© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2021
УДК 623.459.59
https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-4-339-352

Перспективы создания отечественных пробоотборных систем контроля загрязненности воздушной среды, функционирующих на основе метода Фурье-спектроскопии

В.А. Иноземцев, И.Н. Ефимов, А.А. Позвонков, С.С. Колбинев

Федеральное государственное бюджетное учреждение «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации, 412918, Российская Федерация, Саратовская обл., г. Вольск-18, ул. Краснознаменная, д. 1

Поступила 25.08.2020 г. Исправленный вариант 24.11.2021 г.
Принята к публикации 20.12.2021 г.

Одним из лимитирующих факторов применения дистанционных газосигнализаторов пассивного типа, существенно ограничивающим возможности метода инфракрасной Фурье-спектроскопии, является наличие атмосферы между объектом индикации и измерительной аппаратурой. Данной проблемы можно избежать при конструировании пробоотборных технических средств химической разведки и контроля. *Цель работы* – оценка перспектив разработки на отечественной элементной базе пробоотборных технических средств химического контроля – газосигнализаторов, функционирующих на основе метода Фурье-спектроскопии. В качестве прототипов предполагаемого технического средства рассматривались переносные приборы с конструктивом «all-in-one» (все-в-одном), т.е. позволяющие произвести обнаружение и идентификацию загрязняющих веществ в месте применения, без дополнительной пробообработки и анализа объекта индикации. Проведенное обоснование технического облика перспективных пробоотборных технических средств для экспресс-мониторинга зараженности воздушной среды позволило предложить принципиальную оптическую схему базового блока предполагаемого технического средства, в котором излучение от инфракрасного излучателя (глобара), оснащенного проекционной оптикой, попадает внутрь многопроходовой газовой кюветы, через которую подается объект индикации. Пройдя заданное число переотражений, излучение выходит из кюветы и попадает на интерферометр. После модуляции в интерферометре излучение через интерференционный светофильтр распределяется на двух фотоприемных устройствах. Прогнозируемая чувствительность предполагаемого технического средства по парам токсичных химических веществ (10^{-4}–10^{-5} мг/л). Предопределяет возможность его использования в качестве портативного средства экспресс-газоанализа в составе мобильных диагностических групп и передвижных комплексов контроля РХБ заражения.

Ключевые слова: *мониторинг газовой среды; объект индикации; пробоотборное техническое средство; спектральные свойства веществ; физиологически активное вещество; Фурье-спектроскопия; химическая разведка и контроль.*

Библиографическое описание: *Иноземцев В.А., Ефимов И.Н., Позвонков А.А., Колбинев С.С. Перспективы создания отечественных пробоотборных систем контроля загрязненности воздушной среды, функционирующих на основе метода Фурье-спектроскопии // Вестник войск РХБ защиты. 2021. Т. 5. № 4. С. 339–352. https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-4-339-352*

В настоящее время еще сохраняются производственные мощности и арсеналы технических средств, которые могут быть использованы для применения химического оружия [1]. Кроме того, не все страны присоединились к Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении (КХО) [2].

С началом военного конфликта ее сдерживающая роль может отступить на второй план [3]. Одним из наиболее информативных методов идентификации боевых отравляющих веществ и других опасных для человека химических соединений считается инфракрасная Фурье-спектроскопия молекул в газовой фазе. Ключевыми областями ее применения являются качественная идентификация веществ, основанная на уникальности спектров поглощения и пропускания, и их количественный анализ, базирующийся на основной зависимости фотометрии – законе Бугера–Ламберта–Бера [4].

В настоящее время метод инфракрасной Фурье-спектроскопии успешно реализован в войсковых приборах химической разведки дистанционного действия (ПХРДД). Реализация данного метода, в совокупности с применением Фурье-преобразования регистрируемой спектральной информации, позволяет в режиме реального времени производить обнаружение паровой фазы летучих фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ), компонентов ракетного топлива и ряда сильнодействующих отравляющих веществ в приземном слое воздуха на расстояниях до нескольких километров. Банк спектральных данных приборов ПХРДД содержит десятки инфракрасных спектров, и, учитывая универсальность метода для обнаружения сложных органических соединений, может быть дополнен новыми.

Одним из лимитирующих факторов применения дистанционных газосигнализаторов пассивного типа, существенно ограничивающим возможности метода инфракрасной Фурье-спектроскопии, является наличие атмосферы между объектом индикации и измерительной аппаратурой. Присутствие переменных компонент в различных агрегатных состояниях и наличие естественных и антропогенных аэрозольных частиц у земной поверхности приводит к ослаблению полезного сигнала за счет оптического молекулярного поглощения, а также рэлеевского и аэрозольного рассеяния инфракрасного излучения [5]. Необходимость идентификации веществ при естественных температурных контрастах, наряду с вышеперечисленными факторами, существенно снижает вероятность идентификации за счет уменьшения отношения сигнал/шум в зарегистрированном спектре.

Кроме того, отсутствие априорной информации о толщине оптического слоя позволяет оценивать лишь интегральную концентрацию объекта индикации, а невозможность обеспечить начальную чистоту трассы, строго говоря, дает не абсолютное значение регистрируемой интегральной концентрации, а только ее относительное изменение. Данное обстоятельство существенно ограничивает возможность применения приборов серии ПХРДД, а также обуславливает отнесение данных технических средств к классу газосигнализаторов.

Всех вышеперечисленных недостатков, очевидно, можно избежать при конструировании пробоотборных технических средств химической разведки и контроля.

Цель работы – оценка перспектив разработки на отечественной элементной базе пробоотборных технических средств химического контроля – газосигнализаторов, функционирующих на основе метода Фурье-спектроскопии. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- анализировались технические характеристики зарубежных прототипов газосигнализаторов;
- на основе данных такого анализа проводилось обоснование технического облика отечественных аналогов и разрабатывалась принципиальная оптическая схема базового блока предполагаемого технического средства;
- оценивалась потенциальная чувствительность пробоотборных Фурье-газосигнализаторов.

Обзор зарубежных прототипов. Перечень зарубежных технических средств и комплексов анализа газов, функционирующих на основе технологии FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) – инфракрасной Фурье-спектроскопии, весьма обширен и включает в себя стационарные лаборатории химических производств, передвижные лабораторные комплексы и автономные технические средства различной степени портативности. В качестве прототипов предполагаемого технического средства рассматривались переносные приборы с конструктивом «all-in-one» (все-в-одном), т.е. позволяющие произвести обнаружение и идентификацию загрязняющих веществ в месте применения, без дополнительной пробообработки и анализа объекта индикации.

В первую очередь следует отметить разработку фирмой «ThermoScientific» портативной модели инфракрасного Фурье-спектрометра TruDefender FTG (рисунок 1).

Фурье-спектрометр TruDefender FTG (FTG – Fourier Transform infrared spectroscopy Gases) используется для оснащения мобильных диагностических групп с целью идентификации газообразных химикатов в бочках, барабанах, баллонах и других замкнутых емкостях, а также жидких или твердых веществ, находящихся в таких же емкостях, по их газовой фазе. Анализ происходит путем регистрации инфракрасных спектров пропускания излучения с использованием специального зонда –

открытой оптической кюветы с отверстиями, предназначенными для обеспечения взаимодействия паровой фазы анализируемого вещества с ИК-излучением.

Для проведения анализа зонд спектрометра помещается в область над жидким или твердым объектом, находящимся в замкнутом объеме, или в емкость, заполненную газом. Через отверстия в зонде пары химиката или газ попадут в зонд. ИК-излучение из прибора попадает в нижнюю часть зонда, проходит вдоль него и отражается зеркалом в верхней части зонда. Получающийся спектр интерпретируется встроенным программным обеспечением.

В конструкции прибора применен классический интерферометр Майкельсона с пироэлектрическим широкополосным фотоприемником. База спектральных данных содержит несколько тысяч инфракрасных спектров веществ. Прибор имеет небольшие габаритные размеры, позволяющие его индивидуальное использование, емкость ион-литиевых аккумуляторов обеспечивает непрерывную работу приборов в течение 4 часов при 25 °С. Толщина поглощающего слоя анализируемого воздуха, взаимодействующего с инфракрасным излучением в насадке, используемой в качестве съемного кюветного отделения ~ 0,18 м.

Практический опыт работы авторов с данным техническим средством свидетельствует о том, что обнаружению подлежат концентрации насыщенных паров, образующиеся над значительным количеством объектов индикации, находящихся в жидком или твердом агрегатном состоянии. Использование данного прибора в качестве средства оперативного контроля присутствия паровой фазы

Рисунок 1 – *Портативный инфракрасный Фурье-спектрометр TruDefender FTG. См. Handheld FTIR for Chemical Identification. URL: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/brochures/truedefenderFTG (дата обращения: 26.08.2020)*

токсичных химикатов в пороговых концентрациях нецелесообразно ввиду его недостаточной (10^{-1} мг/л) чувствительности.

Заслуживает внимания продукция фирмы «Gasmet Technologies Oy» (Финляндия), занимающейся разработкой оборудования для экологического мониторинга на основе FTIR-технологий[1]. Компания выпускает как стационарные системы контроля промышленных выбросов, так и портативные (носимые) технические средства, в частности, промышленные га-

[1] Gasmet Technologies Oy. URL: www.gasmet.com/products/portable-gas-analyzers/ (дата обращения: 17.04.2020).

Рисунок 2 – *Инфракрасный Фурье-газоанализатор Gasmet GT5000 Terra (Handheld FTIR for Chemical Identification. URL: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/brochures/truedefenderFTG (дата обращения: 26.08.2020)).*

Рисунок 3 – *Инфракрасный Фурье-газоанализатор Gasmet DX4040 (Handheld FTIR for Chemical Identification. URL: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/brochures/truedefenderFTG (дата обращения: 26.08.2020)).*

зоанализаторы DX4040 и GT5000 Terra и заявляемые производителем как переносные инфракрасные Фурье-спектрометры для мониторинга технологических газов и контроля химического состава воздуха рабочей зоны в режиме реального времени. Приборы имеют схожий форм-фактор, незначительно различаются техническими характеристиками, внешний вид с вариантами применения представлены на рисунках 2 и 3.

Приборы имеют аналогичный TruDefender FTG принцип функционирования, но гораздо более сложное конструктивное исполнение, тем не менее, могут быть автономно использованы в полевых условиях. В отличие от TruDefender FTG газовые кюветы, используемые в данных технических средствах, являются многоходовыми и интегрированы в корпус прибора. Система воздушных магистралей и встроенный насос обеспечивает подачу анализируемого воздуха в кювету, газоотвод, а также подачу инертного газа для калибровки (предварительной регистрации фона в газовой кювете). В качестве инертного газа используется чистый азот, не имеющий спектральных особенностей в инфракрасной области спектра. Техническое средство оснащено системой фильтрации от аэрозольных частиц, кюветное отделение в режиме анализа нагревается до 50 °С, с целью исключения конденсации паров влаги на оптические окна.

Анализ зарегистрированных спектров осуществляется с использованием специального программного обеспечения Calcmet. Вывод результатов газоанализа и управление режимами работы осуществляется с применением отдельного портативного беспроводного интерфейса (см. рис. 2), в качестве которого используется сенсорный планшет или пульт управления.

В таблице 1 приведены основные технические характеристики описанных выше технических средств, доступные из открытых источников.

Данные о возможности индикации паров токсичных химических веществ с использованием приведенных выше технических средств, и, тем более, чувствительности обнаружения данных объектов индикации в открытом доступе отсутствуют.

Обоснование технического облика отечественных аналогов. На основе анализа конструктивного исполнения вышеперечисленных технических средств, патентного поиска в области создания отечественных [6, 7] и зарубежных [8–12] средств химического контроля и данных, представленных в таблице 1, специалистами отдела технических средств химической разведки и контроля проведено обоснование технического облика перспективных пробоотборных технических средств для экспресс-мониторинга зараженности воздушной среды токсичными химикатами на базе портативных инфракрасных Фурье-газоанализаторов.

Основной задачей предлагаемых перспективных технических средств мониторинга газовой среды на основе Фурье-спектрометров является поиск, обнаружение, идентификация и определение концентраций токсичных химикатов и сильнодействующих ядовитых веществ в режиме реального времени. Очевидно, что такие параметры Фурье-спектрометра, как спектральное разрешение и спектральный диапазон работы определяются теми классами веществ, которые подлежат идентификации. Именно спектральные свойства идентифицируемых веществ – ширина их линий или полос поглощения (испускания) задают минимально необходимое спектральное разрешение при-

Таблица 1 – *Технические характеристики зарубежных портативных газоанализаторов – Фурье-спектрометров*

Технические характеристики	TruDefender FTG[1]	GT5000 Terra[2]	DX 4040[2]
Спектральный диапазон, $см^{-1}$	650-4000	900-4200	900-4200
Спектральное разрешение, $см^{-1}$	4	8	8
Фотоприемное устройство	неохлаждаемое, пироэлектрическое	охлаждаемое, Пельтье	охлаждаемое, Пельтье
Кювета (тип, характеристики)	внешняя открытая, двухходовая, оптический путь – 0,2 м	встроенная многоходовая, объем - 0,5 л, оптический путь – 5 м	встроенная многоходовая, объем - 0,4 л, оптический путь – 9,8 м
Время анализа, мин	~1	~2	~2
Скорость отбора воздуха, л/мин	-	~2	~1,5
Размеры, мм	288×115×54	450×287×166	406×390×161
Масса, кг	1,4	9,4 с аккумулятором 8,0 без аккумулятора	13,8 с аккумулятором 12,4 без аккумулятора
Время работы, ч	4	3	2,5

[1] TruDefender FTG. URL: https://cbrnetechindex.com/p/3560/Thermo-Fisher-Scientific-Inc/TruDefender-FTG (дата обращения: 26.08.2020).
[2]Handheld FTIR for Chemical Identification. URL: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/brochures/truedefenderFTG (дата обращения: 26.08.2020).

бора в целом, а их спектральное положение – необходимый рабочий диапазон спектрометра. В дальнейшем, при обосновании параметров перспективного Фурье-газоанализатора, было принято, что основными объектами индикации данного технического средства будут являться пары ФОВ (зарин, зоман, V-газы), отравляющих веществ кожно-нарывного действия (иприт, люизит), общеядовитого и удушающего действия (фосген, дифосген, синильная кислота, хлорциан).

Для простых молекул типа CO, CH_4, NO, NH_3, H_2S и т.п. ширина линии колебательно-вращательного перехода составляет около 0,1 $см^{-1}$. Для идентификации большей части токсичных химикатов такое разрешение избыточно. У подавляющего большинства фосфорорганических соединений и сложных органических веществ, включая циклические соединения, ширина полос поглощения составляет от 15 $см^{-1}$ и более [13]. Однако, с учетом необходимости идентификации таких низкомолекулярных веществ, как синильная кислота, хлорциан и фосген, оптимальной представляется величина спектрального разрешения на уровне 4–8 $см^{-1}$, при которой колебательно-вращательные переходы молекул данных веществ спектрально не разрешены, но характерные огибающие колебательно-вращательных переходов отчетливо идентифицируются.

Детальный анализ спектра пропускания атмосферного воздуха и спектров токсичных химикатов в средней инфракрасной области показал, что наиболее информативными участками спектра (с учетом поглощения излучения углекислым газом и парами воды) для индикации вышеперечисленных веществ являются следующие диапазоны (рисунок 4).

Спектры зарегистрированы в с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра «Инфралюм ФТ-02». На рисунке 4А представлен ненормированный спектр источника инфракрасного излучения типа глобар в интервале 500–4000 $см^{-1}$, прошедшего через слой атмосферного воздуха протяженностью 6400 мм. На рисунках 4Б и 4В представлены два так называемых «окна прозрачности» – наиболее предпочтительные для регистрации нормированных спектров токсичных химикатов области спектра, 700–1300 $см^{-1}$ (7,7–14,3 мкм) и 2400–3500 $см^{-1}$ (2,8–4,2 мкм).

Перейдем к обоснованию выбора типа фотоприемного устройства (ФПУ). ФПУ явля-

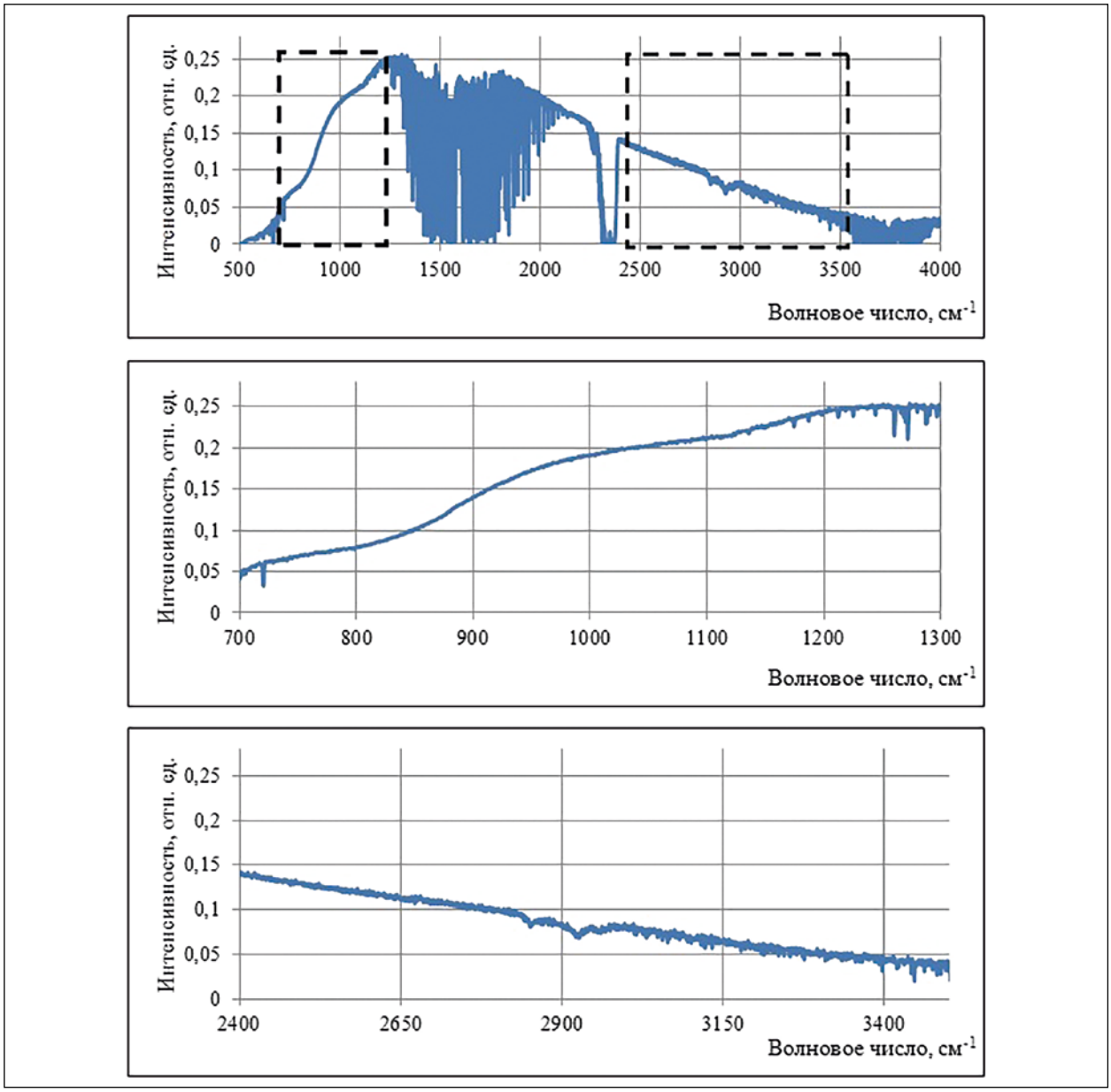

Рисунок 4 – *Спектры пропускания инфракрасного излучения глобара (T~1500 K) атмосферным воздухом. А – фоновый спектр 500–4000 см$^{-1}$; Б – 1-е «окно прозрачности» 700–1300 см$^{-1}$ (7,7–14,3 мкм); В – 2-е «окно прозрачности» 2400–3500 см$^{-1}$ (2,8–4,2 мкм). Фотографии авторов.*

ется одним из основополагающих элементов спектрометра, поскольку именно оно определяет рабочий диапазон спектра, чувствительность и предельную скорость сканирования. Обосновывая выбор фотоприемного устройства, помимо рабочего спектрального диапазона, следует учесть высокую токсичность предполагаемых объектов индикации, что обуславливает необходимость как можно сильнее уменьшить их порог обнаружения за счет увеличения обнаружительной способности. С учетом выбранного спектрального интервала – средней ИК-области, и определенных на предыдущем этапе исследований «окон прозрачности», а также обнаружительной способности ФПУ из существующей элементной базы, целесообразно предположить 2 основных подхода к выбору данных устройств:

- использование ФПУ для всего среднего ИК-диапазона (как это реализовано в рассмотренных ранее технических средствах типа TruDefender FTG – 650–4000 см$^{-1}$, и GT5000 Terra и DX 4040 – 900–4200 см$^{-1}$);

- использование ФПУ для выбранных спектральных интервалов 700–1300 см$^{-1}$ (7,7–14,3 мкм) и 2400–3500 см$^{-1}$ (2,8–4,2 мкм) с учетом их физических ограничений (рисунок 5).

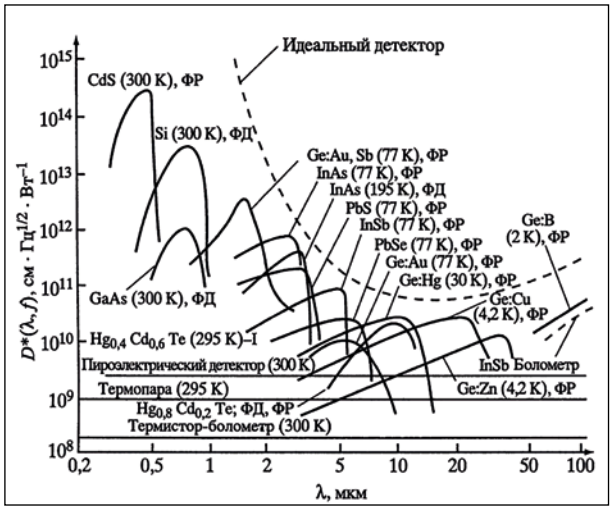

Рисунок 5 – ***Величины обнаружительных способностей инфракрасных фотоприемных устройств [14]***

Для работы в среднем ИК-интервале выбор типа ФПУ представлен фоторезисторами и фотодиодами на основе двойных и тройного соединений металлов, пироэлектрическими приемниками, микроболометрами и термопарами [15, 16]. ФПУ на основе микроболометров и термопар имеют физически ограниченную рабочую полосу частот, не превышающую десятков Гц, что существенно ограничивает скорость сканирования и увеличивает время наблюдения. С точки зрения обнаружительной способности и возможности автономного исполнения систем охлаждения наиболее целесообразно применение ФПУ на основе соединений «кадмий-ртуть-теллур» (КРТ) [17].

Применительно к первому подходу, наиболее перспективным направлением применения являются КРТ фотоприемники, охлаждаемые каскадом ячеек Пельтье (аналогичные реализованным в приборах фирмы «Gasmet Technologies Oy»). КРТ-Пельтье работают в широком спектральном диапазоне от 3 до 11 мкм, что позволяет использовать ФПУ для всех длин волн и имеют обнаружительную способность порядка $D^* \sim 2–4\times10^9$ см×Гц$^{1/2}$/Вт. Данные значения на порядок лучше, чем у неохлаждаемых пироприемников, но примерно во столько же раз хуже обнаружительной способности ФПУ КРТ, охлаждаемых микрокриогенными системами (МКС). Основным препятствием для использования ФПУ КРТ, охлаждаемого ячейками Пельтье, в предполагаемых технических средствах является отсутствие отечественных разработок в данной области.

Обнаружительная способность ФПУ КРТ с охлаждением МКС имеет порядок $D^* \sim 3–5\times10^{10}$ см×Гц$^{1/2}$/Вт. Однако у всех ФПУ КРТ охлаждаемых МКС из-за физических ограничений спектральный диапазон ограничен диапазоном 7–13 мкм [18]. Для реализации подхода с использованием специфичного ФПУ для каждого диапазона обнаружения и регистрации селективных линий на длинах волн 2,8–4,2 мкм (С-Н и С-С связи) необходимо использовать дополнительное ФПУ. Для этих целей, в соответствии с графиком на рисунке 5, наилучшим образом подойдут фотоприемники на основе арсенида индия (InAs), обладающие наилучшей обнаружительной способностью в этом диапазоне. Данный подход позволит на порядок увеличить обнаружительную способность фотоприемного устройства, однако, вместе с тем, увеличит общее время выхода прибора на рабочий режим и в 2–3 раза, в сравнении с ячейкой Пельтье, увеличит энергопотребление данного элемента за счет увеличения потребляемой на охлаждение мощности. Основным разработчиком отечественных МКС, в том числе успешно применяемых в технических средствах химической разведки дистанционного действия серии ПХРДД, является АО «Московский завод Сапфир». Основной задачей интеграции существующих разработок в предполагаемый технический облик портативного Фурье-газосигнализатора будет миниатюризация ФПУ с МКС, удовлетворяющая эргономическим требованиям к носимым техническим средствам. Окончательный выбор типа и модели ФПУ целесообразно осуществить на этапе проектирования перспективного технического средства с учетом требований по пороговым концентрациям обнаружения объектов индикации, общего энергопотребления и габаритных размеров.

Следующим основным ответственным элементом инфракрасного Фурье-газоанализатора является отделение взаимодействия инфракрасного излучения с объектом индикации. Из анализа зависимости Бугера-Ламберта-Бера становится очевидным, что предельная возможность определения условной концентрации компонентов газовой смеси обратно пропорциональна толщине оптического поглощающего слоя. Соответственно, для улучшения чувствительности инфракрасных Фурье-газоанализаторов необходимо максимально увеличить оптический путь инфракрасного излучения, взаимодействующего с объектом индикации. Технически это достигается применением многопроходовых газовых кювет с максимально достижимой длиной оптического пути. Конструкция таких кювет предусматривает наличие внутренних отражающих элементов, позволяющих многократно увеличить протяженность оптической трассы.

На сегодняшний день наибольший оптический путь позволяют получить многопрохо-

довые кюветы типа Эрриота астигматического типа (когда излучения рефокусируется при каждом переотражении и картина переотражений представляет собой фигуры Лиссажу). Лидеры в данной области – компания Aerodyne Research[2], ведущая исследования в данном направлении с 1990 г. Кюветы подобного типа позволяют добиться более 200 переотражений и при физическом размере кюветы порядка 30 см добиться оптического пути порядка 76 м. На выходе остается порядка 20 % энергии. Однако принципиальным физическим ограничением данного метода является тот факт, что оптика кюветы рассчитана так, что кювета может быть использована только для лазерного излучения, не пригодна для использования в Фурье-спектрометрах и требует поиска альтернативного глобару источника ИК-излучения [19, 20].

Для возможности селективного обнаружения и идентификации широкой номенклатуры веществ в качестве источника излучения в данных кюветах необходимо применять лазеры с широким диапазоном перестройки. Единственным на сегодняшний день компактным техническим решением, позволяющим делать перестройку в диапазоне порядка 1000 $см^{-1}$, являются квантово-каскадные лазеры (ККЛ). На сегодняшний день лидером в производстве ККЛ являются США и Швейцария, отечественные исследования в данном направлении находятся на стадии опытно-конструкторских работ [21].

Таким образом, принципиальным ограничением метода инфракрасной спектроскопии с применением астигматической газовой кюветы и ККЛ является небольшая мощность лазера (до 150–400 мВт) и отсутствие отечественного производства данных перестраиваемых источников излучения. Данные, полученные из зарубежных источников, позволяют оценить возможности предлагаемого подхода. Так, в патенте US 9983126 B1 [22] приведены значения предельной чувствительности метода ИК-спектроскопии с применением многоходовой газовой кюветы с длиной оптического пути 6 м и ККЛ в качестве источника излучения (таблица 2).

Для метода ИК Фурье-спектрометрии, как правило, применяют многопроходовые газовые кюветы типа Уайта, позволяющие добиваться оптического пути до 30 м. Основным зарубежным производителем подобных лабораторных газовых кювет является фирма «Pike Technologies» (США). Анализируя зарубежные разработки экологического мониторинга[3], следует отметить, что для промышленного производства портативных технических средств ИК Фурье-газоанализа в настоящее время применяются кюветы с протяженностью оптического пути до 10 м и габаритным объемом, не превышающим 500 $см^3$.

Основным отечественным производителем аналогичного оборудования является ООО «Инфраспек»[4]. По данным производителя, с помощью выпускаемых им кювет с длиной оптического пути 4,8 м и применением для идентификации химических соединений метода ИК Фурье-спектрометрии достижимы следующие предельные значения чувствительности метода (таблица 3).

Для подготовки и проведения анализа, с целью заполнения объема кюветы объектом индикации и последующей очистки, необходимо оснащение технического средства насосом с производительностью, зависящей от объема кюветного отделения. К примеру, производительность насоса, применяемого в газоанализаторе Gasmet DX 4040, составляет величину порядка 1,5 л/мин при объеме кюветного отделения 0,4 л, т.е. заполнение кюветного отделения объектом индикации произойдет через ~ 20 с после начала проведения анализа.

Для уменьшения потерь полезного сигнала целесообразно предусмотреть термостатирование внутреннего объема кюветы с целью исключения конденсации объекта индикации на торцевые окна кюветы и отражающие элементы. Также необходимо предусмотреть программную возможность реализации как проточного режима работы с кюветой, так и режима спектрального анализа с периодическим заполнением. Принимая во внимание фундаментальное преимущество Фурье-спектроскопии (так называемый «выигрыш Фелжета»), при статичной трассе газоанализа (в отличие от трассовых приборов серии ПХРДД) возможно уменьшение шума ФПУ и увеличение чувствительности, прямо пропорциональное квадратному корню от количества измерений. Другими словами, с увеличением времени анализа объекта индикации в N раз, выигрыш в чувствительности составит $\sqrt{N}$. Подобный подход к выбору времени анализа также целесообразно реализовать в интерфейсе пользователя предполагаемого к разработке технического средства, дав возможность оператору самостоятельно изменять время анализа объекта индикации [23].

[2] Aerodyne Research, официальный сайт. URL: https://www.aerodyne.com/product/astigmatic-multipass-absorption-cells/ (дата обращения: 28.02.2020).

[3] Pike Technologies. Long-Path Gas Cells – For Measurement of Low Concentration Vapor Components. URL: www.piketech.com (дата обращения: 21.01.2020).

[4] ООО «Инфраспек». Официальный сайт. URL: www.infraspek/products (дата обращения: 14.02.2020).

Таблица 2 – *Чувствительность способа применения квантово-каскадных лазеров с многоходовыми газовыми кюветами астигматического типа [15]*

Вещество	Порог обнаружения (при экспозиции 0,5 с)	
	ppm	мг/л
Тетрафторид кремния SiF_4	0,04	$1,9\times10^{-4}$
Тетрафторид углерода CF_4	0,02	$7,9\times10^{-5}$
Трифторид азота NF_3	0,2	$6,3\times10^{-4}$
Метан CH_4	0,5	$3,6\times10^{-4}$
Ксилол C_8H_{10}	2,8	$1,3\times10^{-2}$
Формальдегид CH_2O	2,1	$2,8\times10^{-3}$
Аммиак NH^3	0,9	$6,8\times10^{-4}$

Таблица 3 – *Пороги обнаружения ряда веществ с применением кюветы газовой многоходовой КГ48*

Вещество	Порог обнаружения (при экспозиции 0,5 с)	
	ppm	мг/л
Дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$	0,1	$4,4\times10^{-4}$
Ацетон C_3H_6O	0,1	$1,4\times10^{-4}$
Метанол CH_4O	0,1	$1,4\times10^{-4}$
Метан CH_4	0,5	$3,6\times10^{-4}$
Ксилол C_8H_{10}	2,8	$1,3\times10^{-2}$
Формальдегид CH_2O	2,1	$2,8\times10^{-3}$
Аммиак NH_3	0,9	$6,8\times10^{-4}$

Проведенное обоснование технического облика перспективных пробоотборных технических средств для экспресс-мониторинга зараженности воздушной среды на базе портативных инфракрасных Фурье-газоанализаторов с учетом возможностей современной элементной базы и особенностей конструктивного исполнения аналогичных зарубежных технических средств позволило *предложить принципиальную оптическую схему базового блока предполагаемого технического средства* (рисунок 6).

Излучение от инфракрасного излучателя (глобара), оснащенного проекционной оптикой, попадает внутрь многопроходовой газовой кюветы, через которую подается объект индикации. Пройдя заданное число переотражений, излучение выходит из кюветы и попадает на интерферометр. После модуляции в интерферометре излучение через интерференционный светофильтр распределяется на двух фотоприемных устройствах. Светофильтр выбирается таким образом, чтобы пропускать излучение на рабочих длинах волн ФПУ № 1 и отражать на рабочих длинах волн ФПУ № 2.

Оценка потенциальной чувствительности пробоотборных Фурье-газосигнализаторов. На заключительном этапе исследований проведена оценка минимально обнаруживаемых концентраций паров токсичных химических веществ с учетом величины яркостного контраста статической трассы газоанализа. Расчеты проведены с использованием аппаратно-методического комплекса оценки технических характеристик приборов химической разведки дистанционного действия, разработанного и внедренного в научно-исследовательскую и испытательную деятельность специалистами ФГБУ «33 Центральный научно-исследовательский институт» Минобороны России.

Величины минимально обнаруживаемых концентраций рассчитывались по минимально регистрируемым коэффициентам поглощения τ_{min} в спектре на длине волны ν. Величина минимально регистрируемых коэффициентов поглощения в инфракрасном спектре паров объектов индикации [24] равна

$$\tau_{(\nu)min}=[1-1/\eta_\nu], \quad (1)$$

где $\tau_{(\nu)min}$ – значение минимально регистрируемого коэффициента пропускания излучения вещества на волновом числе ν, отн.ед.;

η_ν – отношение SNR (*signal to noise ratio*) – сигнал/шум в регистрируемом спектре.

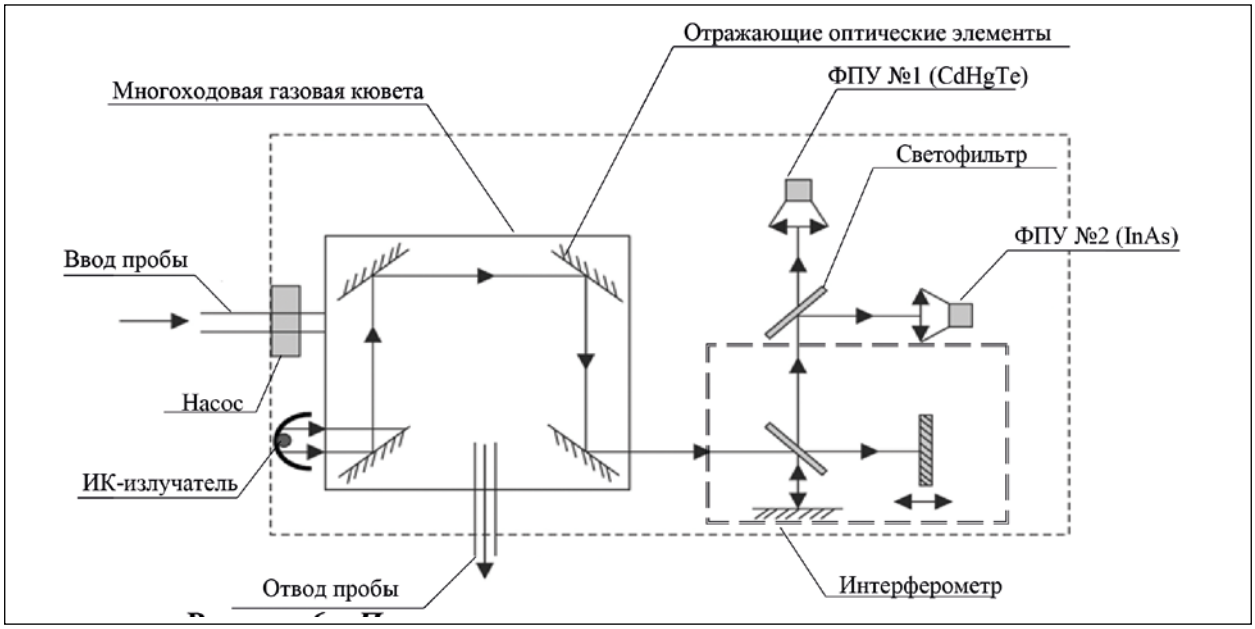

Рисунок 6 – *Принципиальная оптическая схема портативного пробоотборного инфракрасного Фурье-газоанализатора (схема авторов)*

В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера, счетная концентрация молекул газа n в облаке с поглощающим слоем *l* связана с величиной коэффициента пропускания излучения $\tau_{(\nu)}$ следующим соотношением:

$$\tau_{(\nu)min}=e^{(-\sigma\nu\, n\, min\, l)}, \quad (2)$$

где *n* – счетная концентрация молекул в кювете, см$^{-3}$;

M – молярная масса вещества, г/моль;

l – длина оптического пути в кювете, см;

σ_ν – молекулярное сечение поглощения для волнового числа ν, см^2; соответственно, минимально обнаруживаемая массовая концентрация для объекта индикации с молярной массой *M* составит величину:

$$C_{M\,min}=-(ln(\tau_{min(\nu)})M)/(\sigma_\nu l N_A), \quad (3)$$

где N_A – постоянная Авогадро, 6,02×10^{23}, моль$^{-1}$;

M – молярная масса вещества, г/моль.

Пороги чувствительности определялись на лабораторном испытательном стенде для создания и контроля макро- и микрофизических параметров облаков токсичных химических веществ с комплектом контрольно-измерительной аппаратуры, работающей на принципах Фурье-спектрометрии и осуществляющей контроль характеристик модельного объекта индикации в режиме реального времени [25]. Расчеты проведены с применением методического аппарата оценки концентраций паров токсичных химических веществ [26, 27] по характеристическому спектральному интервалу, определенному индивидуально для каждого объекта индикации.

Использование многоходовой газовой кюветы для лабораторных фурье-спектрометров с охлаждением ячейками Пельтье, совместно с интервальным алгоритмом обработки спектральной информации позволяет получить предельное значение отношения сигнал/шум в спектре порядка 10^4, что эквивалентно возможности регистрации селективной линии в спектре с оптической плотностью $D_{(\nu)min}$~10^{-4}, или коэффициентом пропускания τ_{min}=0,999 [24]. На основании анализа спектральных зависимостей поглощения инфракрасного излучения ряда объектов индикации экспериментально определены предпочтительные спектральные интервалы и соответствующие им молекулярные сечения поглощения [28]. Полученные результаты использованы для расчета минимально обнаруживаемых объектов концентраций химических веществ. Расчеты проведены с учетом соотношения SNR ~ 10^4, толщины поглощающего слоя в 10 метров с 70%-ной потерей мощности сигнала за счет потерь на пропускание излучения и отражение в многоходовой кювете. Результаты представлены в таблице 4.

Анализируя данные, приведенные в таблице 4, следует отметить удовлетворительную (10^{-4}–10^{-5} мг/л) прогнозируемую чувствительность предполагаемого технического средства по парам токсичных химических веществ, что предопределяет возможность его использования в качестве портативного средства экспресс-газо-

Таблица 4 – *Оценка порога обнаружения химических веществ с применением метода Фурье-спектроскопии*

Название вещества	Начальное волновое число ν, $см^{-1}$	Конечное волновое число ν', $см^{-1}$	Молекулярное сечение поглощения, $\sigma(\bar{\nu})$, $см^2$	Молярная масса вещества, г/моль	Минимально обнаруживаемая концентрация, мг/л
Аммиак	964,5	967,4	$4{,}37\times10^{-19}$	17,0	$2{,}1\times10^{-4}$
Метанол	1030,1	1034,9	$7{,}89\times10^{-19}$	31,0	$2{,}5\times10^{-4}$
Хлорпикрин	867,1	873,2	$7{,}75\times10^{-19}$	164,5	$8{,}3\times10^{-5}$
Этилмеркаптан	1273,2	1281,3	$6{,}4\times10^{-18}$	62,1	$3{,}6\times10^{-5}$
Несимметричный диметилгидразин	908,5	911,4	$5{,}01\times10^{-18}$	60,1	$6{,}6\times10^{-5}$

анализа в составе мобильных диагностических групп и передвижных комплексов контроля РХБ заражения. Применение для охлаждения ФПУ CdHgTe микрокриогенных систем, в совокупности с использованием дополнительного ФПУ InGaAs (для оптического диапазона 2,8–4,2 мкм), может теоретически в несколько раз повысить чувствительность прибора. Однако включение в оптическую схему второго ФПУ приведет к увеличению габаритных размеров прибора, а применение микрокриогенных систем повысит энергопотребление предполагаемого технического средства.

Заключение

Проведенный анализ состояния разработок отечественных оптических элементов и фотоприемных устройств показал принципиальную возможность создания портативных газоанализаторов, функционирующих на основе метода Фурье-спектроскопии. Применение отечественных микрокриогенных систем, в сочетании с фотоприемными устройствами, аналогичными реализованным в приборах серии ПХРДД, позволит на порядок увеличить чувствительность по парам основных объектов индикации в сравнении с зарубежными техническими средствами, функционирующими на основе метода Фурье-спектроскопии. Для более подробной оценки возможных технических характеристик портативных Фурье-газоанализаторов и перспектив их применения для обнаружения паровой фазы токсичных химикатов целесообразно проведение теоретических и экспериментальных исследований (с учетом физико-химических и спектральных свойств предполагаемых объектов индикации и возможностей промышленного производства на отечественной элементной базе) в рамках плановых научно-исследовательских работ.

Вклад авторов

Все авторы внесли свой вклад в концепцию рукописи, участвовали в обсуждении и написании этой рукописи, одобрили окончательную версию. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи / All authors contributed to the conception of the manuscript, the discussion, and writing of this manuscript, approved the final version. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Благодарность

Авторы выражают благодарность начальнику научно-исследовательского отдела Центра прикладной физики МГТУ им. Н.Э. Баумана канд. физ.-мат. наук Фуфурину Игорю Леонидовичу за помощь в работе над материалами настоящей статьи.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что исследования проводились при отсутствии любых коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

Сведения о рецензировании

Статья прошла открытое рецензирование двумя рецензентами, специалистами в данной области. Рецензии находятся в редакции журнала и в РИНЦе.

Список источников/References

1. Chemical and Biological Defense Program. Defense-Wide Justification Book Volume 4 of 5. Research, Development, Test & Evalition. Department of Defense. Fiscal Year (FY) 2020 Budget Estimates / comproller.defense.gov. 2019. URL: https://comproller.defense.gov>RDTE_Vol4_CBDP_RDTE_PB20_Justification_Book/pdf (дата обращения: 05.06.2020).

2. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожении. ООН, 1993. 628 с.

Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on Their Destruction. UN, 1993 (in Russian).

3. Антипов Б.В., Ковтун В.А., Новичков С.В. Распространение оружия массового поражения – угроза безопасности государства. Химическое оружие / Военная мысль. 2018. URL: http://vm.ric.mil.ru/Stati/item/117157. (дата обращения: 06.06.2020).

Antipov B.V., Kovtun V.A., Novikov S.V. Proliferation of weapons of mass destruction-a threat to the security of the state. Chemical weapons / Military thought. 2018. URL: http://vm.ric.mil.ru/Stati/item/117157. (date of request 06.06.2020) (in Russian).

4. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрорадиометрии. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 2014 г. 456 с.

Morozov A.N., Svetlichny S.I. Fundamentals of Fourier Spectroradiometry. 2nd ed., Rev. and add. Moscow: Nauka, 2014. 456 p. (in Russian).

5. Зуев В.Е. Перенос оптических сигналов в земной атмосфере в условиях помех. М.: Сов. Радио, 1977. 368 с.

Zuev V.E. The transfer of optical signals in the earth's atmosphere under interference conditions. Moscow: Sov. Radio, 1977. 368 p. (in Russian).

6. Патент РФ, №2020127726 (2021).

Patent RF, No. 2020127726 (2021) (in Russian).

7. Патент РФ, №2020123628 (2020).

Patent RF, No. 2020123628 (2020) (in Russian).

8. Great Britain patent № 2472908 (2010).

9. Great Britain patent № 2018078 (2017).

10. Germany patent № 2309250 (2010) (in English).

11. US Patent № 8785857 (2011).

12 Japan Patent № PCT/JP15/005691 (2011) (in English).

13. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 1590 с.

Silverstein R., Bassler G., Moril T. Spectrometric identification of organic compounds. Moscow: Mir, 1977. 1590 p. (in Russian).

14. Аксененко М.Д., Бараночников М.Л. Приемники оптического излучения. Справочник. М.: Радио и связь, 1987. 296 с.

Aksenenko M.D., Baranochnikov M.L. Optical radiation receivers. Reference book. Moscow: Radio and Communication, 1987. 296 p. (in Russian).

15. Martyniuk P., Rogalski A. Comparison of performance of quantum dot and other types of infrared fotodetectors // SPIE Proc. 2008. V. 6940. P. 694004-1…10

16. Фотоприемники видимого и ИК-диапазонов / Под ред. Киеса Р.Дж. М.: Радио и связь, 1985. 153 с.

Photodetectors of the visible and IR ranges / Ed. Kiesa R.J. Moscow: Radio and Communication, 1985. 153 p. (in Russian).

17. Ларцев И.Ю., Никитин М.С., Чеканова Г.Ф. Фотоэлектрические параметры КРТ фоторезисторов с термоэлектрическим охлаждением // Прикл. физика. 2003. № 4. С. 80–86.

Lartsev I.Yu., Nikitin M.S., Chekanova G.F. Photovoltaic parameters of KRT photoresistors with thermoelectric cooling // Appl. Physics. 2003. № 4. P. 80–86. (in Russian).

18. Тарасов В.В., Якушенков Ю.Г. Современные проблемы инфракрасной техники: Методическое пособие. М.: МИИГАиК, 2011. 84 с.

Tarasov V.V., Yakushenkov Yu.G. Modern problems of infrared technology: a methodological guide. Moscow: MIIGAiK, 2011. 84 p. (in Russian).

19. Herriott D.R., Kogelnik H.J. Folded optical delay lines // Appl. Opt. 1965. V. 4. P. 883–889.

20. Herriott D.R., Herriott D.R., Komphner R. Off-axis paths in spherical mirrors interferometers // Appl. Opt. 2004. V. 3. P. 523–526.

21. Скворцов Л.А. Применение квантово-каскадных лазеров: состояние и перспективы. М.: Техносфера, 2020. 270 с.

Skvortsov L.A. Application of quantum cascade lasers: state and prospects. Moscow: Technosphere, 2020. 270 p. (in Russian).

22. US Patent № 9983126 B2 (2018).

23. Белл Р.Дж. Введение в фурье-спектроскопию. Изд. 2-е, дополн.: пер с англ. М.: Мир, 2012. 382 с.

Bell R.J. Introduction to Fourier spectroscopy. 2nd ed., supplement.: transl. from English. Moscow: Mir, 2012. 382 p. (in Russian).

24. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрорадиометрии / Под ред. Васильева Г.К. Институт энергетических проблем химической физики РАН. М.: Наука, 2006. 275 с.

Morozov A.N., Svetlichny S.I. Fundamentals of Fourier Spectroradiometry / Ed. Vasiliev G.K. Institute of Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences. Moscow: «Science», 2006. 275 p. (in Russian).

25. Патент РФ, № 2010113084/28 (2011).

Patent RF, No. 2010113084/28 (2011).

26. Патент РФ, № 2011144491/28 (2013).

Patent RF, No. 2011144491/28 (2013).

27. Свид. о гос. рег. прогр. для ЭВМ РФ, № 2014661428 (2014).

Certificate of State registration of computer program RF, No. 2014661428 (2014).

28. Позвонков А.А, Бойко А.Ю. Научно-технические пути совершенствования обработки спектральной информации при определении по-

рогов срабатывания технических средств химической разведки дистанционного действия // Актуальные вопросы теории и практики РХБ защиты: Реферативный сборник. Вольск-18, 2014. С. 34.

Pozvonkov A.A., Boyko A.Yu. Scientific and technical ways of improving the processing of spectral information in identification the thresholds of operation of chemical reconnaissance apparatus of remote action // Actual issues of the theory and practice of RCHB protection. Collection of referats. Volsk-18, 2014. P. 34. (in Russian).

Об авторах

Федеральное государственное бюджетное учреждение «33 Центральный научно-исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации, 412918, Российская Федерация, Саратовская обл., г. Вольск-18, ул. Краснознаменная, д. 1.

Иноземцев Валерий Александрович. Начальник института, д-р воен. наук.

Ефимов Игорь Николаевич. Начальник отдела, канд. техн. наук.

Позвонков Андрей Александрович. Заместитель начальника отдела, канд. техн. наук.

Колбинев Сергей Сергеевич. Научный сотрудник.

Контактная информация для всех авторов: 33cnii-ito@mil.ru

Контактное лицо: Позвонков Андрей Александрович; 33cnii-ito@mil.ru

Prospects for the Creation of Domestic Sampling Systems for Monitoring Air Pollution, Operating on the Basis of the Fourier Transform Infrared Spectroscopy Method

V.A. Inozemcev, I.N. Efimov, A.A. Pozvonkov, S.S. Kolbinev

Federal State Budgetary Establishment «33 Central Scientific Research Test Insti-tute» of the Ministry of Defence of the Russian Federation, 1, Krasnoznamennaya Street, Volsk-18, Saratov Region 412918, Russian Federation

Received 25 August 2020. Corrected 24 November 2021. Accepted 20 December 2021.

One of the limiting factors in the use of remote gas detectors, which significantly limits the possibilities of the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy method, is the presence of an atmosphere between the indication object and the measuring equipment. This problem can be avoided when designing sampling technical means of chemical reconnaissance and control. *The aim of this work* is to assess the prospects for the development, on the domestic element base, of sampling technical means of chemical control – gas detectors, operating on the basis of the FTIR spectroscopy. Portable devices with an «all-in-one» design were considered as prototypes. They allow to detect and identify pollutants directly at the place of application, without additional sample preparation and analysis of the indication object. The substantiation of the technical design of promising sampling technical means for the express monitoring of air contamination made it possible to propose a basic optical scheme of the base unit of the proposed technical means, in which radiation from an infrared emitter, equipped with projection optics, enters a multi-pass gas cuvette. After passing a given number of rereflections, the radiation leaves the cell and enters the interferometer. After modulation in the interferometer, the radiation is distributed through an interference light filter to two photodetectors. The predicted sensitivity of the proposed technical tool for vapors of toxic chemicals (10^{-4}–10^{-5} mg/liter) predetermines the possibility of its use as a portable tool for express gas analysis as part of mobile diagnostic teams and mobile complexes for monitoring NBC contamination.

Keywords: *monitoring of a gas environment; indication object; sampling technical means; spectral properties of substances; physiologically active substance; Fourier spectroscopy; chemical reconnaissance and control.*

For citation: *Inozemcev V.A., Efimov I.N., Pozvonkov A.A., Kolbinev S.S. Prospects for the Creation of Domestic Sampling Systems for Monitoring Air Pollution, Operating on the Basis of the Fourier Transform Infrared Spectroscopy Method // Journal of NBC Protection Corps. 2021. V. 5. № 4. P. 339–352. https://doi.org/10.35825/2587-5728-2021-5-4-339-352*

Acknowledgements:

The authors offer their sincere thanks and deep gratitude to Igor Leonidovich Fufurin, Head of the Scientific Research Department of the Center for Applied Physics, Bauman Moscow State Technical University, Candidate of Phys.-Math. Sciences, for his astute counsel and invaluable advice during the preparation of this article

Conflict of interest statement

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationship that could be construed as a potential conflict of interest.

Peer review information

The article has been peer reviewed by two experts in the respective field. Peer reviews are available from the Editorial Board and from Russian Science Citation Index database.

References

See P. 350–351.

Authors

Federal State Budgetary Establishment «33 Central Scientific Research Test Institute» of the Ministry of Defence of the Russian Federation. Krasnoznamennaya Street 1, Volsk-18, Saratov Region 412918, Russian Federation.

Valery Alexandrovich Inozemcev. Head of the Institute. Doctor of Military Sciences.

Igor Nikolaevich Efimov. Head of the Department. Candidate of Technical Sciences.

Andrey Aleksandrovich Pozvonkov. Deputy Head of the Department. Candidate of Technical Sciences.

Sergey Sergeevich Kolbinev. Researcher.

Contact information for all authors: 33cnii-ito@mil.ru

Contact person: Andrey Aleksandrovich Pozvonkov, 33cnii-ito@mil.ru