

УДК 535.343.4, 543.421/.422

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ЕСТЕСТВЕННОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

В. Л. Вакс^{1,2}, Е. Г. Домрачева^{1,2}, В. А. Анфертьев^{1,2}, Л. С. Ревин^{1,2}, М. Б. Черняева^{1,2},
А. А. Яблоков^{1,2}, Ю. В. Шейков³

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

²Институт физики микроструктур РАН

³ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Институт физики взрыва

Статья поступила в редакцию 15 января 2016 г., после доработки – 8 февраля 2016 г.

Аннотация. На сегодняшний день терагерцевая спектроскопия рассматривается как один из высокоэффективных методов идентификации энергетических материалов и продуктов их термического разложения в режиме реального времени. С позиции аналитической спектроскопии пары энергетических материалов и продукты их разложения представляют собой многокомпонентную газовую смесь, большинство компонент которой имеют интенсивные линии поглощения в ТГц частотном диапазоне и могут быть однозначно идентифицированы. Представлены результаты исследования ТГц спектров поглощения газовой фазы энергетических материалов и продуктов их естественного и термического разложения. Выявлены продукты разложения, являющиеся потенциальными маркерами для детектирования энергетических материалов в атмосфере в режиме реального времени. Зарегистрирован ряд не идентифицированных линий поглощения, которые могут принадлежать самим энергетическим материалам. Показана перспективность применения ТГц спектроскопии высокого разрешения для качественного и количественного детектирования энергетических материалов и продуктов их разложения, в том числе, и в следовых количествах.

Ключевые слова: терагерцовый диапазон частот, нестационарная спектроскопия высокого разрешения, энергетические материалы, продукты естественного и термического разложения, детектирование.

Abstract: Nowadays the terahertz spectroscopy is considered to be one of the most effective methods for identification of high energy substances and products of their thermal decomposition in real-time mode. Analytical spectroscopy considers the vapors of high energy substances and products of their decomposition as a multicomponent gas mixture, at that most of the components have intensive absorption lines in the THz frequency range and can be unambiguously identified. The results of studying the THz absorption spectra for gaseous phase of high energy substances and products of their natural and thermal decomposition have been presented. The decomposition products, being potential markers for detecting the high energy substances in atmosphere in real-time mode, have been revealed. A number of non-identified absorption lines which may be referred to the high energy substances under study has been registered. The prospective of using the high precise THz spectroscopy for qualitative and quantitative detecting of high energy substances and products of their decomposition including trace concentrations has been shown.

Key words: terahertz frequency range, high precise non-stationary spectroscopy, high energy substances, products of natural and thermal decomposition, detection.

Введение

Сейчас во всем мире ведутся разработки по созданию приборов и методов, работающих в субтерагерцовом и терагерцовом (субТГц и ТГц) частотных диапазонах для детектирования энергетических материалов (ЭМ) и продуктов их термического разложения. Связано это, прежде всего, с тем, что в этом диапазоне лежат наиболее сильные линии поглощения многих веществ (например, вода, аммиак, альдегиды, неорганические и органические кислоты). Также необходимо отметить, что в диапазоне находятся частоты колебаний больших групп атомов, образующих молекулу и колебания водородных связей многих органических молекул. Они являются сильно чувствительными к геометрической форме молекулы, ее окружению и играют важную роль в химических реакциях. Эти факторы позволяют применять ТГц спектрометры для многих спектроскопических исследований, в том числе детектирования молекул ЭМ и различных конформационных состояний. С позиции

аналитической спектроскопии пары ЭМ и продуктов разложения представляют собой многокомпонентную газовую смесь, большинство компонент которой имеют интенсивные линии поглощения в субТГц и ТГц частотных диапазонах и, таким образом, могут быть однозначно идентифицированы. Для проведения этих и многих других исследований необходимо использовать методы спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, обладающие чувствительностью, близкой к теоретическому пределу.

1. Детектирование паров энергетических материалов

Известно, что существуют три основных канала образования газообразных продуктов в облаке над образцом ЭМ [1]: испарение ЭМ; продукты химических реакций ЭМ с окружающей средой; продукты естественного разложения ЭМ и их взаимодействие с самим ЭМ, а также с окружающей средой. Испарение ЭМ приведет к появлению его молекул вокруг образца. Если образец изолирован от внешнего пространства (помещен в герметичный объем), то в равновесии парциальное давление молекул будет равно давлению насыщенных паров данного вещества, что соответствует концентрации их насыщенных паров в атмосфере. Химические реакции между ЭМ и атмосферными примесями могут привести к появлению газообразных продуктов в облаке над образцом ЭМ. Например, для ароматических нитросоединений, эти реакции могут быть следствием активности нитрогруппы [2]. В случае RDX нитрогруппа может также участвовать в образовании гетероциклического азотсодержащего кольца, причем циклизация может происходить и с отрывом нитрогруппы [3]. ЭМ являются метастабильными веществами [4] и даже при температурах, меньших температуры разложения, в них происходят процессы естественного разложения. По повышению концентрации продуктов разложения ЭМ в атмосфере можно судить о наличии ЭМ.

2. Исследования спектров поглощения энергетических материалов и продуктов их разложения

С использованием широкодиапазонного ТГц спектрометра высокого

разрешения [5, 6] были проведены измерения вращательных спектров паров и продуктов естественного и термического разложения тестовых образцов ЭМ (тринитротолуола (TNT), нитроглицерина (NG), октогена (HMX), гексогена (RDX), пентаэритриттетранитрата (PETN), алюминиевой пудры разной дисперсности (A150, A1100, A1150, A1200)). ТГц спектрометры на эффектах свободно затухающей поляризации и быстрого прохождения частоты обладают чувствительностью, близкой к теоретическому пределу, при разрешающей способности, ограниченной лишь эффектом Доплера. При длине ячейки 1 м и времени измерения 1 с чувствительность спектрометра составляет порядка $5 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Точность измерения интенсивности линии поглощения (без предварительной калибровки) меньше 5%. Точность установки частоты составляет 10^{-9} от несущей. Спектрометры позволяют проводить измерения в режиме реального времени и непосредственно *in situ*. Небольшое количество вещества помещалось в стеклянную колбу, которая подсоединялась к измерительной ячейке. После откачки объема до рабочего давления прописывались спектры поглощения без нагрева. Затем осуществлялся изотермический нагрев исследуемой смеси при температурах 100°C, 200°C, детектировались продукты, поступающие в измерительную ячейку.

Ниже приведены экспериментальные записи спектров поглощения паров и продуктов термического разложения предоставленных образцов (рис. 1-4).

Результаты спектроскопических экспериментов показали, что в парах TNT, NG и HMX образуются оксиды азота NO и N₂O. Кроме этого в ряде случаев наблюдается образование CO, NH₃, ацетона, формальдегида. На наш взгляд, наблюдаемые оксиды азота не являются первичными продуктами естественного распада ЭМ, а таковым является NO₂. Будучи чрезвычайно сильным окислителем, NO₂ вступает в реакцию окисления с молекулами основных компонентов ВВ, молекулами примесей, связующих веществ и т.д. В результате в спектрах наблюдаются менее химически активные продукты этих реакций, а именно CO, NO, N₂O, NH₃.

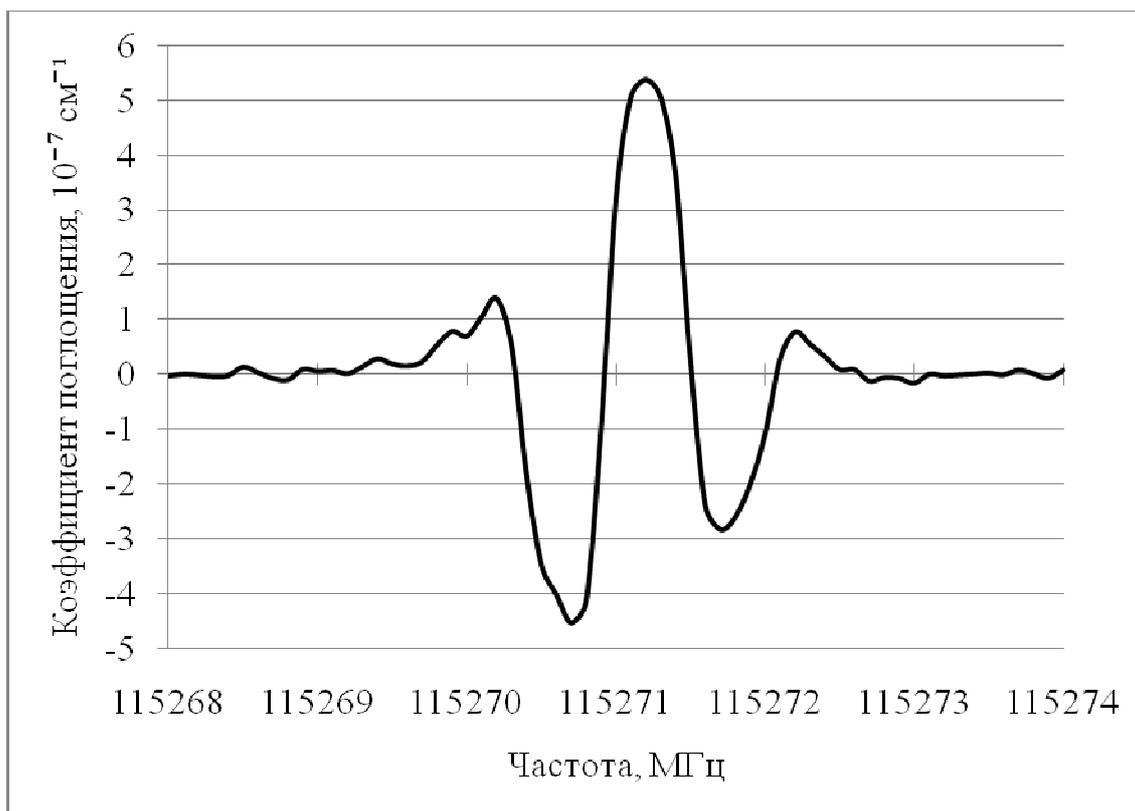


Рис. 1. Запись линии поглощения СО в парах А150

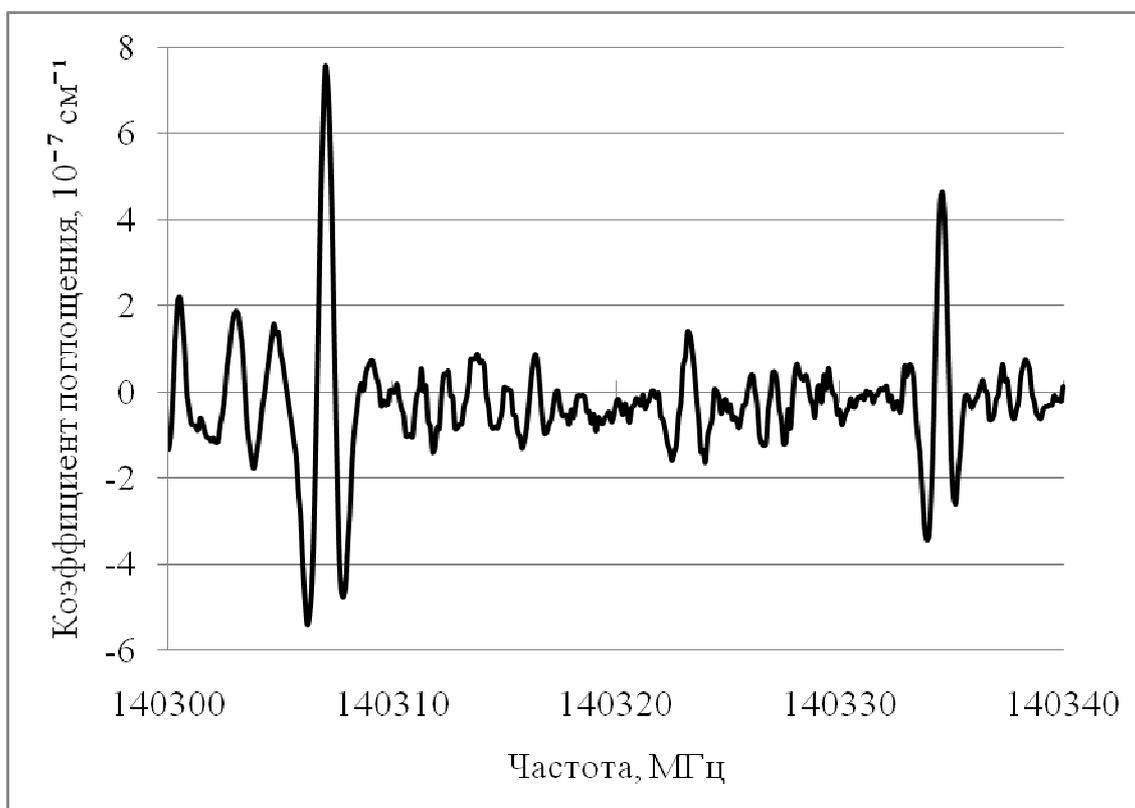


Рис. 2. Запись участка спектра поглощения паров А1100

Появление молекул аммиака может быть связано с тем обстоятельством, что для многих ЭМ, содержащих нитрогруппу, характерно выделение изоциановой кислоты HNCO , которая при взаимодействии с атмосферной водой превращается в аммиак [2, 7]. Что касается ацетона, следы которого были обнаружены только в ТНТ, то его образование может быть обусловлено характерной для ароматических С-нитросоединений активностью нитрогруппы, находящейся в *орто*- или *пара*-положении относительно другой нитрогруппы [2]. В результате фотохимической реакции в нитрогруппе происходит разрыв связи N-O, и как следствие, образование нитрозосоединений через стадию образования ацинитросоединений [2, 3]. Кроме линий NO , N_2O , NH_3 , CO , ацетона, наблюдался ряд линий, предварительно отнесенных нами к спектрам вращательного движения фрагментов CH и CH_2 в составе молекул исследованных ЭМ.

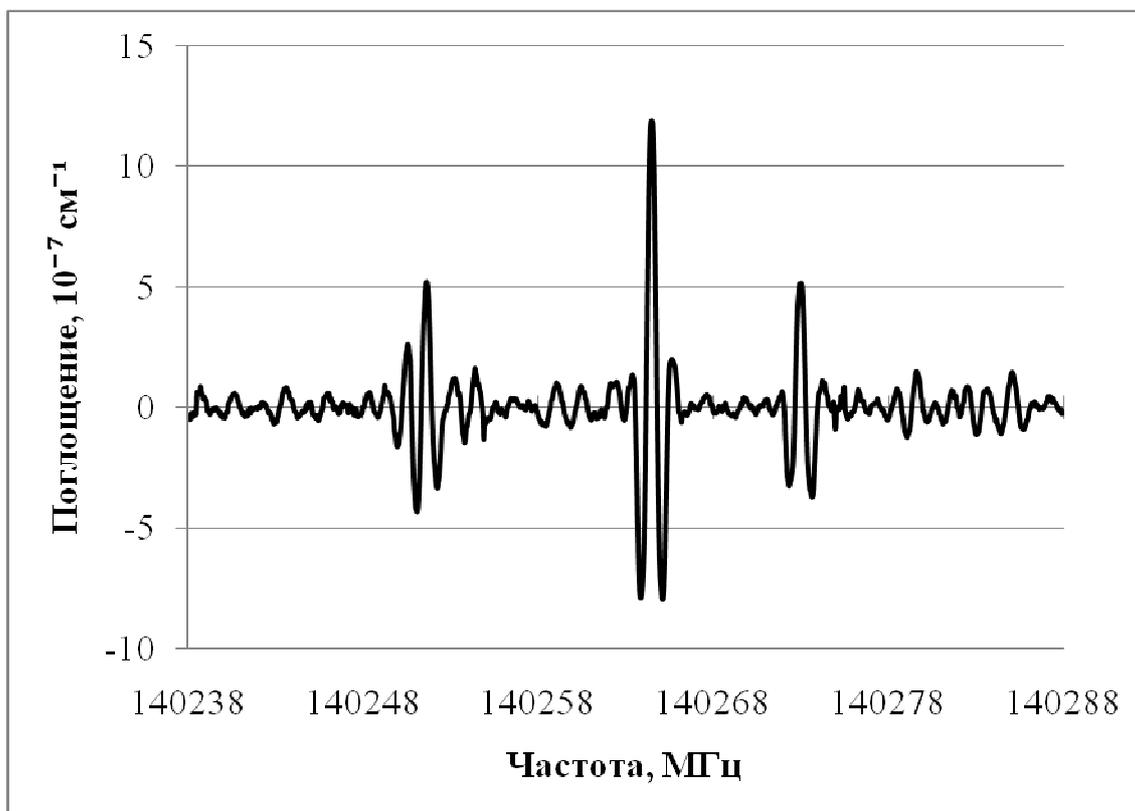


Рис. 3. Запись участка спектра поглощения паров RDX

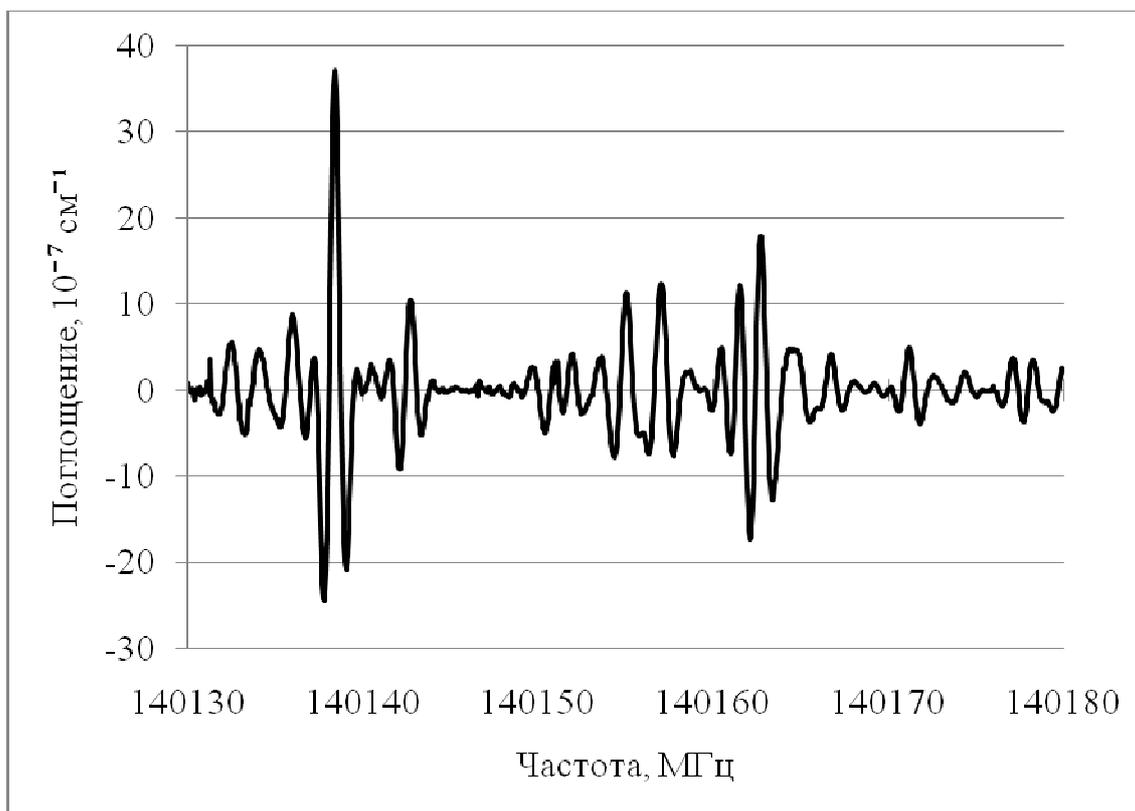


Рис. 4. Запись участка спектра поглощения паров PETN

В ходе исследований было обнаружено, что без нагрева образцы A150, A1100 практически не испускают паров. При нагреве в спектре поглощения образца A150 появляются линии поглощения СО, формальдегид, ацетальдегид. В спектре поглощения A1100 появляются линии поглощения СО, формальдегида, ацетальдегида, пропаналя, гликольальдегида, акролеина. A1200 некоторое время парит, при этом вещества те же, что и в A1100, к ним добавляются ацетон, диэтиловый эфир, диметиловый эфир, пропионитрил, бутиронитрил. После нагрева летят те же вещества в повышенной концентрации. Кроме того, есть несколько неидентифицированных линий поглощения, которым в каталогах нет соответствий. При исследовании паров образцов RDX и PETN выяснилось, что они парят без нагрева, при этом в парах не наблюдается СО и формальдегид. Основные вещества, спектральные линии которых идентифицированы, это диэтиловый эфир, диметиловый эфир, ацетальдегид, цианистый бутил, бутиронитрил, метиламин, аминопропионитрил. Кроме того, были зарегистрированы линии поглощения,

которые не удалось идентифицировать. Возможно, они принадлежат самим исследуемым ЭМ.

Были проведены эксперименты по нагреву образцов RDX и PETN до полного разложения. Рост и уменьшение концентрации одного из продуктов разложения отслеживалось в амплитудном режиме работы спектрометра. Было обнаружено, что образец RDX разлагается очень быстро с высаживанием на стенки колбы непрозрачной пленки белого цвета, но затем идет медленный спад концентрации продукта разложения. Образец PETN разлагается по времени на порядок медленнее, чем образец RDX, также с высаживанием непрозрачной желтой пленки, но спад концентрации продукта идет значительно быстрее. После этого была предпринята попытка разложить термически эту желтую пленку. В результате в продуктах ее разложения появились СО и формальдегид.

Заключение

Полученные результаты исследования паров ЭМ и продуктов их естественного и термического разложения методом ТГц спектроскопии высокого разрешения свидетельствуют о том, что в их состав входят ряд газообразных компонентов, таких как оксиды азота, оксид углерода, аммиак, альдегиды, эфиры, нитрилы и др. Факт регистрации повышения концентрации этих компонент по сравнению с естественным фоном может рассматриваться как наличие ЭМ, т.е. эти газы могут служить потенциальными маркерами присутствия ЭМ или их компонентов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №15-12-10035).

Литература

1. Leahy-Hoppa M.R., Fitch M.J., Osiander R. Terahertz reflection spectroscopy for the detection of explosives // Proc. SPIE, vol.6893, p. 6893305, 2008.

2. Terahertz Frequency Detection and Identification of Materials and Objects. / Eds. R.E. Miles, X.-C. Zhang. Berlin-Heidelberg: Springer, 2007. 364 p.
3. Ш. Ш. Набиев, А. И. Надеждинский, Д. Б. Ставровский, В. Л. Вакс, Е. Г. Домрачева, С. И. Приползин, Е. А. Собакинская, М. Б. Черняева. Анализ продуктов естественного распада взрывчатых веществ методами субтерагерцевой и ИК-Фурье-спектроскопии // Журнал физической химии, т.85, № 8, с. 1521-1528, 2011.
4. Explosives. 6-th edn. / Eds. R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg. N.Y.: Wiley-VCH. 2007, 430 p.
5. В. Л. Вакс, Е. Г. Домрачева, А. В. Масленникова, Е. А. Собакинская; М. Б. Черняева, Применение методов и средств нестационарной спектроскопии субТГц и ТГц диапазонов частот для неинвазивной медицинской диагностики. // Оптический журнал, Т.79, №2, с.9-14, 2012
6. V. Vaks, High-Precise Spectrometry of the Terahertz Frequency Range: The Methods, Approaches and Applications// Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, Vol. 33(1), p. 43-53, 2012.
7. Vapor and Trace Detection of Explosives for Anti-terrorism Purposes. / Ed. M. Krausa. Amsterdam: IOS Press, 2004. 152 p.