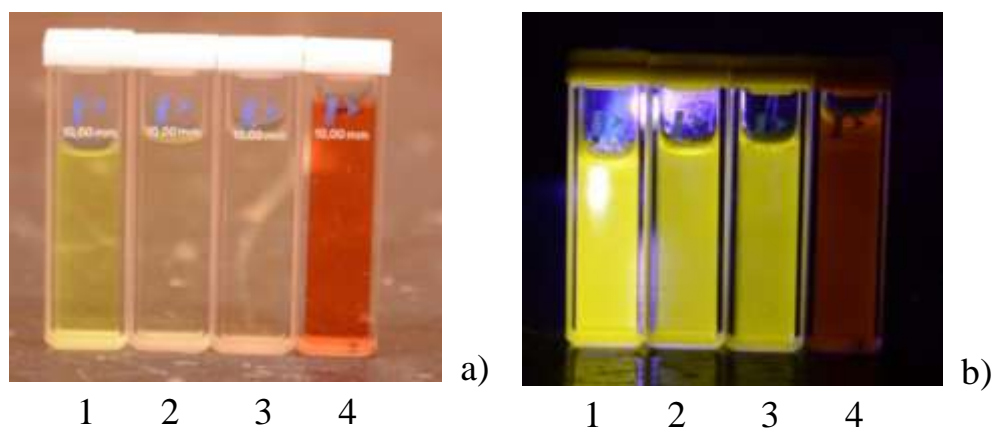


Рисунок 2.8 - Фотографии растворов **1a** ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (1), **1a** + DNT ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (2), **1a** + TNT ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (3), **1a** + РА ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (4): а) – без источника возбуждения, и б) – возбуждение УФ с длиной волны $\lambda_{ex} = 375$ нм при комнатной температуре

Фотографии растворов соединений **4-6** представлены в ПРИЛОЖЕНИИ 2.

2.4. Механизм тушения флуорофоров

Тушением флуоресценции называют любые процессы, которые уменьшают интенсивность флуоресценции данного вещества. К тушению может приводить множество процессов, в том числе реакции в возбужденном состоянии, перенос энергии, образование комплексов и тушение при столкновениях. Обязательным условием эффективного тушения является контакт между молекулами флуорофора и тушителя. В случае статического тушения между флуорофором и тушителем образуется комплекс, который не

флуоресцирует. В любом случае, чтобы произошло тушение, флуорофор и тушитель должны контактировать. Это – основное требование, которое проявляется в различных приложениях эффекта тушения [66].

Чтобы получить представление о механизме тушения, были выполнены квантово-химические расчеты фотофизических свойств перспективных соединений **1a** и **4b** при их взаимодействии с DNT с помощью программного пакета ORCA 3.0.3. [67]. Расчет выполнен сотрудником ИОС УрО РАН М. З. Шафиковым.

Механизм обнаружения нитросоединений люминесцентными сенсорами основан на тушении фотолюминесценции последних вследствие образования устойчивого не флуоресцентного донорно-акцепторного комплекса между сенсором и нитросоединением (статическое тушение).

Оптимизации геометрии основных состояний для **1a**, DNT и комплекса **1a** с DNT (**1a**-DNT) проводились с использованием базиса B3LYP/def2-TZVP [68-70] с помощью критерия «VeryTight» и максимального размера интеграционной сетки. Для время-зависимых расчетов был использован обмен-корреляционный функционал Миннесота M06 мета-GGA [71] вместе с тем же базисом, а также другими вариантами для оптимизации геометрии. Атом-парная коррекция дисперсии Гримма D3BJ [72] была применена совместно со сбросом Беке-Джонсона к расчетам, касающихся **1a**-DNT комплекса, для тщательного рассмотрения таких межмолекулярных взаимодействий, как π - π стекинг.

Колебательные частоты для **4b** были рассчитаны для всех стационарных точек, чтобы проверить, что каждый из них представляет собой локальный минимум (NIMAG = 0) на поверхности потенциальной энергии (PES). Возбужденные состояния были исследованы с использованием TD-DFT подхода на том же уровне теории. Энергия и амплитуда колебаний вертикальных возбуждений рассчитывались в геометрии релаксированного основного состояния.

В результате расчетов оказалось, что максимумы вертикальных возбуждений **1a** наблюдаются на 401,6 нм (3,09 эВ) и на 308,8 нм (4,03 эВ) длинах волн, что хорошо согласуется с экспериментальными спектрами поглощения в толуоле – рисунок 2.9 (а). Результаты моделирования спектра поглощения **4b** также находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальным спектром поглощения вещества в растворе ацетонитрила – рисунок 2.9 (б). Максимумы вертикальных возбуждений находятся при значениях 298 и 396 нм для вещества **1a**, 392 нм для соединения **4b** соответственно.

Оба совпадения расчетных и экспериментальных значений максимумов свидетельствует о приемлемости использованных расчетных методик.

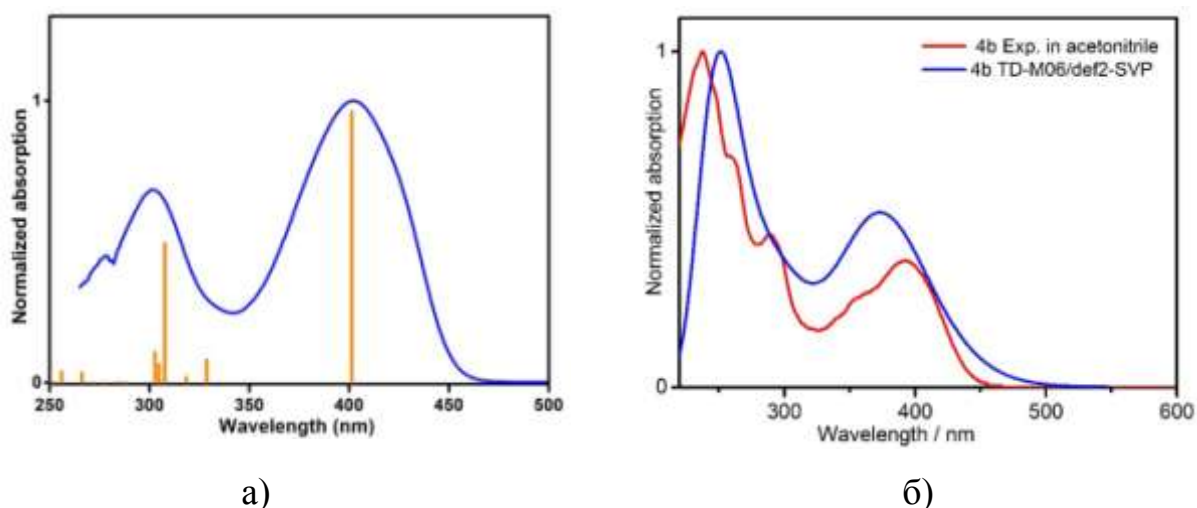


Рисунок 2.9 - Экспериментальные спектры: а) поглощения **1a** (синяя кривая) и вычисленные вертикальные возбуждения (оранжевые линии), б) расчетная и экспериментальная кривые оптического поглощения **4b**

Согласно расчетам, и для **1a** и для **4b**, природа нижнего синглетного возбужденного состояния (S_1) имеет π - π^* характер с переносом электронов от трифениламинового фрагмента молекулы к пиримидиновому кольцу, что в значительной степени (96% в случае **1a** и 92% в случае **4b** связано с электронным переходом ВЗМО \rightarrow НСМО (рисунки 2.10, 2.11).

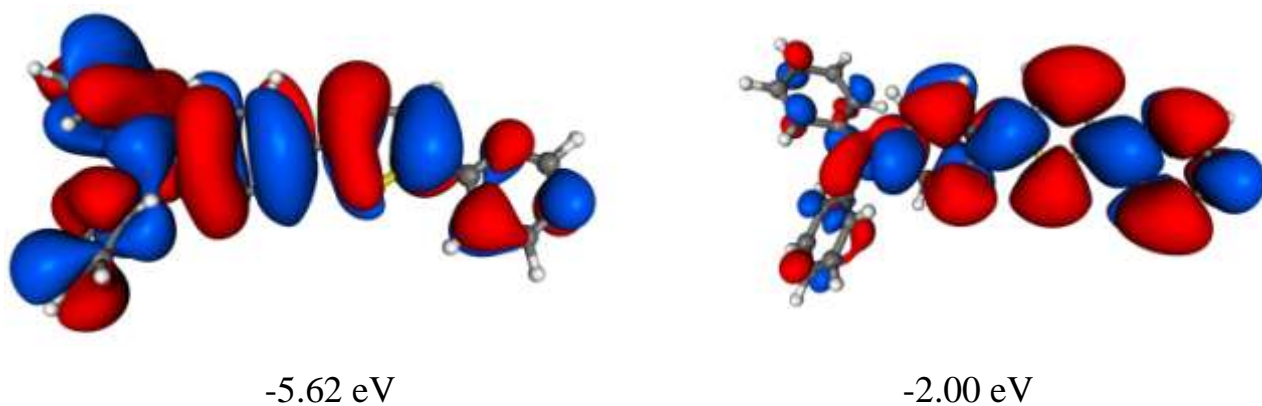


Рисунок 2.10 - Рассчитанные изоповерхности, а также энергии НСМО (слева) и ВЗМО (справа) для вещества **1a**

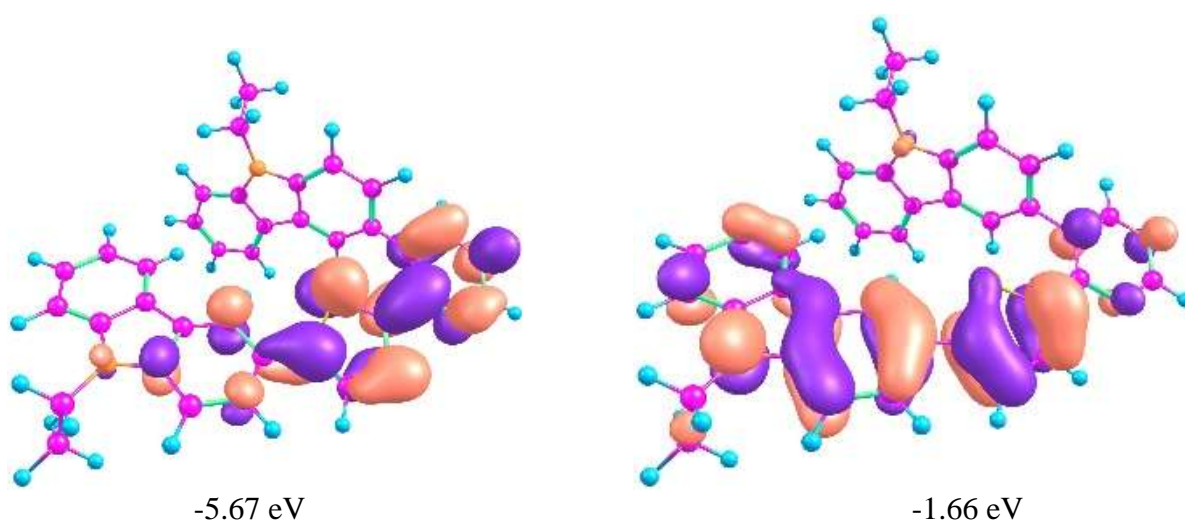


Рисунок 2.11 - Рассчитанные изоповерхности, а также энергии НСМО (слева) и ВЗМО (справа) для вещества **4b**

Оптимизированная геометрия основного состояния комплекса **1a**-DNT представляет собой π - π систему, сложенную наподобие сэндвича, с расстоянием между плоскостями 3,1-3,2 ангстрем, с энергии стабилизации - 590.66 кДж \times моль⁻¹ относительно суммарной энергии **1a** и DNT, рассчитанной отдельно в геометриях их основных состояний. Это указывает на достаточно высокое сродство **1a** и DNT друг к другу, по-видимому, обусловленное π - π взаимодействиями (рисунок 2.12).

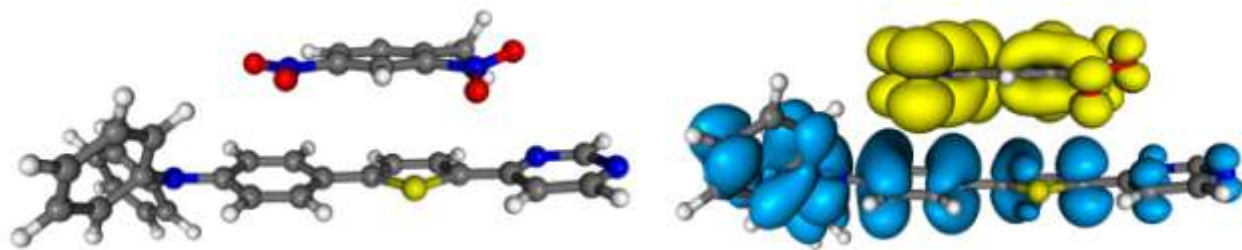


Рисунок 2.12 - Геометрия основного состояния комплекса **1a**-DNT (слева) и изоповерхность разницы электронной плотности состояния S_1 (справа), где синие фрагменты показывают уменьшение электронной плотности, в то время как желтые указывают на ее рост по сравнению с состоянием S_0

Согласно расчетам, у состояния S_1 **1a**-DNT комплекса есть межмолекулярный перенос зарядов π - π^* характера с энергией 1,92 эВ, и в основном (93%) он реализуется путем передачи электронов от ВЗМО **1a** к НСМО DNT, которые также представляют собой ВЗМО и НСМО комплекса с энергиями -5.57 эВ и -2.91 эВ, соответственно (рисунок 2.13).

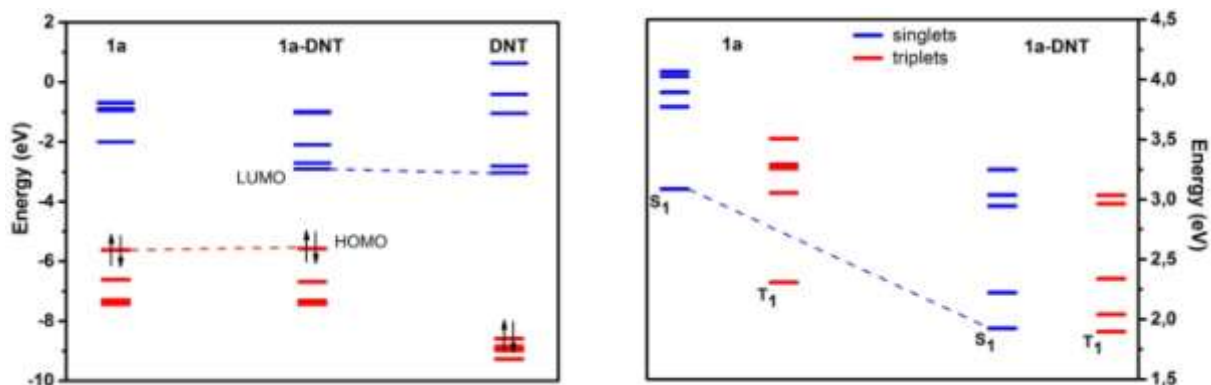


Рисунок 2.13 - Энергии граничных орбиталей **1a**, DNT и комплекса **1a**-DNT (слева) и возбужденные состояния наименьшей энергии **1a** и комплекса **1a**-DNT (справа)

Аналогичные расчеты оптимизированной геометрии комплекса **4b**-DNT, также свидетельствуют о переносе заряда π - π^* характера состояния S_1 , но с несколько меньшей энергией – 1.65 эВ. Перенос в 86% случаев обусловлен переходами между ВЗМО и НСМО комплекса с энергиями -5,71 и -2,82 эВ (рисунки 2.14, 2.15).

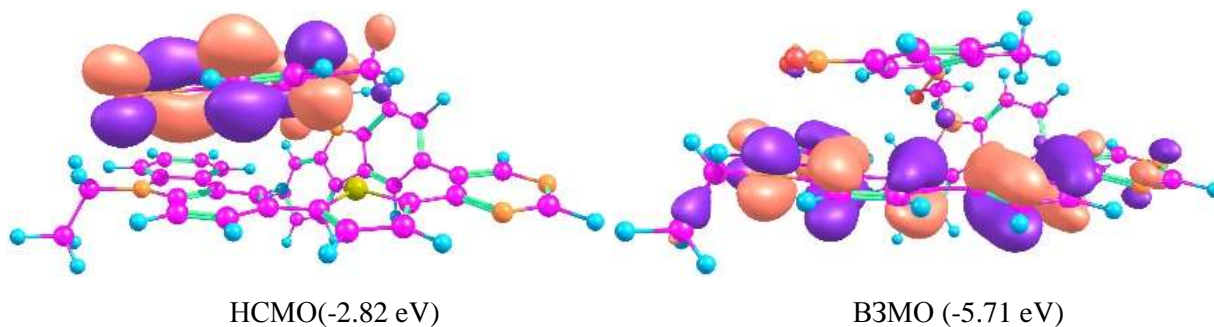


Рисунок 2.14 - Рассчитанные изоповерхности, а также энергии HOMO (слева) и LUMO (справа) для вещества **4b**

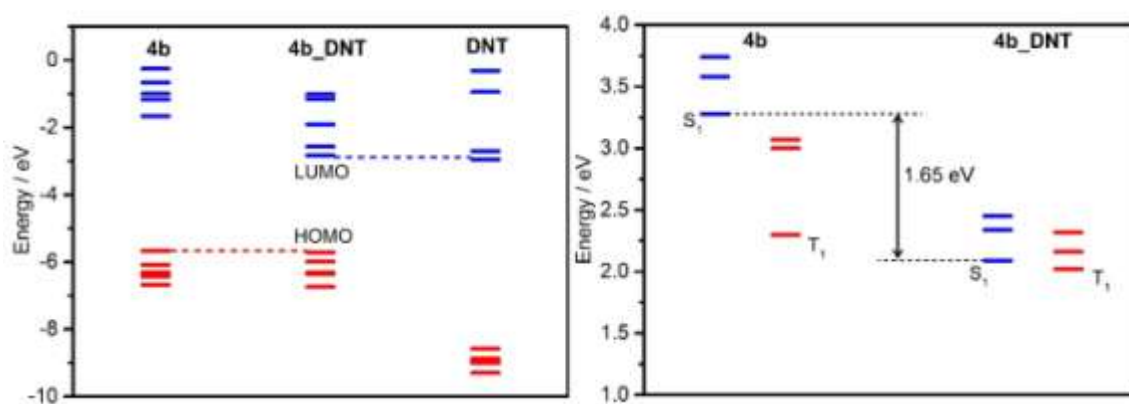


Рисунок 2.15 - Энергии граничных орбиталей **4b**, DNT и комплекса **4b-DNT** (слева) и возбужденные состояния наименьшей энергии **4b** и комплекса **4b-DNT**(справа)

Таким образом, флуорофоры **1a** и **4b** при взаимодействии с DNT ведут себя схожим образом. В частности, после формирования соответствующих комплексов, в них возникают возбужденные состояния, отличающиеся по своей природе от возбужденных состояний исходных молекул **1a**, **4b** и имеющие значительно меньшую энергию. По правилу Каша, существование более низкой энергии возбужденного состояния S_n должно исключать прямой переход от более высокой энергии возбужденного состояния S_m в основное состояние S_0 в связи с быстрым внутренним преобразованием $S_m \rightarrow S_n$. Очевидно, что появление межмолекулярного возбужденного состояния более низкой энергии при образовании **1a-DNT** и **4b-DNT** комплексов делает невозможным излучение для **1a** и **4b** так, как это происходило в отдельной молекуле, приводит к тушению ее излучения. Вертикальная энергия

возбуждения комплексов **1a-DNT** и **4b-DNT** по отношению к состоянию S_1 соответствует длине волны 644,6 нм, поэтому ожидаемое излучение комплексов будет иметь еще большую длину волны в связи со сдвигом Стокса. Это позволяет еще больше сократить энергетический интервал между состояниями S_1 и S_0 , сдвигая вероятное излучение в инфракрасную область и снижая его квантовый выход в соответствии с правилом энергетического интервала.

С другой стороны, межмолекулярный характер переноса зарядов для S_1 и T_1 приводит к значительному пространственному разделению неспаренных электронов, что, в свою очередь, приводит к слабому электрон-электронному взаимодействию между ними. Благодаря этому средние расстояния между электронами в состояниях S_1 и T_1 имеют схожие значения, и, следовательно, схожие значения энергий S_1 и T_1 (рисунки 2.14, 2.15). Значительно меньшая энергия для синглет-триплетного расщепления между S_1 и T_1 (например, для комплекса **1a-DNT** она составляет 0,02 эВ, а для исходного **1a** - 0,78 эВ) способствует заселению не эмиссионного триплетного состояния, тем самым создавая еще один путь тушения.

Теоретическое исследование взаимодействия веществ **1a** и **4b** с DNT показало высокое сродство исходных соединений с молекулой DNT в основном состоянии. В силу чего после взаимодействия формируется комплексные молекулы **1a-DNT** и **4b-DNT** имеющие в своей энергетической структуре синглетные и триплетные возбужденные состояния с меньшей энергией, чем в исходных молекулах. Кроме этого в комплексах формируется синглет-триплетное расщепление с малой энергией, что, скорее всего, приводит к тушению собственного излучения сенсора.

Теоретические расчеты подтверждаются экспериментальными данными спектров поглощения (рисунок 2.16), из которых видно, что в присутствии тушителя происходит падение интенсивности флуорофора и появляются новые пики в районе 240-250 нм.

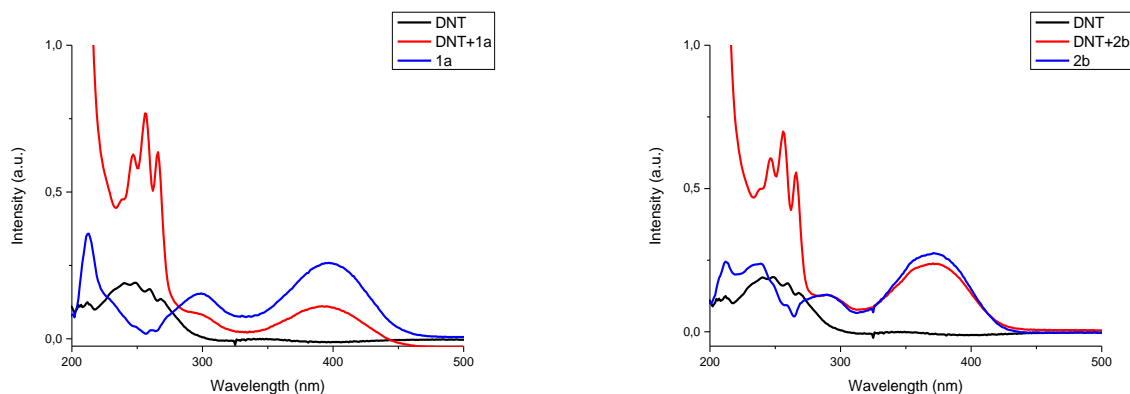


Рисунок 2.16 – Спектр поглощения в зависимости от длины волны, синий график вещество – флуорофор, черный график тушитель – DNT, синий график раствор красителя с тушителем, растворитель CH_3CN

2.5. Константы тушения и пределы обнаружения красителей

В большинстве случаев статическое тушение флуоресценции является преобладающим и поэтому используется чаще при люминесцентном обнаружении нитроароматических соединений. О наличии тушения статического характера в первую очередь судят по высоким значениям (10^3 M^{-1} и выше) констант комплексообразования (констант тушения) K_{SV} между нитроароматическими соединениями и молекулами фотолюминесцентных сенсоров (как правило, электронно-избыточные (гетеро) ароматические соединения). При этом значение времени жизни возбужденного состояния фотолюминесценции хемосенсоров при повышении концентрации нитроароматического соединения остается неизменным [73].

Для рассматриваемых веществ константа тушения варьируется в диапазоне от 10^3 - 10^7 M^{-1} , время жизни остается неизменным, это позволяет сделать вывод, что в нашем случае имеет место статическое тушение флуоресценции.

На рисунке 2.17 показаны временные характеристики веществ **4a** и **4b**.

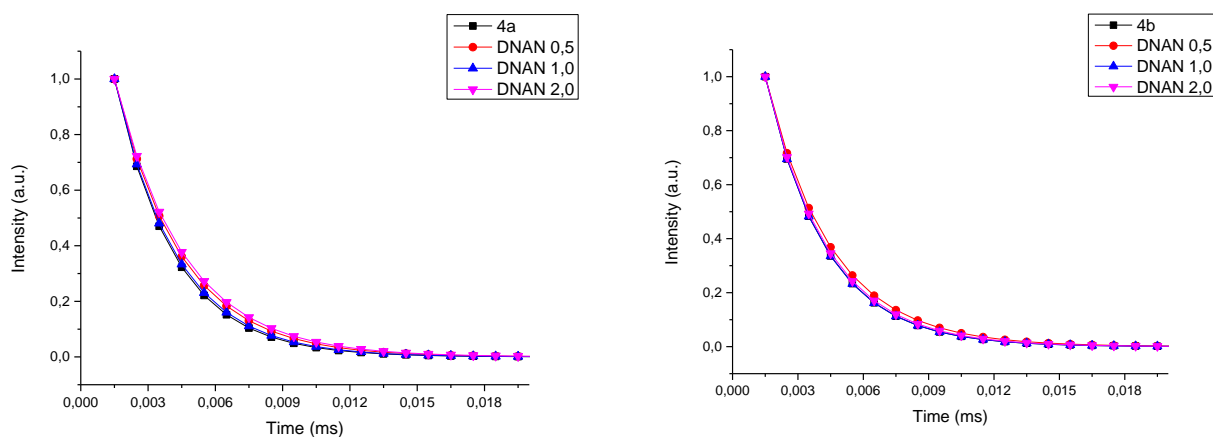


Рисунок 2.17 - Время-разрешенная флуоресценция растворов **4a** и **4b** с добавлением взрывчатого вещества DNAN при разных соотношениях моль вещества

В случае как статического, так и динамического тушения снижение флуоресценции происходит за счет переноса электрона от молекулы флуорофора, находящейся в основном или возбужденном состоянии к молекуле нитроароматического соединения в основном состоянии.

Это явление подчиняется закону, известному под названием уравнение Штерна–Фольмера (Stern-Volmer), которое является математическим описанием явления тушения флуоресценции:

$$I_0/I = (1 + K_{SV} [Q])(1 + k_q \tau_0 [Q]), \quad (2.1)$$

где:

I_0 – интенсивность излучения в отсутствии анализируемого вещества,

I – интенсивность излучения в присутствии анализируемого вещества;

$[Q]$ – концентрации данного вещества (от нее зависит I);

K_{SV} – константа связывания – характеризует вклад так называемого статического тушения, происходящего через образование донорно-акцепторного комплекса между сенсором в невозбужденном (основном) состоянии и нитроароматическим соединением.

τ_0 – время жизни возбужденного состояния фотолюминесценции молекулы сенсорного вещества при фотовозбуждении для процесса динамического тушения;

k_q – скорость взаимодействия между молекулой анализируемого вещества и молекулой-индикатором.

В большинстве случаев значения константы тушения по Штерну–Фольмеру I_0/I определяется вкладом преобладающего в конкретном случае типа тушения.

Эффективность тушения рассчитывалась с использованием формулы

$$(I_0 - I) / I_0 \times 100\%, \quad (2.2)$$

где:

I_0 – интенсивность излучения в отсутствие анализируемого вещества,

I – интенсивность излучения в присутствии анализируемого вещества;

Критериями для оценки эффективности соединений 1-6 являются значения константы Штерна-Фольмера – K_{SV} и предела обнаружения нитроароматического соединения (detection limit) – DL.

Константа Штерна-Фольмера – константа тушения, она же константа ассоциации полученного комплекса заявленных соединений нитроароматических соединений и выражаемой уравнением:

$$I_0/I = 1 + K_{SV} [Q], \quad (2.3)$$

где:

I_0 и I – интенсивность флуоресценции до и после добавления нитроароматического соединения – тушителя (quencher);

Q – концентрация нитроароматического соединения, моль/л;

K_{SV} – значение константы, л/моль.

Предел обнаружения DL нитроароматического соединения в растворе ацетонитрила определяются и рассчитываются в соответствии со следующими формулами:

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.4)$$

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta c} \quad (2.5)$$

$$DL = \frac{3s_b}{S} \quad (2.6)$$

где:

S_b – стандартное отклонение путем измерения интенсивности растворов соединений **1-6**, в отсутствии нитроароматического соединения, для $n=10$;

x_i – интенсивность флуоресценции (в каждом случае) для растворов соединений **1-6**, в отсутствии нитроароматического соединения;

\bar{X} – средняя интенсивность флуоресценции растворов соединений **1-6**, в отсутствии нитроароматического соединения;

S – величина, характеризующая изменение интенсивности флуоресценции для растворов соединений **1-6**, в отсутствии нитроароматического соединения и в присутствии раствора нитроароматического соединения с максимальной концентрацией;

ΔI – разность интенсивности флуоресценции для растворов соединений **1-6** в отсутствии нитроароматического соединения и в присутствии раствора нитроароматического соединения с максимальной концентрацией;

Δc – разность концентраций растворов соединений **1-6** в отсутствии нитроароматического соединения, и в присутствии раствора нитроароматического соединения с максимальной концентрацией. [48].

На рисунках 2.18 и 2.19 приведены графики зависимости констант тушения Штерна – Фольмера от концентрации PA, SA, DNAN, TETNB, DNT, TNT, TATB и NB для соединений **4a** и **4b** в ацетонитриле.

Константы тушения K_{SV} и пределы обнаружения DNAN, PA, SA, TETNB, DNT, TNT, NB и Tol с флуорофорами **1-6** представлены в таблице 2.2.

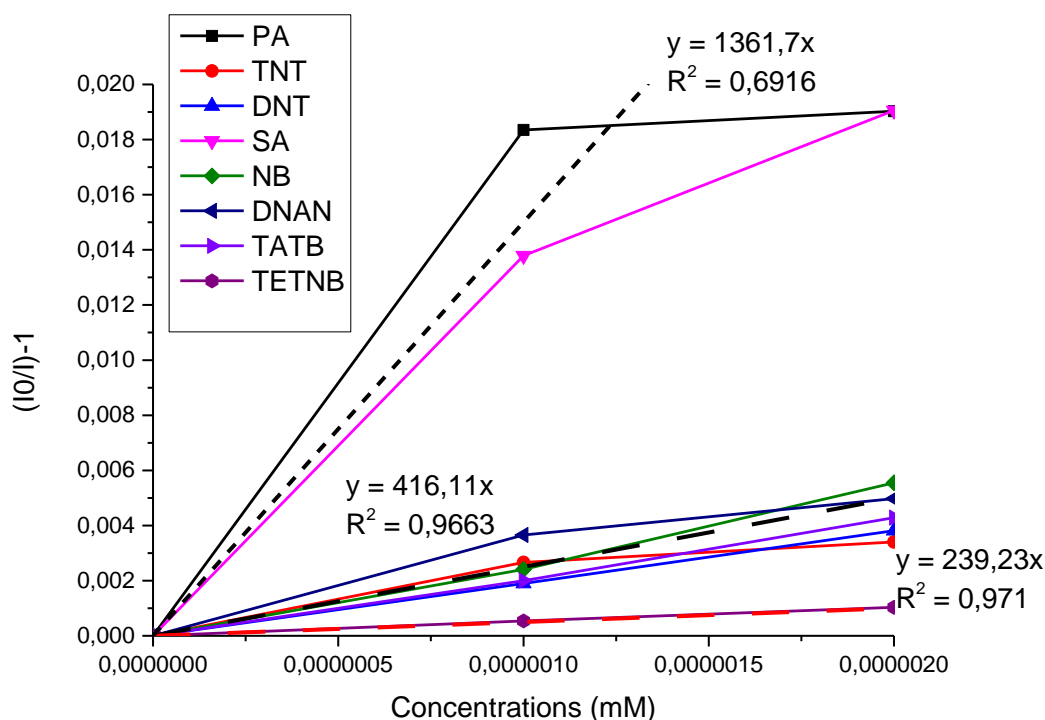


Рисунок 2.18 – График зависимости констант тушения Штерна – Фольмера от концентрации PA, SA, DNAN, TETNB, DNT, TNT, TATB и NB в ацетонитриле при возбуждении светом с длиной волны 406 нм раствора соединения **4a**

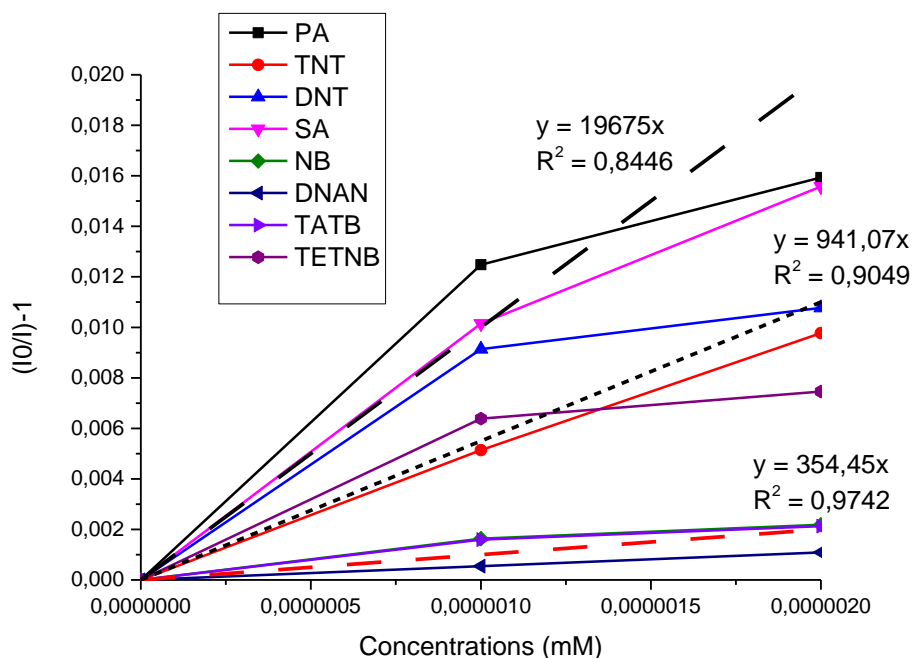


Рисунок 2.19 – График зависимости констант тушения Штерна – Фольмера от концентрации PA, SA, DNAN, TETNB, DNT, TNT, TATB и NB в ацетонитриле, при возбуждении светом с длиной волны 392 нм раствора соединения **4b**

Таблица 2.2 – Константы тушения Штерна-Фольмера K_{SV} и пределы обнаружения DL красителей **1-6**

Соединение	$K_{sv}, M^{-1} / DL, mol \times L^{-1}$							
	DNAN	PA	SA	TETNB	DNT	TNT	NB	TOL
1a	-	45358/ 2.38×10^{-7}	-	-	1117/ 4.25×10^{-6}	1099 / 8.40×10^{-6}	-	-
1b	-	56049/ 8.36×10^{-7}	-	-	939/ 1.44×10^{-6}	1115 / 2.94×10^{-6}	-	-
1c	-	21437 / 2.14×10^{-6}	-	-	794/ 6.87×10^{-5}	660 / 1.49×10^{-5}	-	-
2a	-	25252 / 5.83×10^{-6}	-	-	699/ 1.24×10^{-6}	658 / 2.06×10^{-6}	-	-
2b	-	24031/ 5.32×10^{-6}	-	-	1000/ 5.24×10^{-6}	949 / 3.84×10^{-6}	-	-
2c	-	21424 / 2.14×10^{-6}	-	-	1294/ 6.87×10^{-6}	1192 / 2.15×10^{-6}	-	-
3a	-	22989 / 2.45×10^{-6}	-	-	814/ 1.60×10^{-5}	777 / 1.70×10^{-4}	-	-
3b	-	12813 / 5.62×10^{-6}	-	-	1054 / 4.84×10^{-6}	812 / 1.38×10^{-6}	-	-
3c	-	16219 / 5.07×10^{-6}	-	-	655/ 8.39×10^{-5}	843 / 1.17×10^{-5}	-	-
4a	947/ 1.16×10^{-5}	149810/ 1.82×10^{-7}	129775/ 5.01×10^{-6}	2646/ 1.74×10^{-5}	587/ 5.03×10^{-4}	1133/ 2.18×10^{-4}	486/ 2.96×10^{-4}	-
4b	1290/ 4.30×10^{-5}	2774/ 4.49×10^{-6}	60458/ 2.06×10^{-6}	3574/ 3.49×10^{-6}	1349/ 3.57×10^{-5}	1512 / 6.52×10^{-5}	991/ 4.29×10^{-5}	-
4c	319/ 2.62×10^{-4}	49783/ 1.68×10^{-5}	1809000/ 4.61×10^{-6}	780/ 1.07×10^{-4}	180/ 4.63×10^{-4}	416/ 2.01×10^{-4}	306/ 2.73×10^{-4}	-
5a	590/ 2.04×10^{-3}	10667/ 6.86×10^{-4}	9000/ 4.94×10^{-5}	769/ 1.54×10^{-3}	246/ 5.35×10^{-4}	268/ 5.92×10^{-4}	781/ 3.77×10^{-3}	1757/ 4.54×10^{-4}
5b	2162/ 1.96×10^{-4}	10500/ 5.55×10^{-5}	7125/ 7.15×10^{-4}	3049/ 1.22×10^{-4}	400/ 1.35×10^{-4}	324/ 1.55×10^{-4}	3609/ 1.56×10^{-4}	1720/ 5.07×10^{-3}
5c	15565/ 2.88×10^{-5}	26627/ 4.00×10^{-5}	18250/ 3.70×10^{-5}	9636/ 4.65×10^{-5}	3327/ 2.86×10^{-5}	2026/ 3.04×10^{-5}	1779/ 1.26×10^{-4}	1404/ 1.05×10^{-4}
6a	312/ 2.96×10^{-3}	15431/ 5.98×10^{-5}	4577/ 2.02×10^{-4}	570/ 1.62×10^{-3}	1646/ 5.61×10^{-4}	333/ 2.77×10^{-3}	268/ 3.44×10^{-3}	-
6b	185/ 9.62×10^{-2}	6596/ 1.95×10^{-3}	46044/ 6.56×10^{-3}	1220/ 5.27×10^{-2}	413/ 1.82×10^{-2}	531/ 9.01×10^{-2}	176/ 1.12×10^{-1}	-
6c	190/ 4.82×10^{-1}	14309/ 2.10×10^{-3}	44327/ 1.26×10^{-1}	1204/ 1.58×10^{-1}	238/ 1.26×10^{-1}	587/ 5.12×10^{-2}	62/ 4.82×10^{-1}	-

2.6. Выводы по главе

Исходя из выше сказанного, самыми перспективными с наибольшим константами тушения K_{SV} и минимальными пределами обнаружения красителей оказались флуорофоры: дифенил-[4-(5-пиримидин-4-ил-тиофен-2-ил)фенил]амин (**1a**), 9-Этил-3-[4-(5-пиримидин-4-ил-тиофен-2-ил)фенил]-9H-карбазол (**2b**) и 5-(9-этил-9H-карбазол-3-ил)-4-[5-(9-этил-9H-карбазол-3-ил)-тиофен-2-ил]-пиримдин (**4b**) (рисунок 2.15).

Соединения **1a**, **2b** и **4b** [74,75] были в дальнейшем использованы для изготовления прототипов сенсоров для мобильного обнаружителя нитросоединений «Нитроскан».

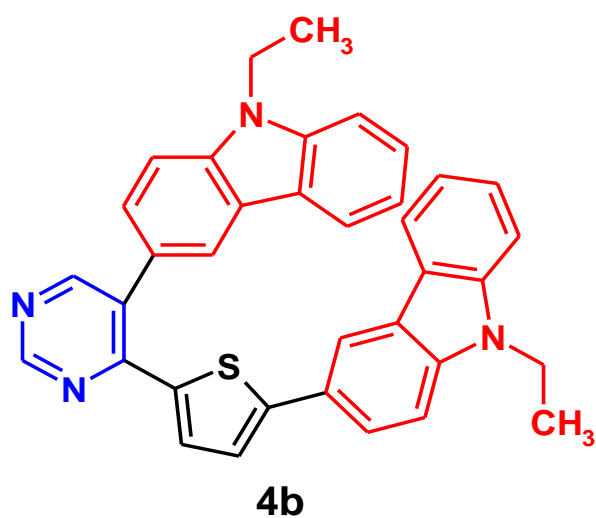
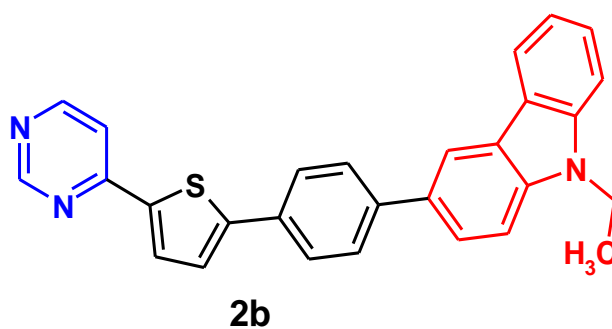
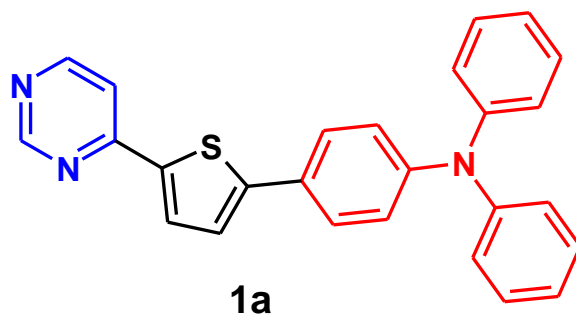


Рисунок 2.20 – Перспективные флуорофоры для обнаружения нитросоединений

Глава 3. Экспериментальный стенд для определения технических характеристик основных конструктивных элементов детекторов паров нитросодержащих взрывчатых веществ

Практическое применение материалов, представленных в главе 2, чувствительных к парам ВВ, заключается в использовании их при разработке приборов для обнаружения ВВ и предотвращения террористических угроз. В данном случае требуется разработать детектор, имеющий простую и надежную конструкцию, позволяющую иметь легкую и малогабаритную мобильную систему для оперативных действий поиска ВВ. Важной характеристикой мобильного детектора является его работоспособность при различных внешних условиях. Если механическую и электронную составляющие прибора подобрать под эти требования не составляет труда, то чувствительный элемент (собственно химическое соединение, способ его нанесения на подложку, конструкция сенсорного элемента и др.) требует тщательных физических исследований и серьезной конструкторской проработки. В связи с этим необходимо провести ряд работ, направленных на решение данной проблемы:

- разработать экспериментальный стенд многоцелевого назначения, позволяющий исследовать фотофизические свойства сенсорного вещества, выбрать материал для матрицы – подложки применяемого в сенсорном элементе в условиях, максимально приближенных к условиям работы в детекторе для обнаружения ВВ (в этой связи является естественным, что разработка стенда должна проводиться параллельно разработке детектора и их идеология, и алгоритм работы будут схожими);

- разработать конструкцию сенсорного элемента, позволяющую иметь максимальный контакт с окружающей воздушной средой, измерять фотофизические характеристики сенсорного материала на базе новых органических фотоактивных составов, иметь возможность оперативной замены СЭ как в детекторе, так и в стенде;

- на основе проведенных исследований и технических разработок сконструировать детекторы (приборы-индикаторы) для оперативного обнаружения паров ВВ, как для мобильного применения, так и для стационарного использования.

3.1. Экспериментальный стенд многоцелевого назначения

Для детального исследования люминесцентных свойств новых органических фотоактивных материалов/флуорофоров в присутствии паров ВВ и определения возможности их использования в качестве сенсорных элементов в реальных детекторах ВВ был спроектирован и собран испытательный экспериментальный стенд [76], содержащий следующие основные функциональные блоки: блок механического пробоотбора, блок возбуждения и регистрации стационарной люминесценции, блок электронных средств преобразования электрического сигнала, а также блок обработки результатов наблюдаемой динамики изменения люминесценции при контакте сенсора с парами ВВ.

При разработке экспериментального стенда и нескольких модификаций созданных на его основе детекторов, были использованы результаты проведенного патентного поиска по способам и приборам обнаружения паров ВВ (глава 1). Наиболее близким по принципу действия оказался прибор для обнаружения ВВ производства США патент US 6558 626 В1[59]. Схема прибора представлена на рисунке 3.1.

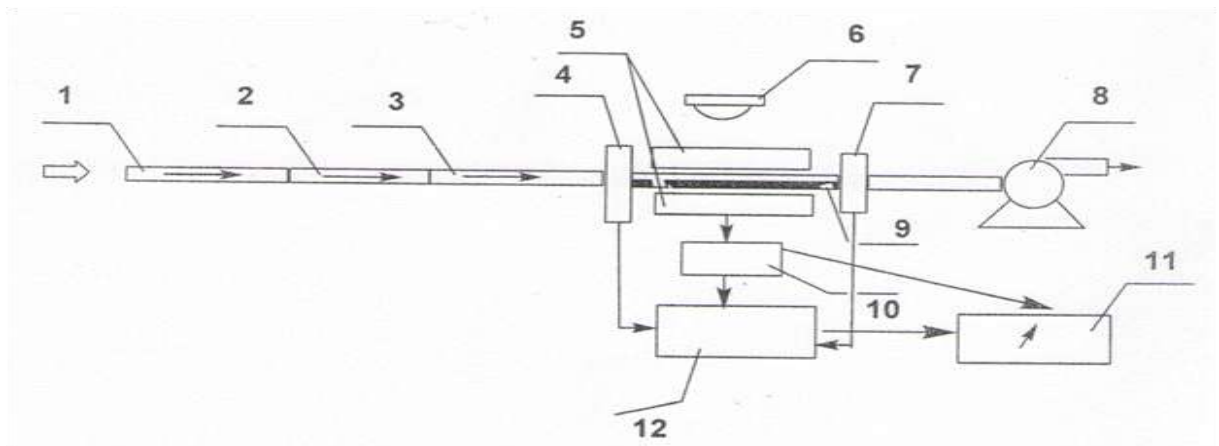


Рисунок 3.1 – Прибор для обнаружения взрывчатых веществ, производства США

Прибор содержит пробозаборник, состоящий из нескольких рабочих объемов: из зоны впуска 1, где происходит изначальный забор проб анализируемого воздуха; зоны равновесия 2, где происходит уравнивание скоростей потока забираемого воздуха; зоны преконцентрирования 3, где происходит пробоподготовка с целью достижения максимальной концентрации анализируемого вещества.

Далее содержится впускной клапан 4, зона обнаружения 5 и выпускной клапан 7, соединенный с воздушным насосом 8. В зоне обнаружения 5 располагается источник возбуждающего люминесценцию света 6 и сенсорный материал 9. Непосредственно у сенсорного материала 9 располагается регистрирующий фотоприемник 10, с которого сигнал в виде светового потока преобразуется в электрический сигнал в преобразователе 11 и поступает в блок управления 12.

Излучение от источника света 6 проходя через слой полимерного материала, вызывает его фотовозбуждение и материал начинает флуоресцировать. При контакте с анализируемым воздухом в зоне обнаружения происходит изменение интенсивности флуоресценции в присутствии нитросоединений. После прохождения через зону обнаружения полученный в результате физический сигнал (флуоресценция сенсора) принимается регистратором 10.

Регистратор снабжен светофильтром, отсекающим излучение с длиной волны возбуждения источника излучения 6. Полученный физический сигнал из регистратора 10 поступает в преобразователь 11, где он преобразуется в вид, удобный для восприятия оператором (цифровое значение, световой или звуковой сигнал). Блок управления 12 служит для управления временем удержания анализируемой пробы в зоне обнаружения, управляет скоростью подачи воздуха насосом 8, а так же управляет источником излучения 6.

Данный прибор имеет ряд недостатков, затрудняющих его использование в качестве портативного мобильного обнаружителя ВВ. Он имеет громоздкую конструкцию, состоящую из нескольких последовательно

размещенных рабочих объемов, сенсорный элемент является составной частью рабочего объема и не может быть оперативно заменен при необходимости исследования нескольких материалов в течение короткого промежутка времени. Требуется время для определения наличия паров ВВ, что затрудняет его оперативное применение.

В разработанной нами конструкции стенда для исследования сенсорных элементов, предназначенных для обнаружения следовых количеств ВВ, недостатков, указанных выше, удалось избежать.

Стенд имеет достаточно простую конструкцию с воздушным насосом (с постоянной скоростью прокачки), предусматривающую оперативную замену СЭ и прокачку воздуха сквозь него в непрерывном режиме. Возможность быстрой смены сенсорного элемента позволяет одновременно исследовать несколько сенсорных материалов, изготовленных из одного или различных химических соединений при одинаковых внешних условиях. Сенсорный элемент располагается перпендикулярно потоку так, чтобы весь объем продуваемого воздуха проходил через него без потерь.

Функционал стенда заключается в определении степени тушения люминесценции сенсорного элемента при наличии паров ВВ в исследуемом объеме воздуха. Технические требования, на основе которых создавался экспериментальный стенд:

- Диапазон измеряемого светового потока – от 0.0015 до 0.1 лм;
- Относительная погрешность измерения – 0.1%;
- Диапазон длин волн возбуждения люминесценции – 300 ... 420 нм.
- Диапазон длин волн регистрации люминесценции – 430 ... 750 нм.

Структурная блок-схема разработанного действующего экспериментального стенда, представлена на рисунке 3.2.

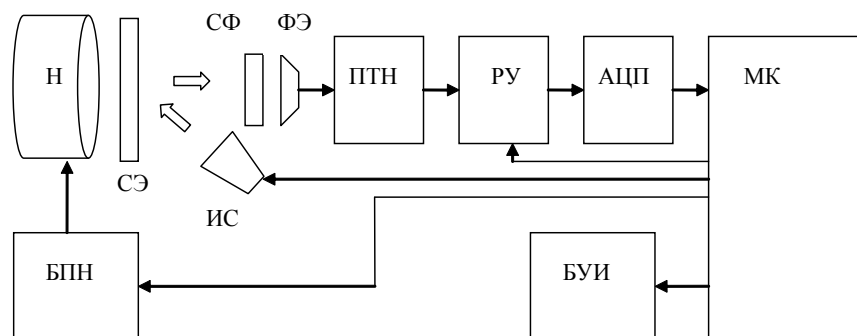


Рисунок 3.2 – Стенд для исследования свойств сенсоров нитросодержащих взрывчатых веществ. Объёмные стрелки показывают направления световых потоков. Тонкие стрелки показывают направления электрических сигналов

Стенд содержит следующие основные структурные единицы:

- Воздушный насос (Н);
- сенсорный элемент (СЭ);
- источники света для возбуждения флуоресценции сенсора (ИС);
- оптический светофильтр (Ф);
- фоточувствительный элемент (ФЭ);
- преобразователь ток-напряжение (ПТН);
- регулируемый усилитель (РУ);
- аналого-цифровой преобразователь (АЦП);
- микроконтроллер (МК);
- блок управления и индикации (БУИ);
- блок питания насоса (БПН);

Информация со стенда передается в ПК через стандартный интерфейс, в качестве которого выбран наиболее распространенный USB.

В качестве источника возбуждения выбраны светодиоды XRL375-5E и L7104UVC с длиной волны излучения в пике спектральной характеристики 375 и 400 нм соответственно. В конструкции стенда предусмотрено использование одного или двух источников возбуждения. Это позволяет

использовать в качестве источника возбуждения один или два разных светодиода.

Для регистрации люминесценции нами использован кремниевый фотодиод BPW34 с площадью чувствительной поверхности около 7 мм^2 . Он имеет спектральную чувствительность в диапазоне 400 – 1100 нм, что хорошо согласуется с приведенным выше рекомендуемым диапазоном фотоприемника.

Для режекции пересекающихся длин волн светодиодов и фотоприемника использован оптический светофильтр, не пропускающий излучение с длинами волн свыше 450 нм.

Конструкция стенда предусматривает защиту от внешнего освещения светонепроницаемым кожухом, внутри которого находится оптическая система, состоящая из светодиодов и фотоприемника со светофильтром. Кожух является съемным, что позволяет визуально в реальном времени наблюдать свечение СЭ при снятом кожухе при условии отсутствия внешнего освещения.

Система обработки данных содержит преобразователь фототока ФЭ в электрический сигнал, реализованный на ПТН [77]. К выходу преобразователя подключен регулируемый усилитель [78] предназначенный для подбора коэффициента преобразования фототока в электрический сигнал, подаваемый на АЦП. Это необходимо для регулировки величины сигнала из-за различной начальной интенсивности флуоресценции используемых сенсорных элементов. С выхода регулируемого усилителя сигнал поступает на АЦП, встроенный в микроконтроллер [79]. Управление работой стенда и визуализация его работы осуществляется через блок управления и индикации. Полученные данные передаются в ПК через USB интерфейс и накапливаются в виде текстового файла.

Стенд работает следующим образом. ПТН преобразует ток ФЭ, пропорциональный интенсивности света, в сигнал напряжения, используемый для дальнейшего преобразования. РУ усиливает сигнал

напряжения для получения оптимального коэффициента преобразования светового потока в электрический сигнал, подаваемый на АЦП. МК – основной управляющий и регулирующий блок, обмен данными с которым производится посредством БУИ. БПН обеспечивает постоянную скорость прокачки воздуха через сенсорный элемент при колебаниях напряжения питания во время проведения экспериментов. Это обеспечивается применением стабилизатора понижающего типа [80, 81], формирующего стабильное постоянное напряжение на электродвигателе насоса при возможном изменении питающего напряжения.

Функциональные возможности, реализованные в экспериментальном стенде:

- прокачка воздуха с постоянной скоростью через сенсорный элемент, содержащий люминесцирующее вещество;
- возбуждение люминесценции сенсорного элемента в диапазоне длин волн от 370 до 410 нм;
- измерение интенсивности люминесценции и контроль динамики ее изменения во времени;
- визуализация изменения параметров на цифровом табло и/или передача информации в персональный компьютер через стандартный интерфейс.

Работа стенда осуществляется под управлением программы в МК. Алгоритм программы предусматривает два режима работы “калибровка” и “измерение”. Рассмотрим эти режимы.

- *Калибровка*

Режим, предшествующий режиму измерения. После установки сенсорного элемента производится прокачка воздуха через стенд с помещенным в его рабочую зону СЭ и, при установившейся скорости потока осуществляется измерение уровня сигнала на входе АЦП, соответствующего интенсивности стационарной люминесценции СЭ при данных условиях окружающей среды, с подстройкой коэффициента усиления РУ. Выбирается оптимальный коэффициент усиления. При исследовании нескольких

сенсоров калибровка проводится по экземпляру сенсора, имеющему самую высокую интенсивность флуоресценции. Калибровку можно задавать предварительно вручную, если заранее известен коэффициент преобразования светового потока в электрический сигнал или подогнать по факту.

- *Измерение*

Измерение и анализ изменения интенсивности люминесценции сенсора относительно исходной производится при прокачке воздуха. Данные передаются в ПК. По динамике изменения светового потока делается вывод о свойствах исследуемого материала, как в зависимости от его химического состава, так и при изменении внешних условий: температуры, влажности, давления и собственных параметров сенсора (времени хранения, числа использований, типа сенсорного материала, типа матрицы и пр.).

Стенд обеспечивает возможность проводить анализ нескольких сенсоров при одинаковой калибровке даже, если они имеют заведомо разные характеристики. Это позволяет проводить сравнительный анализ характеристик сенсоров из разных материалов или различающихся способом и сроком изготовления, временем хранения, количеством использования, материалом подложки и другими отличиями.

В процессе работы на индикаторе БУИ в зависимости от режима работы стенда отображается следующая информация:

- состояние стенда;
- режим работы;
- время до окончания процесса калибровки (при ее проведении);
- текущее значение калибровки;
- величина интенсивности светового сигнала в относительных единицах.

Помимо вывода информации на ЖКИ, имеется возможность подключения стенда к персональному компьютеру через интерфейс USB. В ПК формируется файл, который используется для построения графиков

динамики изменения люминесценции в стандартных программных пакетах (Excel, Origin).

Таким образом, в созданном многоцелевом экспериментальном стенде реализована возможность определения как собственно люминесцентных свойств СЭ, так и относительного изменения интенсивности люминесценции сенсорного элемента при взаимодействии с парами нитросодержащих взрывчатых веществ. Проведенные испытания макета экспериментального стенда показали технические параметры близкие к расчетным.

3.2. Конструкция сенсорного элемента

Конструкции оригинальных сенсорных элементов для использования в качестве базовых блоков в приборе обнаружения и контроля следовых количеств нитросодержащих ВВ разработаны совместно с сотрудниками ХТИ УрФУ д.х.н. доц. Г.В. Зыряновым, к.х.н. доц. И.С. Ковалевым и к.х.н. м.н.с. Копчуком Д.С. [82].

Сенсорный элемент для фотолюминесцентного или оптического детектора паров выполнен в виде картриджа (рисунок 3.3). Картридж имеет соединенные между собой по контуру две части в виде днища 1 и крышки 3, выполненной в виде рамы. Между частями картриджа размещена пористая подложка 2, способная пропускать воздух, на которую нанесен сенсорный материал на основе новых органических фотоактивных хемосенсорных составов.

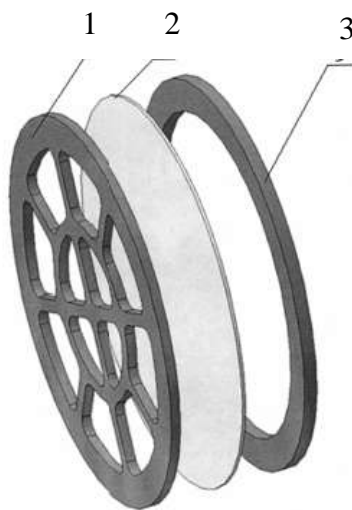


Рисунок 3.3 – Конструкция сенсорного элемента

Части картриджа выполнены из листов жесткого пластика, при этом днище реализовано в виде крупной сетки, препятствующей деформации пористого СЭ, а крышка фиксирует пористый сенсорный материал внутри картриджа. Прорези образованы четырьмя линиями, расположенными радиально, и линией, расположенной концентрически. С целью обеспечения высокой оптической чувствительности пористого сенсорного материала площадь прорезей должна быть не меньше 80% от его площади. Части картриджа могут быть выполнены из любого жесткого материала, например, металла, пластмассы, и др.

Матрица/подложка может быть изготовлена при помощи процедуры электроформования полимерного волокна с предвнесенным в его состав химическим веществом, например, флуоресцентным веществом, способным образовывать с молекулами аналитов не флуоресцентные комплексы, или флуоресцентным веществом, способным образовывать с молекулами аналитов азо-краситель. Возможно использование неорганических фотолюминесцентных полимерных материалов.

Сотрудниками ХТИ УрФУ Г.В. Зыряновым и И.С. Ковалевым были проведены исследования с изготовленными образцами полимерного волокна на основе полиуретана. Однако попытки использовать образованный пленочный наноматериал в качестве основы СЭ не привели к положительному результату. Возможным объяснением этого факта является обволакивание полиуретаном молекул вещества сенсора и прекращения к ним доступа продуваемого через СЭ воздуха, что не приводило к тушению флуоресценции.

По этой причине в качестве подложки предложено использовать пористый материал, на который наносился слой сенсорного вещества следующим образом: вещество растворялось в растворителе (ацетонитрил), этим раствором пропитывалась подложка/матрица и высушивалась при комнатной температуре до полного высыхания. Важным условием для

выбора материала является отсутствие у него собственной флуоресценции и отражательной способности. Были опробованы два варианта подложек.

В первом, в качестве пористой подложки, на которую наносится люминесцентный материал, использовались нетканая сухая салфетка производства КНР (70% древесная пульпа, 30% полипропилен). Во втором случае использовалось нетканое полотно «Спанлейс» российского производства (70% вискоза, 30% полиэфир). Фотографии подложек обоих типов показаны на рисунке 3.4.

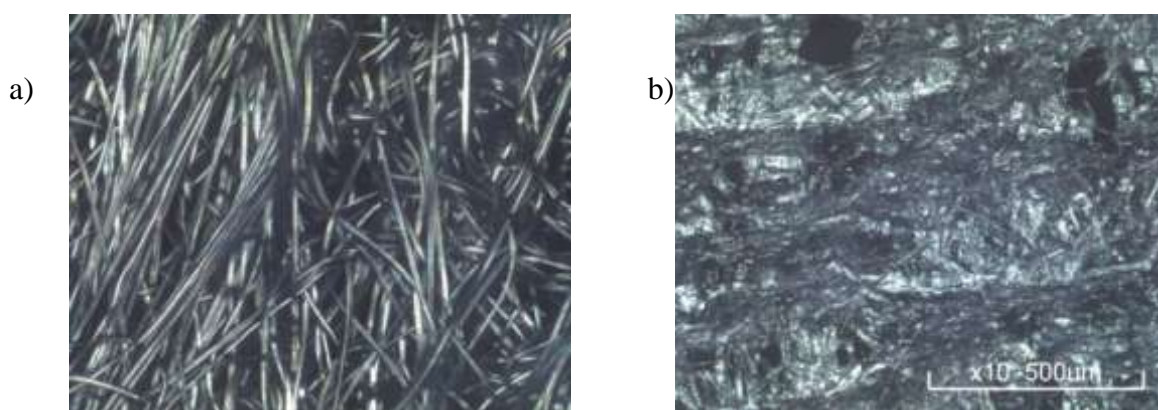


Рисунок 3.4 – (а) Микрофотография нетканого полотна «Спанлейс» масштаб 500 мкм, структура «Спанлейс» представляет собой волокна с толщиной 20 мкм.

(б) Микрофотография поверхности нетканой сухой салфетки, наблюдается анизотропия структуры материала без разделения волокон

Оба типа подложек/матриц пропитывались раствором ацетонитрила с различными концентрациями флуорофора **1a** и **4b** от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Полученные сенсоры с разной подложкой использовались для обнаружения паров 2,4-динитротолуола в герметичном боксе размером $0,8 \times 0,6 \times 0,4$ м³. Для получения насыщенных паров 2,4-динитротолуол в виде порошка в количестве 50 г выдерживался в боксе 24 часа при комнатной температуре. Данные о чувствительности и селективности всех сенсорных элементов, получены с использованием экспериментального стенда. На рисунках 3.5, 3.6 приведены графики изменения эффективности тушения флуоресценции для сенсора с разными подложками I – нетканый материал «Спанлейс» и тип II – промышленная салфетка, краситель **4b**.

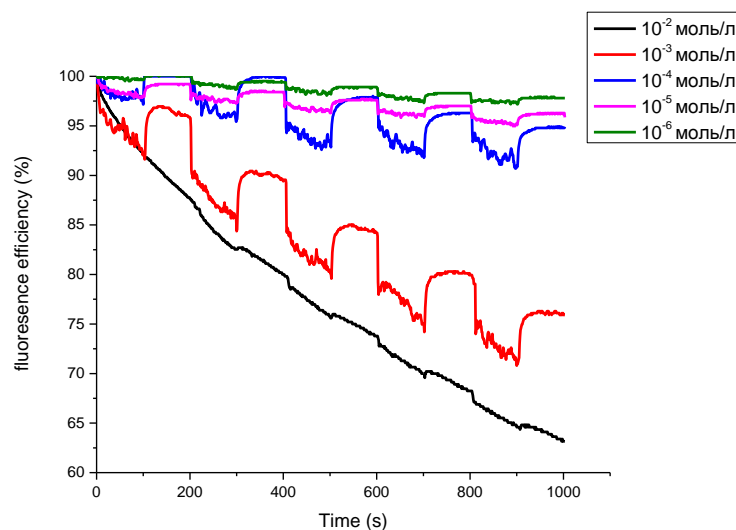


Рисунок 3.5 – Циклы восстановления эффективность тушения флуоресценции сенсоров элементов тип I – нетканый материал «Спанлейс» в насыщенных парах DNT

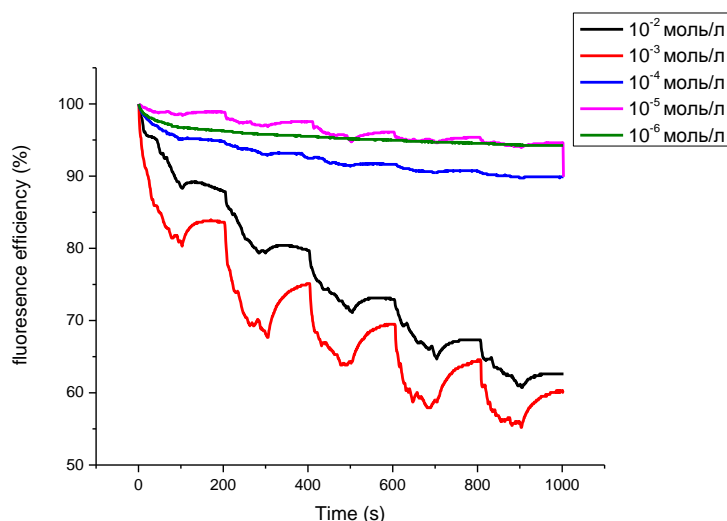


Рисунок 3.6 – Циклы восстановления эффективность тушения флуоресценции сенсорных элементов тип II - салфетка в насыщенных парах DNT

Из графиков видно, что для обоих типов сенсоров (нетканый материал «Спанлейс», тип I, и салфетка, тип II) наиболее эффективная концентрация флуорофора 10^{-3} моль/л. В случае использования сенсорного элемента, изготовленного из раствора **4b** с более высокими или более низкими концентрациями, чувствительность СЭ является недостаточной, не наблюдается резкого падения сигнала при взаимодействии с ВВ и быстрого восстановления.

Для объяснения этого факта изучена морфология поверхности СЭ с матрицами двух типов I и II с помощью конфокальной микроскопии. На фотографии видно (рисунки 3.7, 3.8), что в случае матрицы из нетканого материала «Спанлейс», тип I, флуорофор **4b** прокрашивает волокна достаточно равномерно. На поверхности матрицы из сухой салфетки, тип II, наблюдается образование пленки.

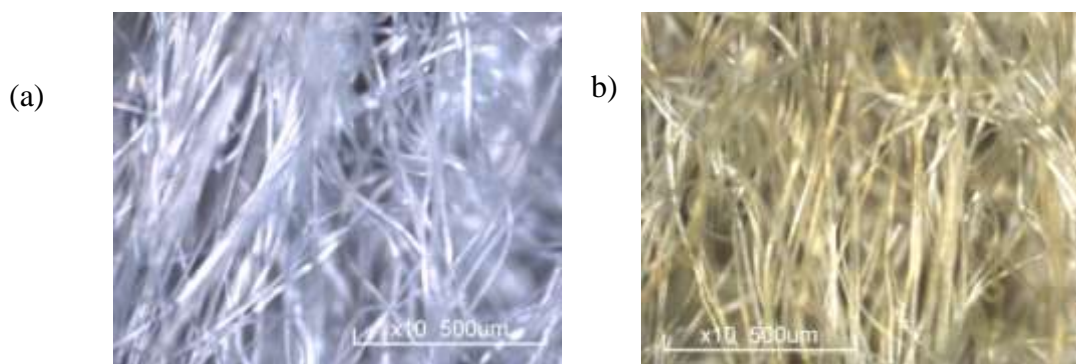


Рисунок 3.7– Микроскопия матрицы из нетканого полотна «Спанлейс», тип I: до (a) и после (b) взаимодействия с флуорофором **4b** ($C = 10^{-3}$ М в CH_3CN)

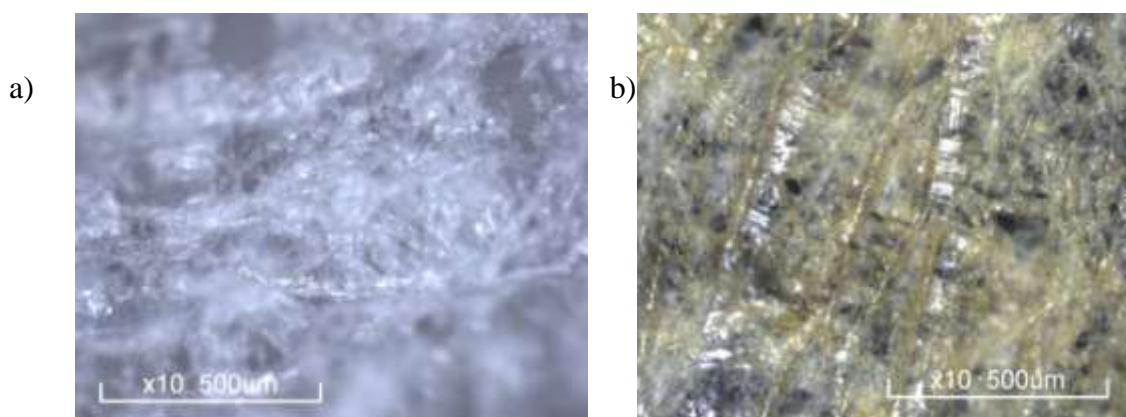


Рисунок 3.8 – Микроскопия матрицы из нетканой сухой салфетки, тип II: до (a) и после (b) взаимодействия с флуорофором **4b** ($C = 10^{-3}$ М в CH_3CN)

При равномерном распределении флуорофора в подложке с продуваемым воздухом контактирует весь объем матрицы, в то время как при использовании салфетки контакт происходит только с поверхностной пленкой. Этим можно объяснить более высокую степень эффективности при использовании подложки из нетканого материала «Спанлейс».

3.3. Чувствительность сенсорных элементов на основе красителей

Чувствительность сенсорных элементов определяли по степени тушения флуоресценции СЭ под воздействием паров DNT. Для этого проводили измерение интенсивности свечения СЭ при различной выдержке в боксе с насыщенными парами DNT (газовая среда подготовлена аналогично процедуре, приведенной выше).

Сенсоры, покрытые флуорофорами соединений 1-3, помещались в бокс на определенное время (10, 20, 30, 60, 90 мин). После выдержки в среде насыщенных паров DNT проведены измерения спектров флуоресценции сенсоров с использованием спектрофлуориметре Hitachi F-7000 при комнатной температуре.

Установлено, что тушение флуоресценции (рисунок 3.9) наблюдается даже после минимального времени выдержки сенсора в боксе (10 мин), при условии, что концентрация паров DNT достаточна для обнаружения. Максимальное тушение флуоресценции достигается при 60 минутной выдержке сенсора в парах DNT. Дальнейшее увеличение времени выдержки не приводит к более интенсивному тушению флуоресценции.

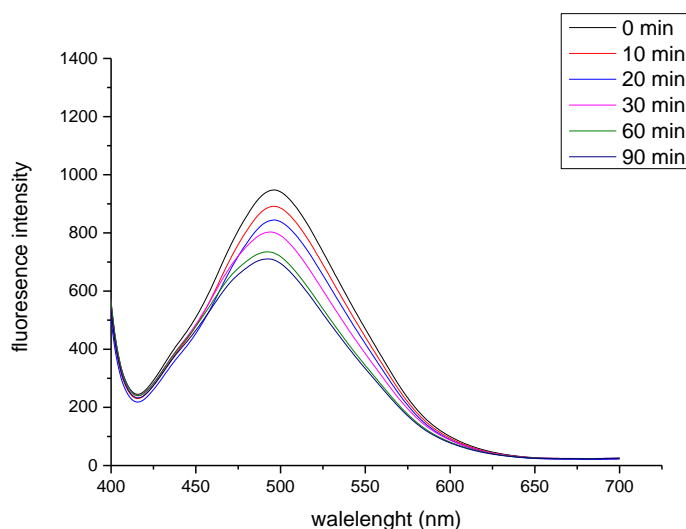


Рисунок 3.9 – Изменения спектра флуоресценции сенсоров с флуорофором **1a** в зависимости от времени выдержки в герметичном боксе (0,8 м × 0,6 м × 0,4 м), содержащего 50 г DNT (длина волны возбуждения – 385 нм).

Далее, с использованием созданного экспериментального стенда, была определена чувствительность сенсорных элементов на основе флуорофоров/красителей 1–3. Для этого функциональная часть стенда без внешнего кожуха помещалась непосредственно в бокс с насыщенными парами DNT. Вся конструкция была изолирована от внешних источников света. Результаты измерений представлены на рисунке 3.10.

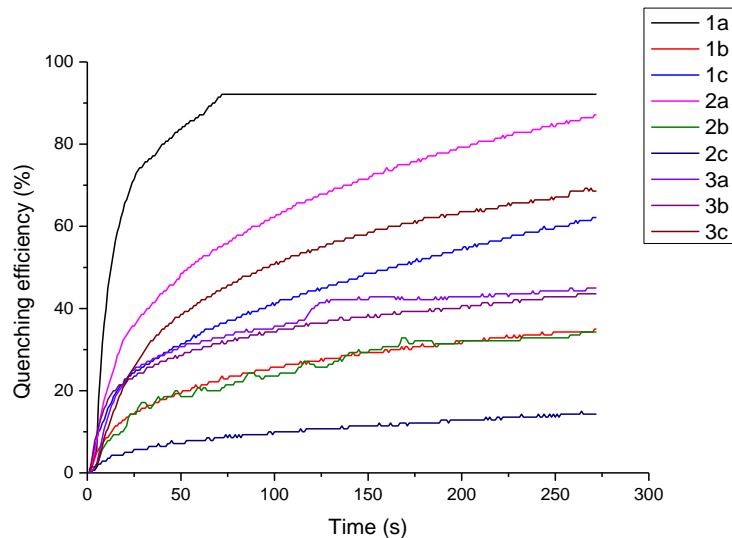


Рисунок 3.10 – Эффективность тушения флуоресценции различных сенсоров при использовании экспериментального стенда в зависимости от времени экспозиции в насыщенных парах DNT (длина волны возбуждения - 385 нм)

Изготовленный многоцелевой экспериментальный стенд, в отличие от установок для измерения стационарной люминесценции, позволяет определить достаточно важную характеристику процесса тушения – ее скорость, что в последующем определяет динамические характеристики процедуры замера паров ВВ, а в конечном счете, определяет чувствительность прибора обнаружения паров в реальном времени в месте контроля.

Изменения светового потока сенсорного элемента с красителем **1a**, помещенного в стенд за время прокачки 1 мин в присутствии нитроароматических соединений, приведены на рисунке 3.11. Данные изменения, возможно наблюдать визуально без специальных устройств.

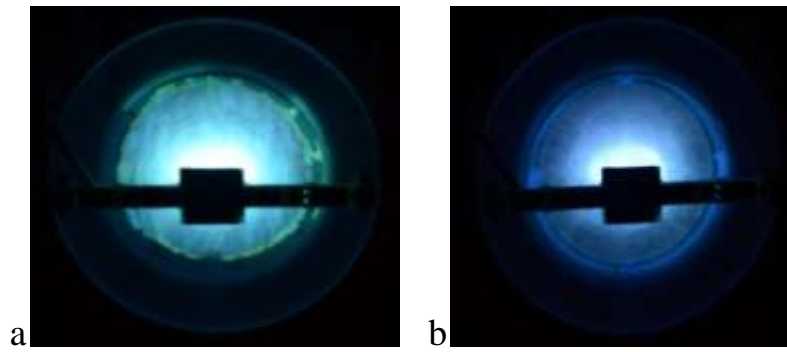


Рисунок 3.11 – Фото сенсорных элементов с матрицей из сухой салфетки, содержащей флуорофор **1a** при освещении UV ($\lambda = 375$ нм): (a) без выдержки в тушащем веществе, комнатное освещение; (b) выдержка в течение 1 мин в парах DNT

Проведен эксперимент по влиянию изменения свечения в зависимости от матрицы подложки. При помещении в экспериментальный стенд СЭ на матрице двух типов I и II (нетканый материал «Спанлейс», тип I и салфетка, тип II) с флуорофором **4b** изменение интенсивности свечение определяется визуально (рисунок 3.12). Из рисунка видно, что при взаимодействии паров DNT наблюдается изменения свечения, при этом влияние материала визуально определить не представляется возможным.

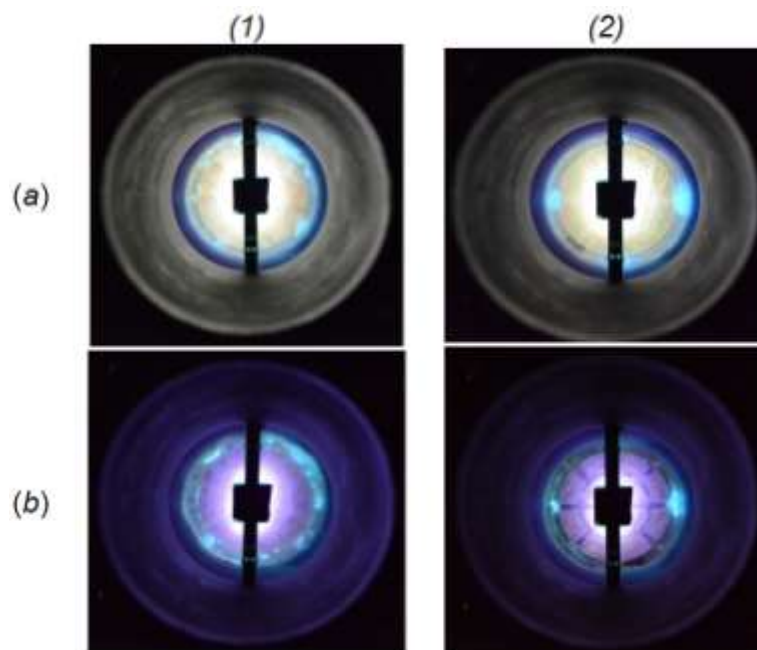


Рисунок 3.12 – Фото СЭ в экспериментальном стенде на подложках: нетканый материал «Спанлейс» (Тип I) (1) и сухая салфетка (Тип II) (2): (a) без воздействия ВВ; (б) с воздействием паров DNT (3000 с, 15 циклов) под УФ-светом ($\lambda = 375$ нм)

Одним из свойств химических сенсоров, позволяющее неоднократно использовать его для обнаружения ВВ, является самовосстановление (полное или частичное) интенсивности флуоресценции после окончания воздействия паров взрывчатых веществ. Данное свойство исследовалось диссертантом с помощью следующей процедуры. При помещении сенсорного элемента в герметичный бокс с насыщенными парами DNT на 2 мин. проводилось измерение интенсивности его флуоресценции. После этого сенсор вынимался из бокса и через него в течение 2 минут прокачивался чистый воздух. В момент прокачки измерялась интенсивность флуоресценции «очищенного» сенсора. Данная процедура повторялась не менее 5 раз. Полученные результаты показаны на рисунке 3.13 для флуорофоров 1a и 2b соответственно. Из графиков видно, что интенсивность флуоресценции «очищенного» сенсора снижается с каждым последующим циклом.

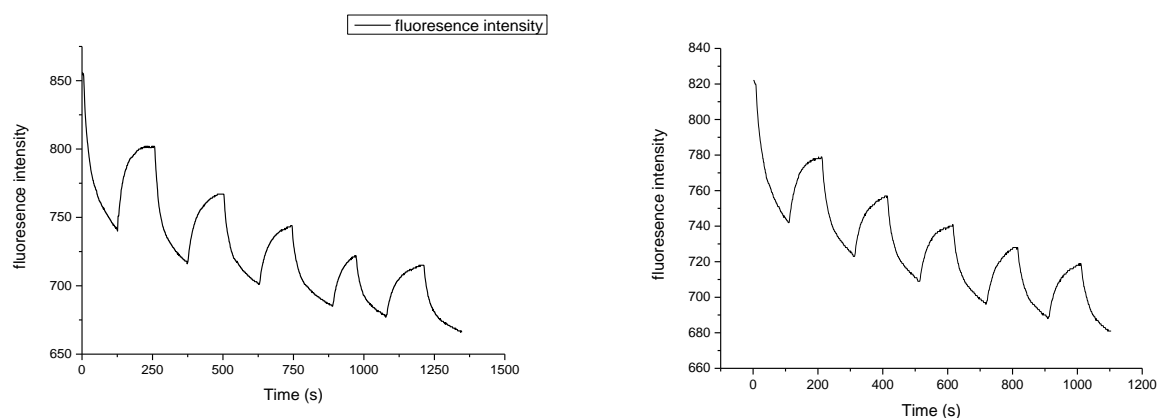


Рисунок 3.13 – Циклы восстановления флуоресценции сенсора на основе флуорофора **1a**, на подложке (тип I) – (левый рисунок); на подложке (тип II) – (правый рисунок); измерения проведены с помощью многоцелевого экспериментального стенда

Таким образом, установлено, что все синтезированные флуорофоры, после прекращения воздействия паров нитроароматического взрывчатого вещества способны к быстрому (в течение нескольких секунд или десятков секунд) самовосстановлению.

При сравнении наиболее перспективных флуорофоров **1a**, **2b**, **4b** видно, что все они имеют высокую скорость тушения, т.е. обладают высокой

чувствительностью (способностью иметь высокую степень тушения при минимальных значениях концентрации паров ВВ) к парам ВВ не только в растворе, но и при нанесении на матрицу (рисунок 3.14). Доминирует по чувствительности флуорофор **4b**, однако с течением времени процесс восстановления флуоресценции у красителя **4b** замедляется. Наилучшая способность к восстановлению у флуорофора **2b**. Краситель **1a** имеет промежуточные показатели.

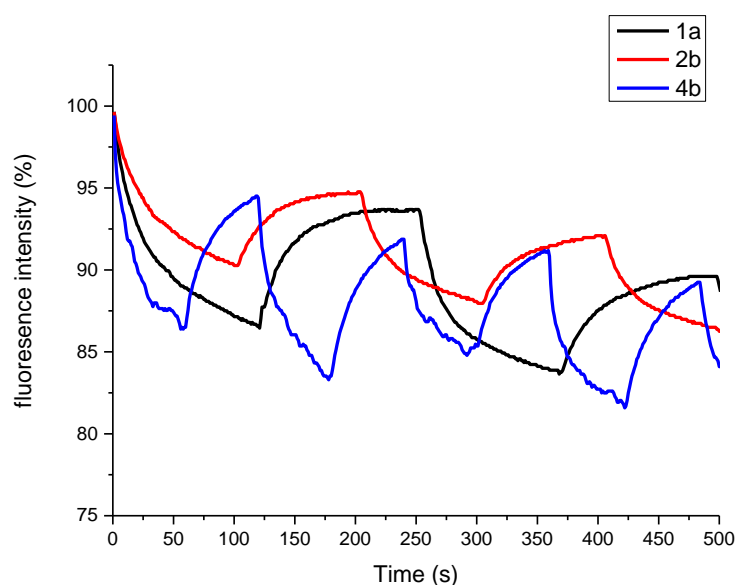


Рисунок 3.14 – Циклы восстановления эффективность тушения флуоресценции сенсоров на перспективных флуорофорах **1a**, **2b**, **4b** при использовании экспериментального стенда в зависимости от времени экспозиции в насыщенных парах DNT (длина волны возбуждения - 385 нм)

Проведено исследование влияния матрицы/подложки на восстановление интенсивности флуоресценции флуорофора **4b** (рисунок 3.15). Было установлено, что при использовании в качестве матрицы материала I-го типа - нетканого материала «Спанлейс», сенсор является более чувствительным по временным характеристикам обнаружения. Сенсорный элемент с матрицей из материала II-го типа (салфетка) имеет экспоненциальную зависимость тушения и восстановления флуоресценции, тогда как для сенсорного элемента из матрицы I-го типа наблюдается ярко выраженное ступенчатое изменение. Такие принципиально различающиеся зависимости можно

объяснить тем, что в матрице II-го типа происходит постепенное накопление паров ВВ, что усиливает влияние паров ВВ на интенсивность флуоресценции по экспоненциальному закону, а в матрице I-го типа за счет значительно более пористой структуры концентрация паров ВВ становится максимальной за существенно меньший интервал времени (хотя фронт и спад тушения тоже являются экспонентами, но со значительно меньшим значением постоянной времени), что приводит к резкому тушению флуоресценции.

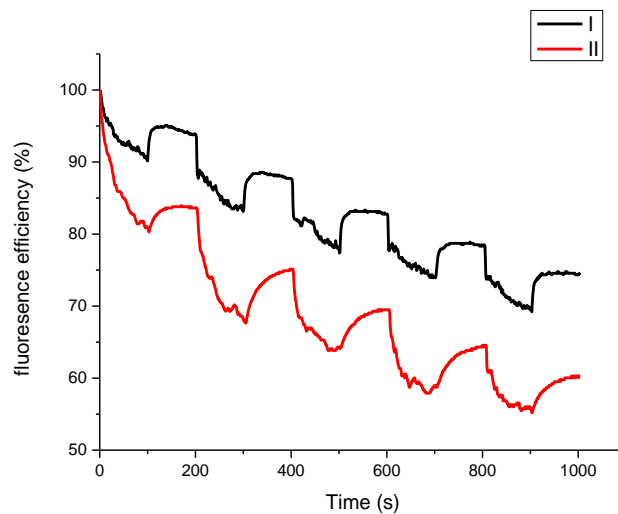


Рисунок 3.15– Циклы восстановления флуоресценции сенсора на основе флуорофора **4b** для матрицы / подложки типа I и II.

При временах выдержки больших, чем 1000 с. (например, при времени выдержки 6000 секунд) интенсивность флуоресценции падает до 30-40 % от первоначальной (рисунок 3.16). У подложек обоих типов видна интегральная долговременная экспоненциальная зависимость, хотя характер фронтов и спадов, как сказано выше, различен. После долговременного использования оба сенсора в значительной степени теряют чувствительность к парам ВВ и дальнейшее тушение флуоресценции практически не наблюдается [83-85].

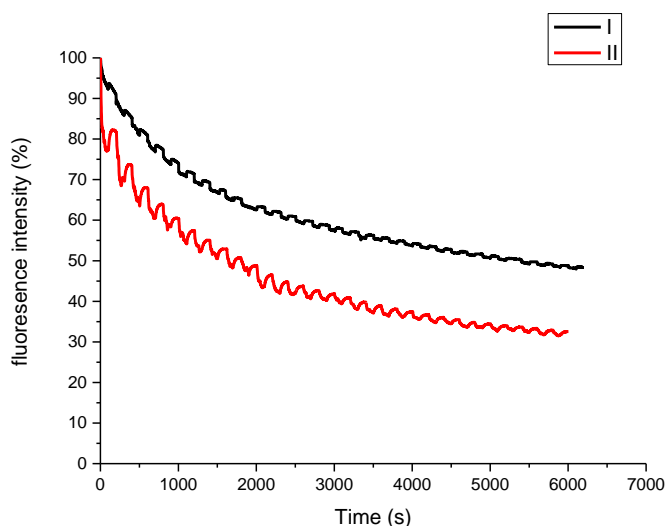


Рисунок 3.16 – Общее количество циклов восстановления эффективности тушения флуорофора **4b**, подложки типа I и II.

3.4. Селективность сенсорных элементов

Сенсорные элементы с подложками обоих типов I и II обладают хорошей чувствительностью к DNT в сравнении с чувствительностью к другими нитроароматическим ВВ, таким как тринитротолуол (ТНТ), тринитрофенил-N-метилнитрамин (Тетрил), циклотириметилентринитромин (гексоген), пентаэритритолтетранитрат (PETN) рисунки 3.17 – 3.18.

Особую группу нитроароматических соединений представляют растворители. Данная группа соединений не является ВВ, но может регистрироваться рассматриваемыми СЭ. Такие вещества, как этанол, этиленгликоль, ацетон, уксусная кислота, толуол, нитробензол, фенол были расценены как мешающие факторы, для них определена эффективность тушения СЭ на матрицах/подложках двух типов (нетканый материал «Спанлейс» – тип I и салфетка – тип II), для двух флуорофоров/красителей **1a** и **4b**.

Исследование проводилось в лабораторном боксе, описанном выше. Мешающие вещества и ВВ, помещались в бокс время выдержки 60 минут, при комнатной температуре и нагретые до 80 °С, с целью повышения

селективности. Результаты изменения интенсивности тушения представлены на рисунках 3.17 - 3.18.

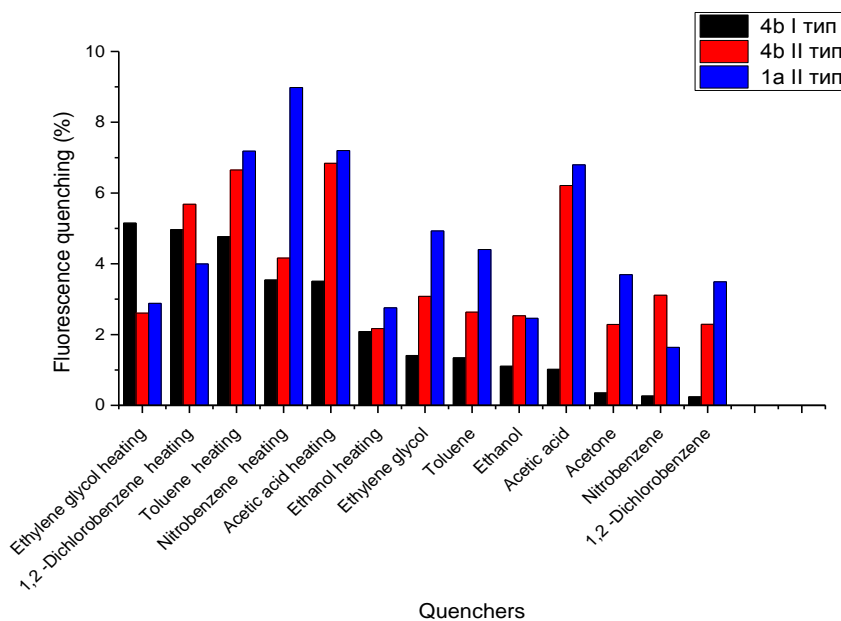


Рисунок 3.17 – Диаграмма изменения тушение флуоресценции сенсоров **1a** и **4b**

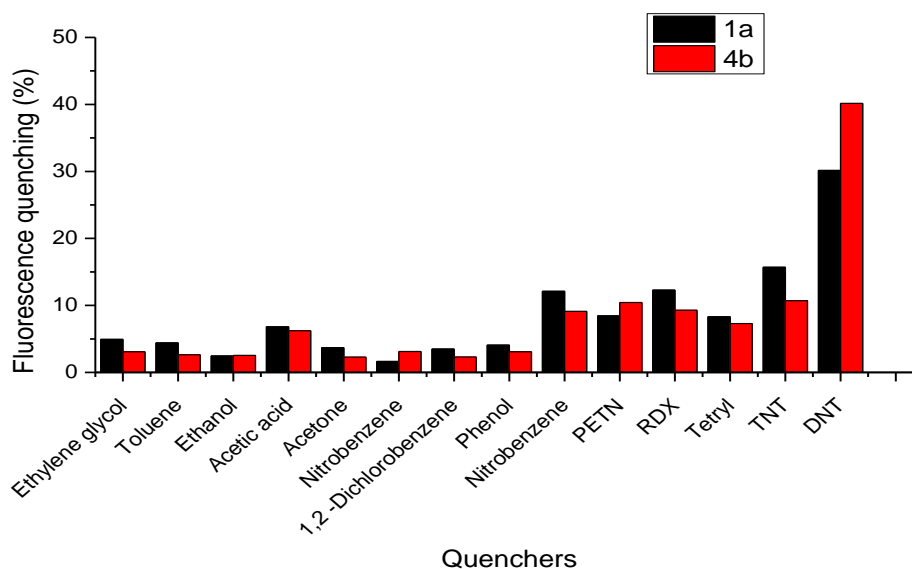


Рисунок 3.18 – Диаграмма изменения тушение флуоресценции сенсоров **1a** и **4b**

Выявлено, что флуорофор **4b** менее подвержен влиянию мешающих факторов: интенсивность падения флуоресценции меньше 8 %.

При рассмотрении влияния матрицы/подложки данного соединения, наблюдается падение интенсивности флуоресценции при комнатной

температуре на подложке типа I порядка 3 % при мешающих веществах и порядка 10 % при влиянии паров ВВ. При увеличении температуры показатели повышаются до 8% и 20 % соответственно. Подложка типа II (целлюлозная салфетка), более чувствительна при регистрации ВВ, но при этом более подвержена влиянию мешающих факторов: падение интенсивности составило порядка 7% при комнатной температуре и 10 % при нагреве до 80 °С (рисунок 3.19). Материал «Спанлейс» является оптимальным в качестве матрицы/подложки.

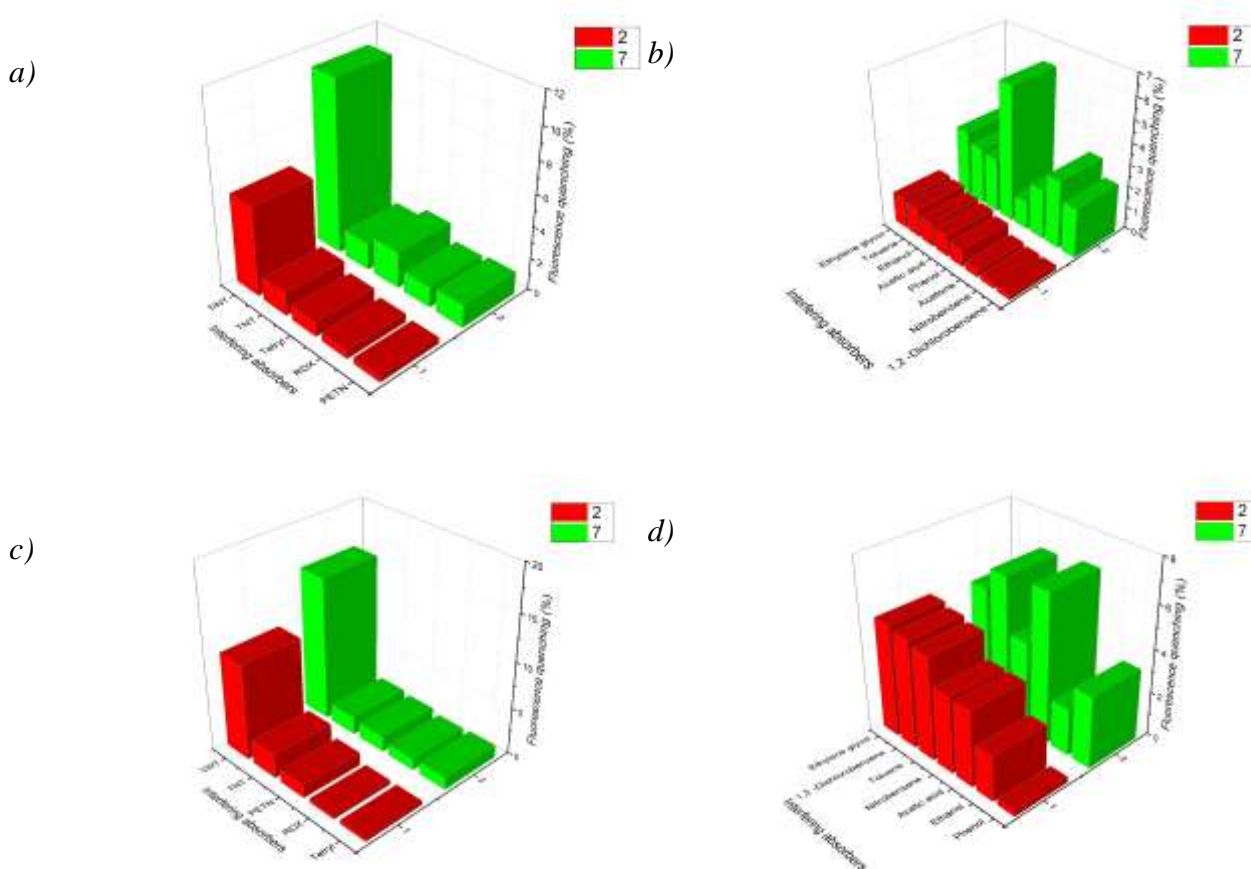


Рисунок 3.19 – Тушение флуоресценции сенсоров флуорофора **4b 2** – матрица/подложка тип I, 7 - матрица/подложка тип II с нитросодержащими ВВ (*a,c*) с летучими растворителями и (*b,d*): при комнатной температуре (*a,b*) и при 80 °С (*c,d*).

3.5. Предел обнаружения в газовой фазе

При определении пределов обнаружения прибором паров ВВ, требуется измерять их концентрацию. В качестве прибора-сравнения был выбран газо-жидкостный хроматограф, позволяющий определять как состав газовой

смеси, так и процентное содержание каждого ее компонента. В качестве имитатора ВВ использовался нитробензол – нитроароматическое соединение с одной NO_2 -группой, использующее как исходное соединение в синтезе более мощных ВВ. При нормальных условиях нитробензол является жидкостью, полностью испаряющейся при нахождении на воздухе при комнатной температуре или при незначительном нагреве. Это позволяет, создавать газовые смеси с определенным содержанием нитробензола в парах. Таким образом, чувствительность прибора (предел обнаружения) определялась, как доля уровня ПДК по нитробензолу, с дальнейшим пересчетом в концентрацию в единицах г/см^3 .

Исследования по определению чувствительности СЭ проводилось с помощью экспериментального стенда. Измерения проводились с использованием герметичного стеклянного бокса объемом 21,5 л в котором создавалась концентрация паров NB (время выдержки 12 часов) на уровне 1 ПДК, 0,1 ПДК и 0,01 ПДК, что составляло 3 мг/м^3 , $0,3 \text{ мг/м}^3$ и $0,03 \text{ мг/м}^3$ соответственно. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.20.

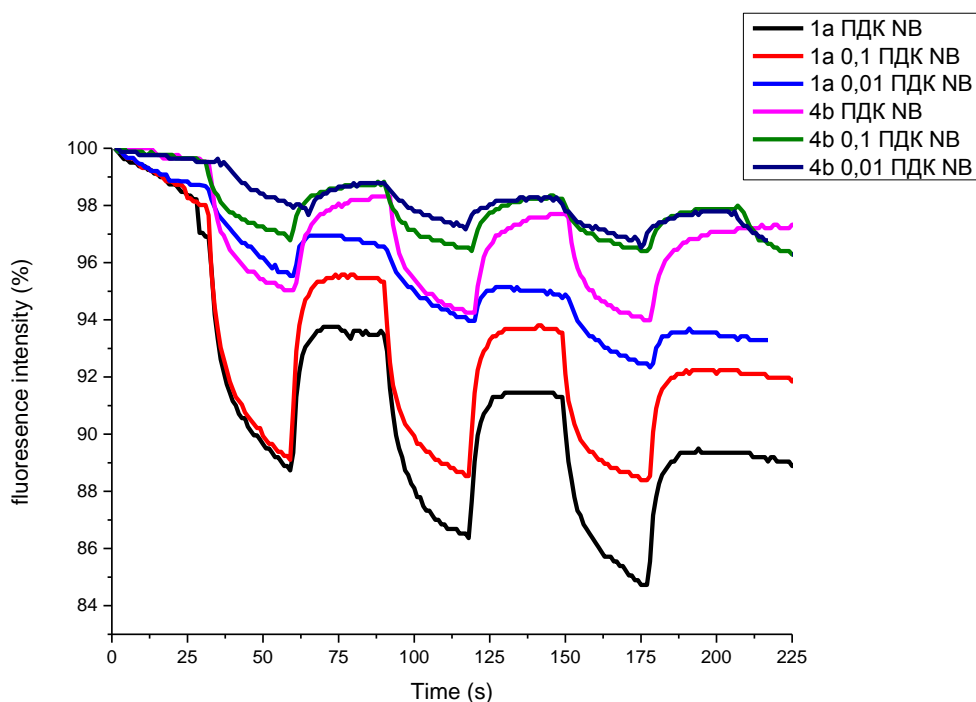


Рисунок 3.20 – Тушение флуоресценции сенсоров флуорофора **1a** и **4b** матрица/подложка тип I при контакте с нитробензолом

Чувствительность СЭ на матрице/подложке I типа с флуорофорами **1a** и **4b** определена по нитробензолу в сравнении с газовой хроматографией, проведенной в лаборатории Фторорганических соединений Института органического синтеза УрО РАН с.н.с. к.х.н. Первой М.Г.

Хроматограммы и масс-спектры зарегистрированы на газовом хроматографе/масс-спектрометре (ГХ-МС) Trace GC Ultra DSQ II с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и кварцевой капиллярной колонкой Thermo TR-5ms длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки – 0.25 мкм (полидиметилсилоксан, 5 % фенильных групп). Начальная температура колонки – 40 °С (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С/мин, конечная температура колонки – 280 °С. Температура испарителя – 250 °С, детектора – 200 °С, переходной камеры – 250 °С. Газ-носитель – гелий, без деления потока 1 мин, далее деление потока – 1:50, расход через колонку – 1.0 мл/мин. Сканирование по полному ионному току (ТИС) в диапазоне масс 20-1000 Да в режиме электронной ионизации (70 эВ).

Для определения предела обнаружения (ПрО) проводилась реконструкция хроматограмм по селективному иону m/z 123, который соответствует молекулярному иону нитробензола. Установлено, что ПрО методом ГХ-МС составляет 0,1 мг/м³.

Хроматограммы газо-воздушной среды смеси с содержанием нитробензола в разных концентрациях приведены на рисунках 3.21- 3.23.

На основании проведенных экспериментов чувствительность в газовой фазе по нитробензолу СЭ на подложке I типа, с флуорофорами/красителями **1a** определяется на уровне 1×10^{-5} г/м³ или 1×10^{-11} г/см³, для флуорофора **4b** определяется на уровне $0,5 \times 10^{-5}$ г/м³ или $0,5 \times 10^{-11}$ г/см³. Учитывая тот факт, что чувствительность сенсоров к нитробензолу ниже, чем к другим ВВ, можно сделать предположение, что чувствительность СЭ находится на уровне 10^{-12} – 10^{-13} г/см³.

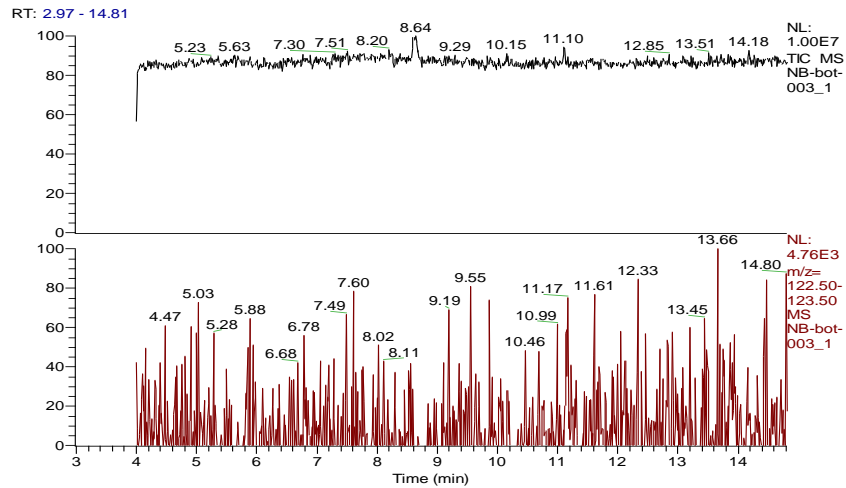


Рисунок 3.21 – Хроматограмма газо-воздушной смеси с содержанием нитробензола $0,03 \text{ мг/м}^3$: по общему ионному току ТИС (А) и реконструкция по селективному иону m/z 123 (Б).

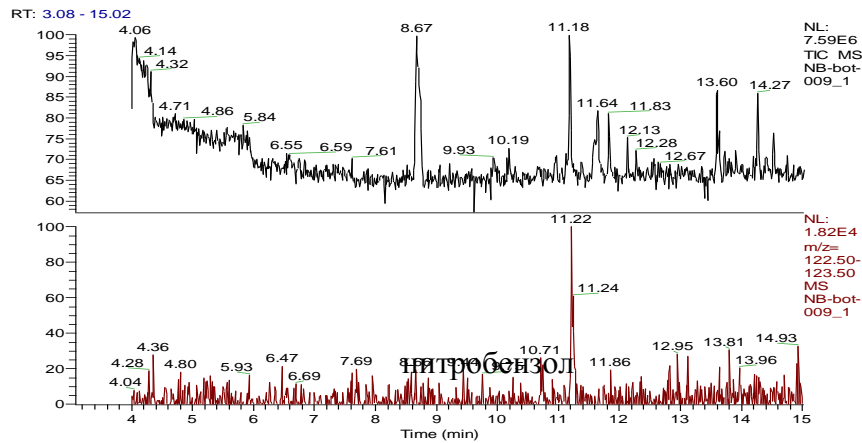


Рисунок 3.22 – Хроматограмма газо-воздушной смеси с содержанием нитробензола $0,1 \text{ мг/м}^3$: по общему ионному току ТИС (А) и реконструкция по селективному иону m/z 123 (Б).

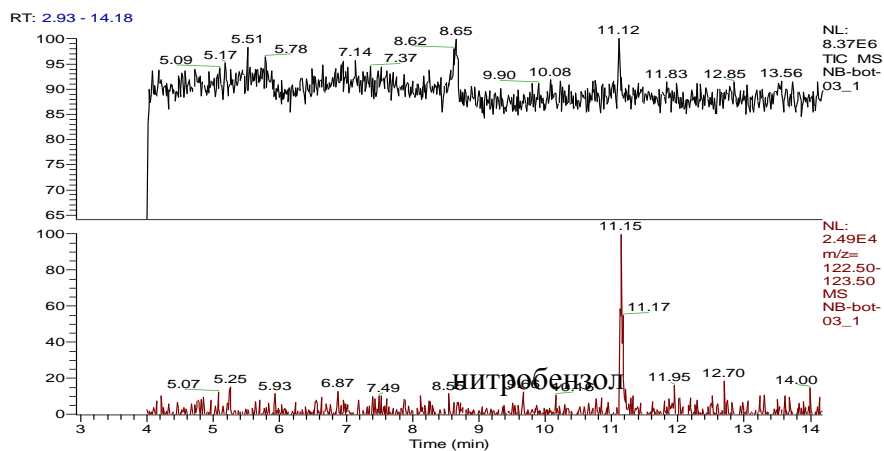


Рисунок 3.23 – Хроматограмма газо-воздушной смеси с содержанием нитробензола $0,3 \text{ мг/м}^3$: по общему ионному току ТИС (А) и реконструкция по селективному иону m/z 123 (Б).

3.6. Выводы по главе

1. Сконструированный стенд позволяет определять люминесцентные свойства СЭ и изменение относительной интенсивности люминесценции сенсорного элемента при взаимодействии с парами нитросодержащих взрывчатых веществ, что позволило выявить оптимальный вариант флуорофора, отвечающий таким характеристикам как максимальное падение интенсивности флуоресценции при взаимодействии с ВВ, время срока службы сенсора, время восстановления СЭ, влияние мешающих факторов при обнаружении ВВ. Наиболее перспективным является краситель 5-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)-4-[5-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)-тиофен-2-ил]-пиримдин, обозначенный **4b**.

2. Определена оптимальная матрица/подложка для выбранного флуорофора – нетканый материал «Спанлейс».

3. С учетом выше описанных требований разработана и запатентована конструкция СЭ. Патентообладателем является Общество с ограниченной ответственностью «Сенстек».

4. Проведены исследования по влиянию мешающих факторов, таких как этанол, этиленгликоль, ацетон, уксусная кислота, толуол, нитробензол, фенол при обнаружении ВВ. Определена селективность СЭ.

5. Определена чувствительность СЭ наложке из нетканого материала «Спанлейс» с флуорофорами/красителями **1a** определяется на уровне 1×10^{-5} г/м³ или 1×10^{-11} г/см³, для флуорофора **4b** определяется на уровне $0,5 \times 10^{-5}$ г/м³ или $0,5 \times 10^{-11}$ г/см³. в газовой фазе по нитробензолу в сравнении с газовым хроматографом/масс-спектрометром (ГХ-МС) Trace GC Ultra DSQ II.

Глава 4. Разработка одно- и многоканальных детекторов взрывчатых веществ и организация их промышленного выпуска.

Настоящая глава посвящена разработке прошедших тестовые испытания экспериментальных образцов портативных мобильных приборов с расширенными функциями для непрерывного детектирования следовых количеств нитросодержащих взрывчатых веществ в реальном времени в местах контроля.

Кроме разработанных портативных мобильных приборов, рассмотрены стационарная система детектирования ВВ, стационарная многоканальная система контроля и обнаружения паров ВВ, программные алгоритмы обнаружения, приведены расчетные формулы, используемые при обработке результатов измерений.

4.1. Мобильный портативный детектор паров взрывчатых веществ

В основу мобильного портативного прибора, являющегося детектором паров ВВ положена структурная схема, аналогичная ранее приведенной схеме экспериментального стенда. Структурная блок-схема действующего портативного прибора, представлена на рисунке 4.1.

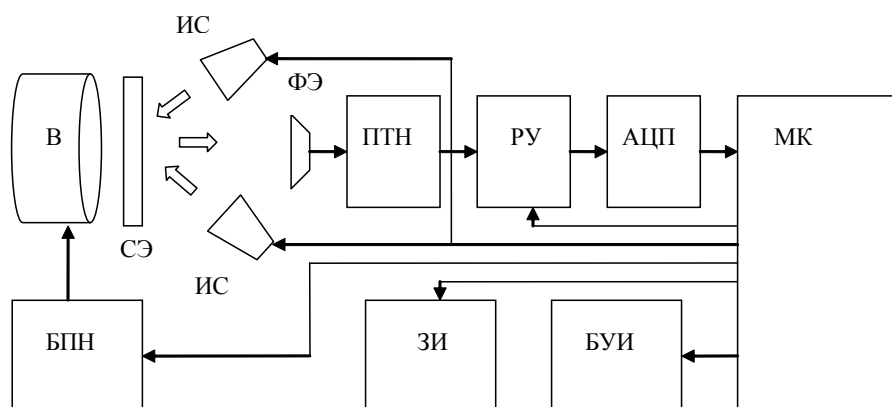


Рисунок 4.1 – Схема мобильного портативного детектора нитросодержащих взрывчатых веществ. Объемные стрелки показывают направления световых потоков. Тонкие стрелки показывают направления электрических сигналов.

Основное отличие портативного детектора (рисунок 4.1) от экспериментального стенда (рисунок 3.1, глава 3) заключается в

использовании в приборе двух однотипных источников возбуждающего света (в стенде предусматривался либо один светодиод, либо два с разной длиной волны возбуждения). Это решение позволило создавать более равномерную засветку сенсорного элемента, что увеличивает светосбор фотодиодом. Для перспективных целей разработана также трехточечная, а в дальнейшем и четырехточечная структура засветки сенсорного элемента. Кроме использования двух однотипных источников возбуждения света, в схему прибора дополнительно введен звуковой излучатель (ЗИ), издающий звук определенного тона, зависящий от условной концентрации ВВ. Питание прибора осуществляется от встроенного аккумулятора с возможностью подзарядки от внешнего сетевого зарядного устройства. По причине питания от аккумулятора, БПВ выполнен по схеме импульсного стабилизатора понижающего типа, формирующего постоянное напряжение на электродвигателе воздушного насоса, обеспечивая постоянную скорость прокачки воздуха, независимо от степени разряда аккумулятора. Импульсные стабилизаторы характеризуются высоким КПД [80, 81], что в данном применении повышает время непрерывной работы детектора. При разряде аккумулятора в процессе работы предусмотрено использование дополнительного внешнего аккумулятора, подключаемого вместо зарядного устройства. Остальные блоки экспериментального стенда остались в той или иной степени в первоначальном виде, но изменился режим, соответствующий подбору коэффициента усиления регулируемого усилителя. В созданном приборе подбор коэффициента усиления производится автоматически под управлением программы. Процесс калибровки заключается в подборе коэффициента усиления, соответствующего оптимальному значению при котором входной сигнал для АЦП имеет величину, не превышающую его допустимое максимальное значение. Этот процесс также как и при работе со стендом не зависит от оператора, что облегчает работу с прибором малоподготовленных сотрудников оперативных служб и увеличивает надежность прибора.

Достоинством разработанного мобильного детектора является простота замены его сенсорных элементов, что позволяет практически непрерывно проводить обнаружение ВВ в течение длительного времени. Более того, в перспективе можно синтезировать материалы, чувствительные к фосфоросодержащим ВВ, к наркотическим, или другим вредным веществам.

Работа мобильного детектора в целом, как и подбор коэффициента усиления, осуществляется под управлением программы в МК. Предусмотрено несколько режимов работы разработанного портативного прибора обнаружения паров ВВ, аналогичных режимам работы стенда, но с отличающимся функционалом:

- *Калибровка*

Аналогично стенду производится прокачка воздуха через сенсорный элемент и при установившейся скорости потока осуществляется измерение уровня сигнала на входе АЦП, соответствующего интенсивности стационарной люминесценции СЭ. Автоматически определяется оптимальный коэффициент усиления, поэтому процесс калибровки занимает значительно меньше времени, чем время калибровки экспериментального стенда. Это позволило уменьшить время подготовки прибора к работе.

- *Измерение*

При прокачке воздуха производится измерение и автоматический анализ изменения интенсивности люминесценции сенсора относительно начального значения. По динамике изменения светового потока делается вывод о скорости тушения люминесценции и, следовательно, о наличии паров ВВ в окружающем пространстве. Предусмотрено три уровня оповещения: «Внимание», «Тревога» и «Опасность». Эти критерии срабатывания являются эмпирическими и не дают количественной оценки содержания паров ВВ. Как уже упоминалось выше, данный прибор относится к классу приборов, характеризующихся термином «монитор» или «датчик», для которых не требуются количественные показатели концентрации. Тем не менее трехуровневый вариант оповещения является фактом срабатывания

прибора и косвенной оценки концентрации паров ВВ. Критерием всех уровней срабатывания является скорость тушения люминесценции, которая определяется программно и вычисляется как падение сигнала на определенный уровень за заданное время. Более подробно алгоритм обнаружения представлен ниже.

- *Настройка*

Режим настройки является новым и имеется только в мобильной версии прибора. В этом режиме производится настройка некоторых констант, которые могут потребовать изменений своих значений в процессе работы с прибором. В настоящей версии программы имеется возможность проводить настройку порога скорости падения сигнала L (в пределах 2 – 100 относительных единиц в секунду). Это не увеличивает чувствительность сенсора, но повышает чувствительность самого прибора, хотя при уменьшении значения Y могут появиться ложные срабатывания.

Обратимся к схематическому изображению детектора (рисунок 4.2). Прибор имеет раму, на которую крепятся две боковые панели, верхние части которых образуют ручку прибора, БУИ (блока управления и индикации) и носовую часть, в которую вставляется кассета с сенсором. Внутри прибора на раму крепятся электронная плата, аккумулятор, ВН (вентилятор) и плата датчика. СЭ располагается перед ВН перпендикулярно воздушному потоку таким образом, чтобы сквозь СЭ проходил весь продуваемый воздух. В левой боковой панели имеются прорези для выхода продуваемого воздуха. На рисунке 4.3 показана конструкция носовой части. Она состоит из кожуха, спирали и крышки. Такая конструкция препятствует прохождению внешнего освещения без препятствия для продувки воздуха. Носовая часть легко разбирается для того, чтобы проводить промывку крышки, спирали и внутренней поверхности кожуха от пылевых фракций ВВ, осаждаемых на них при долговременной работе прибора.

Как было сказано выше, БУИ состоит из индикаторного экрана и набора кнопок. Правая кнопка предназначена для включения прибора. Кнопка «↑» и

кнопка «↓» предназначены для выбора пунктов в меню и подменю. Кнопка «ВВОД» предназначена для исполнения выбранного пункта. Подробное описание работы приведено в инструкции по эксплуатации, размещенном на сайте производителя [86, 87].

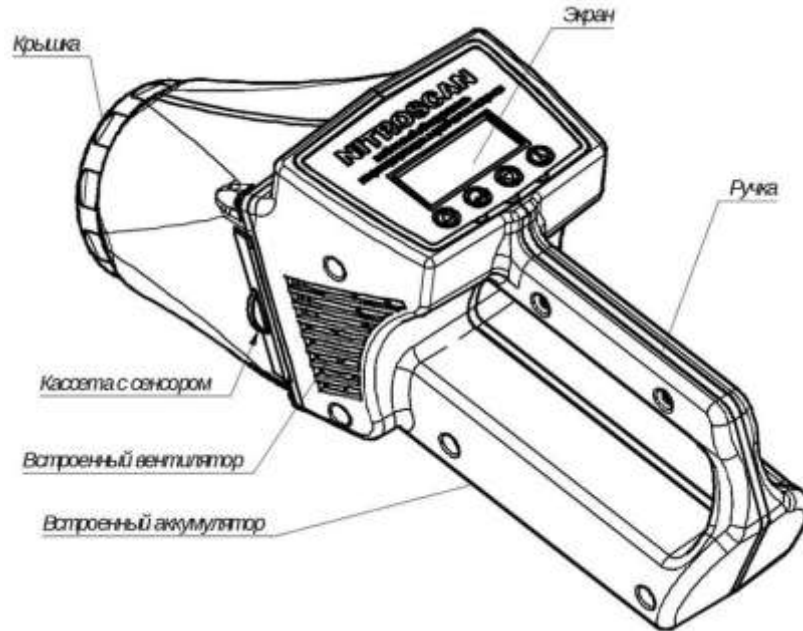


Рисунок 4.2 – Внешний вид мобильного прибора

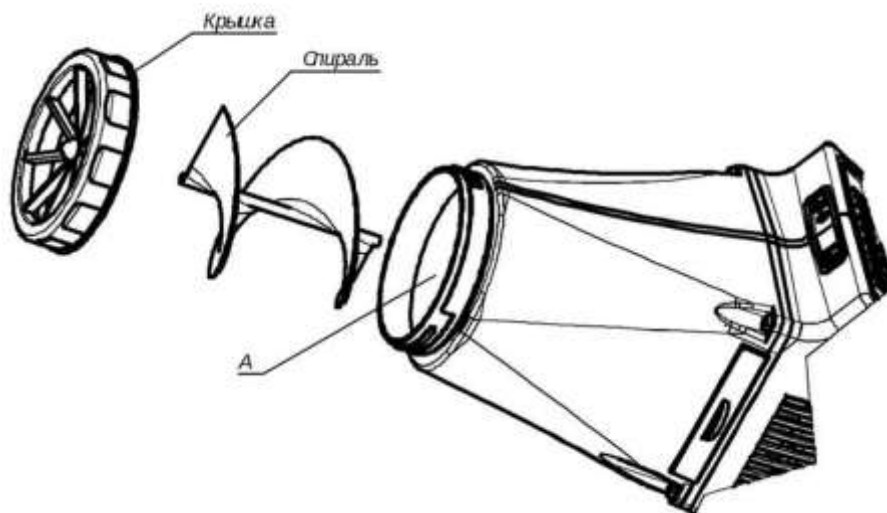


Рисунок 4.3 – Конструкция носовой части прибора

Опытные образцы детектора производятся ООО Научно-производственное объединение «ИНТЕРМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ» под торговым названием «Мобильный обнаружитель

нитросодержащих ВВ – «Нитроскан». Внешний вид прибора приведен на рисунке 4.4.



Рисунок 4.4 – Внешний вид экспериментального мобильного детектора взрывчатых веществ

Технические характеристики прибора представлены в таблице 4.1:

Таблица 4.1 – Технические характеристик портативного одноканального прибора для обнаружения паров ВВ

Габаритные размеры прибора, мм.	387*230*40
Время подготовки к работе, сек. не более	15
Время детектирования, сек. не более	5
Время автономной работы со штатным блоком аккумуляторных батарей не менее, час	8
Вес прибора с аккумуляторной батареей, кг.	2,0
Замеры проводятся на расстоянии от объекта обследования, мм	до 250
Электропитание прибора осуществляется:	
- от адаптера сети переменного тока с частотой 50/60 Гц, В	100 – 240
- от аккумулятора с напряжением не менее, В	12

Опытные образцы прибора прошли испытания в 2013-2016 г. в организациях:

- ОМОН ГУ МВД России по Свердловской области, Екатеринбург, 2013;

- ООО Центр технологии взрывобезопасности «Восток», аэропорт «Кольцово», Екатеринбург, 2015;
- ГУП Амурской области «Аэропорта Благовещенск», Благовещенск, 2016;
- ДАБ АО «АэроМАШ-АБ», Москва, 2016.

Полные тексты документов, подтверждающие результаты испытания разработок, представлены в ПРИЛОЖЕНИИ 3.

4.2. Стационарная система обнаружения взрывчатых веществ

Техническое задание (ТЗ) на разработку стационарной системы контроля и обнаружения паров ВВ представлено Учебным центром Филиала ОАО «Концерн Росэнергоатом» «Белоярская атомная станция». Совместно с учебным центром определен принцип действия стационарной системы, который не отличается от принципа действия мобильного детектора, однако в его конструкцию внесены ряд изменений. Первоначально рассмотрим одноканальную стационарную систему, структурная блок-схема которой представлена на рисунке 4.5. Она состоит из двух механически не связанных частей:

- выносной блок детектирования (ВБ);
- стационарный блок (СБ);

и содержит следующие основные структурные единицы:

- воздушный насос (Н);
- сенсорный элемент (СЭ);
- датчик (Д), содержащий светодиод, фильтр и фотоприемник;
- преобразователь ток-напряжение (ПТН);
- регулируемый усилитель (РУ);
- аналого-цифровой преобразователь (АЦП);
- микроконтроллер (МК);
- блок управления и индикации (БУИ);
- блок питания насоса (БПН).

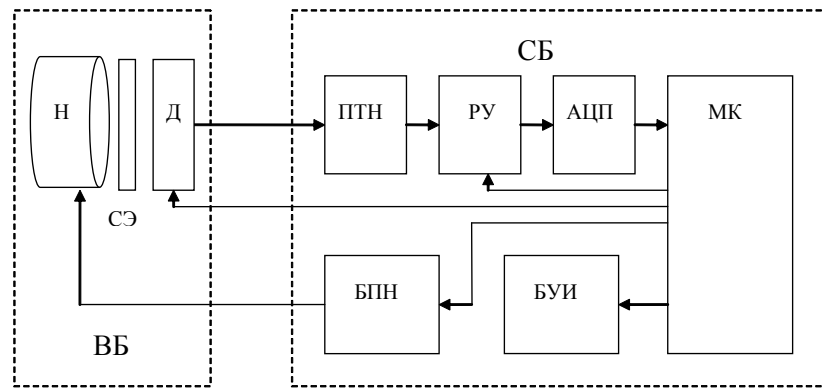


Рисунок 4.5 – Одноканальная стационарная система для обнаружения взрывчатых веществ

Принципиальное отличие стационарной системы от мобильного прибора заключается в способе размещения ВБ (выносного блока) без привязки к месту расположения СБ (стационарного блока).

Из рисунка 4.5 видно, что ВБ и СБ соединены электрически посредством кабеля, содержащего проводники питания насоса, питания датчика и сигнальный проводник датчика, который является экранированным (для снижения помех и наводок). Функционирование системы осуществляется под управлением программы, которая алгоритмически не отличается от мобильной версии прибора. Преимущество стационарной системы заключается в том, что выносной блок является малогабаритным и может размещаться скрытно, на штативе в любом удобном месте либо помещаться в небольшие объемы (коробки, сумки и пр.). В представленном варианте одноканальная система была протестирована на Белоярской АЭС (БАЭС) в течение 3-х месяцев, после чего ТЗ было еще раз скорректировано в соответствии с новыми требованиями, предусматривающими наличие нескольких каналов. Основное изменение конструкции прибора, задаваемое ТЗ, связано с требованием использования нескольких ВБ. Необходимо также предусмотреть возможность обмена информацией с действующей системой СКУД, имеющейся на БАЭС, через набор «сухих контактов» и предусмотреть резервное питание.

4.3. Стационарная многоканальная система детектора паров ВВ

Основное изменение конструкции прибора, задаваемое скорректированным ТЗ, связано с требованием использования нескольких ВВ. Такая конструкция будет применяться в досмотровых кабинах, турникетах, небольших помещениях и других подобных местах. Как и в случае одноканальной стационарной системы обнаружения взрывчатых веществ, необходимо предусмотреть возможность обмена информацией с действующей системой СКУД, имеющейся на БАЭС, через набор «сухих контактов» и предусмотреть резервное питание.

Структурная блок-схема модернизированной многоканальной системы контроля и обнаружения паров ВВ представлена на рисунке 4.6.

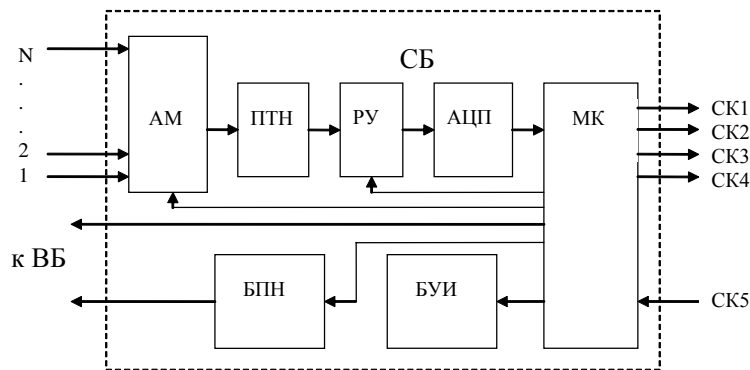


Рисунок 4.6 – Многоканальная система для контроля обнаружения взрывчатых веществ

В многоканальную систему по сравнению с одноканальным вариантом были добавлены:

- аналоговый мультиплексор (АМ);
- набор сигналов типа «сухой контакт» (СК).

На рисунке 4.6 не указаны выносные блоки (датчики), которые аналогичны выносному блоку, представленному на рисунке 4.4. Теоретически их может быть достаточно много, однако на практике это число не превышает значение $N=16$, которое определяется характеристиками существующих мультиплексоров. Разработан и изготовлен макет 8-и канальной системы детектирования. Разработана и готова к производству 16-ти канальная система. Сигнальные линии с датчиков подключены к входам

АМ, а питание насоса и датчика распределяются параллельно для всех выносных блоков. Это означает, что мощность БПН и питания датчиков должна увеличиться соответственно количеству ВБ. Такое подключение соответствует топологии подключения «звезда» и предусматривает отдельный кабель связи для каждого ВБ. Внешний вид макетного экземпляра многоканального прибора представлен на рисунке 4.7. Он представляет собой двухканальный прибор. Состоит из стационарного блока СБ (на рисунке справа) и двух выносных блоков ВБ (слева). Один ВБ показан с открытой задвижкой с сенсорным элементом. Длина соединительных кабелей составляет значение до 3 м по требованию заказчика. Увеличение длины свыше 3 м нежелательно из-за ухудшения помехоустойчивости и появлению ложных срабатываний. Панель управления СБ визуально идентична панели управления одноканального мобильного детектора. Такой подход унифицирует использование приборов данного типа.



Рисунок 4.7 – Внешний вид макетного экземпляра многоканальной системы детектирования паров взрывчатых веществ

Опрос сигналов с датчиков осуществляется последовательно по циклу. При этом пропорционально количеству ВБ увеличивается время измерения, что также ограничивает количество каналов. Питание системы осуществляется от специализированного блока питания, и дополнительно содержит аккумуляторную батарею (на блок-схеме не показаны), служащую в качестве резервного источника питания при пропадании питающей сети.

Технические характеристики многоканального прибора обнаружения паров ВВ представлены в таблице 4.2:

Таблица 4.2 – Технические характеристик многоканального прибора для обнаружения паров ВВ

Габаритные размеры датчика, мм.	220 мм, d 60
Габаритные размеры пульта управления, мм	190*130*50
Время подготовки к работе, сек. не более	15
Время детектирования, сек. не более	5
Количество датчиков	2 - 16
Вес датчика, кг.	0,2
Замеры проводятся на расстоянии от объекта обследования, мм	до 250
Электропитание прибора осуществляется: -от адаптера сети переменного тока с частотой 50/60 Гц, В	100 – 240

Взаимодействие многоканальной системы обнаружения ВВ с системой СКУД (система контроля удаленного доступа) производится посредством «сухих контактов, которые распределены следующим образом. Четыре СК являются выходными:

СК1 – сигнал «ВНИМАНИЕ»;

СК2 – сигнал «ТРЕВОГА»;

СК3 – сигнал «ОПАСНОСТЬ»;

СК4 – сигнал пропадания питания от сети.

СК5 – входной сигнал для дистанционного запуска процедуры «КАЛИБРОВКА» с последующим автоматическим переходом в режим «ИЗМЕРЕНИЕ» [88].

4.4. Программные алгоритмы обнаружения ВВ

- *Программное обеспечение экспериментального стенда*

Программное обеспечение экспериментального стенда предусматривает простое мониторингирование сигнала люминесценции, преобразование его в электрический сигнал с последующим преобразованием в цифровой формат, который передается посредством USB интерфейса в ПК. В дальнейшем, стандартными программными средствами имеется возможность построения диаграмм динамики изменения люминесценции в реальном режиме. Такой

подход к ПО стенда оправдан научной направленностью использования стенда и получения данных для физико-химических исследований [89-91].

Дальнейшая обработка информации проводится стандартными программными средствами Excel, Origin. Основным условием является программная совместимость прибора и экспериментального стенда по любому стандартному интерфейсу.

- *Программное обеспечение одноканального прибора*

Так как основным преимуществом разработанных детекторов является оперативность срабатывания, то время определения паров ВВ необходимо выбирать достаточно малым – не более 5 с. Это значение представляется достаточно выигрышным по сравнению с известными аналогами (таблица 1.1. глава 1). Это обстоятельство накладывает определенные требования на разработку ПО для детектора. В первоначальном варианте предусматривалась следующая схема алгоритма обнаружения. Измерение сигнала проводилось каждую секунду 10 раз с интервалом 10 мс. Измеренные значения, полученные в течение 100 мс для дополнительного программного уменьшения помех и наводок, усредняются по формуле:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (4.1)$$

где:

X – среднее действительное значение;

x_i – текущие значения;

n – количество измерений (10 для данного случая).

Полученное действительное значение используется, как промежуточное фиксированное значение для данной контрольной временной точки с условным интервалом 1 сек. Оно индицируется на индикаторе и обновляется каждую секунду. Дальнейшая процедура обнаружения проводится следующим образом. В течение интервала 5 с. производится усреднение результатов последних пяти действительных значений:

$$X = \frac{m \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}}{m} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (4.2)$$

где:

X – среднее значение действительных значений за 5 с;

$m = 5$ – количество измерений в относительных единицах за 5 с.

После этого производится мониторинг следующих действительных значений по формуле:

$$\frac{\bar{X}_{j \div j+4} - X_{j+9}}{T_{j+9} - T_{j+4}} \geq Y \cdot L, \quad (4.3)$$

где:

$\bar{X}_{j \div j+4}$ – усредненное значение за предыдущие 5 с;

\bar{X}_{j+9} – текущее действительное значение, спустя 5 с;

L – порог скорости падения сигнала;

Y – фактор опасности: 1 – «Внимание», 2 – «Тревога», 3 – «Опасность».

При выполнении условия (4.3) производится оповещение об обнаружении паров ВВ и на мигающем экране индицируется фактор опасности с звуковым оповещением соответствующего тона.

Такой алгоритм работы оправдывает себя при условии, что при мониторинговании ВВ происходит тушение люминесценции с высокой скоростью, составляющей величину не менее 5 условных единиц за интервал времени, равный 5 с. Как отмечено выше, порог L скорость падения сигнала может задаваться оператором детектора в широких пределах.

Тестирование приведенного алгоритма проводилось на лабораторных экземплярах детекторов в организациях, указанных в начале главы, результаты тестирования приведены в ПРИЛОЖЕНИИ 4.

В некоторых случаях обнаружение происходило значительно раньше, чем заявленные 5 с, через 1 – 2 секунды. Такое возможно при условии высокой концентрации паров ВВ в окружающем пространстве. В этом случае произойдет быстрый переход к уровню срабатывания «Опасность», что и будет об этом свидетельствовать. Обратное восстановление в таких случаях

будет происходить дольше и до меньшего значения, которые прямо пропорциональны скорости тушения люминесценции. Однако на следующий цикл обнаружения это влияет незначительно.

- *Программное обеспечение многоканального прибора*

При разработке ПО для многоканального прибора необходимо учитывать тот факт, что мультиплексирование сигнала с датчиков неизбежно приведет к увеличению времени опроса каждого датчика. Если повторять алгоритм мобильного прибора, то придется столкнуться со следующей проблемой. В главе 3 было сказано, что для дополнительного уменьшения помех и наводок аналоговый тракт преобразования токового сигнала с фотоприемника имеет постоянную времени формирования, составляющую значение порядка 60 – 70 мс. Вследствие этого, при переключении мультиплексора возникают переходные процессы, которые требуют времени установления, по крайней мере, в 3 – 5 раз превосходящего эту величину. Приведенное решение приводит к тому, что при опросе требуется создать программную задержку порядка 300 мс при переключении каналов.

В приборе, который тестировался на БАЭС, используется двухканальный вариант, в котором мультиплексирование каналов организовано таким же образом. Если в двухканальном варианте указанная проблема не проявляется в полной мере, то в 8-канальном варианте (а тем более в 16-канальном) цикл времени опроса будет составлять 2,5 и 5 с соответственно. Если использовать ПО, аналогичное одноканальному детектору, то процесс усреднения займет время не менее 20 – 40 с. Такой временной интервал неприемлем для мобильной системы быстрого обнаружения. Поэтому необходимо было модернизировать ПО под новый алгоритм, специально разработанный для многоканальных систем обнаружения ВВ. Для этого было решено использовать только алгоритм усреднения 10 раз по 10 мс по формуле (4.1), и использовать программную задержку времени установления ПТН. Такой подход обеспечил положительный результат: для опроса 8 каналов требуется время не более 2,5

с, а для опроса 16-канальной системы не более 5 с, что удовлетворяет характеристике, соответствующей оперативному обнаружению паров ВВ.

Новый разработанный для многоканальной системы алгоритм предусматривает следующие действия:

- Измерение в текущем канале в течение 100 мс, с интервалом 10 мс.

- Переключение МП на следующий канал.

- Программная математическая обработка, предусматривающая усреднением данного результата по формуле 4.1, как и в случае одноканального прибора.

- Вычислительный программный процесс (время преобразования АЦП, обработка данных, вывод на информации индикатор и пр.) выбирает время программной задержки, и, тем самым позволяет экономить время, предназначенное для измерения. Формула для определения динамики процесса выглядит следующим образом:

$$\frac{X_j - X_{j+1}}{T_{j+1} - T_j} \geq Y \cdot L \quad (4.4)$$

где:

X_j – усредненное предыдущее действительное значение;

X_{j+1} – текущее действительное значение.

- Производится вывод информации на экран относительной величины для косвенного определения скорости тушения люминесценции, соответствующей номеру измерительного канала.

- Осуществляется переключение к следующему по номеру каналу.

- Повторение процесса измерения и последующего вычисления.

- Переход к очередному каналу.

Общее время обработки всех каналов вычисляется по формуле:

$$T = N \cdot 5 \cdot t_{\phi} \quad (4.5)$$

где:

N – количество каналов;

t_{ϕ} – время установления переходного процесса в аналоговом тракте детектора.

При $t_{\phi} = 65$ мс и 16-канальном исполнении общее время обнаружения по каждому каналу составит значение порядка 5 с, что хорошо согласуется с заявляемыми временными ограничениями по скорости обнаружения разработанной многоканальной системы. Программное обеспечение разработано и использовано с применением специализированного ПО фирмы Атмел. Подана заявка на регистрацию разработанной программы для ЭВМ.

4.5. Выводы по главе

1. Разработан и протестирован экспериментальный образец детектора паров ВВ, получивший в последствии торговое название «Мобильный обнаружитель нитросодержащих ВВ – «Нитроскан», относящийся к классу одноканальных портативных приборов для оперативного обнаружения ВВ, содержащий люминесцентный сенсорный материал, элементы фотометрии и блок управления с соответствующим ПО, с индикацией визуального и звукового оповещения. На разработку получен патент на полезную модель №159787 РФ (заявка от 20.11.2014, опубликован 20.02.2016). Проведены многочисленные испытания и проверки работы детектора, получены положительные заключения нескольких заинтересованных организаций. Начато мелкосерийное производство.

2. Разработан и протестирован двухканальный экспериментальный детектор для стационарного применения для обнаружения ВВ, являющийся прототипом для многоканального прибора (до 16 каналов). Проведено тестирование двухканального прибора в течение полугода в учебном центре Белоярской АЭС.

3. Разработан, изготовлен, и готов к тестированию многоканальный детектор (в данном варианте 8-канальный) для использования в досмотровых кабинах, турникетах и других подобных устройств. Разработан и готов к производству с последующим тестированием 16-канальный вариант многоканального детектора следовых количеств ВВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Проведен подробный обзор методов и технических средств обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ. Проведен сравнительный анализ по различным характеристикам (чувствительность, скорость определения, мобильность, безопасность и др.). Обоснован выбор метода, основанного на эффекте хемилюминесценции для использования в мобильном приборе – обнаружителе взрывчатых веществ в месте контроля. Сформулированы цель и задачи настоящей работы – создание портативного прибора для контроля и обнаружения следовых количеств нитросодержащих взрывчатых веществ в воздухе с повышенными техническими характеристиками на базе оригинально разработанных новых чувствительных органических сенсорных материалов и оригинальных новых рабочих конструкций сенсорных элементов.

2. Исследованы фотофизические характеристики более чем 30-ти новых флуорофоров пуш-пульных систем D-π-A типа на основе пиримидина и его азоаналогов, синтезированных сотрудниками ИОС УрО РАН. Определены самые перспективные флуорофоры с наибольшими константами тушения K_{SV} и минимальными пределами обнаружения красителей: дифенил-[4-(5-пиримидин-4-ил-тиофен-2-ил)фенил]амин (**1a**), 9-Этил-3-[4-(5-пиримидин-4-ил-тиофен-2-ил)фенил]-9H-карбазол (**2b**) и 5-(9-этил-9H-карбазол-3-ил)-4-[5-(9-этил-9H-карбазол-3-ил)-тиофен-2-ил]-пиримдин (**4b**) (рисунок 2.15). Соединения **1a**, **2b** и **4b** были в дальнейшем использованы в качестве чувствительного вещества для изготовления прототипов сенсоров для мобильного обнаружителя нитросоединений «Нитроскан».

3. Сконструирован и изготовлен экспериментальный стенд, предназначенный для измерения люминесцентных свойства сенсорных элементов, и определения изменения относительной интенсивности люминесценции сенсорного элемента при взаимодействии с парами нитросодержащих взрывчатых веществ. Это позволило определить

оптимальный вариант флуорофора, отвечающий таким характеристикам, как максимальное падение интенсивности флуоресценции при взаимодействии с ВВ, время срока службы сенсора, время восстановления СЭ, влияние мешающих факторов при обнаружении ВВ. С использованием стенда определен наиболее перспективный краситель 5-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)-4-[5-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)-тиофен-2-ил]-пиримдин, обозначенный 4b. Определена матрица/подложка для выбранного флуорофора – нетканый материал «Спанлейс». Совместно с сотрудниками химико-технологического института разработана и запатентована конструкция сенсорных элементов. Патентообладателем является Общество с ограниченной ответственностью «Сенстек». Определена селективность. Экспериментально определена чувствительность в газовой фазе по нитробензолу на уровне 10^{-13} г/см³.

4. Разработан и протестирован мобильный обнаружитель ВВ, получивший торговое название «Мобильный обнаружитель нитросодержащих ВВ – «Нитроскан», относящийся к классу одноканальных портативных приборов для оперативного обнаружения ВВ. Прибор содержит люминесцентный сенсорный материал, элементы фотометрии и блок управления с соответствующим ПО, с индикацией визуального и звукового оповещения. На разработку получен патент на полезную модель прибора №159787 РФ (заявка от 20.11.2014, опубликован 20.02.2016). Проведены многочисленные испытания и проверки работы прибора, получены положительные заключения нескольких заинтересованных организаций:

- ОМОН ГУ МВД России по Свердловской области, Екатеринбург, 2013;
- ООО Центр технологии взрывобезопасности «Восток», аэропорт «Кольцово», Екатеринбург, 2015;
- ГУП Амурской области «Аэропорта Благовещенск», Благовещенск, 2016;

ДАБ АО «АэроМАШ-АБ», Москва, 2016.

Начато мелкосерийное производство мобильных приборов.

5. Разработан, изготовлен и протестирован двухканальный прибор для стационарного применения для обнаружения ВВ, являющийся прототипом для многоканального прибора (до 16 каналов). Проведено тестирование двухканального прибора в течение полугода в учебном центре Белоярской АЭС.

6. Разработан, изготовлен, и готов к тестированию многоканальный прибор (8 – 16 каналов) для использования в досмотровых кабинах, турникетах и других подобных устройствах.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю профессору, доктору физико-математических наук Борису Владимировичу Шульгину; научному консультанту доценту, кандидату физико-математических наук Хохлову Константину Олеговичу за постоянное внимание и неоценимую помощь в выполнении работ; заведующему кафедрой экспериментальной физики, кандидату физико-математических наук Иванову Владимиру Юрьевичу; доценту, кандидату физико-математических наук Анцыгину Игорю Николаевичу.

Автор признателен за помощь в проведении экспериментов и консультации сотрудникам Института органического синтеза УроРАН руководителю лаборатории гетероциклических соединений кандидату химических наук Русинову Геннадию Леонидовичу; кандидату химических наук Вербицкому Егору Владимировичу.

Отдельные слова благодарности автор выражает генеральному директору ООО Научно-производственное объединение «ИНТЕР-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ» Пономареву Александру Александровичу.

А также большое спасибо всем коллегам, друзьям и родственникам за поддержку и помощь на протяжении работы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

DNAN	2,4-Динитроанизол
DNT	2,4-Динитротолуол
NB	нитробензол
PA	2,4,6-Тринитрофенол (Пикриновая кислота)
PETN	пентаэритриттетранитрат
SA	2,4,6-Тринитрорезорцин (Стифниновая кислота)
TATB	2,4,6-Триамино-1,3,5-тринитробензол
TETNB	2,4,6-Тринитро-1,3,5-триэтоксibenзол
TNT	2,4,6-Тринитротолуол
Tol	толуол
USB	универсальный последовательный интерфейс
АЦП	аналого-цифровой преобразователь
АЭС	атомная станция
ВВ	взрывчатые вещества
ВЗМО	верхняя занятая молекулярная орбиталь
ЖКИ	жидкокристаллический индикатор
ИИ	источник ионизирующего излучения
ИК	инфракрасный
КПД	коэффициент полезного действия
МК	микроконтроллер
НВ	наркотические вещества
НРА	нейтронный радиационный анализ
НСМО	нижняя свободная молекулярная орбиталь
ПК	персональный компьютер
ПО	программное обеспечение
ПТН	преобразователь ток-напряжение
СКУД	система контроля удаленного доступа
СПИ	спектрометрия подвижности ионов
СЭ	сенсорный элемент
ТЗ	техническое задание
УФ	ультрафиолет
ФВЛ	возбуждение фотолюминесценции
ФЛ	фотолюминесценция
ФЭ	фоточувствительный элемент
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель
ЭМ	электромагнитный
ЯКР	ядерный квадрупольный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Концепции национальной безопасности Российской Федерации: указ Президента Российской Федерации от 10.01.2000 г. № 24. // Консультант плюс.— 2016. – С. 4-13.
2. Носова Э.В. Фотоактивные металлокомплексы и металлополимеры органических материалов в качестве хемосенсоров высокоэнергетических веществ // Научно-технический отчет. – Екатеринбург. – 2013.
3. Thomas III S.W., Joly G.D., Swager T.M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers // Chem. Rev. – 2007. – № 107. – P.1339-1386.
4. Зырянов Г.В., Копчук Д.С., Ковалев И.С. и др. Хемосенсоры для обнаружения нитроароматических (взрывчатых) веществ // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – № 9. – С. 783-819.
5. Сильников М.В., Чернышов М.В. Методы обнаружения взрывчатых веществ на воздушном транспорте // Защита и безопасность. – 2011. – № 57. – С. 12-18.
6. Белый Ю.И., Поцепня О.А., Семин Г.К. и др. Аппаратура для борьбы с терроризмом на основе эффекта ЯКР. Метод ядерного квадрупольного резонанса // Техника для спецслужб. – 2006. – № 4. – [Электронный ресурс] / Сайт разработчика. – Режим доступа: <http://www.bnti.ru/>, свободный.
7. Горбачев Ю.П., Передерий А.Н. Перспективы использования нейтронных приборов обнаружения ВВ // Тезисы докладов научно-технического совещания по ядерно-физическим методам обнаружения взрывчатых веществ. – М.: ВНИИА. – 1992. – С. 8-9.
8. Никифоров Н.В. Совершенствование нейтронных методов обнаружения ВВ // Тезисы докладов научно-технического совещания по

ядерно-физическим методам обнаружения взрывчатых веществ. – М.: ВНИИА. – 1992. – С. 11-13.

9. Илькухин Н.Ю. Новый принцип досмотра багажа авиапассажира с использованием установок на основе метода нейтронного радиационного анализа // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – № 11. – С. 47-50.

10. Илькухин Н.Ю., Вишневкин А.Б., Градусов А.Н. Использование метода нейтронного радиационного анализа для решения задачи контроля емкостей с жидкостями и гелями на наличие жидких взрывчатых веществ // Вопросы оборонной техники. Серия 16. Технические средства противодействия терроризму. – 2013. – № 7–8. – С. 89-94.

11. Илькухин Н.Ю., Подберезный Г.А., Колобов Ю.К. Обеспечение безопасности стратегических объектов с использованием установок обнаружения взрывчатых веществ на основе метода нейтронного радиационного анализа // Морской вестник. – 2015. – № 2. – С. 63-64.

12. Балдин М.Н., Грузнов В.М. Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 11. – С. 1117-1122.

13. Балдин М.Н., Грузнов В.М., Симаков В.А. Устройство ввода пробы в газовый хроматограф. – Патент РФ № 2399044; приоритет от 27.08.2009; опубликован 10.09.2010.

14. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. – М.: Наука. – 1985. – 607 с.

15. Портативный рамановский анализатор химических веществ и материалов «ХимЭксперт» [Электронный ресурс] / Сайт разработчика. – Режим доступа: <http://rammics.ru/company>, свободный.

16. Портативный ионно-дрейфовый детектор «Кербер» [Электронный ресурс] / Сайт разработчика. – Режим доступа: <http://www.analizator.ru/production/ims/>, свободный.

17. Портативный детектор SABRE 5000 [Электронный ресурс] / Сайт разработчика. – Режим доступа: www.smithsdetection.com, свободный.

18. Портативный детектор МО-2М [Электронный ресурс] / Сайт разработчика. – Режим доступа: www.sibel.info, свободный.

19. Портативный обнаружитель (детектор) Пилот – М. [Электронный ресурс] / Сайт разработчика. – Режим доступа: <http://www.lavanda-u.ru/katalog/>, свободный.

20. Лосев В.В., Роцин А.В., Эпинатьев И.Д. и др. Исследование влияния центров селективной абсорбции на процессы диффузии в полимерных пленках // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2010. – Т. 52. – № 2. – С. 1-10.

21. Эпинатьев И.Д., Кумпаненко И.В., Иванова Н.А. Оценка вероятностных характеристик обнаружения и распознавания взрывчатых веществ при использовании приборного комплекса, включающего спектрометр подвижности ионов // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 10. – С. 66.

22. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Эпинатьев И.Д. и др. Приборный комплекс для обнаружения и распознавания взрывчатых веществ на основе спектрометра подвижности ионов // Прикладная аналитическая химия. – 2010. – № 2. – С. 48-55.

23. Петренко Е.С. Некоторые особенности поиска взрывчатых веществ и взрывоопасных предметов с помощью собак, газоаналитических приборов и химических экспресс-тестов // Специальная техника. – 2002. – № 4. – С. 20-24.

24. Петров С.И. К оценке возможности обнаружения взрывчатых веществ и устройств, содержащих их // Специальная химия. – 2001. – № 4. – С. 7.

25. Salinas Y. Optical chemosensors and reagents to detect explosives // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Advance Article DOI: 10.1039/C1CS15173.

26. Нехорошев С.В., Рубаник С.И., Нехорошев В.П., Туров Ю.П. Химический маркер. – Патент РФ на изобретение № 2199574; опубликован 27.02.2003, Бюл. № 6.26.

27. Нехорошев С.В., Нехорошев В.П., Нехорошева А.В., Ремизова М.Н. Химический маркер и способ его получения. – Патент РФ на изобретение № 2461596; опубликован 20.09.2012, Бюл. № 25.27.

28. Нехорошев С.В., Нехорошев В.П., Гаевая Л.Н., Туров Ю.П. Химический маркер и способ его получения. – Патент РФ на изобретение № 2489476 ; опубликован 10.08.2013, Бюл. № 22.28.

29. Нехорошев С.В., Нехорошев В.П., Нехорошева А.В., Петрова Ю.Ю., Нифантьев И.Э. Химический маркер и способ его получения. – Патент РФ на изобретение № 2497860; опубликован 10.11.2013, Бюл. № 31.

30. Caygill J.S., Davis F., Higson S.P.J. Current Trends in Explosive Detection Techniques // Talanta. – 2012. – № 88. – P. 14-29.

31. Yinon. J. Detection of Explosives by Electronic Noses // Anal. Chem. – 2003. – P. 99-105.

32. Trogler W.C. NATO ASI Workshop, Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives / под ред. J. W. Gardner and J. Yinon. – Netherlands: Kluwer // Academic Publishers. – 2004. – 308 с.

33. Overton E.B., Dharmasena H.P., Ehrmann U., and Carney K. R. (et. al.) Trends and advances in portable analytical instrumentation // Field Analytical Chemistry & Technology. – Volume 1, Issue 2. – 1996. – P. 87-92.

34. Liu Y. et. al. Fluorescence Analysis as an Effective Method Used in Micro // Trace Explosive Detection. Central European Journal of Energetic Materials. – 2010. – № 6(3). – P. 303-311.
35. Поздняков З.Г. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. – М.: Недра. – 1977. – 253 с.
36. Germain M.E., Knapp M.J. Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on // Chem. Soc. Rev. – 2009. – № 38. – P. 2543-2555.
37. Sanchez J.C., Urbas S.A., Toal S.J., et. al. Catalytic hydrosilylation routes to divinylbenzene bridged silole and silafluorene polymers. Applications to surface imaging of explosive particulates. // Macromolecules – 2008. № 41. – P.1237-1245.
38. Nie H., Sun G., Zhang M. et. al. Fluorescent conjugated polycarbazoles for explosives detection: Side chain effects on TNT sensor sensitivity J. Mater // Chem. – 2012.– № 22. – P. 2129-2132.
39. Song W.-Q., Cui Y.-Z., Tao F.-R., et. al. Conjugated polymers based on poly(fluorenylene ethynylene)s: Syntheses and sensing performance for nitroaromatics. // Optical Materials –2015.– № 42. – P. 225-232.
40. Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Zhilina E.F et. al. Microwave-assisted palladium-catalyzed C-C coupling versus nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (SNH) in 5-bromopyrimidine by action of bithiophene and its analogues. // Tetrahedron –2013.– № 69. – P. 5164-5172 and references cited therein.
41. .Larbi K.S, Djebbar S., Doucet H., Palladium-catalysed direct monoarylation of bithiophenyl derivatives or bis(thiophen-2-yl)methanone with aryl bromides. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – P. 3493–3502 and references cited therein.
42. Ling Q., Huang W., Mei Q., Weng J., Preparation of 4-(hetero)-arylpyrimidins compounds as luminescent materials.// Patent CN102206207. – 2011.

43. Weng J, Mei Q., Fan Q., Ling Q., Tong B., Huang W., Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: synthesis, photophysical properties and a theoretical study. // RSC –2013. – №3. – P. 21877-21887.

44. Weng J., Mei Q., Ling Q., Huang W., A new colorimetric and fluorescence ratiometric sensor for Hg²⁺ based on 4-pyren-1-yl-pyrimidine // Tetrahedron – 2012. – №68. – P. 3129-3134.

45. Achelle S., Plé N., Pyrimidine ring as building block for the synthesis of functionalized π -conjugated materials. // Curr. Org. Synth. –2012. – №9. – P. 163-187.

46. Liu T., Ding L., He G, et. al. Photochemical Stabilization of Terthiophene and Its Utilization as a New Sensing Element in the Fabrication of Monolayer-Chemistry-Based Fluorescent Sensing Films. // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2011. – № 3 (4). – P. 1245-1253.

47. Liu T., Ding L., Zhao K., et. al. Single-layer assembly of pyrene end-capped terthiophene and its sensing performances to nitroaromatic explosives. // J. Mater. Chem. –2012. – № 22. – P. 1069-1077.

48. Liu T., Zhao K., Liu K., et. al. Synthesis, optical properties and explosive sensing performances of a series of novel π -conjugated aromatic end-capped oligothiophenes. // Journal of Hazardous Materials, –2013. – Vol. 246-247. – P. 52-60.

49. Zyryanov G. V., Kopchuk D. S., Kovalev I. S., et. al. // Russ.Chem. Rev. – 2014. – № 83. – P. 783 and references cited therein.

50. Caron T., Guillemot M., Montmeat P et. al. Ultra trace detection of explosives in air: Development of a portable fluorescent detector // Talanta –2010. – № 81. – P. 543-548.

51. Anzenbacher Jr., P., Mosca, L., Palacios, M.A., Zyryanov, G.V., Koutnik, P. Iptycene-based fluorescent sensors for nitroaromatics and TNT. // Chemistry - A European Journal – 2012. – № 18(40). – P 12712-12718.

52. Fido® X2 Ultra-Lightweight Explosives Trace Detector [Электронный ресурс]. // Сайт разработчика. – Режим доступа: <http://www.flir.com/fidox2/>, свободный.

53. Поиск взрывчатки: собак заменят полимером // Новости науки и техники.– 2011 –. [Электронный ресурс]. Сайт разработчика. – Режим доступа: [http:// http://www.nanonewsnet.ru /](http://www.nanonewsnet.ru/), свободный.

54. Y. Salinas. Optical chemosensors and reagents to detect explosives. // Chem. Soc. Rev. – 2012 – Advance Article DOI: 10.1039/C1CS15173.

55. Федорков А.Н., Москвин С. В. Использование собак в целях авиационной безопасности [Электронный ресурс]. // Сборник трудов IVнаучно-практической конференции «Инновационные технологии и технические средства специального назначения». –2011.– [Электронный ресурс]. Сайт разработчика. Режим доступа: <http://pkrekvizit.ru/>, свободный

56. Дементьев В.А., Бурханов Г. С., Солнцев К. А., Ганшин В. М., Манаков А. А. Способ обнаружения ВВ. // Патент РФ № 2460067. приоритет от 27.04.2011, опубликован 27.08.2012.

57. Nguyen D. H., Berry St., Geblewicz J., Phuong G. C. Huynh. Chemiluminescent detection of explosives, narcotics, and other chemical substances// Patent US №6 984 524 B2. – 2004.

58. Резнев А. А., Максимов Е. М., Передерий А. Н., и др. Лидарная система для дистанционного обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере. // Патент РФ № 152527 U1. приоритет от 27.12.2011, опубликован 27.12./2012.

59. Craig A. Aker, Colin J. Cumming, Mark E. Fisher, Michael J. Fox, Marcus J. laGrone, Dennis K. Reust, Mark G. Rockley, Eric S. Towers Vapor sensing instrument for ultra trace chemical detection. // Patent US № 6558626 B1. – 2003.

60. Егоров А.А., Егоров М.А., Царева Ю.И. Химические сенсоры: классификация, принципы работы, области применения // Физико – химическая кинетика в газовой динамике. – 2008. – С.1-17.

61. Thomas S.W., Joly G.D., Swager T.M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. // Chem. Rev. – 2007. – № 107. – P. 1339-1386.

62. Liu T., Ding L, Zhao K., Wanga W., et. al. Single-layer assembly of pyrene end-capped terthiophene and its sensing performances to nitroaromatic explosives. // J. Mater. Chem. – 2012. – 22. – P. 1069-1077.

63. E.V. Verbitskiy , E.M. Cheprakova, E.F. Zhilina, et. al. Microwave-assisted palladium-catalyzed C-C coupling versus nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (SNH) in 5-bromopyrimidine by action of bithiophene and its analogues // Tetrahedron – 2013. – № 69. – p. 5164-5172 and references cited therein.

64. Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Subbotina J.O et. al. Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. // Dyes and Pigments – 2014. – Vol. 100. – Issue 1. – P. 201-214.

65. Verbitskiy E.V., Schepochkin A.V., Makarova N.I., et. al. Photophysical and Redox Properties of the D- π -A Type Pyrimidine Dyes Bearing the 9-Phenyl-9H-Carbazole Moiety. // Journal of Fluorescence. – 2015. – Vol. 25. – Issue 3. – P. 763-775.

66. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии // М.: Мир. – 1986.

67. Neese F. The ORCA program system, Wiley Interdiscip // Rev.: Comput. Mol. Sci. 2. – 2012. – P. 73-78.

68. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev – 1988. – A 38. – P. 3098-3100.

69. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005 – № 7. – P. 3297-3305.

70. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr J // Chem. Phys. – 1992. – № 97. – P. 2571-2577.

71. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional // Theor. Chem. Account, – 2008. – № 120. – P. 215-241.

72. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comput. Chem. – 2011. – № 32. – P. 1456-1465.

73. Паркер С. Фотолюминесценция растворов // М.: Мир. – 1972. – 510 с.

74. Баранова А.А., Вербицкий Е.В., Чепракова Е.М., Хохлов К.О., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. Применение 4-(5-R-тиофен-2-ИЛ) пиримидина в качестве мономолекулярного оптического сенсора для обнаружения нитроароматических соединений // Заявка на изобретение № 2016100331 от 11.01.2016.

75. Баранова А.А., Вербицкий Е.В., Чепракова Е.М., Хохлов К.О., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. 5-(9-Этил-9Н-карбазол-3-ил)-4-[5-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)-тиофен-2-ил]-пиримидин // Заявка на изобретение № 2016114243 от 12.04.2016.

76. Баранова А.А., Хохлов К.О. Экспериментальный стенд для исследования свойств сенсоров нитросодержащих взрывчатых веществ. // Приборы и техника эксперимента, № 1. – 2016. – С. 1-2.

77. Носов Ю.Р., Сидоров А.С. Оптроны и их применение. – М.: Радио и связь, 1981. – 280 с., ил.

78. Алексенко А.Г. и др. Применение прецизионных аналоговых микросхем / А.Г. Алексенко, Е.А. Коломбет, Г.И. Стародуб. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Радио и связь, 1985. – 256 с., ил.

79. Трамперт В. AVR-RISC микроконтроллеры.: Пер. с нем. – К.: «МК-Пресс», 2006. – 464 с., ил.

80. Иванов-Цыганов А.И. Электропреобразовательные устройства РЭС: Учеб. для вузов по спец. «Радиотехника». – 4-е изд., перераб и доп. – М.: Высш. шк., 1991. – 272 с.: ил.

81. Семенов Б.Ю. Силовая электроника: от простого к сложному. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 416 с.: ил. (Серия «Библиотека инженера»).

82. Баранова А.А. Зырянов Г.В., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Хохлов К.О. Сенсорный элемент для фотолюминесцентного или оптического детектора паров // Патент RU 148668 от 10.12.2014.

83. Verbitskiy E.V., Baranova A.A., Lugovik K.I., Shafikov M.Z., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Detection of nitroaromatic explosives by new D- π -A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold // Anal Bioanal Chem – June 2016. – Volume 408. – Issue 15. – P 4093-4101. doi:10.1007/s00216-016-9501-4.

84. Baranova A.A. Verbitskiy E.V., Gorbunova E. B., Lugovik K.I., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. New 2H-[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives as luminescent

fluorophores for detection of nitroaromatic explosive // Tetrahedron – 2016. – № 29. doi:10.1016/j.tet.2016.06.071.

85. Baranova A.A., Verbitskiy E.V., Lugovik K.I., Khokhlov K.O., Cheprakova E.M., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. New V-shaped push-pull systems on a base of 4,5-di(hetero)aryl substituted pyrimidines: synthesis and application to detection of nitroaromatic explosives // ARKIVOC (III). – 2016. – P.360-373. doi: <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p009.470>.

86. Baranova A.A., Khokhlov K.O. Portable device for the detection of nitro-explosives based on optical properties of sensor's material // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – № 552. – P. 1-6. doi: 10.1088/1742-6596/552/1/012034.

87. Баранова А.А., Хохлов К.О., Зырянов Г.В., Ковалев И.С., Копчук Д.С. Прибор для мобильного обнаружения взрывчатых и наркотических веществ// Патент RU 159783 от 20.02.2016.

88. Анцыгин И.Н., Баранова А.А., Хохлов К.О., Шульгин Б.В. Многоканальная система обнаружения паров взрывчатых веществ // Вузовско-академический сборник науч.тр. Екатеринбург, УрФУ. – 2016. – с.71-74.

89. Герберт Шилдт. Си++. Руководство для начинающих // ИД "Вильямс". – 2012. – 624 с.

90. Анцыферов С.С., Голубь Б.И. Общая теория измерения // Под редакцией академика РАН Н.Н. Евтихиева. – М.: Горячая линия – Телеком, 2007. – 176 с.

91. Зайдель А.Н. Погрешности измерений физических величин // Л. издательство Наука. – 1985. – 112с.

Исследования тушения флуорофоров 1-6 в присутствии анализируемых взрывчатых веществ в различных концентрациях.

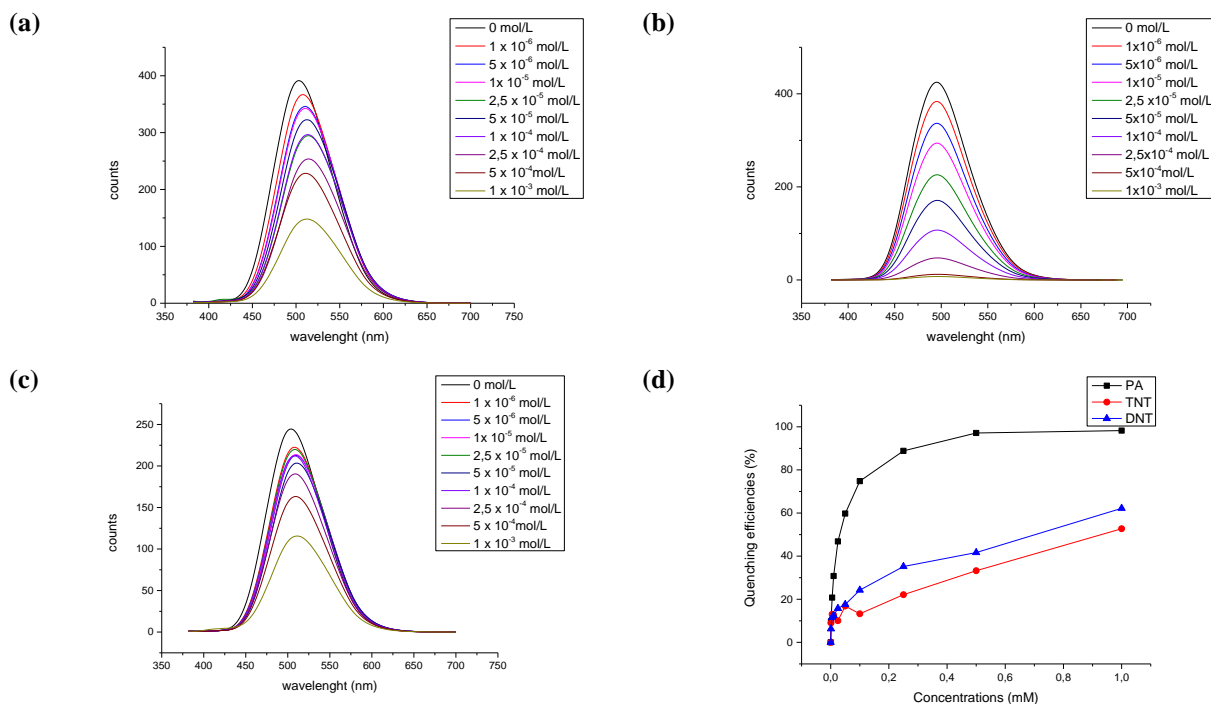


Рисунок П1.1- Исследования тушения флуоресценции **1b** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (a), PA (b) и TNT (c) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **1b** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

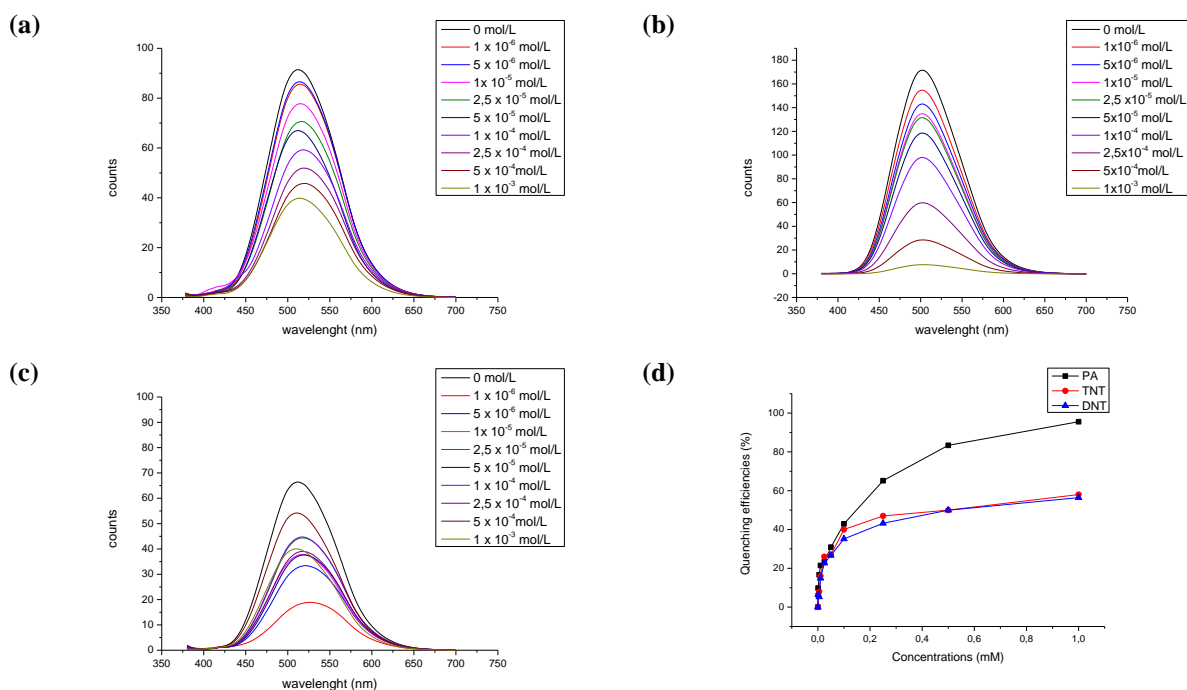


Рисунок П1.2 - Исследования тушения флуоресценции **1c** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (a), PA (b) и TNT (c) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **1c** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

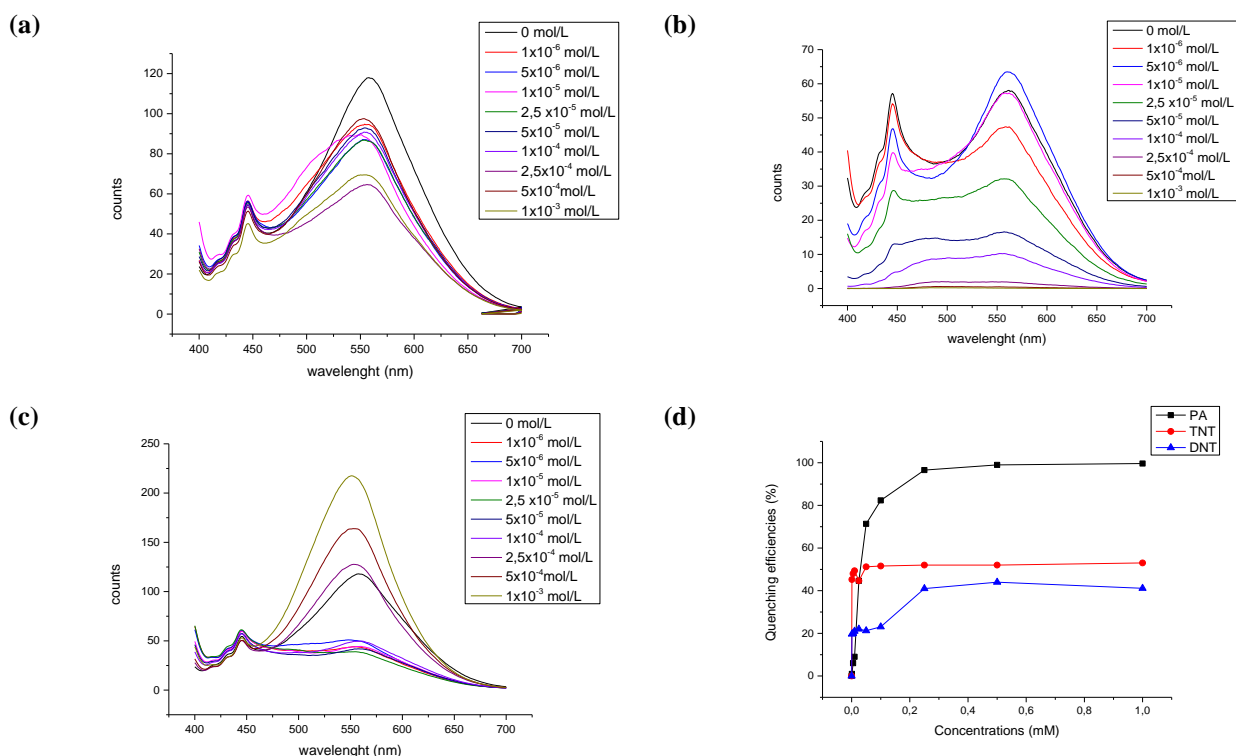


Рисунок П1.3 - Исследования тушения флуоресценции **2a** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (а), PA (б) и TNT (с) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **2a** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

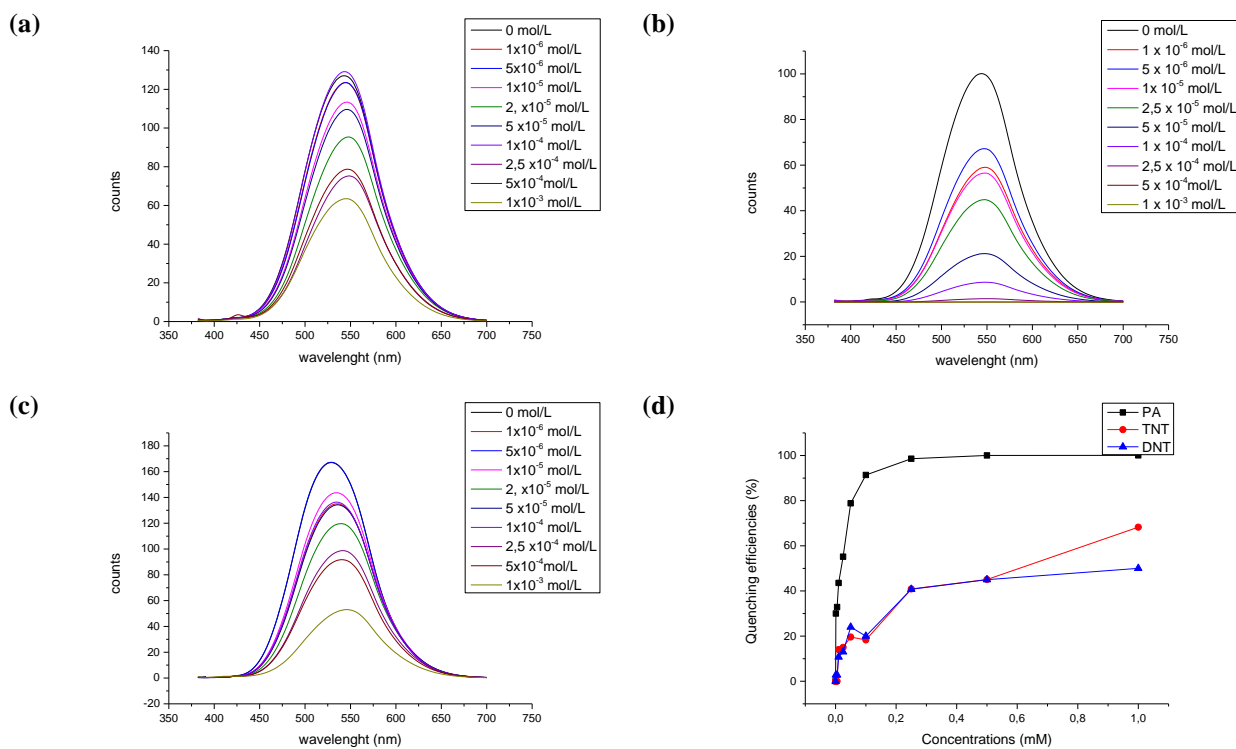


Рисунок П1.4 - Исследования тушения флуоресценции **2b** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (а), PA (б) и TNT (с) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **2b** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

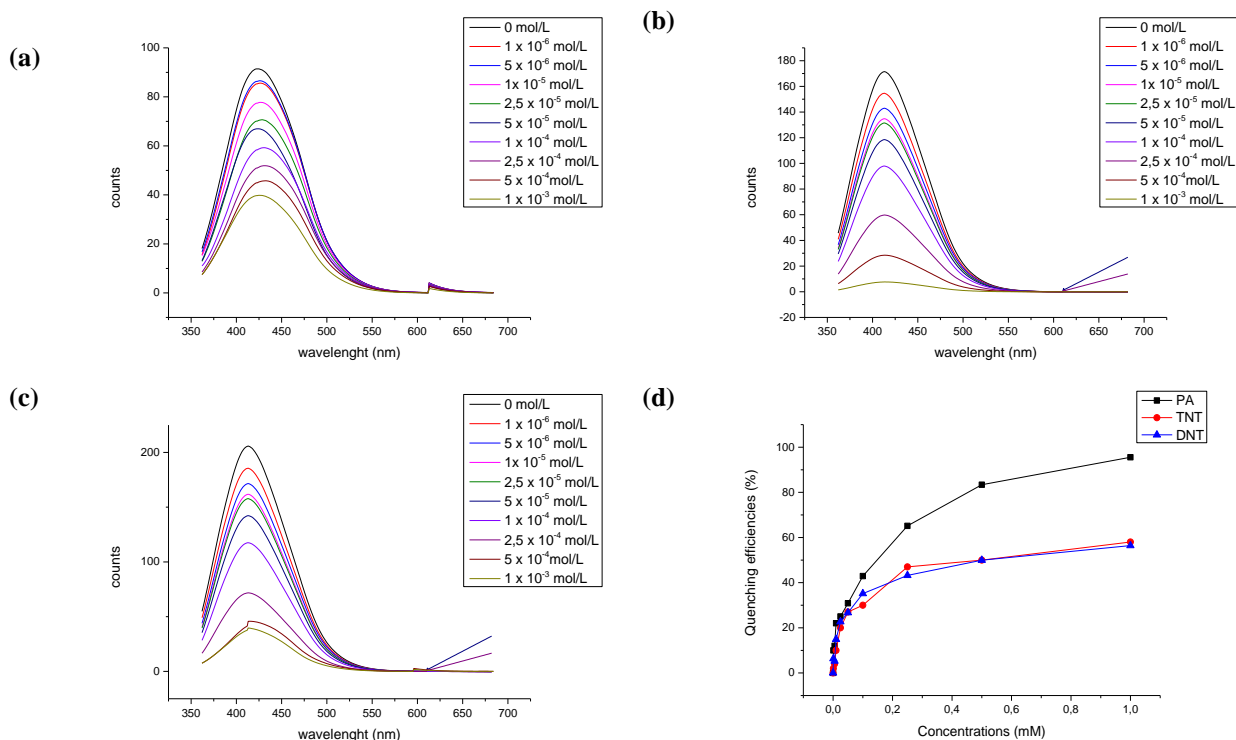


Рисунок П1.5 - Исследования тушения флуоресценции **2c** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (а), PA (б) и TNT (с) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **2c** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

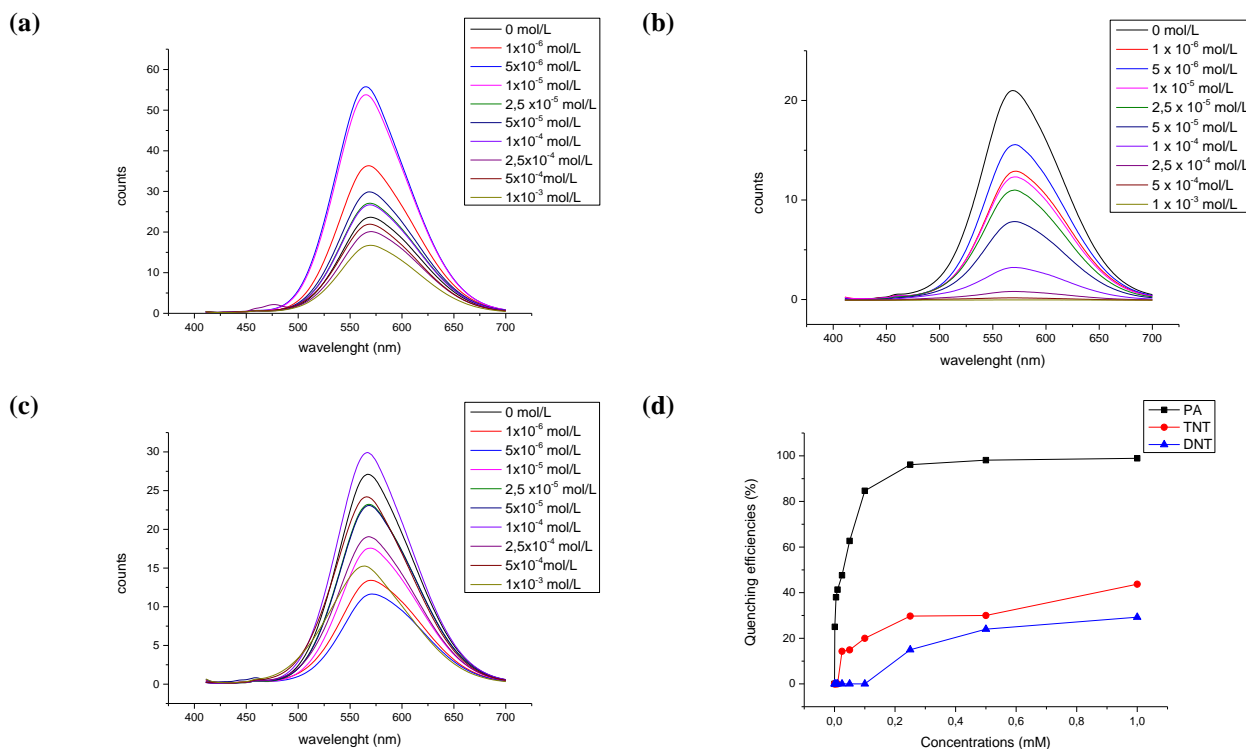


Рисунок П1.6 - Исследования тушения флуоресценции **3a** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (а), PA (б) и TNT (с) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **3a** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

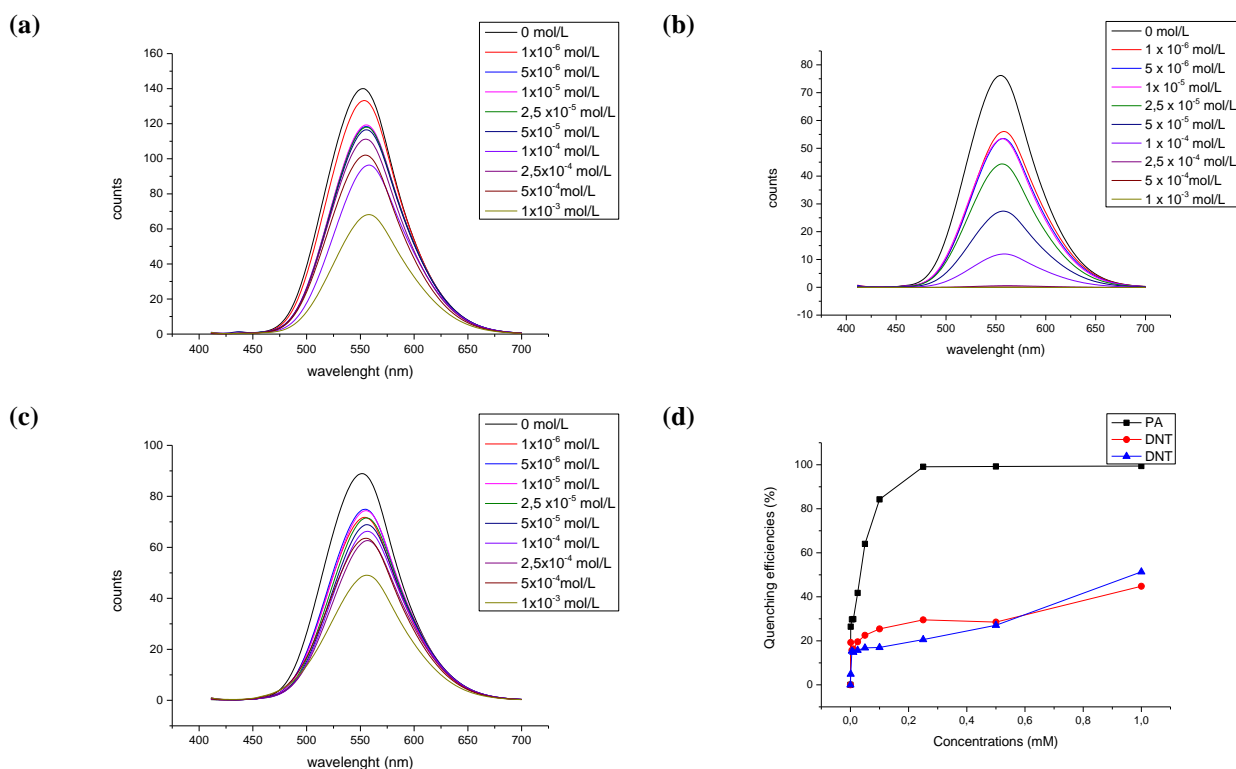


Рисунок П1.7 - Исследования тушения флуоресценции **3b** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (a), PA (b) и TNT (c) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **3b** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

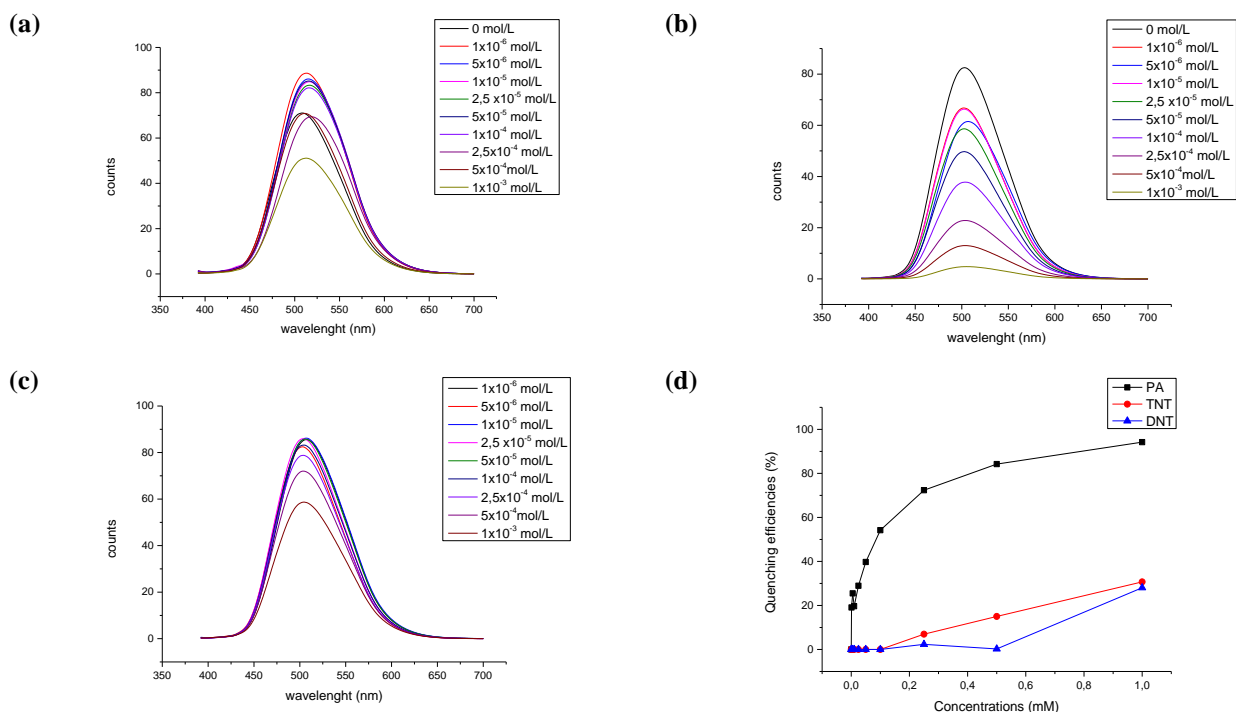


Рисунок П1.8 - Исследования тушения флуоресценции **3c** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNT (a), PA (b) и TNT (c) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 375 нм), и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **3c** в зависимости от молярной концентрации веществ PA, DNT и TNT (мМ) (d).

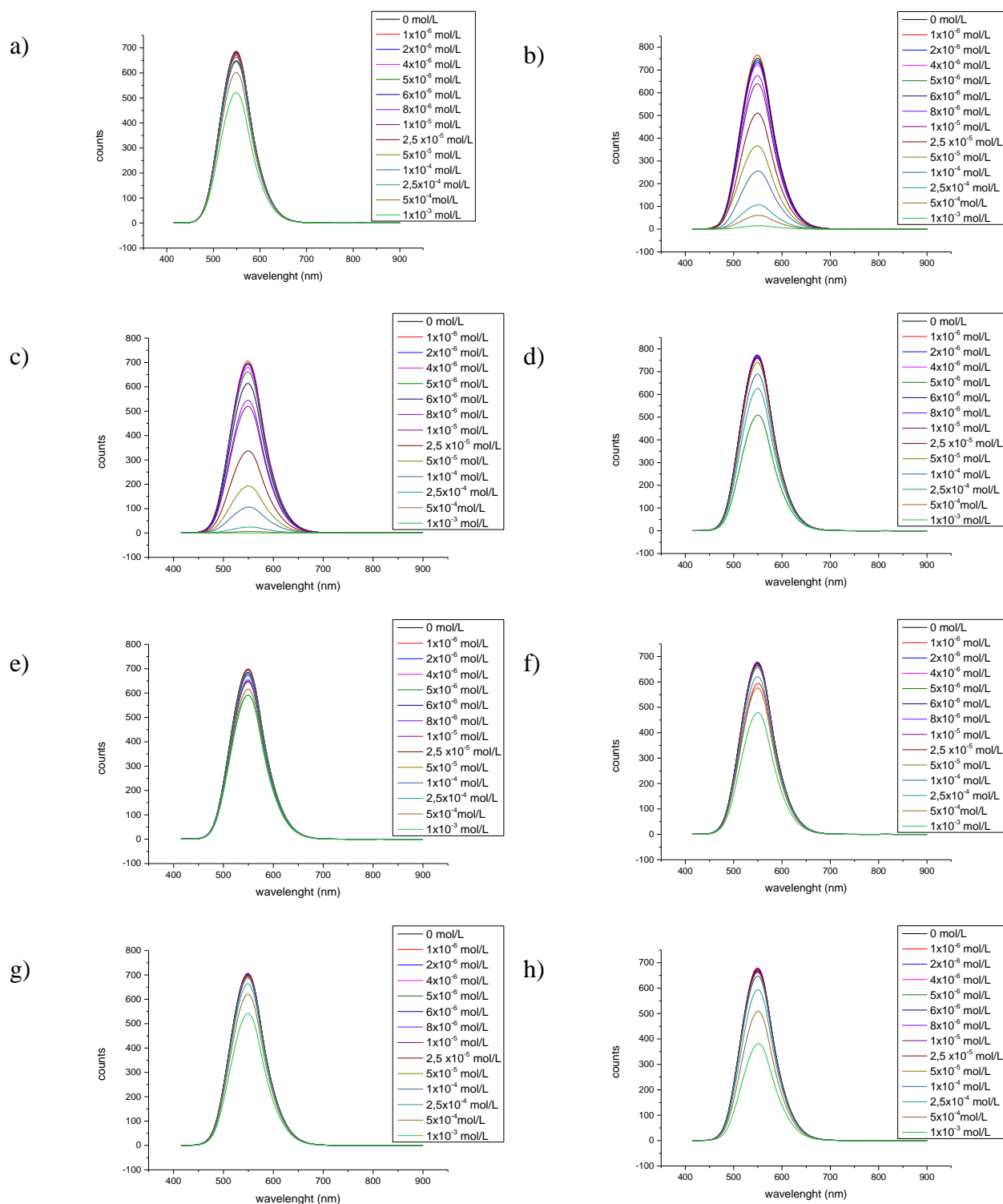


Рисунок П1.9 - Исследования тушения флуоресценции **4a** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g), TATB (h) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 369 нм).

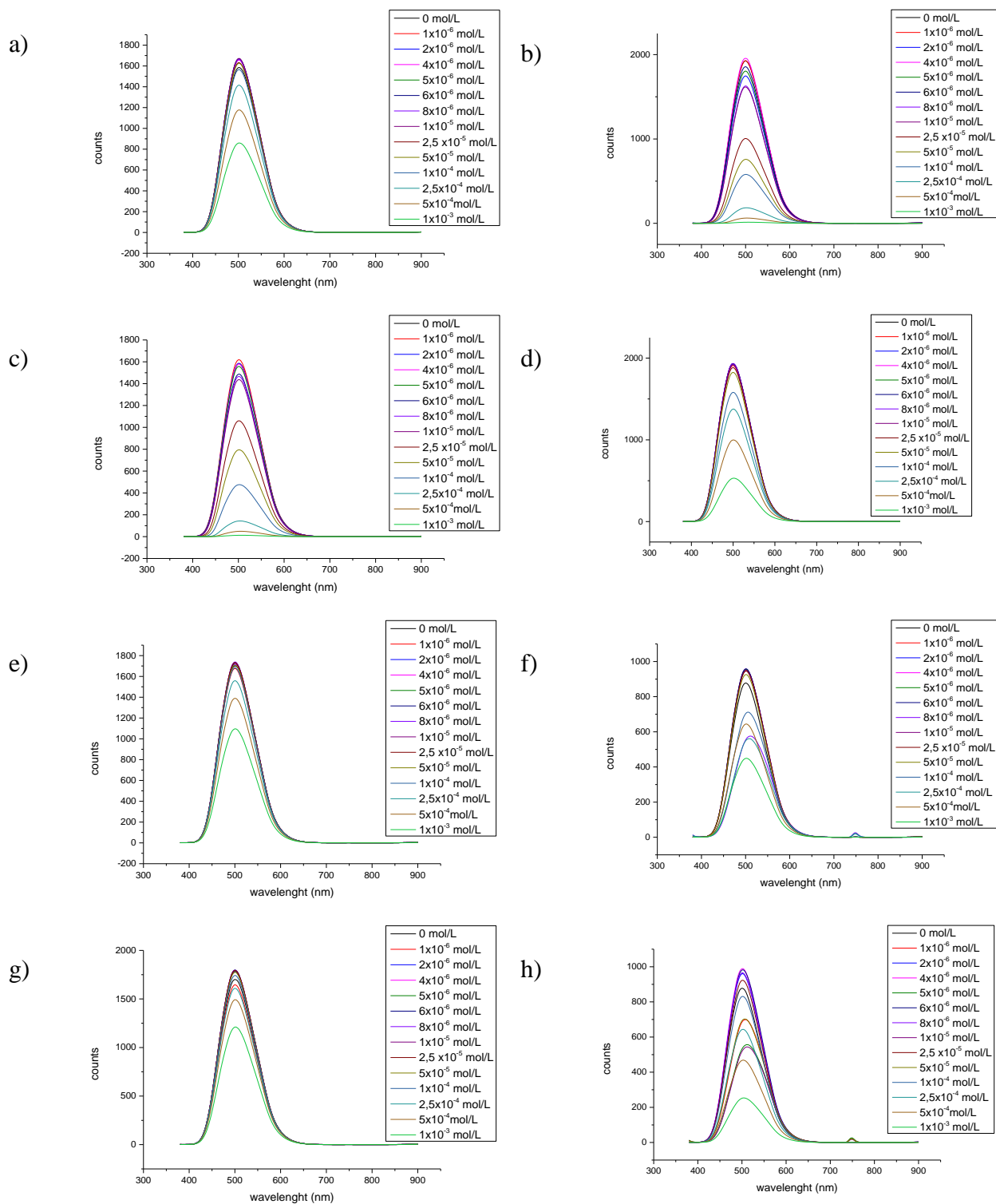


Рисунок П1.10 - Исследования тушения флуоресценции **4c** (1.0×10^{-5} моль/л), проведенные в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), ТЕТНВ (d), DNT (e), TNT (f), NB (g), ТАТВ (h) (в качестве длины волны возбуждения была взята длина волны 406 нм).

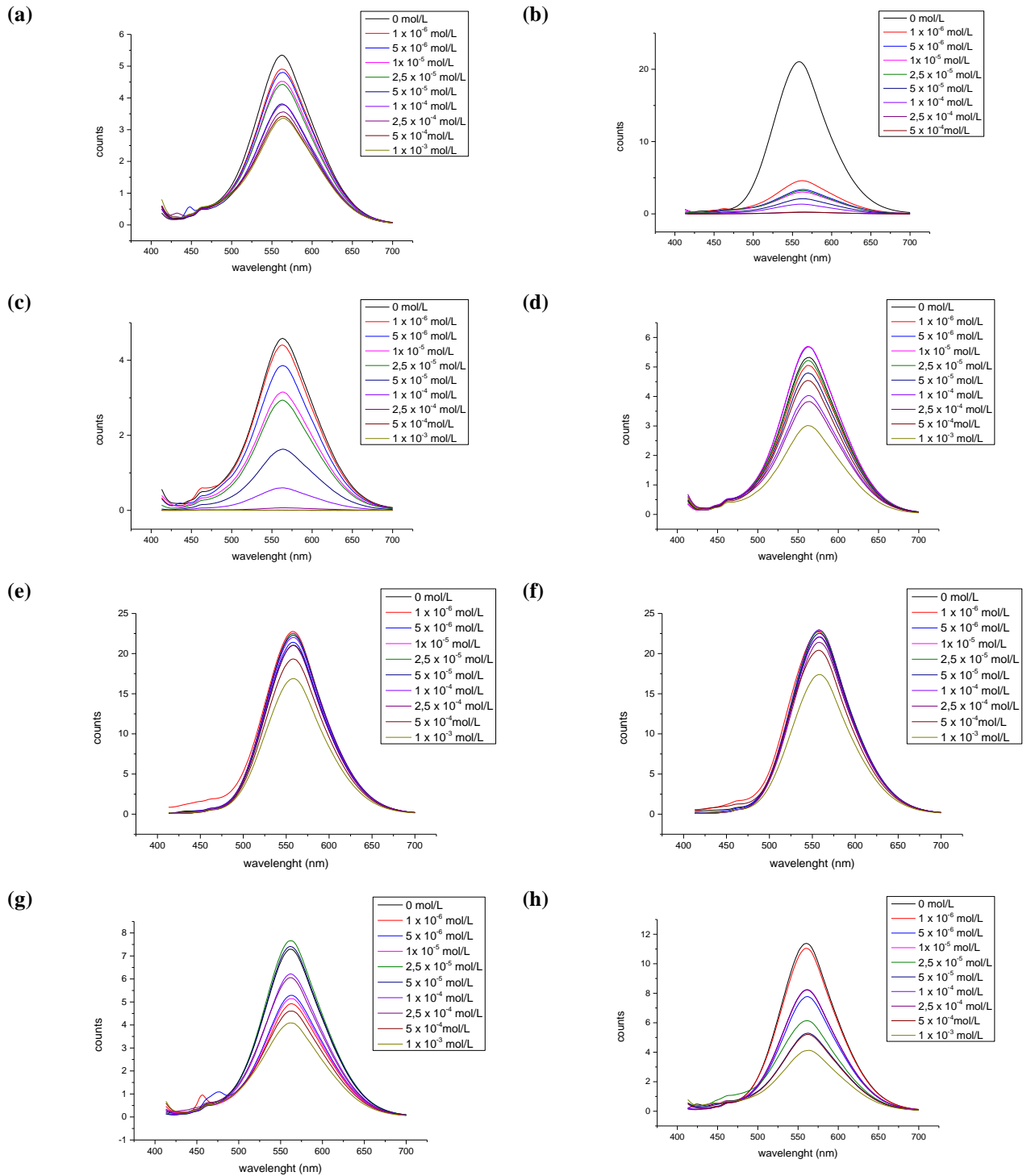


Рисунок П1.11 - Исследования тушения флуоресценции **5a** (1.0×10^{-5} моль/л), спектры записаны в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g) и Tol (h) (длина волны возбуждения 385 нм).

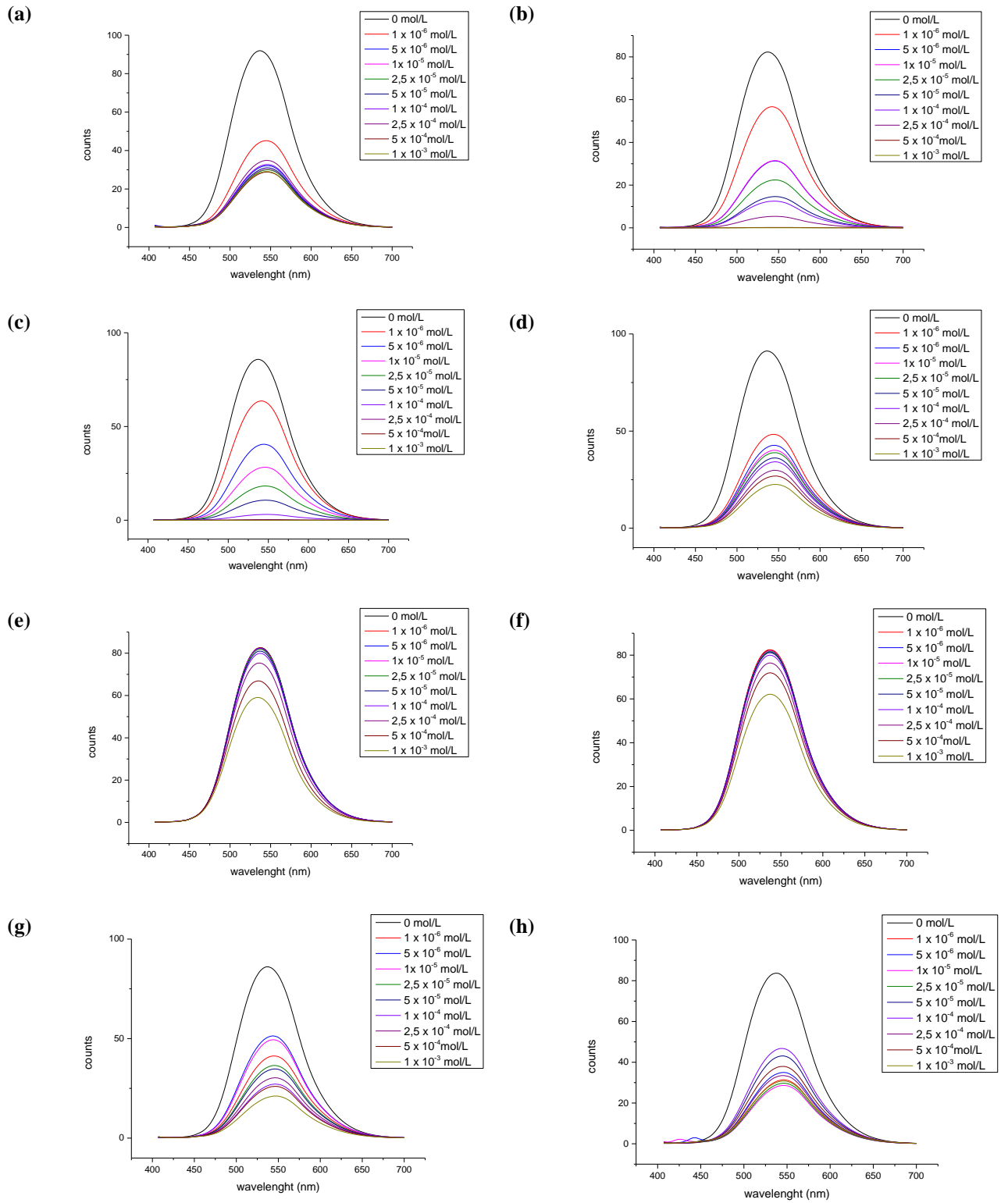


Рисунок П1.12 - Исследования тушения флуоресценции **5b** (1.0×10^{-5} моль/л), спектры записаны в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g) и Tol (h) (длина волны возбуждения 385 нм).

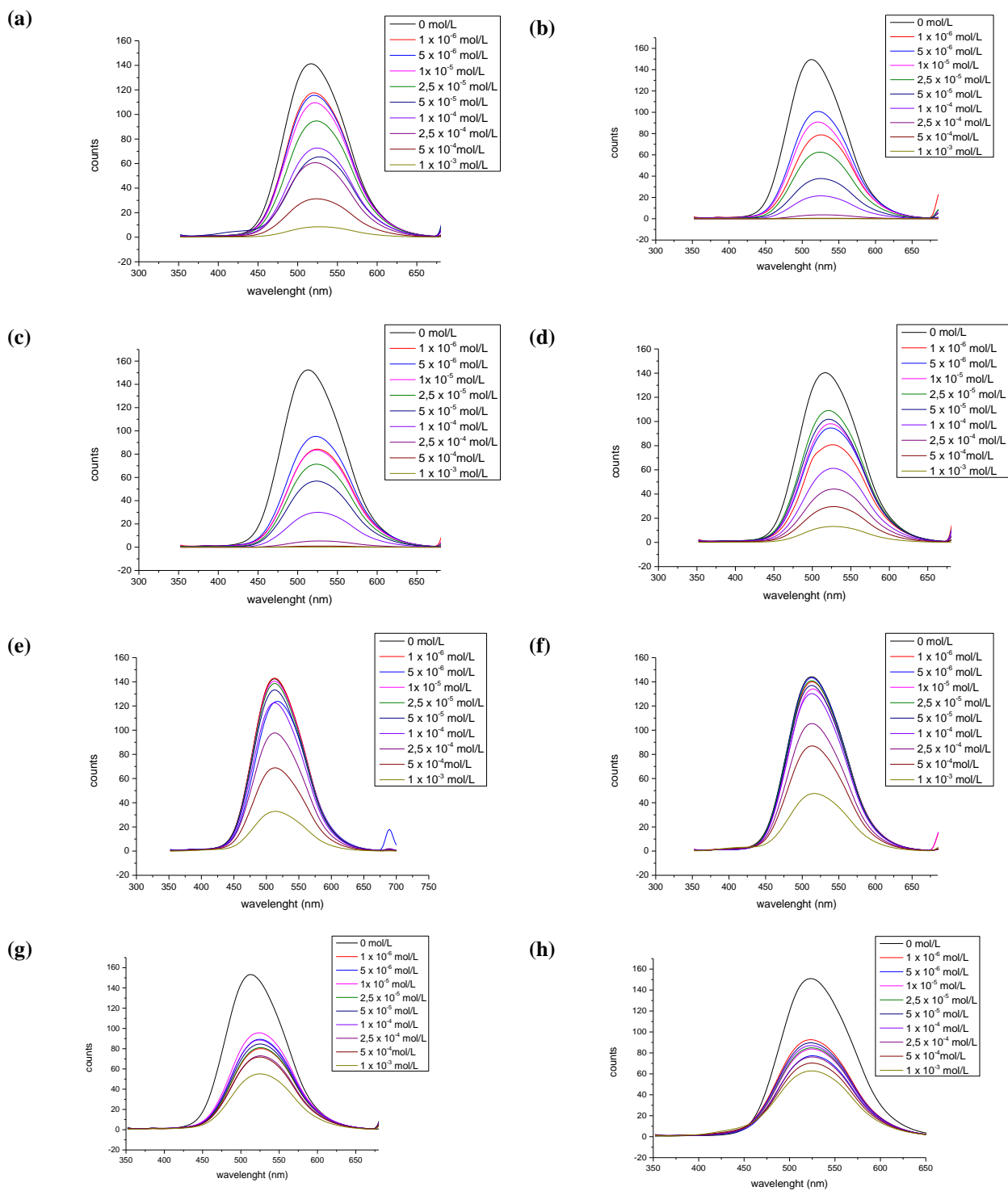


Рисунок П1.13 - Исследования тушения флуоресценции **5c** (1.0×10^{-5} моль/л), спектры записаны в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g) и Tol (h) (длина волны возбуждения 385 нм).

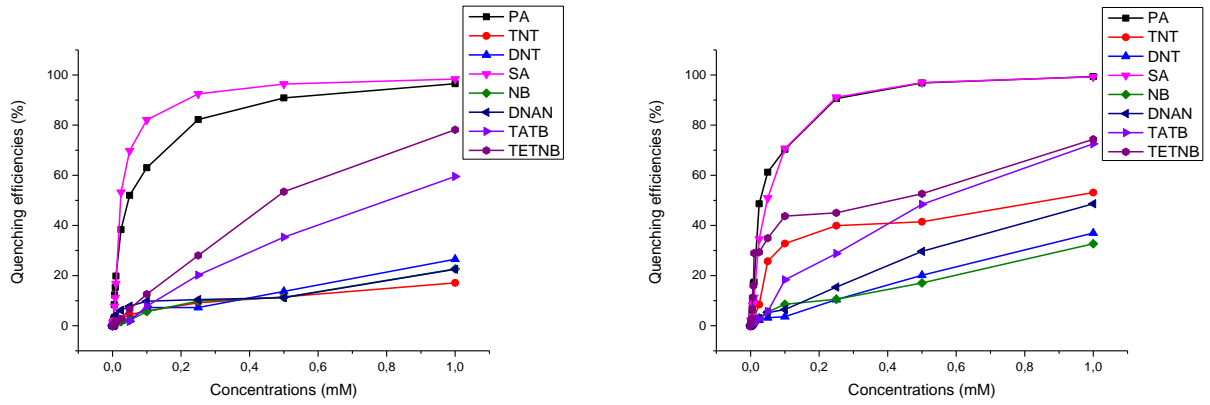


Рисунок П1.14 - Графики эффективности тушения флуоресценции флуорофоров **4a** (a), и **4c** (c) mM концентрации веществами DNAN, PA, SA, TETNB, DNT, TNT, NB и Tol.

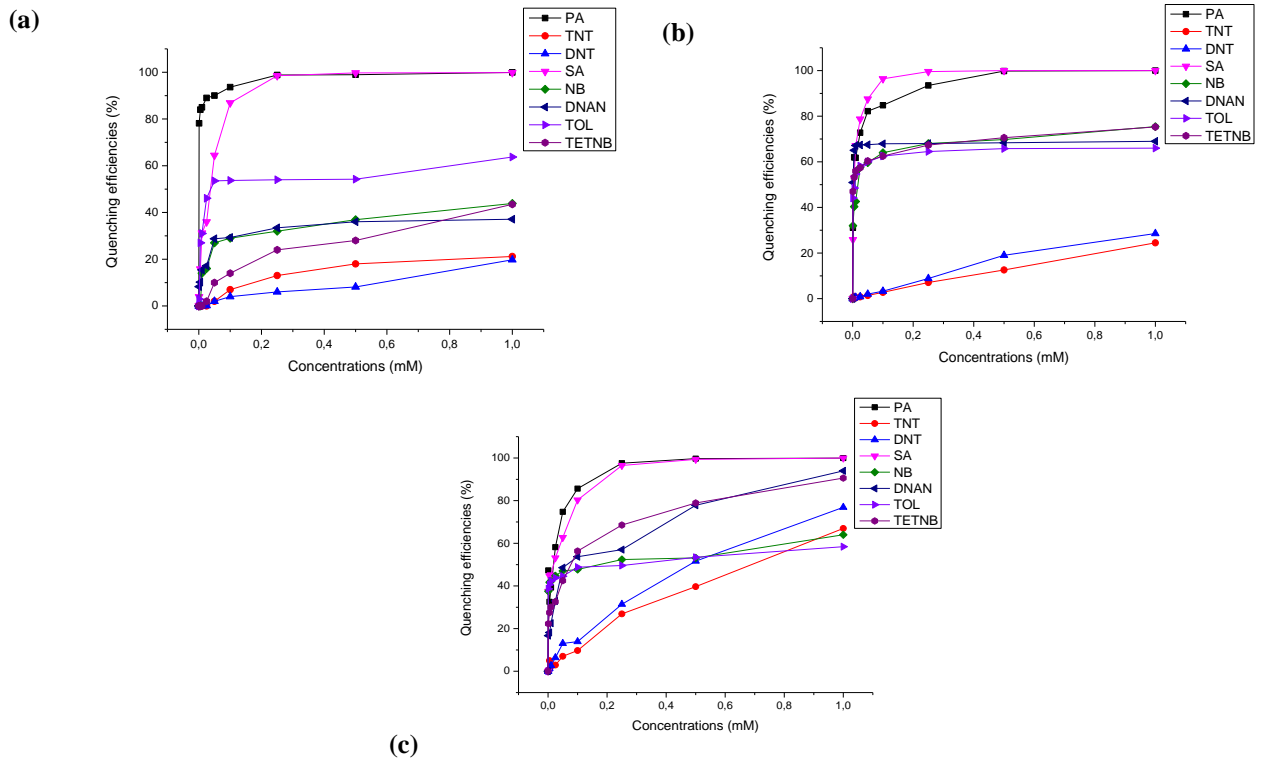


Рисунок П1.15 - Графики эффективности тушения флуоресценции флуорофоров **5a** (a), **5b** (b) и **5c** (c) mM концентрации веществами DNAN, PA, SA, TETNB, DNT, TNT, NB и Tol.

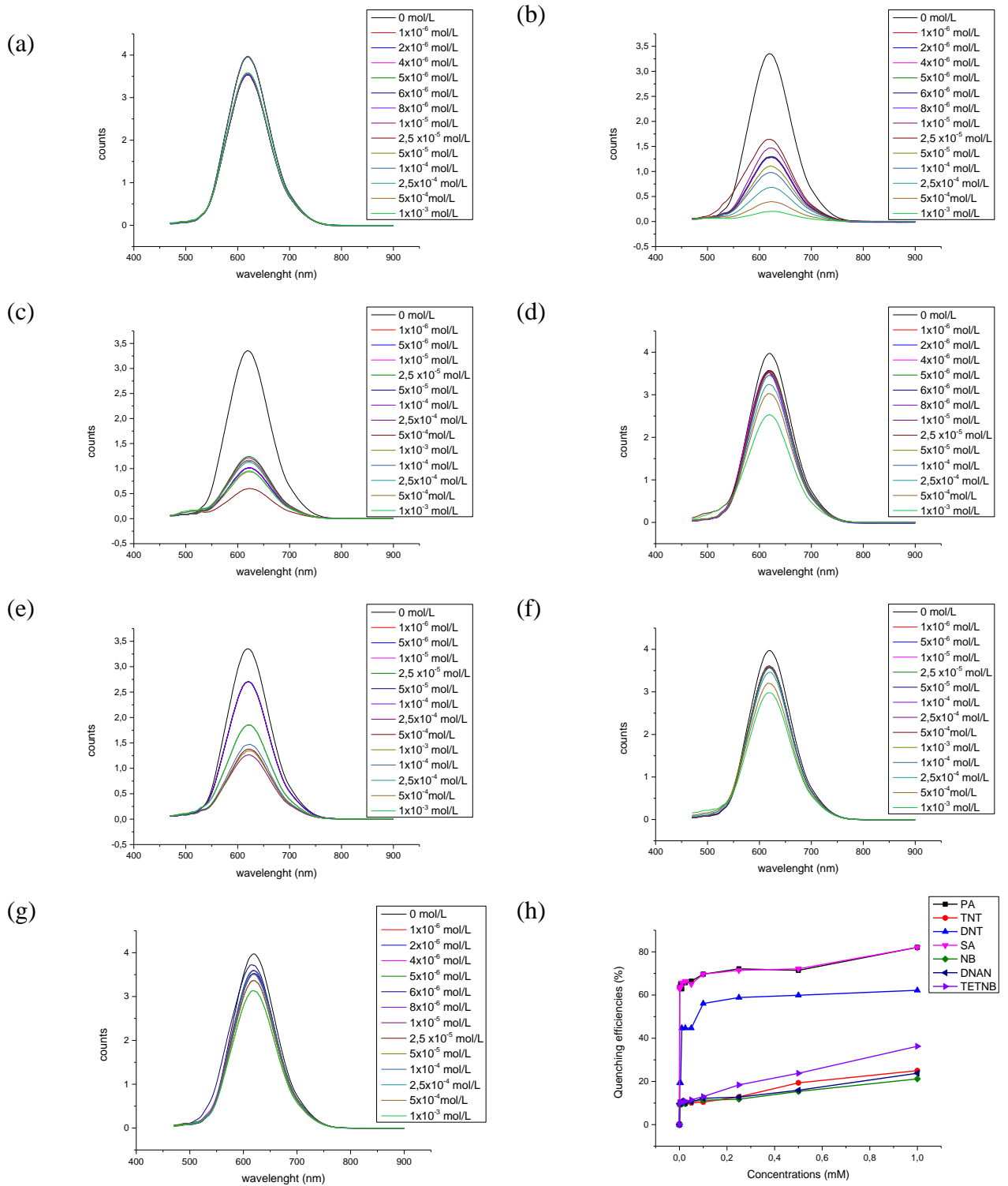


Рисунок П1.16 - Исследования тушения флуоресценции **6a** (1.0×10^{-5} моль/л), спектры записаны в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g) и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **6a** (h) (длина волны возбуждения 385 нм).

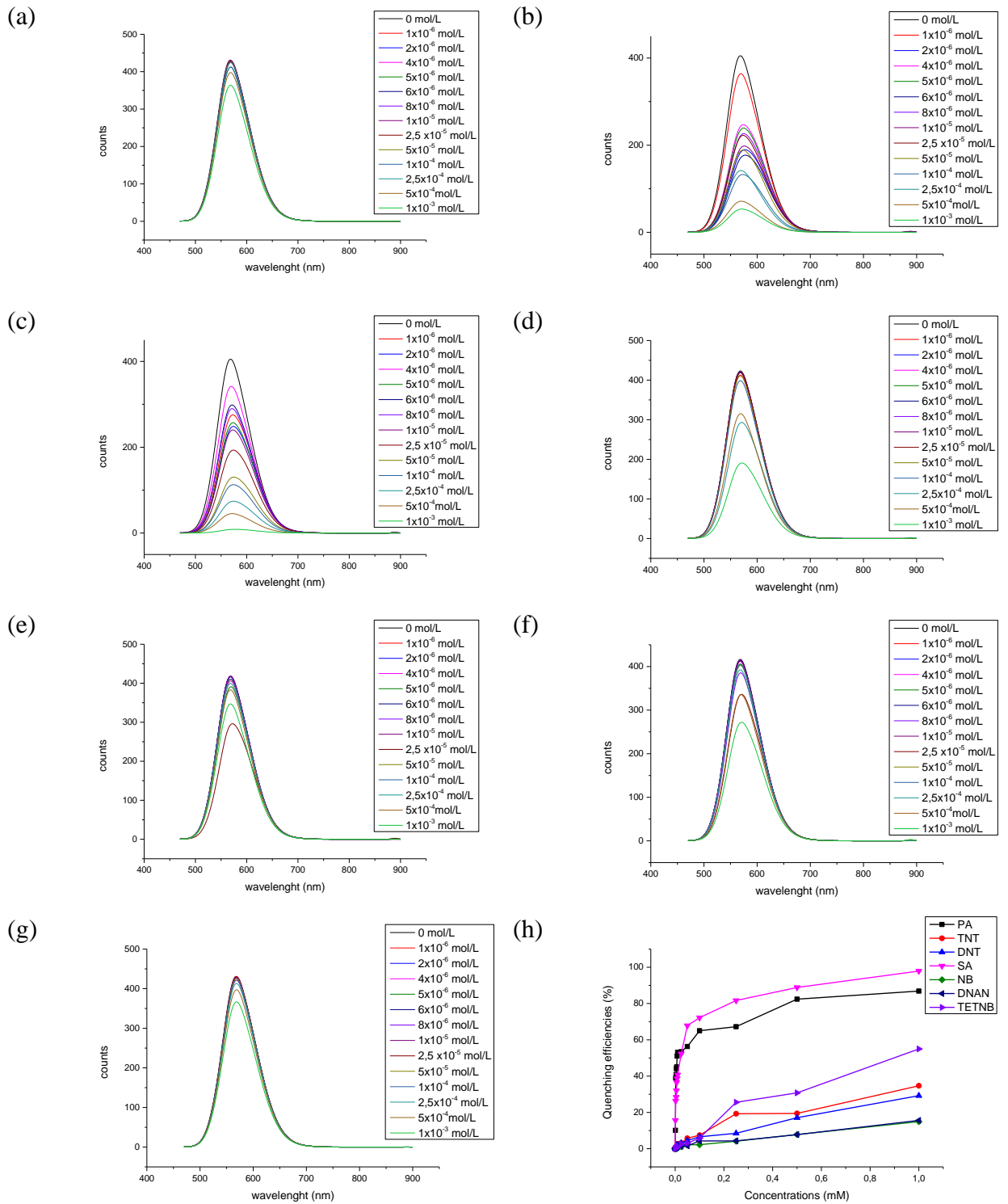


Рисунок П1.17 - Исследования тушения флуоресценции **6b** (1.0×10^{-5} моль/л), спектры записаны в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g) и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **6b** (h) (длина волны возбуждения 385 нм).

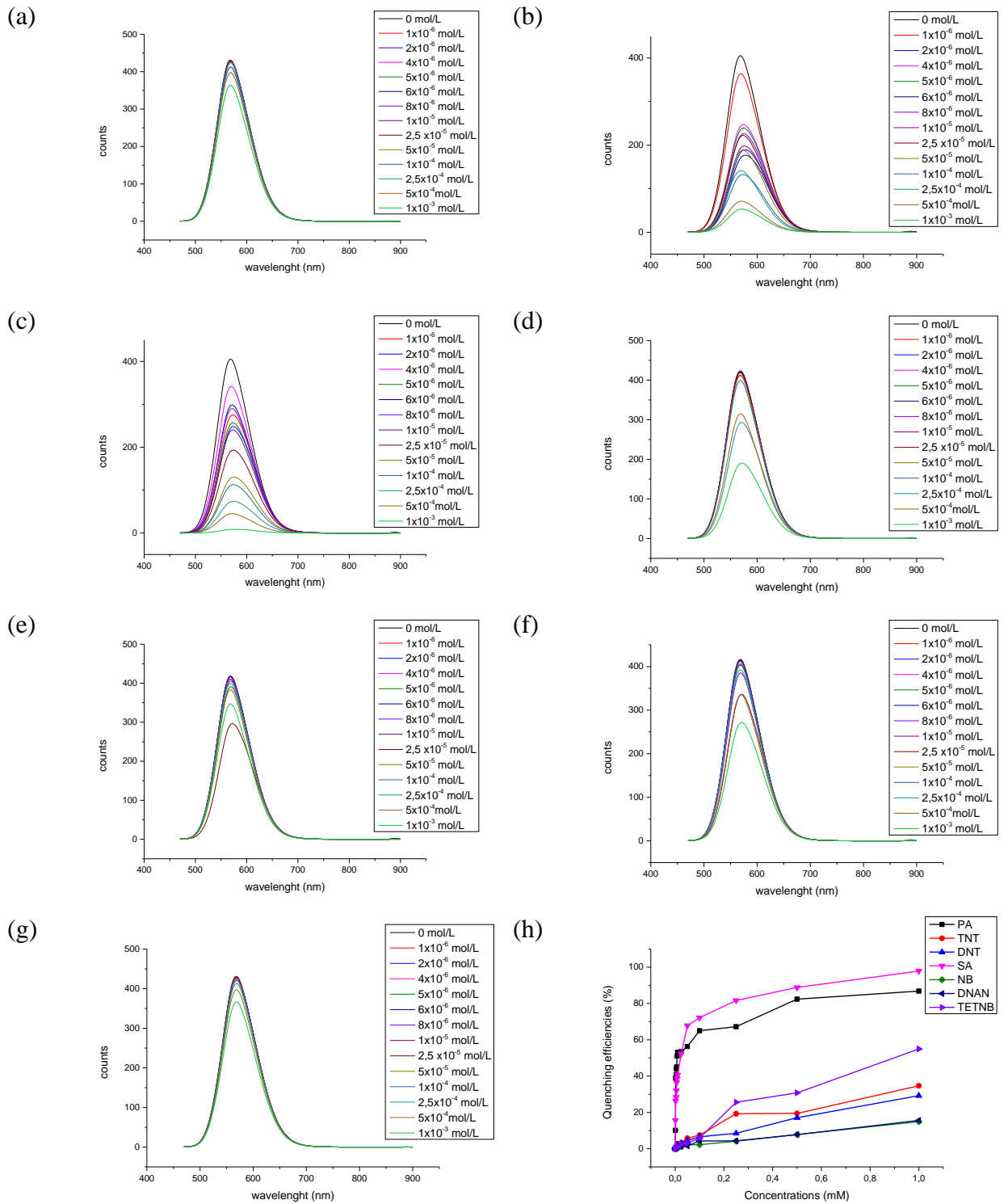


Рисунок П1.18 - Исследования тушения флуоресценции **6c** (1.0×10^{-5} моль/л), спектры записаны в присутствии различных количеств DNAN (a), PA (b), SA (c), TETNB (d), DNT (e), TNT (f), NB (g) и график эффективности тушения флуоресценции флуорофора **6c** (h) (длина волны возбуждения 385 нм).

Визуальные изменения цвета для растворов флуорофоров 4-6.

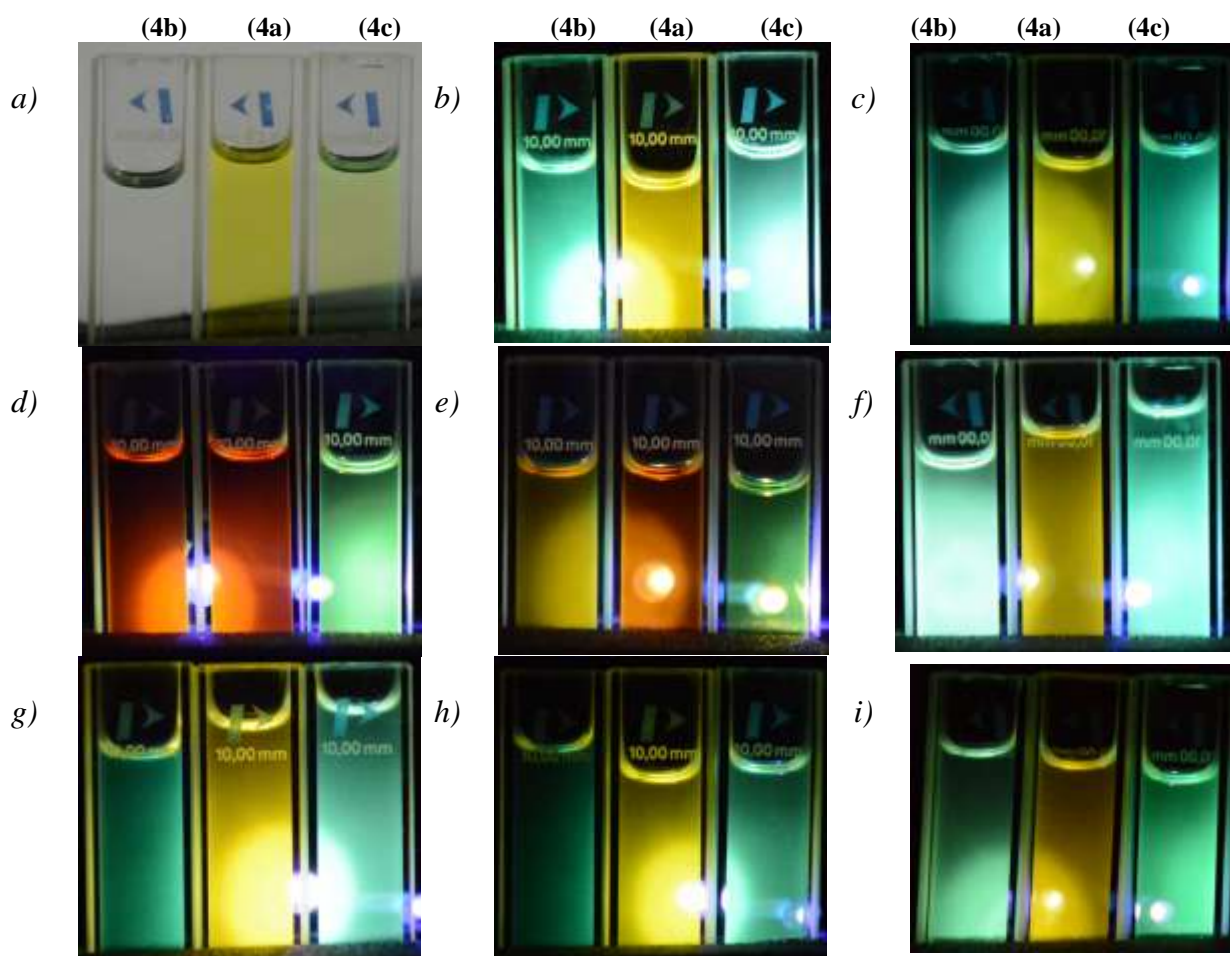


Рисунок П2.1 Фотографии растворов соединения **4a-c** ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле перед облучением (a – нет излучения) и в течение облучения (b – излучение, $\lambda_{ex} = 375$ nm) при комнатной температуре.:

- (a) растворы **4a-c** без тушителей (дневной свет);
- (b) пастворы **4a-c** без тушителей (УФ);
- (c) с добавлением DNAN ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле;
- (d) с добавлением PA ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле;
- (e) с добавлением SA ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле;
- (f) с добавлением TETNB ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле;
- (g) с добавлением DNT ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле;
- (h) с добавлением TNT ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле;
- (i) с добавлением TATB ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле;
- (j) с добавлением NB ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле.

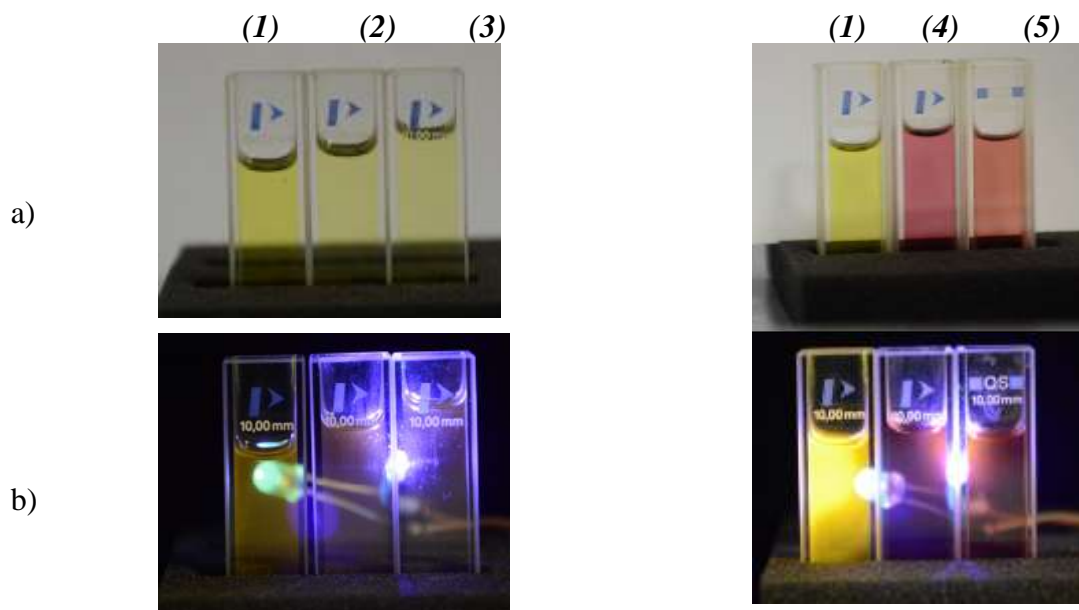


Рисунок П2.2 Фотографии растворов соединения 5a ($c = 1,0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле (1), раствора 5a с раствором ТЕТNB ($c = 1,0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле (2), раствора 5a с раствором DNAN ($c = 1,0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле (3), раствора 5a с наличием раствора PA ($c = 1,0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле (4), раствора 5a с раствором SA ($c = 1,0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле (5): перед облучением (а - нет излучения) и в течение облучения (b - излучение, $\lambda_{ex} = 375$ нм) при комнатной температуре.

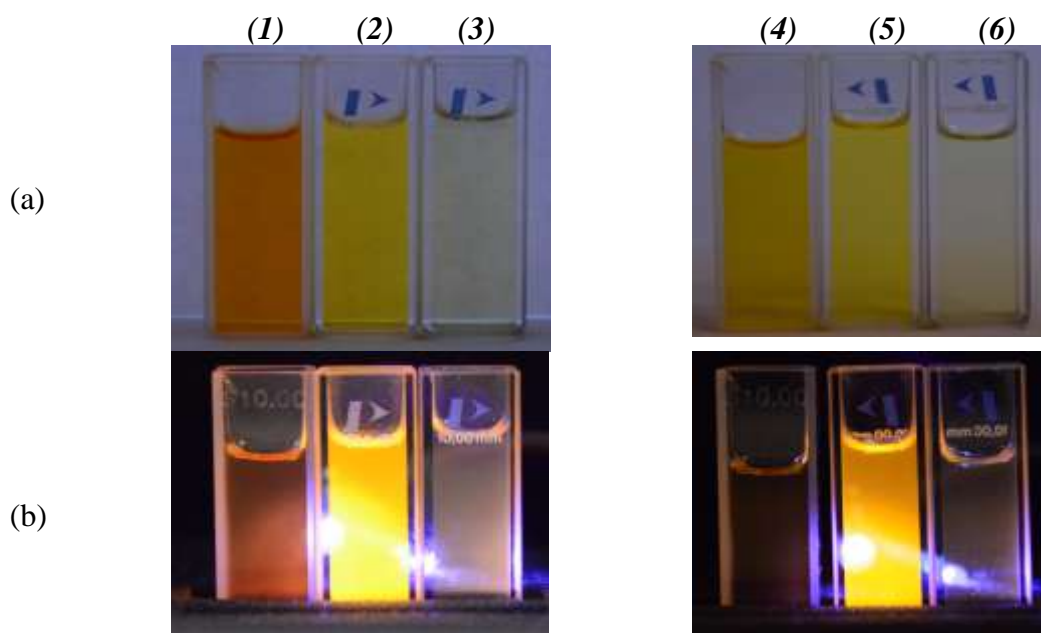


Рисунок П2.3 - Фотографии растворов 6a (1), 6b (2) and 6c (3) ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле, растворы 6a (4), 6b (5) and 6c (6) в ацетонитриле с добавлением DNT перед облучением (а – нет излучения) и в течение облучения (b – излучение, $\lambda_{ex} = 375$ нм) при комнатной температуре.

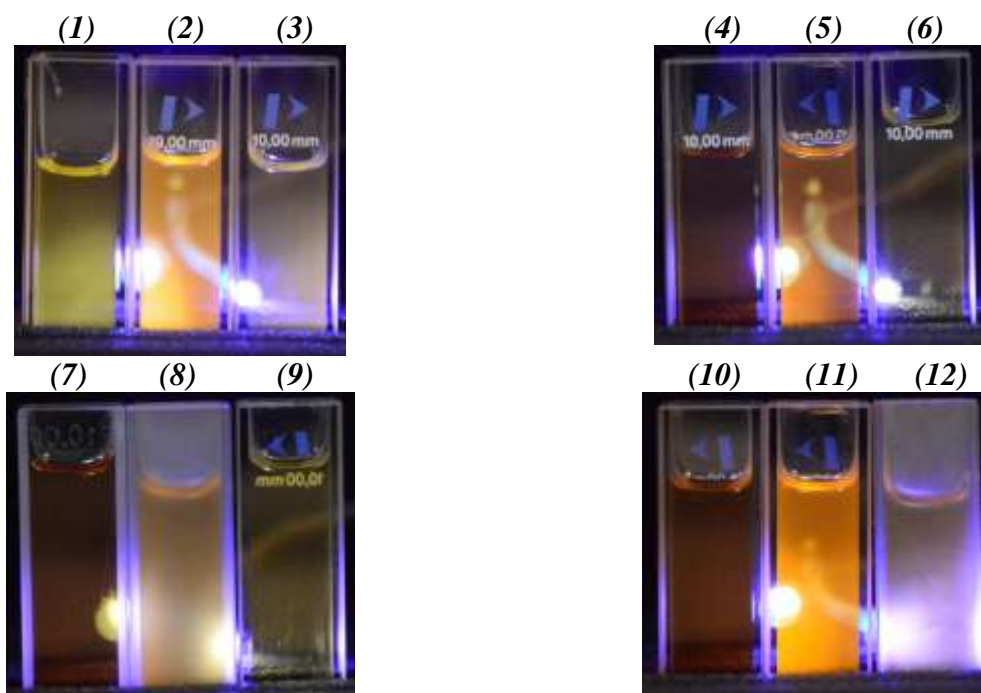


Рисунок П2.4 - Фотографии растворов ба (1), 6b (2) и 6с (3) в присутствии DNAN ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле; растворы ба (4), 6b (5) и 6с (6) с добавлением PA ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле, растворы ба (7), 6b (8) и 6с (9) с добавлением SA ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) в ацетонитриле, растворы ба (10), 6b (11) и 7с (12) с добавлением ТЕТNB ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M) под облучением $\lambda_{ex} = 375$ нм при комнатной температуре.



ООО « Центр технологий взрывобезопасности «Восток»
 ИНН 6670350636 КПП 667001001 ОГРН 1116670026043 ОКПО 30841205
 Юр. адрес: 620078 г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 51, оф.211
 Фактический адрес: 620028 г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 51, оф.211
 т.8(343) 375-15-69, 336-55-31, +7-922-14-11140
 E-mail: ctvb-Vostoc@mail.ru, petrof.bon@yandex.ru
 www.ctvb-Vostoc.ru

Исх.№ 1-06-2015
 От « 1 » 06 2015г.

Заключение по результатам тестирования прибора «Нитроскан»

28.05.2015 г. были проведены тестовые испытания прибора для обнаружения взрывчатых веществ «Нитроскан», изготовленный ОАО «Завод Промавтоматика», на территории и в помещениях аэропорта Кольцово.

1. Проверка прибора проходила в следующих условиях: комната 15 кв. м – помещение не стерильно; имеются остаточные пары различных химических составов, в том числе взрывчатых материалов (аммиачно-селитренных и тротилосодержащих); работает кондиционер.

Настройка и калибровка прибора – 1 мин.

Тестирование проводилось на нескольких образцах:

- упаковка от патрона Аммонит № 6 ЖВ – идентификация паров ВВ с расстояния 1 – 10 см, время идентификации – 1 -2 сек;
- гранулированный тротил (2-3 грамма) - идентификация паров ВВ с расстояния 1 – 10 см, время идентификации – 1 -2 сек;
- тротил (40 г) - идентификация паров ВВ с расстояния 20-25 см, время идентификации – 1 -2 сек;
- нитроцеллюлозный пироксилиновый порох марки 12/1 ТР (20 г) - идентификация паров с расстояния 20 см, время идентификации – 1 -2 сек;
- нитроцеллюлозный пироксилиновый порох марки 8/1 УГ (50 г) - идентификация паров с расстояния 20 см, время идентификации – 1 -2 сек;
- маршевый пороховой заряд выстрела гранатомета РПГ-7 марки РНДСИ – 5К (Б43) (140 г) - идентификация паров с расстояния 20 см, время идентификации – 1 -2 сек.

2. Закладка нитроцеллюлозного пороха (150 г) в багаж (спортивная сумка) - идентификация паров с расстояния 5 - 10 см, время идентификации – 1 -2 сек.

3. Закладка образца (тротил – 40 г) в стерильный кейс (ручная кладь). Образец упакован в стерильный полиэтиленовый пакет, находится в кейсе около 1 минуты. Внешнее сканирование результатов не дало (небольшое время нахождения в закрытом объеме). После открытия кейса произошла идентификация образца с расстояния 1 – 2 см.

4. Обследование прибором ладоней людей, которые имели контакт с взрывчатыми веществами - идентификация паров с расстояния 15 - 20 см, время идентификации – 1 - 2 сек.

Заключение.

Тестовые испытания прибора «Нитроскан» показали хорошие результаты. Обнаружение аммиачно-селитренных и тротилосодержащих взрывчатых веществ, которые в настоящее время являются основными составляющими в изготовлении самодельных взрывных устройств, происходит быстро и с высокой точностью, что является важным моментом при работе в условиях большого скопления людей (большой пассажиропоток на железнодорожных, автовокзалах, метрополитене и аэропортах; проверка киноконцертных залов и стадионов при проведении культурно-массовых мероприятий). Очень высока степень обнаружения нитроцеллюлозных пироксилиновых порохов, которые тоже могут использоваться при проведении возможных террористических актов.

Прибор «Нитроскан» целесообразно использовать силовыми подразделениями, специализирующимися на поиске и локализации взрывоопасных предметов и взрывных устройств, а также службам безопасности и охраны на объектах с большим скоплением людей.

Инженер по идентификации
взрывных устройств САБ
ПАО «Аэропорт Кольцово»

Худяков И.П.

Генеральный директор
ООО «ЦТБВ «Восток»

Бабенко О.Н.





ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

«АЭРОПОРТ БЛАГОВЕЩЕНСК»

(ГУП Амурской области «Аэропорт Благовещенск»)

State unitary enterprise Amur region «Airport Blagoveshchensk»

675019, г. Благовещенск, Аэропорт, тел: (4162) 21-05-56 факс: 21-05-69,
e-mail: bqs@amurair.ru сайт: <http://www.amurair.ru>
ОКПО 44091995 ОГРН 1022800529795 ИНН/КПП 2801060767/280101001
675019, city of Blagoveshchensk, Airport, tel: (4162) 21-05-56, fax: 21-05-69,
e-mail: bqs@amurair.ru website: <http://www.amurair.ru>

«20» февраля 2016 года.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

детекторов нитросодержащих взрывчатых веществ "НИТРОСКАН"

19.02.2016г. в зоне досмотра багажа аэропорта «Игнатьево» города Благовещенска, ГУП Амурской области «Аэропорт Благовещенск», проведены тестовые испытания двух моделей детекторов нитросодержащих взрывчатых веществ "НИТРОСКАН", изготовленных на предприятии ООО НПО "Интермолекулярные системы безопасности" в г.Екатеринбурге, а именно:

-мобильного обнаружителя взрывчатых веществ "НИТРОСКАН",
-стационарных датчиков по обнаружению взрывчатых веществ "НИТРОСКАН-МОДУЛЬ".

В ходе испытаний использованы объекты (сумки, чемоданы, пакеты, руки человека), содержащие следы взрывчатых веществ (ВВ) различных классов (включая наиболее распространенные ВВ, применяемые при совершении терактов: тротил, гексоген, а также смеси на их основе).

Проверка приборов "НИТРОСКАН" проходила в следующих условиях:

1. Помещение аэровокзала, вход, досмотр пассажиров и багажа. Температурный режим: +16⁰С. Работает вентиляционная система, происходит интенсивное движение воздуха за счёт открытия/закрытия дверей входа, имеются пары различных химических веществ, таких как парфюмерия, табак, бензин и прочие.
2. Помещение аэровокзала, стойка регистрации пассажиров и багажа. Температурный режим: +18⁰С. Работает вентиляционная система, имеются пары различных химических веществ, таких как парфюмерия, табак, бензин и прочие.
3. Багажное помещение, лента багажа. Температурный режим: +16⁰С. Работает вентиляционная система, происходит интенсивное движение воздуха за счёт открытия/закрытия дверей багажной зоны, имеются пары различных химических веществ, таких как парфюмерия, табак, бензин, авиакеросин и прочие.

Тестирование приборов "НИТРОСКАН" проводилось следующим образом:

-производилось включение прибора,
-осуществлялась калибровка,
-после выхода прибора на режим обнаружения, он подносился к тестируемому объекту на расстоянии 50-70 мм, на время 1-2 секунды, до появления одного из сигналов об обнаружении: ATTENTION, DANGER или FULL DANGER.

Результаты проведения тестовых испытаний приведены в Таблице 1 ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Таблица 1. Поиск ВВ в грузовой зоне, лента досмотра багажа зарегистрированных пассажиров.

№	Объект исследования/ Образец ВВ	Результат сработки		Ложное срабатывание
		Мобильный прибор "НИТРОСКАН"	Стационарный датчик "Нитроскан-модуль"	
1.	Руки сотрудника, имевшего контакт с ВВ	Да	Да	нет
2.	Сумка с туристической палаткой, закладка – взрывпакет, травматический пистолет с патронами	Да	Да	нет
	Рюкзак туристический с образцами:			
3.	ТГ (тротил-гексоген)	Да	Да	нет
4.	А-IX-1	Да	Да	нет
5.	Тротил из гранаты	Да	Да	нет
6.	Аманит	Да	Да	нет
7.	Гексоген	Да	Да	нет
8.	Аманит А6 ЖВ	Да	Да	нет
9.	ПВВ 5А (пластич.ВВ)	Да	Да	нет
10.	ПВВ 7	Да	Да	нет

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам тестовых испытаний детекторов ВВ "НИТРОСКАН" можно сделать вывод:

- в испытаниях были использованы 10 видов объектов, содержащих компоненты взрывчатых веществ различных классов, используемых при изготовлении взрывных устройств и изымаемых из незаконного оборота.
- прибор обнаруживал все вышеуказанные объекты с первого раза, с расстояния 5-7 см. Объекты находились в стеклянных пузырьках, объём вещества в которых приблизительно составлял около 5 грамм.
- очень хорошо прибор среагировал на **гексоген** и **аманит А6 ЖВ** (образцы находились глубоко внутри рюкзака с большим содержанием вещей).
- ложных срабатываний прибора на вещества не было.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
АО «АэроМАШ-АБ»

А.А. Невзоров
« 23 » марта 2016 г.



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО НПО "ИСБ"

А.А. Пономарев
« 23 » марта 2016 г.



**Программа и методика
испытаний мобильного обнаружителя взрывчатых веществ
«НИТРОСКАН»**

Handwritten signature

Москва 2016

Handwritten signature

1. Общие положения.

1.1. Наименование образца продукции:

- мобильный обнаружитель ВВ «НИТРОСКАН» в комплекте согласно п. 1.3.2 методики.

1.2. Назначение:

- мобильный обнаружитель ВВ «НИТРОСКАН» предназначен для выявления паров ВВ в стационарных и полевых условиях.

1.3. Документация:

- руководство по эксплуатации;
- программа и методика испытаний.

1.4. Цель испытаний:

- определение возможности применения детекторов паров ВВ подразделениями ДАБ АО «АэроМАШ-АБ»;
- проверка обнаружителя паров ВВ с помощью имитаторов ВВ.
- проверка обнаружителя паров ВВ на ложные срабатывания от предметов бытовой химии.

1.5. Место проведения испытаний:

- учебный пункт досмотра УЦ по АТБ АО «АэроМАШ-АБ».

1.6. Продолжительность проведения испытаний - один день 28.03.16 г.

1.7. Персонал, осуществлявший испытания:

- сотрудники АО «АэроМАШ-АБ»;
- сотрудники ООО НПО «ИСБ»;
- приглашенные сотрудники ООО «Диагностика – М».

1.8. Объекты измерений:

- тест-объекты;
- имитаторы ВВ и ВУ;
- предметы бытовой химии.

1.9. Испытания проводились в соответствии с согласованной Программой и методикой испытаний.

1.10. Условия испытаний прибора:

- температура окружающего воздуха от +20 - +25 С;
- относительная влажность воздуха – от 45 до 80%;
- атмосферное давление – от 600 до 800 мм рт. Ст.

2. Результаты испытаний.

2.1 Обнаружение и идентификация паров имитаторов ВВ (п. 3.1 программы):

2.1.1 Бесконтактный способ отбора проб:

Имитатор ВВ	НИТРОСКАН	Примечание
Тест - объект	+	
Тротил	-	+ после подстройки чувствительности
ПВВ-5А	+	
ПВВ-7	+	
ЭВВ-11	+	
АС-4	+	
СЗ-1Э	+	

2.1.2. Проверка на ложные срабатывания от предметов бытовой химии:

Силиконовая смазка	-	
Водка		
Полироль		
Туалетная вода		
Уайт спирит		
Ацетон		
Спрей		
Одеколон		
Крем до и после бритья	-	
Мыло		

2.2. Время анализа (п. 3.2 программы) – не более 2 сек.

2.3. Подготовка к работе после включения – 3 сек.

2.4. Ложных срабатываний по предметам бытовой химии не зафиксировано.

3. Замечания.

3.1. Для замены аккумулятора необходимо вскрывать прибор, что неудобно при эксплуатации. (Не предусмотрена зарядка аккумулятора отдельно от прибора).

3.2. Для срабатывания прибора на пары ВВ необходим ручной способ настройки чувствительности прибора, что не исключает ошибку оператора при ее проведении.

3.3. Звуковой сигнал при обнаружении ВВ подается в наушник, а световым сигналом является кратковременное моргание дисплея, что недостаточно удобно для оператора.

3.4. Малый срок хранения сенсоров.

3.5. Отсутствует заключение сертификационного органа (МВД, ФСБ), подтверждающее заявленные характеристики прибора, его чувствительности и номенклатуре выявляемых опасных веществ.

4. Предложения:

- 4.1. Предусмотреть «горячую» замену аккумулятора.
- 4.2. Рассмотреть возможность индикации и контроля состояния сенсора и аккумуляторной батареи.
- 4.3. Внедрить автоматический способ настройки чувствительности.
- 4.4. Упростить процедуру обслуживания прибора по окончании работы.
- 4.5. Настройка чувствительности не должна выходить за пределы требований ГОСТ Р 55249-2012 по обнаружению паров ТНГ.
- 4.6. После устранения вышеуказанных замечаний рекомендуется провести повторные испытания в подразделениях АО «АэроМАШ-АБ» на участках досмотра пассажиров, ручной клади, багажа, грузов, почты при различных условиях окружающей среды.

От ЗАО «АэроМАШ-АБ»:
Главный специалист - эксперт

От ООО НПО «ИСБ»:
Директор по развитию

В.Р.Шевчук

А.А.Черепанов



ТАМОЖЕННЫЙ СОЮЗ ДЕКЛАРАЦИЯ О СООТВЕТСТВИИ

Заявитель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение «Интермолекулярные системы безопасности»,
 Основной государственный регистрационный номер: 1156678004746.
 Место нахождения: 620141, Российская Федерация, Свердловская область, город Екатеринбург, улица Армавирская, дом 20, офис 4К
 Фактический адрес: 620049, Российская Федерация, Свердловская область, город Екатеринбург, переулок Автоматики, дом 2
 Телефон: 83432882236, факс: 83432882263, адрес электронной почты: info@nitroscan.pro
в лице Генерального директора Пономарева Александра Александровича

заявляет, что

Мобильный обнаружитель взрывчатых веществ модель «НИТРОСКАН»
 Продукция изготовлена в соответствии с ТУ 4437-001-01411544-2015
изготовитель Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение «Интермолекулярные системы безопасности»,
 Место нахождения: 620141, Российская Федерация, Свердловская область, город Екатеринбург, улица Армавирская, дом 20, офис 4К
 Фактический адрес: 620049, Российская Федерация, Свердловская область, город Екатеринбург, переулок Автоматики, дом 2

код ТН ВЭД ТС 9027 80 170 0

Серийный выпуск

соответствует требованиям

ТР ТС 020/2011 "Электромагнитная совместимость технических средств"

Декларация о соответствии принята на основании

протокола испытаний № 1205-09 от 30.09.2015 года. Испытательный центр Общество с ограниченной ответственностью «ПромСертЮг», аттестат аккредитации регистрационный № РОСС RU.04ИАНО.002 действителен до 04.08.2016 года, адрес места нахождения: 344000, город Ростов-на-Дону, улица Береговая, дом 8, офис 204, адрес места осуществления деятельности: 353620, Краснодарский край, Щербиновский район, станция Старощербиновская, улица Красная, 119, литер В; 620102, РОССИЯ, Свердловская область, город Екатеринбург, улица Начдива Васильева, дом 1, здание производственного и бытового корпуса №4; 630008, город Новосибирск, улица Кирова 113; 153024, Ивановская область, город Иваново, улица Калашникова, дом 16

Дополнительная информация

Условия хранения продукции в соответствии с требованиями ГОСТ 15150-69. Срок хранения (службы, годности) указан в прилагаемой к продукции товаросопроводительной документации и/или эксплуатационной документации

Декларация о соответствии действительна с даты регистрации по 05.10.2020 включительно.



А. А. Пономарев

(подпись и печать руководителя организации-изготовителя или физического лица, зарегистрированного в качестве индивидуального предпринимателя)

Сведения о регистрации декларации о соответствии:

Регистрационный номер декларации о соответствии: ТС № RU Д-РУ.АЛ32.В.06719

Дата регистрации декларации о соответствии 06.10.2015

**ООО НПО «ИНТЕРМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ»
(ООО НПО «ИСБ»)**

ОКП 44 3710

Группа П48
(ОКС 17.180.30)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО НПО «ИСБ»



А.А. Пономарев

2015 г.

**МОБИЛЬНЫЙ ОБНАРУЖИТЕЛЬ ВЗРЫВЧАТЫХ
ВЕЩЕСТВ «НИТРОСКАН» («NITROSCAN»)**

Технические условия

ТУ 4437-001-01411544-2015

Дата введения в действие – 01.09.2015 г.

РАЗРАБОТАНО
ООО НПО «ИСБ»

2015

Подп. и дата

Мин. № дубл.

Экз., инв. №

Копии, и дата

СИСТЕМА СЕРТИФИКАЦИИ ГОСТ Р
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ

№ РОСС RU.AG19.H02793

Срок действия с 20.02.2016 по 19.02.2019

№ **1964826**

ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ рег. № РОСС RU.0001.11AG19 продукции ООО "Гарант-Тест", улица Тверская, дом 20, строение 1, помещение 1, комната 9, город Москва, Российская Федерация, 125009. Телефон +7(495)7413350, факс +7(925)5128515, адрес электронной почты guarant-test@yandex.ru.

ПРОДУКЦИЯ Мобильный обнаружитель взрывчатых веществ
 т.м. "НИТРОСКАН" ("NITROSCAN").
 Серийный выпуск ТУ 4437-001-01411544-2015.

КОД ОК 005 (ОКП):

44 3710

СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ
 ГОСТ 32137-2013, ГОСТ 30805.22-2013, ГОСТ 12.2.007.0-75, ГОСТ Р 52931-2008

КОД ТН ВЭД России:

9027 80 170 0

ИЗГОТОВИТЕЛЬ ООО НПО "Интермолекулярные системы безопасности". ИНН 6678057855. Адрес: 620141 Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Армавирская, д.20, оф.4К.

СЕРТИФИКАТ ВЫДАН ООО НПО "Интермолекулярные системы безопасности". ИНН 6678057855. Адрес: 620141 Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Армавирская, д.20, оф.4К.

НА ОСНОВАНИИ Протокол испытания № 1882-АТЛ/АЛ-2015 от 03.02.2015 года Испытательная лаборатория "Атлант-Тест" аттестат аккредитации № РОСС RU.001.21AB30 выдан 24.09.2010 года. Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, срок действия до 24.09.2015 года. адрес: 127410, город Москва, улица Инженерная, дом 18, корпус 2

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ Условия хранения и срок годности указаны на упаковке (этикетке). Знак соответствия указан на этикетке. Схема сертификации: 3.



Руководитель органа

О.В.Нечет

Эксперт

Костин В.Н.

Сертификат не применяется при обязательной сертификации



Акционерное общество
«Российский концерн по производству электрической
и тепловой энергии на атомных станциях»

(АО «Концерн Росэнергоатом»)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора –
директор по специальной безопасности

 Н.Н. Сафронов

« ___ » _____ 2016г.

ПРОТОКОЛ

31.05.2016

№ 9/09/931-н1

г.Москва

**совещания рабочей группы по рассмотрению и анализу инновационных
предложений по направлению физической защиты АЭС**

Присутствовали:

от Центрального аппарата АО «Концерн Росэнергоатом»

- | | |
|--|---------------|
| 1. Заместитель директора Департамента -
начальник отдела Департамента
специальной безопасности, председатель
рабочей группы | Лапардин С.П. |
| 2. Главный эксперт Департамента
специальной безопасности, член рабочей
группы | Петров В.А. |
| 3. Главный специалист Департамента
специальной безопасности | Бирюков А.П. |

от филиалов АО «Концерн Росэнергоатом»

- | | |
|---|-------------|
| 4. Начальник ИТО СБ Балаковской АЭС,
член рабочей группы | Катков О.Э. |
| 5. Заместитель начальника ИТО СБ | |

- | | |
|---|----------------|
| Белоярской АЭС, член рабочей группы | Кузнецов Я.Ю. |
| 6. Начальник ИТО СБ Калининской АЭС, член рабочей группы | Абалин А.Н. |
| 7. Начальник ИТО СБ Курской АЭС, член рабочей группы | Кокорев В.А. |
| 8. Начальник группы ИТО СБ Ленинградской АЭС, член рабочей группы | Пейцец А.В. |
| 9. Инженер ИТО СБ Нововоронежской АЭС | Чеботарев Э.В. |
| 10. Ведущий инженер ИТО СБ Смоленской АЭС, член рабочей группы | Никитин И.В. |
| 11. Начальник СБ ПАТЭС, член рабочей группы | Милешин М.В. |

от предприятий-поставщиков оборудования физической защиты

- | | |
|--|------------------|
| 12. Начальник управления по корпоративным проектам ЗАО «ЦеСИС НИКИРЭТ» | Панков И.Е. |
| 13. Руководитель направления ООО «Роникс» | Маликов К.Г. |
| 14. Системный архитектор ООО «Софтинтегро» | Лукьянов Ф.В. |
| 15. Руководитель проекта ООО «Т8» | Выходцев С.О. |
| 16. Первый заместитель генерального директора АО «НПК «Дедал» | Федяев Ю.С. |
| 17. Заместитель генерального директора по объектам атомной энергетики АО «ФЦНИВТ «СНПО «ЭЛЕРОН» | Подольский В.В. |
| 18. Первый заместитель главного конструктора - заместитель директора НИИСБ АО «ФЦНИВТ «СНПО «ЭЛЕРОН» | Куренков А.В. |
| 19. Заместитель главного конструктора - начальник управления АО «ФЦНИВТ «СНПО «ЭЛЕРОН» | Сидоров В.Д. |
| 20. Начальник отдела АО «ФЦНИВТ «СНПО «ЭЛЕРОН» | Клецков Е.В. |
| 21. Начальник отдела АО «ФЦНИВТ «СНПО «ЭЛЕРОН» | Нестеров А.А. |
| 22. Руководитель направления АО «ФЦНИВТ «СНПО «ЭЛЕРОН» | Свительский М.Ю. |
| 23. Заместитель главного инженера – начальник отдела программного обеспечения ЗАО «Алгонт» | Кривов Д.А. |
| 24. Генеральный директор АО «Тетис-КС» | Ванюк В.В. |
| 25. Главный инженер проектов АО «Тетис-КС» | Князев С.А. |
| 26. Генеральный директор ЗАО «Корпорация | |

- | | |
|--|----------------|
| «Российские высокие технологии» | Дылев Д.Н. |
| 27. Руководитель направления ОАО «Концерн «МПО-Гидроприбор» (Генеральный директор АО «Научно-производственный центр «Сонар») | Скрипак В.И. |
| 28. Заместитель начальника научно-исследовательского отдела ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова» | Кравец М.А. |
| 29. Начальник научно-исследовательской лаборатории ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова» | Батяев В.Ф. |
| 30. Заместитель генерального директора ООО «Спецпоставка» | Тупотин С.А. |
| 31. Заместитель начальника отдела ООО «Полюс-СТ» | Кравченко А.С. |
| 32. Заместитель генерального директора ООО «СТ-Периметр» | Михейкин С.А. |

ПОВЕСТКА ДНЯ:

1. Рассмотрение отчетов членов рабочей группы по поручениям, выданным ранее.
2. Рассмотрение инновационных предложений по направлению СФЗ АЭС.

Заслушав и обсудив презентации, доклады и комментарии членов рабочей группы по тематике повестки дня, обменявшись мнениями по существу рассматриваемых вопросов, приняв во внимание замечания и предложения,

РЕШИЛИ:

1. В случае невозможности участия в работе группы представителя АЭС, являющегося членом рабочей группы, направлять представителя, уполномоченного разъяснить позицию станции и отчитаться за порученные мероприятия.

Учитывать активность представителей АЭС в работе рабочей группы, а также проводимые на станциях испытания СФЗ при определении лучшей АЭС за внедрение инновационных технологий в области физической защиты.

Отв.: все АЭС

12. Ручной обнаружитель взрывчатых веществ «Nitroscan». Разработчик ООО «НПО «Интермолекулярные системы безопасности».

Заключение рабочей группы: Рекомендовать производителю обратиться в в/ч 68240 ФСБ России для получения заключения о соответствии заявленных технических характеристик на ручной и стационарный обнаружитель. Кроме того, принять меры к увеличению интервалов технического обслуживания.

Заключение рабочей группы: С учетом ограничений на эксплуатацию, связанных с оформлением разрешений и созданием зон безопасности, рекомендовать к применению совместно с ИДК в целях наращивания функционала ИДК, в том числе для просвечивания локальных поверхностей, которые затруднительно досматривать с помощью ИДК.

48. Комплекс интегрированной охраны «Невод». Поставщик-интегратор ООО «СофтИнтегро».

Заключение рабочей группы: Представлена волоконно-оптическая система для охраны распределенных (до 40 км) объектов «Дунай». При условии необходимости оснащения зон безопасности техническими средствами охраны, целесообразно рассмотреть возможность применения подобных систем с учетом экономического обоснования.

49. Программный комплекс видеонаблюдения Macroscop. Разработчик ООО «Сателлит Инновация».

Заключение рабочей группы: Комплекс видеонаблюдения позиционируется для второстепенных объектов без предъявления требований к системе как к СОЭН для СФЗ. По результатам эксплуатации, предоставить отчет для рассмотрения рабочей группы.

Отв.: САЭС

Срок: 2017г.

50. Организациям, представившим на рассмотрение рабочей группы инновационные разработки в области физической защиты направить в адрес ДСБ ценовую политику своих компаний по продемонстрированным средствам.

Отв.: АО «Тетис-КС», ЗАО «Корпорация «Российские Высокие Технологии», ОАО «Концерн «МПО-Гидроприбор», ООО «Роникс», ФГУП «ВНИИА им.Н.Л. Духова», ООО «Спецпоставка», АО НПК «Дедал», АО «ФИЦНИВТ «СНПО «Элерон», ООО «Полос-СТ», ООО «СТ-Периметр», ЗАО «ЦеСИС НИКИРЭТ», ООО «СофтИнтегро»

Срок: 01.07.2016

Таким образом, на заседании рабочей группы:

- Рассмотрено 70 инновационных технических предложения в области физической защиты;
- Рекомендовано к применению 19 техническое средство;
- Не рекомендовано к применению 4 технических средства;
- Выдано рекомендаций разработчикам по 38 техническим средствам;
- Принято решение о направлении информации по 3 техническим средствам по принадлежности в техническую дирекцию Концерна.

Председатель рабочей группы
по рассмотрению и анализу инновационных
предложений по направлению СФЗ АЭС



С.И. Лапардин

А.П.Бирюков, В.А.Петров
+7 (495) 783-01-43 доб. 14-20





ФЕДЕРАЛЬНАЯ
СЛУЖБА БЕЗОПАСНОСТИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(ФСБ России)

ЦЕНТР

12 .07.2016 № Ч-20006

г. Москва, 101000


А.А. Черепанову

2882236@nitroscan.pro

По поручению Администрации Президента Российской Федерации Ваше обращение на имя Президента Российской Федерации Центром рассмотрено

Подтверждаем готовность специалистов Центра к продолжению взаимодействия с ООО «НПО «Интермолекулярные системы безопасности» в части проведения испытаний изделия «Нитроскан» по завершению его доработки в соответствии с достигнутыми ранее договоренностями.

Заместитель начальника Центра

 Ю.В. Теплов



ООО НПО "Интермолекулярные системы безопасности"
Россия, 620049, г. Екатеринбург, пер. Автоматики, д. 2, оф. 212
<http://nitroscan.pro> e-mail: info@nitroscan.pro +7(343)288-22-36

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ
ОРГАНИЗАЦИИ ООО НПО «ИСБ»**

ООО НПО «Интермолекулярные системы безопасности», входящее в группу компаний «Завод «Промавтоматика», в промышленных масштабах изготавливает мобильный обнаружитель нитросодержащих взрывчатых веществ "NITROSCAN "и систему стационарных датчиков «Нитроскан-модуль».

Генеральный директор
ООО НПО «ИСБ»



/А.А. Пономарев/