

Определение изменения во времени концентрации пара 2,4,6-тринитротолуола при сублимации его следов с поверхности стекла

**М.И. Тивилёва¹, *В.М. Грузнов^{2,3,4}, М.Н. Балдин², А.В. Кихтенко²,
И.И. Науменко²**

¹Научно-производственное объединение «Специальная техника и связь» МВД России, Сибирский филиал, 630055, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 3

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук (ИНГГ СО РАН), 630090,

Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 3

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

⁴Новосибирский государственный технический университет», 630073, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, д. 20

*Адрес для переписки: Грузнов Владимир Матвеевич, E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 9 марта 2021 г., после доработки – 30 августа 2021 г.

Приведены результаты измерения во времени концентрации пара 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) над его следовыми количествами, названными тонкими пленками, на поверхности стекла с концентрацией 100 нг/см² на квадратном участке со стороной 1 см. Следовые количества ТНТ на стекле образовывали путём нанесения раствора ТНТ в ацетонитриле, разбавленного химически чистым ацетоном с последующим испарением растворителей. Для измерения концентрации пара ТНТ использовали портативный поликапиллярный газовый хроматограф ЭХО-В-ИДПС с предварительным концентрированием пара ТНТ. Отбор проб пара ТНТ над объектом осуществляли дистанционным вихревым пробоотборником. Пробу пара отбирали с дистанции 2 см от поверхности стекла. Концентрирование в режиме полного улавливания паров ТНТ осуществляли на сетках из проволоки диаметром 0,05 мм из нержавеющей стали. Концентрацию паров определяли по амплитуде хроматографического пика. Установлено, что концентрация пара ТНТ над исследуемой поверхностью площадью 1 см² уменьшается с 10⁻¹³ до 10⁻¹⁴ г/см³ за время 2.6 ± 0.3 часа. Концентрация пара ТНТ 10⁻¹⁴ г/см³ соответствует пороговой концентрации пара ТНТ для современных обнаружителей. Из предположения пропорциональности концентрации пара количеству массы ТНТ на поверхности для рассматриваемых следовых количеств ТНТ оценили, что исходная поверхностная концентрация тринитротолуола 100 нг/см² на поверхности стекла за счёт сублимации в открытое полупространство уменьшается до 12 нг/см² за 2.6 ± 0.3 часа. Показано, что вихревой отбор проб пара ТНТ интенсифицирует сублимацию ТНТ с поверхности стекла.

Ключевые слова: плёнки 2,4,6-тринитротолуола, сублимация плёнок, скорость сублимации, следовые концентрации пара ТНТ.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 3, pp. 222-229

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.3.003

Determination of the time-dependent change in the vapor concentration of 2,4,6-trinitrotoluene during the sublimation of its traces from the glass surface

M.I. Tivileva¹, *V.M. Gruznov^{2,3,4}, M.N. Baldin², A.V. Kikhtenko², I.I. Naumenko²

¹Siberian Branch of the Federal Government Institution, Scientific and Production Association, Special Equipment and Telecoms of the Ministry of Internal Affairs, Kutateladze str. 3, Novosibirsk, 630055, Russian Federation

²Trophimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,

Koptyug ave. 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³Novosibirsk State University, Pirogova str. 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

⁴Novosibirsk State Technical University, Karl Marx ave. 20, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

*Corresponding author: V.M. Gruznov, E-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Submitted 9 March 2021, received in revised form 30 August 2021

The results of the measurements of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) vapor concentration over its trace amounts, called thin films, on the glass surface with a concentration of 100 ng/cm² in a square area with a side of 1 cm over time are presented. The trace amounts of TNT on the glass were formed by applying a solution of TNT in the acetonitrile diluted with the chemically pure acetone, followed by the evaporation of the solvents. In order to measure the TNT vapor concentration, an EKHO-V-IDTS portable multicapillary gas chromatograph with preliminary TNT vapor concentration was used. A sampling of the TNT vapor above the object was carried out with a remote vortex sampler. The vapor sample was taken from a distance of 2 cm from the glass surface. The concentration in the mode of the complete capture of TNT vapors was carried out to the stainless-steel wire mesh. The vapor concentration was determined from the chromatographic peak amplitude. It was found that the concentration of vapor over the examined surface with an area of 1 cm² decreases from 10⁻¹³ to 10⁻¹⁴ g/cm³ within 2.6 ± 0.3 hours. TNT vapor concentration value of 10⁻¹⁴ g/cm³ corresponds to the threshold concentration of TNT vapor for the modern detectors. Based on the assumption that the vapor concentration is proportional to the amount of the TNT mass on the surface for the considered trace amounts of TNT, it was estimated that the initial surface concentration of trinitrotoluene of 100 ng/cm² on the glass surface decreases to 12 ng/cm² within 2.6 ± 0.3 hours due to sublimation into an open half-space. It was shown that the use of vortex sampling of vapor intensifies the sublimation of TNT from the glass surface.

Key words: films of 2,4,6-trinitrotoluene, sublimation of films, sublimation rate, trace concentrations of TNT vapor.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в антитеррористическом контроле широко применяется обнаружение объектов с взрывчатыми веществами (ВВ) по анализу следов пара ВВ на поверхности объектов [1-3]. На эффективность такого метода обнаружения объектов очевидно влияет процесс сублимации (возгонки в газообразное состояние) ВВ с поверхности объектов и способ отбора пара ВВ с поверхности объектов. Интерес представляет и характеристика изменения во времени концентрации пара ВВ, и определение минимальной поверхностной плотности ВВ, с которой связано пороговое значение концентрации следов пара ВВ, характерное для современных газоаналитических обнаружителей TNT, а именно, 10⁻¹⁴ г/см³.

Цель настоящей работы – газохроматографическое определение изменения во времени концентрации пара при сублимации с поверхности объектов предельно малых масс TNT на уровне 100 нг/см² на малой площади размером 1×1 см². Такие малые поверхностные плотности TNT в виде неоднородных по толщине покрытий/плёнок присутствуют на поверхностях контролируемых объектов, контактировавших или содержащих TNT. Использовался зарекомендовавший эффективность дистанционный вихревой способ сбора пара с поверхностей.

В практике антитеррористического контроля возможен большой перечень материалов поверхностей контролируемых объектов. В данной работе для определённости экспериментальных характеристик парообразования TNT в качестве материала

модельных объектов выбран стандартный материал: стандартное стекло в виде предметных стёкол для микропрепаратов (ГОСТ 9284-75). Размер стёкол 26 мм на 76 мм (стандартный английский).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования готовили образцы тонких покрытий (далее тонких плёнок) TNT на стеклянных пластинах. Плёнки образовывали на стекле путём нанесения раствора TNT. Перед нанесением раствора стекла промывали изопропиловым спиртом и высушивали. Отсутствие TNT на поверхности стёкол проверяли газовым хроматографом по методике, изложенной в работе.

Для приготовления плёнок использовали стандартный раствор TNT в ацетонитриле с концентрацией 10⁻⁴ г/см³ (производства «ГосНИИ «Кристалл», Россия). Стандартный раствор TNT разводили химически чистым ацетоном (ГОСТ 2603-79) в 100 раз, доводя концентрацию TNT до 10⁻⁶ г/см³. Объём 10⁻¹ см³ полученного раствора, содержащий 100 нг TNT, пипеткой наносили на стеклянные пластинки в центре на квадратный участок со стороной 1 см. Нанесённый раствор выдерживали в течение полутора минут на воздухе до испарения растворителей. В результате на стекле образовывались неоднородные по толщине покрытия (плёнки) из кристаллов TNT, наблюдаемые в микроскоп. Поверхностную концентрацию TNT на стёклах оценивали равной 100 нг/см².

Определение концентрации пара при сублимации TNT. Условия сублимации и определения

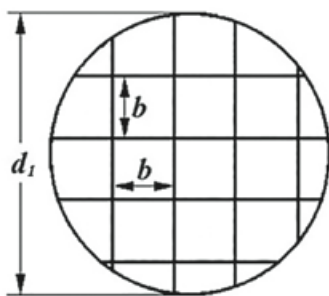


Рис. 1. Схема концентратора из металлической сетки, где d_1 – диаметр сетки концентратора, равный 7.5 мм, b – сторона одной квадратной ячейки, равная 0.08 мм.

Fig. 1. Scheme of the metal mesh concentrator, where d_1 is the concentrator mesh diameter and equal to 7.5 mm, b is the side of one square cell and equal to 0.08 mm.

концентрации пара были следующие: температура в помещении 25 °С, атмосферное давление от 750 до 760 мм ртутного столба, относительная влажность воздуха 30 %.

Измерение концентрации пара осуществляли экспрессным поликапиллярным газовым хроматографом (ГХ) ЭХО-В-ИДПС с очищенным атмосферным воздухом в качестве газа-носителя (производство ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск) [4]. Прибор содержит концентрирование паров ТНТ и дистанционный вихревой отбор паров. Порог определения прибором ЭХО-В-ИДПС концентрации пара ТНТ в воздухе равен 10^{-14} г/см³ при отборе 1 л на концентратор. Такой порог соответствует широко применяемым в мире газоаналитическим обнаружителям взрывчатых веществ.

Применяли концентраторы в виде сетки из проволоки диаметром 0.05 мм из нержавеющей стали со стороной квадратной ячейки на просвет 0.08 мм. Сетка закреплена в обечайке. Диаметр сетки 7,5 мм. Схема концентратора из металлической сетки показана на рис. 1.

Изготовленный концентратор моют ацетоном и после высыхания нагревают до 300 °С в течение 30 мин. Такой тип концентратора паров ВВ был предложен в конце 1980-х годов [5, 6]. Первоначально такие концентраторы использовались в приборе обнаружения ВВ ЭХО-М (производства Конструкторско-технологического института геофизического и экологического приборостроения СО РАН, г. Новосибирск) для быстрого накопления массы паров ВВ с величиной проскока молекул ВВ до 0.8. Величина проскока β определялась отношением количества молекул, прошедших концентратор, к количеству молекул, поступивших на концентратор. В данной работе при концентрировании использован другой режим, режим полного улавливания паров ТНТ.

Сорбционные свойства такого концентратора подробно исследованы теоретически и экспериментально в работах [5-8], включая и условие полного улавливания молекул ВВ в зависимости от размера

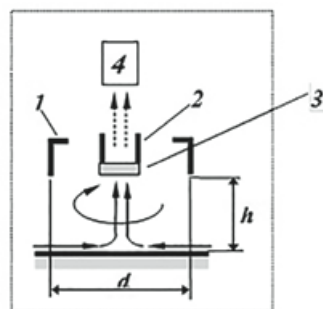


Рис. 2. Схема вихревого способа отбора проб, где 1 – камера закрутки воздуха; 2 – линия прокачки воздуха через концентратор; 3 – концентратор, 4 – блок задания потока и измерения объёма пропускаемого через концентратор воздуха, d – диаметр вихреобразующего аппарата, равный 60 мм, h – расстояние от пробоотборника до стеклянной пластины.

Fig. 2. Scheme of the vortex sampling method, where 1 – air swirl chamber; 2 – line for pumping air through the concentrator; 3 – concentrator, 4 – unit for setting the flow and measuring the volume of air passed through the concentrator, d – diameter of the vortex-forming apparatus and equal to 60 mm, h – distance from the sampler to the glass slide.

b квадратной ячейки, потока Q воздуха с парами ВВ через концентратор и коэффициента диффузии D молекул ВВ. Из опыта применения обнаружителя ЭХО-М (поставлен на вооружение в подразделениях МВД РФ, 1995 г.) в различных климатических условиях следует, что сорбционные свойства сеток практически не изменяются в течение нескольких лет непрерывной их эксплуатации.

Отбор проб на концентратор осуществляли вихревым пробоотборным устройством (ПОУ). Особенностью вихревого пробоотбора (рис. 2) по сравнению с прямым всасыванием (аспирацией) является отбор проб пара специально организованным потоком воздуха от поверхности образца с ВВ к концентратору. Такой поток воздуха образуется, как показано на рис. 2, при взаимодействии с поверхностью образца вихревого течения, сформированного пробоотборником и направленного на поверхность образца с ВВ. При этом происходит интенсивное удаление пара с образца, что увеличивает скорость сублимации/испарения ТНТ по сравнению со стационарным испарением при той же температуре. Вихревой отбор проб был выбран потому, что он используется на практике в антитеррористическом контроле для эффективного скоростного сбора паров ВВ с поверхности объектов [1, 3]. Результаты с таким отбором проб будут характеризовать возможности обнаружения объектов с ВВ по парам на их поверхности через разное время образования плёнок ВВ.

Отбор пробы на концентратор проводили с расстояния $h = 2$ см от образца вихревым ПОУ, закреплённым в штативе над образцом. При отборе

измеряли объём воздуха с парами ТНТ, пропущенного через концентратор.

Анализ проб. Ввод пробы с концентраторов осуществляли методом термодесорбции. Для этого концентратор снимается с вихревого ПОУ специальным захватом (в комплекте ГХ) [9, с. 38] и надевается на наконечник концентрационного ввода ГХ [9, с. 47]. Далее наконечник концентрационного ввода вручную перемещается по направляющим в камеру ввода ГХ до упора с фиксацией в этом положении защелкой. С этого момента в автоматическом режиме выполняется весь процесс анализа: термодесорбционный ввод пробы в поликапиллярную колонку, разделение веществ пробы, детектирование веществ и занесение хроматограммы в персональный компьютер. Перенос концентратора и введение его в камеру ввода пробы занимает время 2-3 с. Использовали режим ввода с эффективностью на уровне 0.95, определённый ранее в [5, 8], а именно: время выдержки концентратора при температуре 250 °С в течение 3 с с последующим импульсным вводом пробы в течение 1 с. Концентрирование обеспечивает увеличение концентрации паров ТНТ в камере ввода по сравнению с концентрацией в отбираемом воздухе в 10^2 раз.

Быстрое разделение веществ за 20-40 с в ГХ осуществляется на поликапиллярной разделительной колонке с неподвижной жидкой фазой SE-30 с толщиной слоя 0.2 мкм (производства ООО «Мультихром», г. Новосибирск). Колонка содержит около 1000 капилляров диаметром 40 мкм. Для детектирования веществ в ГХ используется ионизационный детектор перестраиваемой селективности (ИДПС) [4]. Величину концентрации пара ТНТ оценивали по амплитуде хроматографических пиков.

Для управления анализом использована программа СОРБАТ [10], установленная на персональный компьютер (ПК), подключённый к хроматографу. Обмен информацией с ПК осуществляется через USB порт. Программа работает в операционных системах Windows 7, 8. В программе СОРБАТ содержится набор алгоритмов обработки хроматограмм, в том числе автоматический поиск параметров пиков.

Режим полного улавливания паров на концентраторе и линейность аналитического тракта с концентрированием и анализом проб на хроматографе ЭХО-В-ИДПС устанавливали экспериментально. Было определено, что полное улавливание выполняется при пропуске через концентратор до 2 л воздуха с концентрацией паров 4.6×10^{-14} г/см³ при величине потока 1 л/мин. Полное улавливание подтверждали отсутствием сигнала на втором концентраторе, установленном за первым. Использовали датчик пара ДП № 4 с концентрацией 4.6×10^{-14} г/см³ при температуре 20 °С (производства Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).

Для измерения линейности аналитического тракта массу отобранной пробы на концентратор

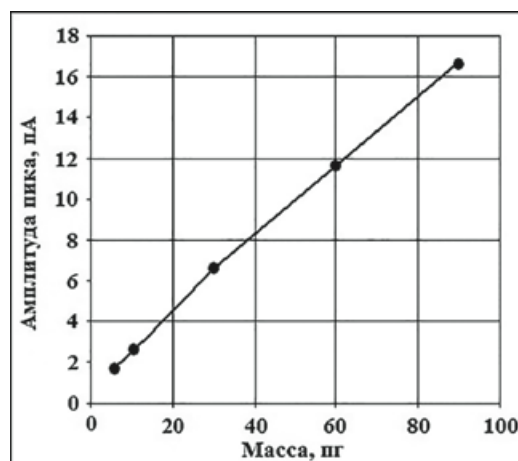


Рис. 3. Зависимость величины амплитуды пика ТНТ (пА) от массы ТНТ, отобранной на концентратор и введенной в ГХ.

Fig. 3. Dependence of the magnitude of the TNT peak amplitude (pA) on the TNT mass taken to the concentrator and injected into the GC.

регулировали объёмом воздуха, пропущенного через концентратор при скорости потока 1 л/мин. На рис. 3 приведена зависимость амплитуды пика ТНТ от массы ТНТ, отобранной на концентратор и введенной в ГХ.

Рис. 3 иллюстрирует линейную зависимость амплитуды пика от накопленной на концентраторе массы до 90 мг. Масса 90 мг накапливается при отборе 2 л пробы паров ТНТ с концентрацией 4.6×10^{-14} г/см³ при потоке 1 л/мин. Среднеквадратичное отклонение по четырём анализам в каждой точке не превышало 10 %. По наклону прямой на рис. 3 оценивали чувствительность Ч отклика ГХ на массу, вводимой пробы:

$$Ч = 0.18 \text{ пА/мг.}$$

Пороговую массу в пробе оценивали равную 7 ± 0.7 мг, что соответствовало удвоенной среднеквадратичной амплитуде шума детектора [11], примерно равной 1,5 пА. Таким образом, при отборе одного литра воздуха с потоком 1 л/мин с полным улавливанием паров ТНТ возможно обнаружение концентрации паров ТНТ 7×10^{-15} г/см³ ~ 10^{-14} г/см³, что было также показано в [4] для другого экземпляра прибора ЭХО-В- ИДПС.

Для гарантированности режима полного улавливания в нижеследующих экспериментах через концентраторы пропускали меньший поток воздуха с парами ТНТ - 600 см³/мин и меньший объём воздуха - 500 см³.

Результаты и их обсуждение

Зависимость во времени амплитуды хроматографического пика пробы пара ТНТ с поверхности стекла с вихревым отбором проб. Первоначально зависимость исследовали путём последовательного отбора и анализа проб от одного и того же образца.

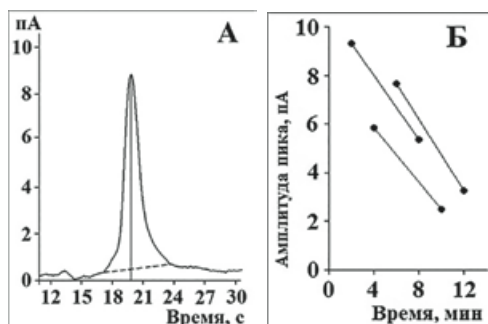


Рис. 4. А – хроматограмма первой пробы с образца. Условия хроматографирования: поликапиллярная колонка (ПКК) с неподвижной жидкой фазой SE-30 (толщина слоя 0.2 мкм), температура колонки 155 °С, испарителя 250 °С, детектора (ИДПС) 170 °С, поток газа-носителя (очищенный атмосферный воздух) 40 мл/мин; Б – зависимость амплитуды пика от момента времени отбора пробы.

Fig. 4. А – chromatogram of the first sample taken from the glass surface. Chromatography conditions: multicapillary column (MCC) with the stationary liquid phase SE-30 (layer thickness 0.2 μm), column temperature – 155 °C, evaporator temperature – 250 °C, detector (IDTS) temperature – 170 °C, carrier gas (purified atmospheric air) flow – 40 ml/min; Б – dependence of the peak amplitude on the moment of sampling.

Интервал времени между отбором проб с учётом манипуляций по перемещению концентратора в ГХ и времени хроматографирования не превышал двух минут. Для работы использовали три концентратора. Использование нескольких концентраторов было необходимо для того, чтобы отбор пробы осуществлялся на остывший до комнатной температуры концентратор. Температура в устройстве ввода 250 °С, поэтому извлечённый из анализатора концентратор не может быть сразу использован для следующего отбора. Сорбционная способность концентраторов незначительно (в пределах 10-15 %) различается, что привело к некоторому разбросу результатов анализа.

На рис. 4 приведены результаты хроматографирования: А – пример хроматограммы первой пробы с образца, Б – зависимость амплитуды пика от момента времени отбора пробы.

Амплитуду пика определяли по программе СОББАТ, содержащей алгоритм определения амплитуды пика от базовой линии, соединяющей границы пика, как показано на рис. 4А: слева – это точка, в которой первая производная функции пика равна нулю, справа – это точка, в которой наклон базовой линии становится равным производной. Из рис. 4Б следует, что последовательный отбор пробы вихревым отборником через каждые 2 минуты приводит к резкому спаду концентрации пара в последующих отборах проб до уровня шумов ориентировочно за 15-16 минут с начала эксперимента.

Резкий спад концентрации пара объясняется особенностью вихревого отбора проб пара. А именно,

закрученный поток воздуха, взаимодействующий с контролируемой поверхностью, интенсивно удаляет пар с поверхности (см. рис. 2), усиливая при этом сублимацию ТНТ, чем одновременно увеличивается и сбор паров, и эффективность обнаружения объектов по следам ТНТ. В результате за один акт отбора пара резко уменьшается масса ТНТ на поверхности за счёт нестационарной сублимации.

По амплитуде пика первого отбора пробы, равной порядка 9.5 пА, и чувствительности (1) массу ТНТ в пробе первого отбора оценивали равной 52.8 пг. Эта масса накоплена на концентраторе при пропускании через него 500 см³ пробы воздуха с парами ТНТ при потоке 600 см³/мин – режиме полного улавливания паров, как отмечено выше. При этом условия концентрацию пара ТНТ в первом отборе пробы пара ТНТ оценивали равной 10⁻¹³ г/см³.

В целом, интенсивное удаление и сбор паров с поверхности вихревым отбором по сравнению с прямым всасыванием (аспирацией) паров в канал отбора пробы является полезным эффектом для газоаналитического обнаружения объектов, контактировавших или содержащих ТНТ.

Интерес для антитеррористического контроля представляет изменение во времени концентрации пара над твердыми следами на поверхности с момента образования следов.

Оценка сублимационной концентрации пара во времени с момента образования твёрдых следов ТНТ на поверхности. Для того, чтобы вихревым отбором паров оценить, как меняется концентрация пара при сублимации следов ТНТ в нормальных климатических условиях с момента их образования провели серию экспериментов, в которых использовали 10 одновременно приготовленных стеклянных образцов с тонкими плёнками ТНТ. От каждого образца с плёнкой ТНТ отбирали через некоторое время после образования плёнки только одну первую пробу и отбор проводили только на один и тот же концентратор.

Все 10 образцов для каждого эксперимента изготавливали в течение 3-4 минут, включая нанесение раствора ТНТ и испарение растворителя. Затем последовательно один раз с каждого образца делали отбор пробы на концентратор вихревым пробоотборником. Пробы анализировали на хроматографе. Таким образом, вихревой отбор один раз воздействовал на каждый образец. Время ввода пробы в прибор фиксировалось автоматически и принималось за момент времени пробоотбора. Таким образом было сделано 5 экспериментов по 10 стеклянных образцов с тонкими плёнками ТНТ в каждом.

На рис. 5 приведены результаты измерения зависимости амплитуды пика ТНТ от момента времени пробоотбора по 5 экспериментам. В целом регистрируется шумовой во времени спад концентрации пара. Это можно объяснить различием образцов по исходной поверхностной концентрации

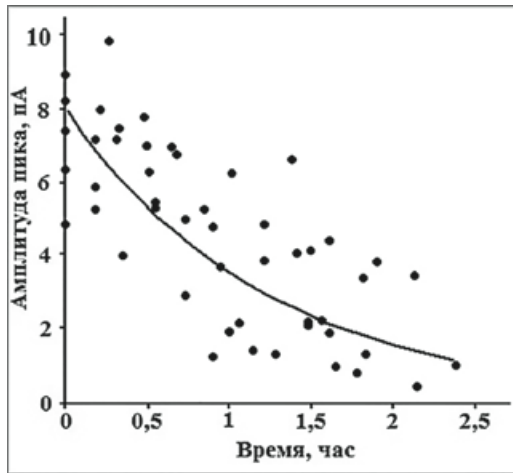


Рис. 5. Результирующая зависимость парообразования при возгонке тонкой плёнки ТНТ по измерениям в 5 экспериментах.

Fig. 5. Resulting dependence of vaporization during the sublimation of thin TNT film according to measurements in 5 experiments.

микрочастиц ТНТ, возможно различием по удельной поверхности образцов стекла, погрешностью объёма отбираемой пробы и особенностью вихревого отбора проб, состоящей в неидентичности формирования пробоотборного потока при отборе с разных образцов.

Использование программы Microsoft Excel для аппроксимации результатов на рис. 5 приводит к экспоненте $f(t) = 8.025 \times \exp(-t/\tau)$ с коэффициентом достоверности около 0.7, где τ – постоянная времени спада амплитуды пика, которая характеризует скорость сублимации. Средняя по 5-ти экспериментам погрешность в виде среднеквадратичного отклонения результатов измерения от аппроксимирующей экспоненты равна 12.4 %.

Из экспериментов следует, что возгонка массы ТНТ 100 нг, распределённой на площади $1 \times 1 \text{ см}^2$, в течение нескольких часов приводит к предельному пороговому значению концентрации пара, собираемого вихревым отбором и доступной для регистрации современными обнаружителями паров ТНТ с порогом 10^{-14} г/см^3 .

Если принять амплитуду хроматографического пика 1 пА, соответствующую минимальной регистрируемой концентрации пара ТНТ, то оценивается время, через которое по регистрации пара ещё обнаруживается на стекле исходная поверхностная плотность ТНТ 100 нг/см^2 . Это время равно 2.6 ± 0.3 часа.

Далее отметим, что в предположении пропорциональности концентрации пара ТНТ над поверхностью массе ТНТ на поверхности для рассматриваемых тонких плёнок, то по экспоненте на рис. 5 определили, что через 2.6 ± 0.3 часа поверхностная концентрация ТНТ за счёт возгонки уменьшится со 100 нг/см^2 до 12 нг/см^2 .

Сравнение результатов с другими исследованиями. Сублимация во времени тонких плёнок ТНТ толщиной порядка 2.6 нм на поверхности диоксида кремния, слюды и графита при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ рассмотрена в [12]. Плёнка формировалась адсорбцией паров ТНТ. Сублимацию характеризовали изменением со временем толщины плёнки. Толщину плёнки измеряли методом атомно-силовой микроскопии. Для поверхностей из диоксида кремния и слюды получена экспоненциальная зависимость скорости сублимации, а из графита получена линейная по оценке авторов. По результатам работы [12] для диоксида кремния можно оценить постоянную времени τ , уменьшения толщины плёнки, равную примерно 90 мин. Экспоненциальную зависимость авторы подтверждают теоретическими оценками скорости сублимации на основе модели дипольного взаимодействия молекул ТНТ с молекулами подложки.

Далее, исходя из размера и массы молекулы ТНТ наша оценка исходной поверхностной плотности, используемой в работе [12] плёнки ТНТ толщиной 2.6 нм, даёт величину порядка 104 нг/см^2 , т.е. величину, аналогичную в представленных выше экспериментах. Поэтому наши результаты по характеру скорости стационарной сублимации, полученные по регистрации пара сопрягаются с данными работы [12], несмотря на существенные различия в методах измерения и в характеристиках сублимации: по изменению массы плёнки в представленной работе и по изменению толщины плёнки в [12].

Отметим, что феноменологический подход к обоснованию экспоненциальной десорбции (сублимации) микроколичеств ТНТ порядка 1 нг/см^2 с концентраторов ТНТ в обнаружителях ЭХО-М опубликован в 1999 г. [13].

В ряде работ [14–18] рассматривается скорость сублимации ТНТ с относительно толстых плёнок ТНТ (толще 3 нм) на различных подложках. В этих случаях сублимация молекул ТНТ осуществляется с поверхности ТНТ, влияние молекул подложки не происходит и авторами получены естественные линейные зависимости во времени потери массы и толщины плёнок ТНТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сублимация тонкой плёнки ТНТ размером 1 см^2 на стекле с поверхностной плотностью 100 нг/см^2 при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, атмосферном давлении от 750 до 760 мм ртутного столба, относительной влажности воздуха 30 % порождает уменьшение концентрации пара ТНТ над плёнкой с постоянной времени спада концентрации пара порядка 75 минут. Концентрация пара ТНТ над плёнкой при этом уменьшается с 10^{-13} до 10^{-14} г/см^3 , т.е. до пороговой чувствительности современных обнаружителей пара ТНТ.

Из предположения пропорциональности концентрации пара количеству массы ТНТ на поверхности для рассматриваемых тонких плёнок следует, что

исходная поверхностная концентрация тринитротолуола 100 нг/см² на поверхности стекла за счёт сублимации в открытое полупространство уменьшается до 12 нг/см² за 2.6 ± 0.3 часа. Полученные характеристики парообразования при сублимации ТНТ со стекла при нормальных лабораторных условиях моделируют возможность газоаналитического обнаружения объектов, контактировавших с ТНТ. В частности, определяют время, в течение которого возможно обнаружение объектов, контактировавших с ТНТ, что важно в экспертной криминалистике.

Показано, что применение вихревого отбора проб пара интенсифицирует возгонку ТНТ с поверхности стекла. Это полезный эффект для газоаналитического обнаружения объектов по наличию твёрдых следов ТНТ на поверхности объектов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН (проекты № 0385-2018-0014, № 0331-2019-0029, № 0331-2018-0009).

Авторы благодарят Засыпкину Ирину Ивановну за помощь при оформлении статьи.

ACKNOWLEDGEMENTS

Current work was financially supported by the Comprehensive Program for the Fundamental Research of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (projects No. 0385-2018-0014, No. 0331-2019-0029, No. 0331-2018-0009). The authors are grateful to Irina Ivanovna Zasypkina for her help in preparing the manuscript.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаванда-Ю. Детектор взрывчатых веществ Пилот-М1 премиум. [Электронный ресурс]: <https://satro-paladin.com/catalog/product/37819/> (дата обращения 10.02.2021).
2. Южполиметалл-Холдинг. Портативный ионно-дрейфовый детектор «Кербер-Т». [Электронный ресурс]: <http://www.analizator.ru/production/ims/kerber-t/> (дата обращения: 19.01.2021).
3. Определение концентрации паров взрывчатых веществ с дистанционным автоматизированным отбором проб при контроле объектов / В.М. Грузнов [и др.] // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 11. С. 1000–1005.
4. Балдин М.Н., Грузнов В.М. Портативный газовый хроматограф с воздухом в качестве газа-носителя для определения следов взрывчатых веществ // Ж. аналит. химии. 2013. Т. 68, № 11. С. 1117–1122.
5. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Отбор и ввод проб при скоростном газохроматографическом обнаружении паров органических веществ // Ж. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 11. С. 1134–1139.
6. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Экспрессное улавливание паров веществ из воздуха // Теплофизика и аэромеханика. 2000. Т. 7, № 4. С. 617–620.
7. Gruznov V.M., Vorozhtsov A.B. Gas-dynamic kinetics of vapor sampling in the detection of explosives // *Molecules*. 2019. V. 24. 4409.

8. Грузнов В.М., Филоненко В.Г. Скоростное концентрирование и вихревой отбор проб воздуха при обнаружении следовых количеств органических веществ. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. 174 с.
9. В.М. Грузнов Экспрессная газовая хроматография для следового анализа в полевых условиях: учебн. пособие; Новосибир. гос. Ун-т. Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014. 90 с.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ Сорбат / Блинова Л.В. РФ. № 2010615767. Заявл. 5.07.2010; опубл. 6.09.2010.
11. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. С. 39.
12. Experimental and Theoretical Demonstration of the Interfacial Interaction Potential Between an Adsorbed Film and a Smooth Substrate / R. Mu [et al.]. *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 105–109.
13. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Шишмарев А.Т. Отбор и ввод проб при скоростном газохроматографическом обнаружении паров органических веществ // Журнал аналитической химии, 1999. Т. 54, № 11. С. 1134–1139.
14. Rui Liu, Tonglai Zhang, Ying Liu Li Yang, Zunning Zhou. Vaporization characteristics of low-melting nitrocompounds by isothermal thermogravimetry // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 112. P. 523–532.
15. Hikal W.M., Weeks B.L. Determination of sublimation rate of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) nano thin films using UV-absorbance spectroscopy // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. P. 955–960.
16. Gershanik A.P., Zeiri Y. Sublimation Rate of TNT Microcrystals in Air // *J. Chem. Phys. A*. 2010. V. 114. P. 12403–12410.
17. Hikal W.M., Paden J.T., Weeks B.L. Thermo-optical determination of vapor pressures of TNT and RDX nanofilms // *Talanta*. 2011. V. 87. P. 290–294..
18. Hikal W.M., Weeks B.L. Sublimation kinetics and diffusion coefficients of TNT, PETN, and RDX // *Talanta*. 2014. V. 125. P. 24–28.

REFERENCES

1. LAVANDA-U. [LAVANDA-U “Pilot-M1 Premium” Explosives Detector.] Available at: <https://satro-paladin.com/catalog/product/37819/> (accessed 10 February 2021) (In Russian).
2. YUZHROPOLYMETAL-HOLDING. [YUZHROPOLYMETAL-HOLDING, “Kerber-T”: Handheld Detector for Explosives, Narcotics and Toxic Chemicals]. Available at: <http://www.analizator.ru/production/ims/kerber-t/> (accessed: 19 January 2021) (In Russian).
3. Gruznov V.M., Baldin M.N., Pryamov M.V., Maksimov E.M. Determination of Explosive Vapor Concentrations with Remote Sampling in the Control of Objects, *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, vol. 72, no. 11, pp. 1155–1160. DOI: 10.1134/S1061934817110041
4. Baldin M.N., Gruznov V.M. A portable gas chromatograph with air as a carrier gas for detecting traces of explosives. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no 11, pp. 1002–1006. DOI: 10.1134/S1061934813110026
5. Gruznov V.M., Filonenko V.G., Shishmarev A.T. [Sampling and sample injection during high-speed gas chromatographic detection of vapors of organic substances], *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1999, vol. 54, no 11, pp. 1134–1139 (In Russian).
6. Gruznov V.M., Filonenko V.G., Shishmarev A.T. [Express capture of vapors from the air]. *Teplofizika i aeromehanika* [Thermophysics and Aeromechanics], 2000, vol. 7, no 4, pp. 617–620 (In Russian)

7. Gruznov V.M., Vorozhtsov A.B. Gas-dynamic kinetics of vapor sampling in the detection of explosives, *Molecules*, 2019, vol. 24, 4409. DOI: 10.3390/molecules24234409
8. Gruznov V.M., Filonenko V.G. *Skorostnoe kontsentrirovanie i vikhrevoi otbor prob vozdukha pri obnaruzhenii sledovykh kolichestv organicheskikh veshchestv* [High-speed concentration and vortex air sampling when detecting organic matter traces]. Novosibirsk, IPGG SB RAS, 2011. 174 p. (In Russian).
9. Gruznov V.M. *Ekspressnaia gazovaia khromatografiia dlia sledovogo analiza v polevykh usloviakh: uchebn. posobie* [Express gas chromatography for trace analysis in the field conditions: study guide]. Novosibirsk, NSU, 2014. 90 p. (In Russian)
10. Blinova L.V. Sorbat. [Certificate of state registration of a computer program]. Patent RF, no 2010615767, 2010. (In Russian).
11. Stolyarov B.V., Savinov I.M., Vitenberg A.G. *Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po gazovoi khromatografii* [Gas Chromatography Practice Guide]. Leningrad, Khimiya, 1988. P. 39 (In Russian).
12. Mu R., Ueda A., Wu M.H., Tung Y.S., Henderson D.O., Chamberlain R.T., Curby W. and Mercado A.. Experimental and Theoretical Demonstration of the Interfacial Interaction Potential Between an Adsorbed Film and a Smooth Substrate, *J. Phys. Chem. B*, 2000, vol. 104, pp. 105-109. DOI: 10.1021/jp993363y
13. Gruznov V.M., Filonenko V.G., Shishmarev A.T. [Sampling and sample injection for high-speed gas chromatographic detection of vapors of organic substances], *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1999, vol. 54, no. 11, pp. 1134-1139 (In Russian)
14. Li R., Zhang T., Liu Y., Yang L. Zhou Z. Vaporation characteristics of low-melting nitrocompounds by isothermal thermogravimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 112, pp. 1523–1532. DOI: 10.1007/s10973-012-2665-z
15. Hikal W.M., Weeks B.L. Determination of sublimation rate of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) nano thin films using UV-absorbance spectroscopy, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2012, vol. 110, pp. 955–960. DOI: 10.1007/s10973-011-1888-8.
16. Gershanik A.P., Zeiri Y. Sublimation Rate of TNT Microcrystals in Air. *J. Chem. Phys. A*, 2010, vol. 114, pp. 12403-12410. DOI: 10.1021/jp105168h.
17. Hikal W.M., Paden J.T., Weeks B.L. Thermo-optical determination of vapor pressures of TNT and RDX nanofilms, *Talanta*, 2011, vol. 87, pp. 290–294. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.10.020.
18. Hikal W.M., Weeks B.L. Sublimation kinetics and diffusion coefficients of TNT, PETN, and RDX, *Talanta*, 2014, vol. 125, pp. 24–28. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c04466.