


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Сибирское отделение РАН
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука
(ИНГГ СО РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
по научной работе, д.г.-м.н.
 Л.М. Бурштейн

«___» _____ 2017 г.

ИСПЫТАНИЕ СЕНСОРНОГО МАТЕРИАЛА ДЕТЕКТОРА ПО
ОБНАРУЖЕНИЮ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ.

Отчет о научно-исследовательской работе

От ИНГГ СО РАН:

с.н.с лаборатории полевых аналитических и
измерительных технологий, к.т.н.

г.н.с., д.т.н.



М.Н. Балдин



В.М.Грузнов

От ФТИ УрФУ:

Руководитель НИР, доцент

К.О. Хохлов

Ответственный исполнитель НИР,
инженер ФТИ УрФУ, к.т.н.

А.А. Баранова

Новосибирск

2017

1. Объект испытаний

Сенсорный материал ST1 для люминесцентного детектора “Заслон М” для обнаружения нитросодержащих взрывчатых веществ (ВВ), выпуска 2017 года (далее – детектор).

2. Цель испытаний

Оценка пороговой чувствительности детектора с сенсорным материалом ST1.

3. Объем испытаний

3.1 Оценка отклика детектора с сенсорным материалом ST1 на три концентрации паров 2,4,6-ТНТ. Определение пороговой чувствительности детектора с сенсорным материалом ST1. Формула сенсорного материала с тушителями представлена на рисунке 1.

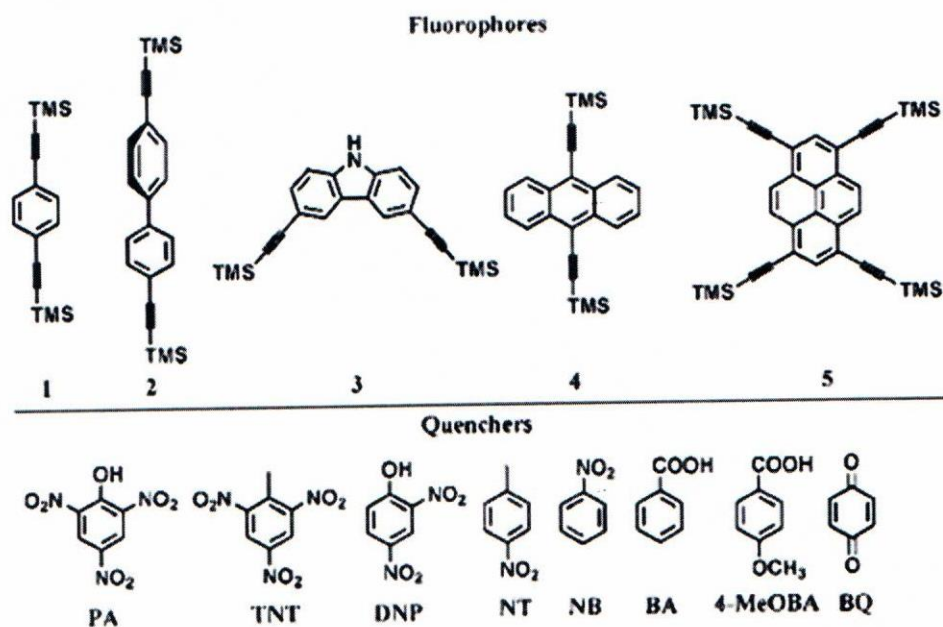


Рисунок 1 - Формула сенсорного материала с тушителями

4. Общие положения

4.1 Испытания проводились сотрудниками кафедры экспериментальной физики УрФУ Барановой А.А., Хохловым К.О. и старшим научным

сотрудником Лаборатории полевых аналитических и измерительных технологий ИНГГ СО РАН Балдиным М.Н.

4.2 Место и время испытаний – г. Новосибирск, с 23 по 25 мая 2017 г.

5. Материально-техническое обеспечение

5.1 Персональный компьютер.

5.2 Компрессор с производительностью 1 л/мин.

5.3 Детектор нитросодержащих взрывчатых веществ “Заслон М” [1,2]. Внешний вид представлен на рисунке 2. Чувствительность детектора имеет зависимость от температуры. По этой причине детектор рассматривается как прибор, предназначенный для использования в помещениях при комнатной температуре.

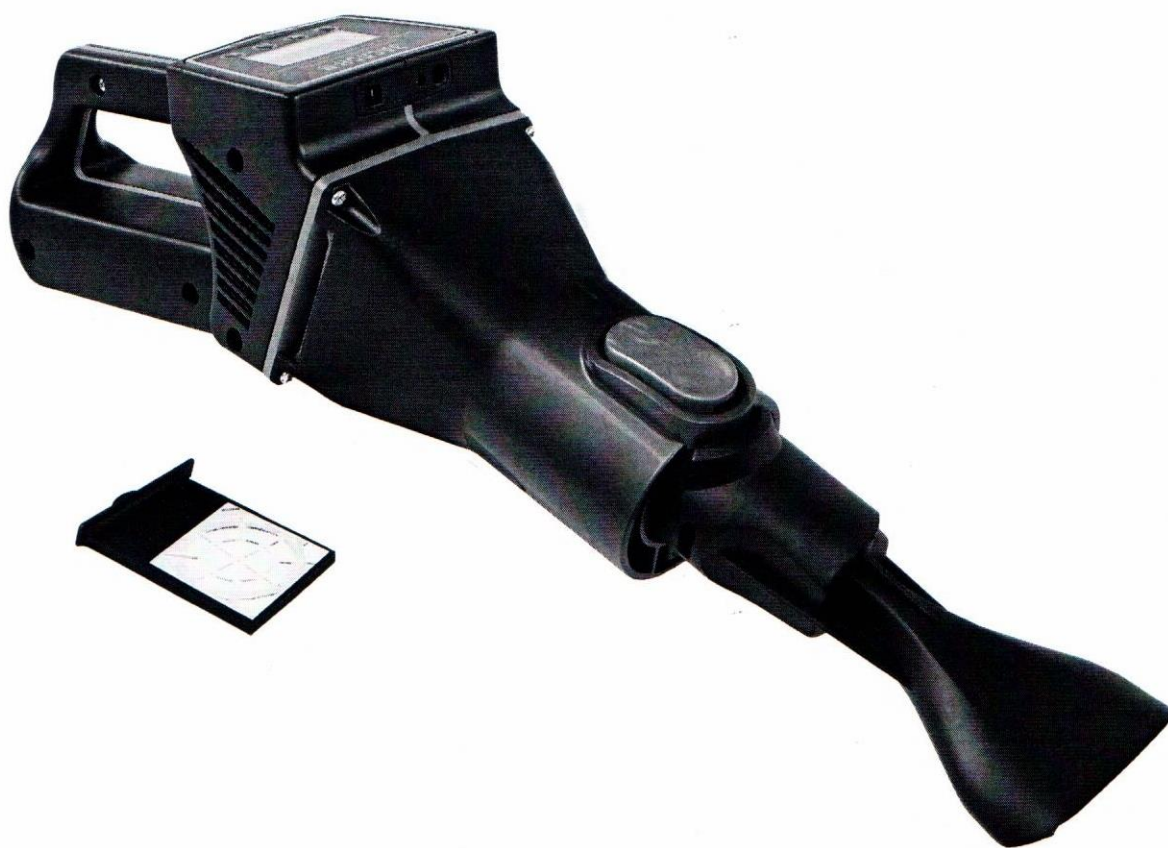


Рисунок 2 – Внешний вид детектора взрывчатых веществ.

5.4 Набор сенсорных элементов, на которые нанесен сенсорный материал. Конструкция сенсорных элементов приведена в [3].

5.5 Набор генераторов Д1, Д2, Д4 стандартных концентраций паров 2,4,6-ТНТ, обеспечивающих концентрации:

Д1 – 1×10^{-12} г/см³, Д2 – $4,5 \times 10^{-13}$ г/см³, Д4 – $4,6 \times 10^{-14}$ г/см³.

Генераторы имеют значительную зависимость вырабатываемой концентрации от температуры t , выраженной в градусах Цельсия, которая описывается формулой:

$$K = 0.0712e^{0.1319t}, \quad (1)$$

где, K – температурный коэффициент, на который необходимо домножать приведенные значения концентраций.

Температурный коэффициент составляет 1,91 для $t = 25$ °С. Методика получения стандартных концентраций паров 2,4,6-ТНТ, предоставленная Балдиным М.Н., и характеристики генераторов пара приведены в ПРИЛОЖЕНИИ.

6. Условия проведения испытаний

6.1 Испытания проводились при комнатной температуре $25 \pm 0,2$ °С и относительной влажности не более 55 % в помещении, не загрязненным дымом, парами взрывчатых веществ, кислот и других химически активных веществ.

6.2 Генераторы пара использовались только при проведении измерений. В паузах между измерениями необходимо было закрывать входное и выходное отверстия специальными крышками.

6.3 Определение параметров сенсорного материала детектора производилась при непрерывном контроле температуры окружающей среды.

6.4. Режимы работы детектора.

6.4.1. Калибровка. Режим, предшествующий режиму измерения. При включенной продувке воздуха производится измерение уровня сигнала. Выбирается такой коэффициент, при котором сигнал является оптимальным. Если это условие не выполняется, то коэффициент устанавливается максимальным. Если при этом уровень сигнала менее половины полного диапазона, то появляется сообщение о неудавшейся калибровке, что может свидетельствовать об отсутствии сенсора или о его непригодности для дальнейшей работы. На индикаторе отображается текущее значение калибровки и величина сигнала в относительных единицах.

6.4.2. Измерение. При включенной продувке воздуха производится анализ изменения сигнала во времени. По динамике изменения делается вывод о степени опасности (наличия паров ВВ в окружающем пространстве). Предусмотрено три уровня тревоги: «Внимание», «Тревога» и «Опасность». Они отличаются скоростью падения интенсивности люминесценции при измерении. На индикаторе отображается текущее значение сигнала в относительных единицах и уровень опасности при обнаружении. Каждому уровню соответствует звуковой сигнал разного тона.

6.4.3. Настройка. В этом режиме производится настройка порога срабатывания. По умолчанию величина порога устанавливается 5 относительных единиц, что при изменении порога за 5 секунд соответствует уровню «Внимание».

6.4.4. Выключение. Перевод прибора в спящий режим, характеризующийся минимальным энергопотреблением.

7. Порядок проведения испытаний

Испытания проводились следующим образом. Датчики подсоединялись к компрессору входным отверстием. Выходное отверстие помещалось напротив воздухозаборника прибора вплотную, таким образом, чтобы весь прокачиваемый воздух с парами ТНТ поступал в оптическую систему детектора, где размещен сенсорный элемент. Проводились измерения падения интенсивности люминесценции от времени. Перед началом измерения проводилась прокачка чистого воздуха в течение 10 сек. После этого начиналось измерение интенсивности люминесценции таким образом: три раза повторялись циклы с генератором пара (20 сек.) и без него (10 сек.). Результатом экспериментов являются диаграммы зависимости интенсивности люминесценции в процентном отношении к исходному уровню от времени.

8. Терминология.

8.1. **Разрешающая способность** – определяется, как погрешность 10-разрядного аналого-цифрового преобразователя, и составляет значение 0,1%.

8.1. **Чувствительность** - изменение сигнала соответствует уровню падения флуоресценции 0,5% за 5 сек или 1% за 10 сек. Требование, представленное в техническом задании.

8.2. **Порог обнаружения** – изменение сигнала имеет двукратное превышение над собственным разрешением измерительного тракта прибора. Это

соответствует значению 0,2 %. Требование, представленное в техническом задании.

9. Результаты испытаний и их обсуждение.

Диаграммы зависимости интенсивности люминесценции от времени для разных генераторов представлены на рисунке 3.

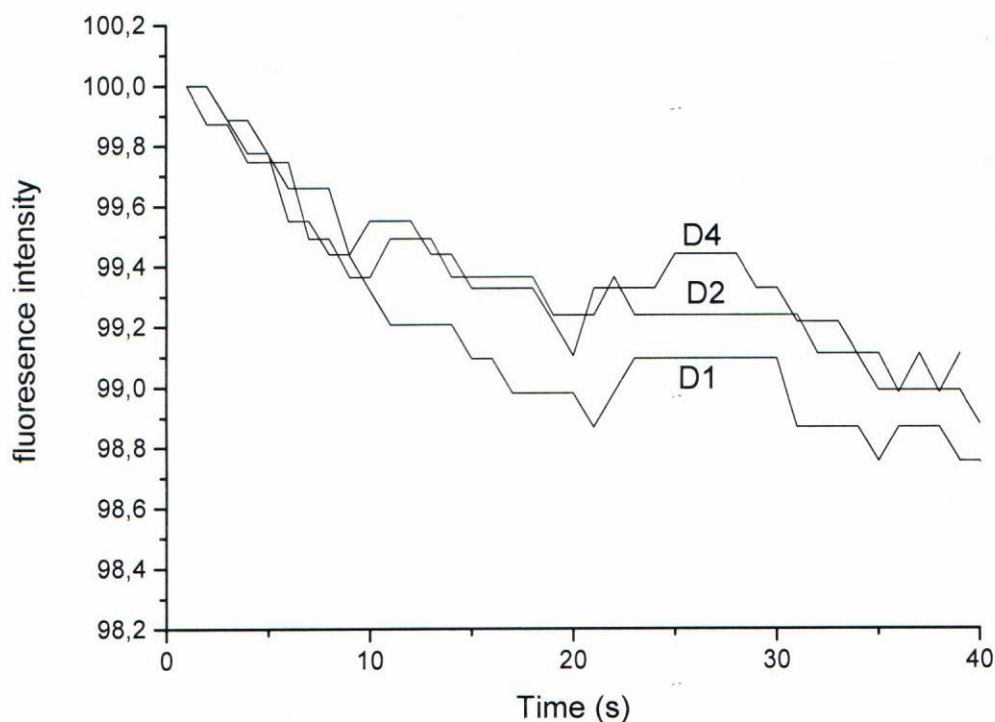


Рисунок 3 – Интенсивность люминесценции для разных генераторов пара

Как было сказано выше, измерение проводилось три раза: повторялись циклы с генератором пара (20 сек.) и без него (10 сек.). На рисунке 3 приведен только первый цикл из трех, как наиболее значимый по чувствительности. Видно, что в интервал времени до 20-й секунды наблюдается падения уровня сигнала. Следующий временной интервал с 20 по 30 с. В данный временной промежуток, наблюдается восстановление детектора, т.е. сенсорный материал изолируется от генератора пара и через него прокачивается чистый воздух. В идеальном случае, должно наблюдаться восстановление сенсорного материала с точки зрения люминесценции практически до исходного уровня. В связи с тем, что мы работаем на пределе обнаружение, данный факт не явно выражен.

Также можно заметить, что за первые 2 секунды имеется отклик детектора 0,2 %, что соответствует порогу обнаружения. На этом основании

можно сделать вывод, что реакция детектора составляет временной интервал до 2 секунд, но он не является временем срабатывания, соответствующим чувствительности.

Т.к. по ТЗ критические времена срабатывания определены в интервале до 10 сек., то дальнейшие рассуждения проведены именно для этого интервала.

Падения интенсивности за первые 10 секунд составили $\Delta 1 = 0,79\%$, $\Delta 2 = 0,74\%$ и $\Delta 3 = 0,56\%$ для датчиков 1, 2 и 4 соответственно. Для дальнейших расчетов использовались количественные оценки ВВ за данный интервал времени. Это соответствует количественным значениям $3,18 \times 10^{-10}$, $1,43 \times 10^{-10}$ и $1,46 \times 10^{-11}$ г соответственно.

Количественные значения определялись простым умножением концентрации на объем продуваемого воздуха за 10 секунд. Разрешающая способность детектора, которая определяется, как погрешность 10-разрядного аналого-цифрового преобразователя, и составляет значение 0,1%. Чувствительность детектора можно вычислить по формуле:

$$\text{Ч} = K \cdot C_n \cdot \frac{F_1}{F_n}, \quad (2)$$

где: K – температурный коэффициент, C_n – концентрация генераторов пара ($n = 1, 2$ или 4), F_1 – величина падения сигнала по ТЗ (1%), F_n – измеренная величина падения сигнала. Для генераторов пара 1:

$$\text{Ч} = 1,91 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{1\%}{0,79\%} = 2,4 \times 10^{-12} \text{ г/см}^3$$

Таким образом, для генераторов пара 1, 2 и 4 вычисленные значения составили $2,4 \times 10^{-12}$, $1,16 \times 10^{-12}$ и $1,6 \times 10^{-13}$ г/см³ соответственно.

Порог обнаружения детектора вычисляется по аналогичной формуле:

$$\text{П} = K \cdot C_n \cdot \frac{F_{0,2}}{F_n}, \quad (3)$$

Где: K – температурный коэффициент, C_n – концентрация генератора пара ($n = 1, 2$ или 4), $F_{0,2}$ – двухкратное превышение собственной разрешающей способности детектора (0,2 %), F_n – измеренная величина падения сигнала. Аналогично чувствительности, вычисленные значения порога составили $4,8 \times 10^{-13}$ г/см³, $2,3 \times 10^{-13}$ и $3,14 \times 10^{-14}$ г/см³.

Полученные числовые значения как для чувствительности, так и для порога имеют неоднозначный характер. Следуя логике должна соблюдаться пропорциональность падения сигнала люминесценции от концентрации ТНГ генераторов пара. Для оценки характера нелинейности построен график зависимости относительного падения сигнала от концентрации пара, представленный на рисунке 4. Так как основным критерием обнаружения паров ВВ является чувствительность детектора (поскольку предел обнаружения находится в зоне ложных срабатываний), дальнейшие рассуждения приводятся именно для этих значений.

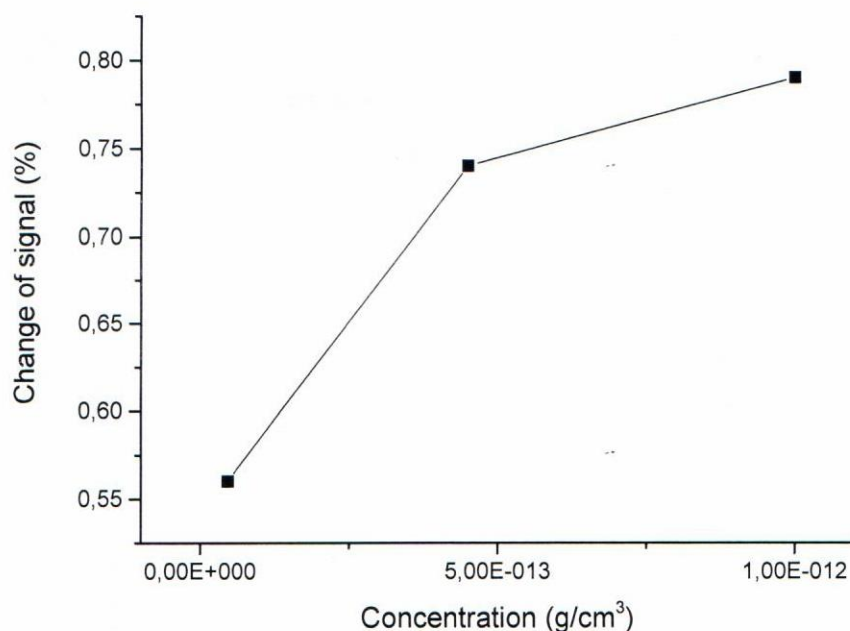


Рисунок 4 – Зависимость падения сигнала люминесценции от концентрации паров ВВ

На графике наблюдается нелинейность, которую можно вычислить по формуле:

$$INL = \frac{\Delta_2 - \frac{\Delta_1 + \Delta_3}{2}}{\Delta_1 - \Delta_3} \quad (4)$$

Такую значительную нелинейность (почти 30 %) можно объяснить неравномерным разбавлением потока воздуха из генераторов и получением в результате этого концентраций близких по значению, и не отличающихся пропорционально концентрациям генераторов пара. При этом падение сигнала становится близким для разных генераторов. Из рисунка видно, что, не смотря на наличие пара из датчиков 2 и 4, падение люминесценции в интервале от 10

с до 20 не наблюдается ведет себя как чистый воздух. Падение наблюдается только для датчика 1с наибольшим содержанием паров ТНТ.

Генератор пара 1 имеет разбавление меньше других, то гарантированно можно утверждать, что детектор имеет чувствительность, соответствующую вычисленному значению для этого генератора, т.е. $2,4 \times 10^{-12}$ г/см³.

Несмотря на не слишком высокую чувствительность детектора, по сравнению с подобными приборами, следует подчеркнуть, что время реакции детектора составляет 1-2 секунды в лучшем случае, и 5 секунд, заявленные в ТЗ на детектор, при незначительной концентрации паров ВВ.

10. Резервы повышения чувствительности.

1. Синтез и исследование других чувствительных материалов.
2. Изменение режима работы обнаружителя - возможной модуляции первичного сигнала.
3. Доработка алгоритма обработки исследуемого сигнала.

В заключение нужно отметить, что результаты испытаний свидетельствуют о перспективности метода люминесценции для обнаружения нитросодержащих взрывчатых веществ.

Получение стандартных концентраций паров 2,4,6-ТНТ

Для получения известной концентрации в воздухе использовались устройства приготовления стандартных газовых смесей пара 2,4,6-ТНТ в интервале $(4.6-9) \times 10^{-14}$ г производства ИНХ СО РАН [4] (генераторы стандартных концентраций ТНТ (ГСК ТНТ)). Устройства содержат сетки из нержавеющей стали, покрытые слабым раствором 2,4,6-ТНТ в полифениловом эфире 5Ф-4Э (раствор производства ОАО «Гос НИИ «Кристалл», ТУ 84-08628424-803-2004). Из-за постоянства парциального давления пара над плоской поверхностью раствора датчики обеспечивают постоянную концентрацию пара как в динамических, так и в статических системах. Через ГСК ТНТ пропускали поток чистого воздуха от компрессора со скоростью 1 л/мин, обеспечивающий сохранение равновесного распределения ТНТ между потоком воздуха над поверхностью сеток с раствором 2,4,6-ТНТ и раствором в соответствии с рекомендациями [4]. Поток воздуха на выходе генератора пара содержал концентрацию C , близкую к концентрации ТНТ над поверхностью сеток.

При проведении проверки использовались генераторы стандартных концентраций пара ТНТ №№ 1, 2, и 4. В таблице П1 приведены значения концентраций паров ТНТ при 20 °С.

Таблица П1

№№	$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация паров ТНТ, г/см ³
1	20	10^{-12}
2	20	4.5×10^{-13}
3	20	10^{-13}
4	20	4.6×10^{-14}

В таблице П2 приведены коэффициенты K изменения концентрации пара от температуры.

Таблица П2

$t, ^\circ\text{C}$	K
18	0.76
19	0.87
20	1
21	1.14
22	1.3
23	1.48
24	1.69
25	1.91

1. Хохлов К.О., Баранова А.А., Зырянов Г.В., Ковалев И.С., Чупахин О.Н. Прибор для мобильного обнаружения взрывчатых и наркотических веществ // Патент RU 159783 Оpubл. 20.02.2016. Б. № 5
2. New 4,5-di(hetero)arylpyrimidines as sensing elements for detection of nitroaromatic explosives in vapor phase / E. V. Verbitskiy, A. A. Baranova, K. O. Khokhlov, et. al. // Dyes and Pigments. – Available online 29 October 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.10.039>.
3. Зырянов Г.В., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Хохлов К.О., Баранова А.А. Сенсорный элемент для фотолюминесцентного или оптического детектора паров Патент RU 148668 // Оpubл. 10.12.2014. Б. № 34.
4. Надолинный В.А., Коломиец Ю.Н., Мардежова Г.А., Даниленко А.М., Пронин В.Г. Способ приготовления стандартных газовых смесей и устройство для его осуществления. Патент № 2410678 РФ // 2011. Б. и. № 3.

В пачке пронумеровано, прошнуровано
и скреплено печатью 12 листов

Генеральный директор _____ И. В. Звиняцковский

