

УДК 543.27

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

Т. В. Сирецкая, А. И. Ерофеев, К. В. Носова, В. Н. Носов

В аналитическом обзоре представлены современные подходы к обнаружению и анализу следов взрывчатых веществ (ВВ), преимущественно в газовой фазе, с использованием сенсоров, различных аппаратных методов аналитической химии и биодетекции.

Рассмотрены основные техники анализа и направления разработок, обеспечивающие низкий порог обнаружения, высокую селективность, быстродействие, отсутствие ложноположительных и ложноотрицательных ответов анализа, а также мобильность использования.

Сделан вывод, что универсального метода обнаружения ВВ пока не существует. Для оперативной индикации ВВ любого класса перспективен комплексный способ обнаружения, когда в качестве первичного и высокочувствительного индикатора используется обонятельная система животных, а для качественного и количественного анализа состава ВВ — комбинация инструментальных методов.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, сенсоры, биодетекция, электронный нос.
Keywords: explosives, sensors, biodetection, electronic nose.

Введение

Обнаружение и анализ ВВ — тема многочисленных исследований, прежде всего в области аналитической химии [1, 2]. Основные усилия современных исследований направлены на разработку методов, обладающих низким порогом обнаружения, высокой селективностью, возможностью дистанционного применения, а также мобильностью и оперативностью обнаружения.

Современные способы обнаружения и анализа ВВ основаны на поиске их следов во вмещающих средах (воздухе, воде, почве) или на поверхностях объектов (следовый анализ).

Следовый анализ возможен с использованием разнообразных физических, химических и биологических методов (рис. 1). След — следовое количество малолетучего органического вещества, малая концентрация вещества (в настоящее время в аналитической химии — 10^{-12} г/см³ и ниже) в другом веществе (или смеси веществ), называемом матрицей. Относится к паровой фазе, состоящей из молекул, испускаемых твердым или жидким веществом, а также к твердым частицам вещества, обнаруживаемым на поверхностях. Не существует общепринятого уровня концентраций, при котором понятие «след» становится оправданным.

В настоящее время для обнаружения ВВ по следам и парам применяются:

- устройства и сенсоры, использующие различные физико-химические свойства ВВ;
- аппаратные методы аналитической химии;
- биодетекция на основе ольфакторной системы биообъектов.

Однако универсального способа, который обладает низким порогом обнаружения, высокой селективностью, возможностью дистанционного применения, пока не существует [3].

Ниже рассмотрены основные техники анализа и направления разработок, позволяющих повысить достоверность обнаружения следовых количеств ВВ.

Характеристики ВВ

Для анализа современных методов обнаружения ВВ важны характеристики самих ВВ. Объектом обнаружения и количественного анализа ВВ являются пары содержащихся в них веществ: собственно ВВ, исходные вещества для синтеза ВВ, продукты деградации ВВ. Пары этих веществ могут быть обнаружены после отбора пробы воздуха вблизи зарядов ВВ или десорбции микроча-



Рис. 1 Современные способы обнаружения и анализа следовых количеств ВВ

стиц (следов) конденсированной пробы. Обнаружение ВВ и сопутствующих им веществ происходит в присутствии мешающих веществ, которые могут искажать получаемые результаты. Обычно при описании метода анализа указываются мешающие и сопутствующие вещества. Так, для масс-чувствительных сенсоров сопутствующими считаются следующие вещества: аммиак, перекись водорода, нитрометан, 1-бутанол, нитротолуол (2-, 3-, 4-НТ), динитробензол (1,3-, 1,4-ДНБ) и т. д. Мешающими веществами для подобных сенсоров считаются: метан, вода, NO₂, этанол, изопропанол, 1,2-дихлорэтан, бензол, н-гексан и т. д. [3].

Для эффективного обнаружения и анализа ВВ по компонентам паровой фазы важны следующие аналитические характеристики:

- предел обнаружения;
- селективность;
- чувствительность;
- время установления показаний (быстродействие);
- время восстановления работоспособности устройства.

Предел обнаружения

Пределы обнаружения (ПО) существенно различаются для веществ с разной летучестью. Летучесть — свойство жидких и твердых веществ переходить в газообразное состояние, называемое паром. Мерой летучести является концентрация насыщенного пара вещества (т. е. находящегося в термодинамическом равновесии в системе жидкость—пар или твердое вещество—пар) при определенной температуре. Относительная концентрация насыщенного пара этого вещества вблизи поверхности его конденсированной фазы C_T , находящейся при температуре T , является одной из важнейших

термодинамических характеристик, которая и определяет возможность обнаружения ВВ в паровой (газовой) фазе. Значения концентрации насыщенных паров при одной и той же температуре для разных типов ВВ могут существенно отличаться друг от друга. Например, такие вещества, как нитрометан, 4-НТ и триацетонтрипероксид (ТАТП), при комнатной температуре (25 °C) обладают высокими значениями концентрации насыщенного пара (т. е. высокой летучестью): $4,7 \cdot 10^4$ ppм, 62 ppм, 80 ppм¹ соответственно, а гексоген (или циклотриметилен-тринитрамин) и пентаэритриттетранитрат (ПЭТН) — 6 и 18 ppт¹ соответственно [3, 4]. Возможность обнаружения зарядов на основе малолетучих ВВ связывают, во-первых, с десорбцией следов или микрочастиц этих ВВ, во-вторых, с регистрацией летучих примесей или маркирующих веществ, входящих в состав зарядов. Например, концентрация паров входящего в состав взрывчатой смеси SemtexIA маркера ЭГДН (этиленгликольдинитрат) над этой смесью равна 480 ppб, а технологической примеси 2,4-ДНТ над тротилом — 39 ppб [5]. Летучесть рассчитывается на основании уравнения Клайперона для состояния идеальных газов:

$$C = PM / (RT), \tag{1}$$

¹ Основными единицами измерения состава воздуха являются объемная или массовая доля основных компонентов воздуха, объемная доля газообразных загрязнителей, молярная доля газообразных загрязнителей, выражаемая соответственно в процентах, миллионных долях (ppm), миллиардных долях (ppb), триллионных долях (ppt), а также массовая концентрация газообразных загрязнителей, выражаемая в мг/м³, мкг/м³, нг/м³. Согласно стандарту [4] допускается применение относительных единиц (ppm, ppb, ppt) и абсолютных единиц (мг/м³, мкг/м³, нг/м³) при представлении результатов измерений в области контроля качества воздуха.

где C — концентрация вещества в насыщенном паре, мг/м³; P — давление пара, мм рт. ст.; M — молекулярная масса вещества, г/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Для расчета давления и концентрации насыщенного пара при заданной температуре пользуются упрощенным уравнением Клайперона

$$C = 15,9 PM/T, \quad (2)$$

где 15,9 — коэффициент, учитывающий значение универсальной газовой постоянной R и соотношение единиц [6].

Известны прямые и косвенные методы измерения летучести индивидуальных веществ, которые определяются в условиях термодинамического равновесия в статических условиях закрытого объема. В работе [7] представлены экспериментальные данные и рассчитанные параметры, полученные авторами многих исследований по термодинамическим характеристикам насыщенного пара ВВ при разных температурах, и значения давления насыщенного пара известных ВВ при 25 °С, характеризующие летучесть этих соединений.

Несмотря на то что концентрация насыщенного пара прямо пропорциональна молекулярной массе и давлению (2), летучесть уменьшается с возрастанием молекулярной массы веществ, поскольку при этом уменьшается и давление насыщенного пара. Максимальной летучестью в гомологических рядах обладают первые члены ряда, при этом зависимость теплоты испарения от количества атомов углерода в молекуле гомологов имеет линейный характер. Однако закономерности в значениях летучести ВВ не имеют четкой связи с молекулярной массой, так как они относятся к разным классам веществ, поэтому летучесть отдельных ВВ может различаться на несколько порядков. Так, измеренные методом масс-спектрометрии при ионизации полем концентрации в воздухе при 25 °С гексогена и нитроцеллюлозы составили соответственно 0,015 и 645 ppb [8].

Для технических средств предел обнаружения вещества x определяется как

$$ПО_x = N/S = ns/S,$$

где N — уровень флуктуационных шумов фоновой линии сенсора; S — чувствительность сенсора; s — среднее квадратичное отклонение флуктуационных шумов фоновой линии сенсора; n — число параллельных измерений, обычно $n = 3$.

ПО ВВ для сенсоров попадают в диапазон 1–10⁴ ppb. Даже ПО на уровне 1 ppb дает возможность эффективно обнаружения ВВ, однако следует учитывать, что ПО малолетучих соединений оценивают расчетным способом на основе значений концентраций насыщенного пара ВВ, которые могут у разных исследователей сильно различаться (например, для гексогена C_{25} — 6 ppb и 66 ppb [3, 7]). Для решения задач обнаружения ВВ интерес представляют ПО аналитов, нормированные на концентра-

ции насыщенных паров этих аналитов. Например, при обнаружении паров тринитротолуола (ТНТ) наилучшими ПО обладают микроконсоли на основе окиси кремния с ПО 0,02 ppb, что меньше $C_{25}ТНТ = 7$ ppb в 300 раз [9].

Таким образом, большой разброс значений летучести разных видов ВВ, зависящих от температуры и наличия мешающих веществ, существенно затрудняет практическое применение сенсоров.

Селективность и быстродействие

Наличие мешающего компонента в анализируемой пробе может вызвать ложный отклик или снизить чувствительность обнаружения целевого аналита (т. е. возможно ложное срабатывание или пропуск цели — маскирование присутствия ВВ). Чувствительность сенсора S к аналиту x определяется как $S = A/C_x$, т. е. как отношение сигнала сенсора к концентрации аналита C_x , вызвавшей этот сигнал. Селективность — способность прибора выделять интересующие компоненты на фоне возможных помех. Если отклик сенсора A к аналиту равен x , а к мешающему компоненту — y , то селективность определяется как отношение коэффициента чувствительности сенсора к аналиту x и мешающему веществу y , т. е. как S_x/S_y . Для практического использования ключевой характеристикой метода обнаружения ВВ является селективность по отношению к парам воды, т. е. влияние изменения влажности газовой среды. Концентрация паров воды в воздухе, например, при 25 °С может достигать $3,1 \cdot 10^4$ ppm. Важной характеристикой является селективность по отношению к парам метана и этанола. Селективность по отношению к метану была оценена как $3,6 \cdot 10^5$, а в паре аналит—этанол — как 10^4 – 10^6 . Анализ данных показывает, что для летучих компонентов (например, НМ) селективность по отношению к парам мешающих веществ может быть близка к единице, а для малолетучих ВВ может находиться в диапазоне 10^4 – 10^6 . Лучшие аналитические характеристики, продемонстрированные масс-чувствительными сенсорами, следующие: ПО до 10 ppt, селективность порядка 10^7 , время срабатывания и восстановления работоспособности не более 10 с [3].

Время установления показаний t_s — это интервал времени от момента начала измерения до достижения определенного уровня сигнала (например, 0,9 от установленного значения показания). Для сенсоров это время определяется степенью взаимодействия частиц аналита с адсорбирующей поверхностью. По времени установления показаний сенсоры условно можно разделить на три группы: быстродействующие ($t_s = 1$ с), т. е. сенсоры, способные реагировать на изменение концентрации ВВ в газе в реальном масштабе времени; среднего быстродействия ($t_s = 10$ – 100 с) и инерционные с $t_s > 100$ с.

Время восстановления работоспособности сенсора после воздействия аналита t_r можно определить как интервал с момента прекращения подачи в сенсор паров аналита до момента падения сигнала ниже величины N . Время восстановления работоспособности сенсора после действия анализируемого вещества для

большинства масс-чувствительных сенсоров примерно равно времени установления показаний, но есть сенсоры, у которых это время в несколько раз выше, чем t_s .

Таким образом, предел обнаружения, селективность, чувствительность, быстродействие позволяют сравнивать способы обнаружения и анализа ВВ и прогнозировать пути дальнейшего развития.

Устройства и сенсоры, использующие различные физико-химические свойства ВВ

Колориметрические устройства

Колориметрия является методом обнаружения и идентификации соединений за счет изменения цвета анализируемой среды при реакции с химическим реагентом. Изменение цвета может быть заметно невооруженным взглядом, т. е. в видимом диапазоне, также может быть использовано спектроскопическое обнаружение (хемилюминесценция и фотолюминесценция). Колориметрические методы основываются на необратимом изменении окраски различных сред, содержащих ВВ (обычно это нитроароматическое соединение типа ТНТ, входящее в состав более 50 известных взрывчатых композиций), которое происходит под действием химических аналитических реагентов или соединений-индикаторов. Визуальные методы, используемые для обнаружения нитроароматических соединений, характеризуются быстротой, простотой исполнения анализа и однозначностью ответа. В большинстве случаев анализ основан на образовании комплексов Мейзенгеймера. Подобные окрашенные комплексы образуются при взаимодействии высокоэлектрофильных нитроароматических соединений с нуклеофильными реагентами типа цианид-иона, анилинов, аминов, галогенов (обычно йода).

Разработаны устройства для обнаружения взрывчатых веществ, основанные на колориметрическом определении. Принцип работы этих устройств заключается в добавлении небольшого количества реагента на поверхность палочек для сбора образцов, при этом предполагается простая интерпретация результата анализа (по принципу «да—нет»). Для качественного обнаружения предложено микрофлюидное устройство на бумаге, где каждый канал пропитан соответствующим реагентом, дающим цветную реакцию с определенным ВВ [10]. Для этих устройств характерны высокая чувствительность к разным классам взрывчатых веществ — органические нитраты или нитрамины, неорганические нитраты, хлораты и т. д. с ПО от 1 до 20 мкг. Предметом современных исследований является разработка количественного колориметрического метода с использованием цветных камер для смартфонов [11, 12]. При использовании методов многомерной обработки данных анализа смесей (например, иерархический анализ компонентов) колориметрические датчики дают возможность одновремен-

ного обнаружения нескольких ВВ с высокой степенью селективности. Так, разработан датчик для триацетон-трипероксида (ТАТП) с пределом обнаружения до 2 ppb и для смеси ТАТП и пикриновой кислоты с ПО 0,2–2,3 мкг [13]. Сообщается о разработке датчика для обнаружения смеси тринитротолуола (ТНТ), гексогена, динитротолуола (ДНТ) и ТАТП с ПО 50 ppb [14].

Колориметрическое обнаружение ВВ может быть основано и на других цветных реакциях (кроме образования комплексов Мейзенгеймера). Например, в работе [3] сообщается о создании наносенсоров для визуального (колориметрического) обнаружения 2,4-ДНТ и ТНТ в воде с чувствительностью до 0,4 пмоль/л с использованием наноразмерных частиц золота, покрытых этилендиамином. Известны колориметрические методы определения ТНТ и его производных с использованием неорганических реагентов, например реактива Несслера (в почве ТНТ определен с помощью этого реактива на уровне до 0,01 мг/л). Несмотря на относительную доступность соединений-индикаторов и соединений-реагентов, используемых для колориметрического обнаружения нитроВВ, к существенному недостатку метода относится его низкая селективность, т. е. большое число ложноположительных результатов. Поэтому обычно для каждого ВВ подбирается индивидуальный реагент — хемосенсор. Например, ТАТП определяется в интервале концентраций 50 ppb — 10 ppm с помощью цветной реакции, фиксирующей выделение перекиси водорода, образующейся при кислотном разложении ТАТП [15].

Известные колориметрические методы, основанные на цветных реакциях между ВВ и индикатором, обладают низкой селективностью, поскольку требуют наличия индивидуальных реагентов на каждый компонент композиции. Таким образом, анализ ВВ неизвестного строения с использованием таких методов затруднен, потому что выявляет соединения только определенного строения. Однако для ряда ВВ разработаны колориметрические сенсоры для количественного определения с ПО на уровне ppb.

Электрохимические датчики

Электрохимические свойства ВВ лежат в основе создания электрохимических датчиков. Они используются для обнаружения нитроароматических соединений с помощью электродов с модифицированной поверхностью для избирательного «узнавания» с высокой степенью достоверности именно этого класса ВВ. Для изготовления электрохимических датчиков используются современные наноматериалы, количество и разнообразие которых расширяется, включая повышение пористости или выбор определенной площади поверхности для увеличения скорости отклика. Например, созданы сенсор ForensicFinger с возможностью анализа различных веществ [16] и полностью интегрированное электрохимическое сенсорное устройство на нанопроводе, разработанное группой ученых Tyndall National Institute Nanotechnology [17]. Созданы портативные устройства,

использующие электрохимические свойства ВВ с высокой степенью избирательности определения, однако этот метод анализа используется для одного типа ВВ — нитроароматических соединений.

Иммуносенсоры

Разработаны иммуносенсоры, чувствительные элементы которых покрыты антителами, специфичными для определенной молекулы ВВ, что обеспечивает высокий уровень селективности метода анализа. В типичной хемилюминесцентной схеме присутствие анализируемого вещества подавляет (тушит) флуоресценцию флуорофора. Эта схема успешно использована для обнаружения взрывчатых веществ в реальных ситуациях, в том числе в загрязненной морской воде. Разработано микрожидкостное устройство, в котором использованы антитела, обладающие более высокой селективностью для ТНТ, чем для гексогена. ПО для такого устройства составляет 1–10 нг/мл [18]. Ряд исследований посвящен разработке моноклональных и поликлональных антител для обнаружения ТНТ. Так, S. Girottietal и др. разработали метод обнаружения ТНТ с помощью иммунохроматографического анализа и создали устройство LFIA, с высокой степенью точности определяющее наличие ВВ посредством изменения цвета тест-полоски [19]. Для обнаружения ТНТ по методу LFIA антитела наносятся на коллоидные наночастицы золота; ПО составляет порядка 1 мкг/мл. M. Mirasolietal и др. улучшили метод LFIA для обнаружения ТНТ и разработали метод LFIA, в котором наличие ТНТ подавляет хемилюминесценцию тест-полоски в отличие от контрольной полоски. Уровень ПО для этого метода LFIA составил 0,2 мкг/мл [20].

Для обнаружения ВВ иммунологические реакции могут быть объединены с электрохимическими реакциями. Так, авторы [21] разработали электрохемилюминесцентный сенсор для обнаружения ТНТ с ПО 3,6 пг/мл. В работе [22] описаны иммуносенсор и устройство для анализа ВВ на основе этого сенсора, в котором отклик на присутствие ВВ имеет природу поверхностной акустической волны на электроде, покрытом через белковый линкер моноклональными антителами к ТНТ. Показано, что подобное устройство может определять ТНТ на уровне 50 пг за 0,3 с.

Таким образом, созданы иммуносенсоры с ПО на уровне пг, высокой селективностью и быстродействием, но разработка подобных сенсоров требует синтеза специфичных антител для каждого ВВ.

Масс-чувствительные сенсоры

В сенсорах этого типа физические свойства чувствительных элементов изменяются после адсорбции на нем анализируемого соединения. Сигнал масс-чувствительных сенсоров пропорционален массе ВВ, адсорбированного на поверхности чувствительного элемента устройства [3]. Адсорбция происходит при транспортировке парогазовой смеси вблизи поверхности сенсора. Возможно построение нескольких типов различных физических сенсоров: консольного сенсора,



Рис. 2 Детектор на основе токопроводящих полимеров для обнаружения МВУ в земле

кварцево-кристаллических микровесов, сенсора поверхностных акустических волн, сенсора изгибной волны в пластине.

В микроконсолях при адсорбции анализируемых молекул на поверхности наконечника консоли происходит изменение угла отклонения или резонирующей частоты консоли, которые могут фиксироваться оптически или в электронном виде. Обычно микроконсоли изготавливаются из кремния или оксида кремния. Адсорбирующие поверхности сенсоров могут быть гладкими, наноструктурированными или биоструктурированными. Гладкую поверхность получают при осаждении металла или полимерной пленки на поверхность чувствительного элемента сенсора. Наноструктурированную поверхность формируют, используя наноразмерные объекты (наночастицы, нанопоры, нанотрубки, графен и т. д.). Биоструктурированную поверхность организуют нанесением биологических объектов: антител-антигенов, энзимов, пептидов или объектов, имеющих структуру наномасштаба (например, цепей ДНК). Идеальными для сенсоров являются токопроводящие полимеры, которые изменяют свою флуоресценцию (тушение или, наоборот, усиление) при адсорбции определенных соединений [23]. На основе подобных полимеров создан детектор FIDO 4 для поиска минно-взрывных устройств (МВУ) в земле, обнаруживающий их по ТНТ на уровне 10–15 г (рис. 2).

Электронный нос

В последнее десятилетие в литературе активно развивается концепция электронного носа — анализатора веществ в воздухе и молекул соединений в растворах, подобного обонятельному органу человека [24]. Общепринятое определение электронного носа: прибор, в состав которого входят матрица электронных химических дат-

| Сравнение электронного и биологического носа | | |
|--|---|--|
| Признак | Биологический нос | Электронный нос |
| Способ отбора пробы | К слою эпителия молекулы запаха доставляются за счет работы легких | Для подачи молекул анализируемого вещества применяется насос |
| Способ фильтрации | Функции фильтра выполняют слизь, мембрана и волосы | Фильтрацию осуществляет стоящая на входе система отбора проб |
| Способ детекции | Наличие обонятельного эпителия, содержащего миллионы чувствительных клеток, которые взаимодействуют с молекулами, составляющими запах | Наличие разнообразных датчиков, которые по-разному реагируют на группу молекул того или иного запаха |
| Способ распознавания | Рецепторы преобразуют химическую реакцию в уникальную цепочку электронных нервных импульсов, которая при помощи нейронов передается по сложной сети, прежде чем попасть в соответствующий центр мозга для интерпретации | Химические датчики в составе электронного носа реагируют на определенные вещества и вырабатывают электрические сигналы. Затем компьютер считывает уникальную последовательность сигналов и обрабатывает ее при помощи алгоритмов классификации образов |

чиков, обладающих частичной специфичностью, и соответствующая система распознавания образов, способная идентифицировать простой или сложный запах. Электронный нос имитирует работу органов обоняния млекопитающих (собак, реже крыс и свиней) или насекомых. Принципы функционирования и построения электронного и человеческого носа подобны (табл.) [25].

При сравнении с другими способами анализа оказывается, что электронный нос выигрывает благодаря простоте исполнения, чувствительности и селективности анализа в режиме реального времени. За последние 30 лет конструкция электронного носа претерпела серьезные изменения и сегодня находит применение во многих областях. В настоящее время некоторые типы электронного носа, основанные на химических сенсорных элементах, уже используют для поиска ВВ. Они составляют альтернативу служебным собакам, приближаясь к их пределу обнаружения, но при этом не имеют недостатков, характерных для собак. Электронный нос может применяться для проведения массового досмотра пассажиров с ручной кладью (багажом), особенно в потоковом режиме, в целях обеспечения безопасности на железнодорожных вокзалах и в аэропортах.

Электронный нос состоит из двух основных компонентов: системы датчиков и системы обработки сигналов. В состав системы датчиков входит матрица датчиков, которая выступает «активной частью» прибора. С помощью статистических программ можно классифицировать образцы, соответствующие сигналам датчиков, и объединять их в группы. В последнее десятилетие эти технологии быстро развивались, что привело к появлению датчиков разнообразных форматов и разработке сложных сенсорных устройств на базе микроматриц. Чаще всего используют металлоксидные полупроводниковые датчики, включая проводящие полимерные датчики, оптические датчики и пьезоэлектрические датчики. Одним из самых больших недостатков устройства считается низкая селективность металлоксидных

датчиков. Оптические датчики крайне чувствительны и способны выделить отдельные соединения в смеси. Однако электронные компоненты и программное обеспечение сложны и дороги. Эти датчики обладают относительно коротким сроком службы, что еще больше увеличивает стоимость обнаружения.

Пьезоэлектрические датчики демонстрируют радиочастотный резонанс при достижении электрического потенциала и очень чувствительны к изменению массы вещества, адсорбированного поверхностью пьезоэлектрического датчика. Датчики на основе пьезокварцевого микровзвешивания (ПКМ) и на поверхностных акустических волнах (ПАВ) относятся к наиболее эффективным, применяемым в составе электронных носов. Избирательность ПКМ-датчика обеспечивается за счет чувствительного материала, который покрывает поверхность датчика. Толщина этих покрытий определяет чувствительность ПКМ-датчиков, на которую влияют температура, влажность и другие параметры окружающей среды.

Созданы разнообразные типы электронных носов путем составления матриц из специфических датчиков. Важной особенностью электронного носа является его избирательность в очень широком диапазоне, что крайне важно для распознавания запахов. Если сравнивать с другими методами обнаружения ВВ, то можно сказать, что традиционный электронный нос обладает преимуществами в целом ряде аспектов: низкой стоимостью, быстрым обнаружением и удобством в работе. Эти особенности сделали их очень популярными в пищевой промышленности, а также в области охраны окружающей среды и общественной безопасности. Однако необходимо учитывать ограничения в работе сенсоров, из которых состоит электронный нос, и специфичность к определенному веществу или классу веществ, что удобно, например, при использовании в пищевой промышленности для анализа стандартного набора веществ.

Аппаратные методы аналитической химии

Для качественного и количественного анализа ВВ (в воздухе, воде и почве) давно используются и совершенствуются аппаратные методы аналитической химии. К ним относятся:

1. Спектрометрия ионной подвижности (СИП) и спектрометр ионной подвижности (дрейф-анализатор) — метод и устройство, реализующее СИП, для обнаружения и (или) количественного определения целевых веществ по спектрам их ионной подвижности. Характеристикой, определяющей разделение ионов в газовой фазе в электрическом поле по типам и образованию характерного спектра ионов, является подвижность иона, зависящая от скорости дрейфа иона при данной напряженности электрического поля. Скорость дрейфа иона определяется массой иона, т. е. в методе СИП реализован принцип масс-спектрометрии, но без измерения масс ионов [26, 27]. Факторы, которые влияют на чувствительность и селективность СИП, включают:

- метод забора анализируемого вещества из газовой фазы;
- метод ионизации;
- интерпретацию результатов.

Сбор образцов для обнаружения ВВ обычно выполняется с помощью тепловой десорбции (ТД). Вещества собираются на фильтре, который впоследствии нагревают для увеличения концентрации взрывчатых веществ в газовой фазе. Применяемые взрывчатые вещества имеют различную оптимальную температуру обнаружения при пробоподготовке методом ТД, которая связана с точкой плавления. Известны различные носители для отбора проб, обеспечивающих высокую эффективность сбора и ввода в анализатор паров и микрочастиц. Разработчиками патента [28] для уменьшения вероятности потери малолетучих органических соединений, а также повышения удобства и снижения стоимости эксплуатации дрейф-спектрометра предложен лист из алюминиевой фольги. Использование такого листа позволяет нагревать носитель для отбора пробы до 150–160 °С. Для повышения чувствительности метода используют также техники микроизвлечения [29].

Прямой сбор проб из воздуха возможен, но у большинства взрывчатых веществ слишком низкое давление насыщенного пара (т. е. низкая концентрация вещества в газовой фазе) для прямого обнаружения с помощью СИП, поэтому важным аспектом применения метода является способ ионизации анализируемых веществ. Источники ионизации, которые обеспечивают полную ионизацию анализируемых веществ с разными потенциалами ионизации, включают радиоактивный распад (например, пленки ^{63}Ni), фотоионизацию, коронный разряд. Ионизация электрораспылением или лазерная десорбция повышает возможности СИП для идентификации ВВ, так как предотвращает тепловое разложение молекул ВВ и усложнение вида спектра.

Хроматографическое разделение газовой фазы перед использованием метода СИП обеспечивает высокий

уровень идентификации веществ и снижает количество ложноположительных реакций. Сочетание метода СИП и масс-спектрометрии ионов, которые соответствуют различным пикам СИП, также повышает вероятность правильной идентификации состава анализируемого вещества и снижает уровень ложноположительных определений [30].

Устройства СИП являются наиболее распространенной технологией обнаружения следов ВВ в полевых условиях из-за их простоты, мобильности, низкой стоимости и чувствительности к количествам вещества, близким к нанограммам, малого количества времени, требующегося для сбора образцов (до нескольких минут). Используемые взрывчатые вещества имеют различные спектры ионной подвижности, что обеспечивает их идентификацию и селективность. Распространенные взрывчатые вещества, такие как нитро- и нитрамины, включая ТНТ, гексоген, нитроцеллюлоза, пентаэритритрат, могут быть обнаружены с помощью СИП с ПО до сотен пикограммов [31].

Созданы коммерчески доступные настольные и переносные устройства для обнаружения взрывчатых веществ, работа которых основана на принципах спектроскопии ионной подвижности. Так, дрейф-спектрометр Sabre 4000 (Англия) с радиоактивным источником ионизации используется для анализа ВВ, ОВ, наркотических веществ на уровне 10^{-13} г/см³; он имеет массу 2 кг, время анализа 15 с. Дрейф-спектрометр Quantum Sniffer QS-N150 (США) без радиоактивного способа ионизации анализирует ВВ на уровне 10^{-13} г/см³, время анализа составляет 5 с, прибор весит 4,5 кг. Существующие зарубежные дрейф-спектрометры для обнаружения малолетучих органических веществ, к которым относятся и ВВ, в полевых условиях помимо высокой стоимости (от 20 до 60 тыс. долларов США) используют радиоактивный принцип ионизации, что обуславливает проблемы с аттестацией оператора и утилизацией прибора. В РФ во ФГУП «ГосНИИПП» разработан высокочувствительный ручной газоаналитический нерадиоактивный дрейф-спектрометр, который соответствует зарубежным аналогам и обладает рядом преимуществ: возможностью настройки новых видов обнаруживаемых веществ в полевых условиях, низкими затратами при эксплуатации, наличием нескольких устройств отбора проб для обнаружения паров малолетучих органических веществ и меньшей стоимостью по сравнению с зарубежными приборами. Предложенные оригинальные подходы к конструктивно-компоновочному исполнению спектрометра, способу организации управления и конструкции импульсного источника ионизации на основе коронного разряда с пространственно-распределенной структурой запатентованы ФГУП «ГосНИИПП» [32–34]. Прибор имеет сменное универсальное устройство отбора проб. Для дистанционного забора летучих органических соединений используется устройство в режиме «Носик» с ПО 10^{-13} г/см³; для контактного забора следовых количеств малолетучих органических веществ используется режим «Печка» с ПО по кокаину $0,1 \cdot 10^{-9}$ г. ООО

«Модус» (РФ) разработало портативный спектрометр ионной подвижности для детектирования в полевых условиях ряда ВВ (22 соединения) и семи наркотических соединений. Спектрометр «Кербер» позволяет детектировать и идентифицировать органические соединения в режиме анализа паров органических соединений и в режиме детектирования твердых частиц на салфетке — пробоотборнике из алюминиевой фольги. При времени анализа менее 5 с прибор позволяет обнаруживать указанные органические вещества с чувствительностью до 10^{-14} г/см³ (0,1 нг твердого вещества).

Однако низкая разрешающая способность спектрометров ионной подвижности вследствие того, что пики СИП относительно широки по сравнению с общим временем дрейфа, ограничивает возможность анализа смесей ВВ. Кроме того, в зависимости от способа ионизации ТД может привести к дополнительной молекулярной фрагментации, которая усложняет вид спектра ионов и затрудняет идентификацию вещества. Способ ионизации влияет и на возможность ионизации молекул анализируемого вещества, так как для отрыва электрона и образования молекулярного иона необходима определенная энергия — потенциал ионизации. Для большинства органических соединений эта энергия составляет порядка 12 эВ. Именно при этой энергии получают «простые» масс-спектры, состоящие из молекулярных ионов, а при стандартной энергии съемки масс-спектров 70 эВ получают масс-спектры, имеющие и осколочные ионы. Применение СИП наиболее продуктивно при сочетании с газовой хроматографией (как метода разделения анализируемой смеси веществ) или с масс-спектрометрией как способом идентификации ионов в СИП.

2. Хроматография (газожидкостная и жидкостная — ГЖХ и ЖХ) с различными детекторами (масс-селективный, диодная матрица, флюоресцентный) используется традиционно для анализа ВВ в почве, воде и воздухе (например, [35]). Возможности газожидкостной хроматографии с масс-селективным детектором для анализа ВВ ограничены термической нестабильностью большинства ВВ. Поэтому фирма Agilent (поставщик хроматографического оборудования и стандартных методик анализа на этом оборудовании) предложила методику анализа остатков ВВ в почве методом высокоэффективной ЖХ с диодно-матричным детектором в УФ-области. ПО смеси 12 ВВ (октоген, гексоген, тетрил, нитробензол, нитротолуол и т. д.) и их метаболитов составили 1–3 нг/мл. Хроматографические методы анализа, как и масс-спектрометрии, требуют разработки отбора проб и пробоподготовки, что определяет трудоемкость анализа. Вследствие низкой летучести ВВ обычно перед анализом проводят концентрирование проб, например, методом твердофазной экстракции (время подготовки до 15 мин) [36]. Методом сбора проб ВВ в воздухе является использование капиллярного микроизвлечения с помощью покрытых сорбентом микроволокон стекла, упакованных в стеклянную пробирку, или извлечение с поверхности с помощью растворителя

[37]. Таким образом, несмотря на развитие различных методик детектирования, сочетания с другими методами анализа, хроматография не является методом экспресс-анализа, она требует сложного подготовленного для анализа оборудования, наличия газоносителя и т. д. Основное назначение хроматографических методов — обеспечение разделения пробы, содержащей смесь веществ, в том числе и ВВ, которая далее анализируется методом СИП или масс-спектрометрией в различном исполнении.

Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия (МС) позволяет обнаружить ВВ с высокой селективностью с ПО до пикограммов. Хотя МС отвечает требованиям чувствительности и селективности обнаружения следов ВВ, этот метод отличается высоким уровнем энергопотребления из-за функционирования в условиях глубокого вакуума. Основная проблема применения МС для обнаружения ВВ — способ подачи вещества для анализа. Прямой ввод, принятый в масс-спектрометрии, можно использовать для твердых и жидких образцов, а анализ воздуха требует определенной техники ввода газообразного образца. Для развития МС-метода обнаружения и количественного определения ВВ важны развитие техники введения образца в прибор (например, различные техники десорбции), использование метода ионизации, позволяющего обнаружить молекулы ВВ со значительно меньшей фрагментацией, чем при электронном ударе, возможность работы прибора в условиях атмосферного давления. Так, для анализа паров гексаметилендиоксида в интервале температур 28–80 °С, выделяемого для анализа методом твердофазной экстракции, был использован масс-спектрометр со вторичным электроспреем при атмосферном давлении [38].

За последние пять лет для обнаружения ВВ созданы первые портативные коммерческие масс-спектрометры [39]. Внимание было сосредоточено на ионоулавливающей масс-спектрометрии, которая имеет более легкодостижимые требования к условиям вакуума, чем другие МС-методы. Авторы работы [40] заявили о возможности ионоулавливающей масс-спектрометрии определять концентрацию гексогена в воздухе на уровне ppt_v (т. е. одна объемная часть вещества на триллион частей воздуха). С помощью ионоулавливающей МС был проведен мониторинг более 3000 пассажиров железнодорожного транспорта на обнаружение ТАТП. Уровень обнаружения составил 100 мкг, время анализа — 2 с, уровень ложных срабатываний — 0,13 % [41]. Таким образом, портативные масс-спектрометры являются альтернативой электронному носу и устройствам на основе СИП, однако при анализе воздуха необходима гарантия того, что в прибор попадает проба воздуха, содержащая ВВ. Эта проблема может быть решена пробоподготовкой — предварительной сорбцией анализируемых в воздухе веществ на фильтры из специальных сорбентов, удерживающих (сорбирующих) их.

Оптические методы

Оптические методы обнаружения и анализа используют оптические свойства красителей или флуорофоров, которые изменяются под действием ВВ, и эти изменения обнаруживаются с помощью спектрофлуориметрии, УФ- и Рамановской спектроскопии. Методы люминесцентного обнаружения ВВ (обычно нитроароматических соединений) основаны на изменении люминесцентных свойств (квантового выхода флуоресценции или времени жизни возбужденного состояния) донорной молекулы сенсора в результате взаимодействия с нитроароматическим соединением. Следствием такого взаимодействия являются появление интенсивной окраски, статическое или динамическое тушение флуоресценции и (или) изменение люминесцентных характеристик сенсора. В общем случае этот процесс является обратным колориметрическому обнаружению ВВ. Для фотолюминесцентного детектирования нитроароматических соединений могут быть использованы различные механизмы тушения фотолюминесценции индикаторного соединения, в качестве которых используются полиядерные гетероароматические соединения, микро- и наноразмерные материалы.

Носителями индикаторных соединений могут быть молекулярно-импрентированные полимеры (MIPs) и пленки, состоящие из золота и нескольких слоев цистеина, образованные методом самосборки на модифицированном стекле. Метод анализа может быть основан на свойстве комбинационного рассеивания анализируемых соединений с использованием усиленной Рамановской спектроскопии. Так, для обнаружения ТНТ описаны примеры маркировки MIPs флуоресцентными квантовыми точками на основе металлоорганической структуры из пальмоата кадмия [14]. Предложены сенсоры для флуоресцентного обнаружения нитроароматических ВВ на основе квантовых точек CdSe/ZnS, покрытых креатином [42]. Рабочий диапазон такого сенсора составляет 10–300 мкг/л, а ПО для ТНТ в почве — 0,057 мкг/г. С помощью многослойных пленок можно обнаруживать ТНТ с высокой чувствительностью (до 1 нМ) [43]. Образующиеся на поверхности пленки комплексы Мейзенгеймера между ТНТ и анализируются методом усиленной Рамановской спектроскопии. Высокий уровень селективности обеспечивается усовершенствованием метода Рамановской спектроскопии путем подготовки адсорбирующих поверхностей (пленок) благородного металла. В цитируемой работе показана высокая селективность обнаружения ТНТ в присутствии ди- и нитротолуола, которые не образуют стабильные комплексы Мейзенгеймера и не мешают определению ТНТ; при погрешности определения интенсивности полосы менее 20 % для каждой концентрации метод обладает высокой воспроизводимостью и стабильностью.

Таким образом, для экспресс-обнаружения ВВ разработаны устройства и сенсоры, использующие различные физико-химические свойства этих соединений. Наиболее простыми и широко применяемыми являются устройства, использующие визуальные методы —

колориметрические и фотолюминесцентные. Действительно, колориметрическое обнаружение взрывчатых веществ различных классов в количестве от микрограммов представляется эффективной технологией, которая продолжает улучшаться посредством определения количества с помощью камеры сотового телефона и использования линейки химических (обычно колориметрических) сенсоров для достижения высокой селективности. К основным преимуществам колориметрии можно отнести универсальность, отсутствие или минимальное количество ложных показаний, высокое быстродействие (получение результата в течение минуты). Однако колориметрия используется в основном для нитроароматических соединений, причем для вновь синтезируемых веществ необходим поиск реагента, дающего цветную реакцию с ВВ.

Электрохимические свойства ВВ дают возможность создавать электрохемосенсоры, определяющие ВВ с высокой степенью достоверности в воздухе, воде, почве. Электрохимическая вольтамперометрия является перспективным методом для обнаружения нитроароматических соединений с использованием небольших, недорогих универсальных устройств с ПО на уровне пикограммов, но с умеренной селективностью.

Иммуносенсоры имеют ПО в диапазоне нг/мл, но, как и колориметрия, применимы к тем ВВ, для которых разработаны антитела.

Микроконсольные датчики могут иметь чувствительность на уровне ppb, но для количественного определения необходимо обеспечить адсорбцию вещества на поверхность датчика, а для достижения селективности — совмещение со спектральными методами.

Для количественного определения ВВ можно выбрать инструментальный способ анализа с низким ПО, высокой селективностью, быстродействием. Метод СИП обеспечивает ПО на уровне нанограммов, умеренную селективность, может быть реализован в виде компактных и простых приборов для использования в полевых условиях. Этот метод развивается в направлении использования способа ионизации, гарантирующего достижение максимальной ионизации целевых труднолетучих веществ, использования нерадиоактивной ионизации, объединения методов СИП с ГХ или МС для увеличения селективности. С помощью масс-спектрометрии, обладающей чувствительностью, селективностью и возможностью создания компактных приборов для использования в полевых условиях, могут быть обнаружены в воздухе вещества, испаряющиеся при низком давлении, с ПО от нанограммов до пикограммов. Однако необходимы новые способы сбора образцов и миниатюризация компонентов масс-спектрометров, что даст возможность разработать меньшие по размерам, более простые и практичные системы, функционирующие при атмосферном давлении.

Общим недостатком инструментальных методов является необходимость пробоподготовки и концентрирования, на что требуется время. При наличии в воздухе веществ с разной летучестью необходимо подтверж-

дение экспресс-анализа для предотвращения ложно-отрицательных ответов. Именно для этого могут быть использованы описанные инструментальные методы — подтверждение результатов экспресс-анализа с помощью сенсоров (датчиков) и количественное определение найденных компонентов смеси ВВ.

Использование обонятельной системы животных и насекомых

Детекторы на основе линейки сенсоров и устройства типа «электронный нос» по своей чувствительности и избирательности все же уступают возможностям обонятельной системы животных и насекомых. Насекомые способны воспринимать запахи с порогом обнаружения ниже чувствительности современных аналитических устройств. Усики насекомых считаются самыми чувствительными и избирательными органами химического чувства во всем животном мире. Насекомые способны за миллисекунды распознать пикограммы (для обнаружения феромонов достаточно нескольких молекул) определенных летучих органических соединений, находящихся в кубическом метре воздуха. Столь исключительная способность к восприятию имеет немало способов применения в биотехнологии насекомых. Живые организмы могут выполнять функции биомиметрических датчиков [44], при создании которых в качестве чувствительных элементов в составе микрочипов *in vitro* используются биологические ткани, обонятельные клетки или обонятельные рецепторы (в частности, усики или отдельные белки) [45].

Наиболее широко используемым и проверенным методом для анализа восприятия насекомыми летучих веществ является электроантеннография (ЭАГ), которая впервые была описана Шнайдером в 1955 г. Создана и исследована система записи электроантеннограммы — суммарный ответ обонятельных нейронов, связанных с рецепторами на антеннах насекомых в ответ на действие одоранта. В таких устройствах усики насекомого подсоединяют к двум электродам, в момент восприятия химических соединений измеряются электрические сигналы. Зарегистрированы сигналы с усиков (антенн) пчел медоносных при предъявлении различных ароматов [46]. По данным [47], ПО для устройств на основе усиков виноградской моли *Lobesia botrana* составляет 0,01–1 нг/м³.

Обонятельные рецепторы насекомых уже применяются в различных устройствах, работающих в полевых условиях. Разработаны чипы, в которых в качестве датчиков можно использовать как насекомое целиком, так и отрезанные усики насекомого (например, усики водяного жука *Dytiscus marginalis* одинаково чувствительны и в воздушной, и в водной среде). Простые, компактные и легкие биологические датчики на основе насекомых можно получить, объединив усики насекомого и полевые транзисторы, так называемые биологические полевые транзисторы. Разработаны портативные устройства, в которых одновременно работают восемь усиков насекомых разных биологических видов и раз-

ного пола. Объединение методов ЭАГ и ГЖХ позволило создать аппаратуру, в которой ЭАГ применяют в качестве блока обнаружения после газохроматографического разделения [48]. Применение различных хроматографических колонок и программ изменения температуры и давления позволяет обнаружить летучие соединения почти любого типа. С начала 1990-х годов были разработаны портативные системы ЭАГ. В таких устройствах усики насекомого закреплялись в чипе, выполненном из инертной пластмассы. Недостатком этих устройств было возникновение реакции на нецелевые летучие соединения (летучие соединения, выделяемые растениями) и изменения в окружающей среде (колебания температуры и влажности).

Описаны способы определения летучих соединений в низкой концентрации, построенные на поведенческих особенностях насекомых. Для некоторых видов насекомых (медоносная пчела *Apis mellifera*, мушка плодовая *Drosophila melanogaster*, табачная совка *Heliothis virescens*, совка египетская хлопковая *Spodoptera littoralis*, таракан американский *Periplaneta americana* и коровка семиточечная *Coccinellase ptempunctata*) можно найти описание классического метода формирования условного рефлекса первого порядка на основе поощрения [44]. Целевые соединения можно связать с подпадающими измерению формами поведения. Так, медоносные пчелы рассматриваются как альтернатива собакам для обнаружения ВВ, что основано на использовании естественного для пчел поведения, целью которого является поиск пищи. Так же как собаки и крысы, медоносные пчелы обучаются ассоциировать запах взрывчатого вещества с пищей [49].

Благодаря универсальности и дешевизне устройства с обученными насекомыми или с их усиками нашли широкое применение в измерениях *in situ*. Однако в условиях *in vitro* продолжительность существования подобных биодатчиков имеет определенный срок годности. В оптимальных условиях усики насекомого могут функционировать до 10 ч. Кроме того, реакция усиков снижается, поскольку в присутствии фоновых летучих соединений в соответствующих дендритах возникают биоэлектрические потенциалы действия, что уменьшает ограниченный энергетический запас. Колебания температуры и влажности тоже могут приводить к ложно-отрицательным и ложноположительным результатам. На сегодняшний день еще не созданы надежные системы для работы в полевых условиях.

Для обнаружения ВВ уже давно используются млекопитающие. В природе млекопитающие способны эффективно выявлять и различать множество запахов. Благодаря эволюции возникло множество различных видов с хорошей способностью к обнаружению запахов, которую они используют, чтобы найти еду или пару, избежать хищников и общаться друг с другом.

Ольфакторный экспертный метод исследования следовых количеств пахучих веществ с использованием служебных собак является одним из наиболее известных биосенсорных методов, характеризующихся высо-

кими точностью и надежностью. В последние годы он все шире применяется в судебно-экспертной практике для идентификации человека по характеризующим его пахучим веществам. Результаты экспериментов показали, что в лабораторных условиях обученные собаки могут стабильно воспринимать и дифференцировать пахучие вещества в концентрациях 0,05–0,7 мг/л [50]. Собака улавливает запах на расстоянии 100–200 м. В криминалистике развитие ольфакторных методов связано с активным использованием биодетекторов для оперативного определения ВВ, наркотических и других веществ, а также следов человека [51]. Использование собак, которых можно специально натренировать на обнаружение следов ВВ и поиск мин в различных условиях [52], остается одним из самых чувствительных и точных способов обнаружения ВВ.

Хотя собаки занимают значимое место в обнаружении мин и ВВ, однако есть сложности в их использовании. Пока неясно, влияют ли на правильность идентификации вещества, на запах которого собака тренировалась, изменения при изготовлении изделий (т. е. влияние сопутствующих и мешающих веществ). Ошибка тренера также может подвести собаку к ложной идентификации. Показано, что повышение уровня стресса и тревожности у тренера уменьшает результативность работы собаки, что объясняется снижением контроля над собакой. Использование собак затруднено в условиях сложного ландшафта и на минном поле, когда вес собаки может быть достаточным для случайного подрыва.

Другим животным, используемым для обнаружения мин, является крыса. Бельгийская неправительственная организация по разработке продуктов для обнаружения противопехотных мин (АРОРО — Anti-Personnel Landmines Detection Product Development), базирующаяся в Морогоро, Танзания, разработала способы использования крысы гигантской африканской сумчатой (*Cricetomys gambianus*) [53]. С октября 2014 г. 81 крыса была задействована в различных стадиях обучения обнаружению мин (рис. 3).

Оперантное научение крысы обнаружению взрывчатых веществ, как правило, заключается в формиро-



Рис. 3 Крыса гигантская африканская сумчатая при обнаружении мины

вании у животного ассоциативной связи между определенным запахом и вознаграждением. В обучении используются крысы с высоким уровнем способности к обнаружению мин, которые достоверно воспроизводят идентификационную ответную реакцию — крыса должна остановиться и трогать лапой или кусать землю, когда чувствует запах мин или других взрывных устройств [54]. Однако аналитики по поведению признают, что оперантное научение специфично в зависимости от «контекста». Крысы, которые точно обнаруживают мины на одном минном поле, могут не сделать этого на другом. Международные стандарты проведения работ по разминированию, в которых описывается тестирование для собак и их тренеров, применяются и при обучении и тестировании крыс.

Методом подкрепления поиска запаха может быть использование стимуляции зоны МФВ (медиальный пучок переднего мозга) [55]. Показано, что стимуляция МФВ представляет собой идеальное подкрепление при обучении животных поиску и различению запахов в лабиринте, так как стимуляция гораздо более сильное вознаграждение, чем еда. Преимущество этой виртуальной премиальной системы состоит в том, что животных можно дистанционно направлять к местоположению целевого запаха и затем также дистанционно вознаграждать за верное обнаружение.

Для подтверждения обнаружения крысой целевого вещества может быть использована реакция обонятельной системы животных. Так, в работе китайских ученых из Государственной специальной лаборатории биодатчиков и Чжэцзянского университета (г. Ханчжоу) *in vitro* фиксируется процесс обнаружения и различения запахов в обонятельной луковице крысы путем записи интенсивности спайковых разрядов М/Т (митральные/пучковые) клеток [56]. Для обеспечения записи в слой М/Т клеток в обонятельной луковице крысы был вживлен 16-канальный микроэлектрод. Крысе предъявлялись запахи продуктов (банан, апельсин, ананас, клубника) и чистые вещества со специфическим запахом — изоамилацетат, изобутиловый спирт, анизол, карвон, цитраль (запах лимона). Показано, что при изменении концентрации от 10^{-1} до 10^{-9} моль/л карвона интенсивность разрядов медленно падала на 20–25 %, а при концентрации 10^{-9} моль/л наблюдался резкий спад до концентрации 10^{-15} моль/л ($1,5 \text{ пг/м}^3$), которая была принята за ПО. Результаты экспериментов показали, что единичная М/Т клетка формирует характерные для каждого запаха спайковые разряды. Для различения запахов были построены полярные диаграммы, далее были применены методы многофакторного анализа, в частности метод главных компонентов. На основе полученной информации было исследовано обоняние животных как инструмента обнаружения и различения запахов.

Опыт работы с крысами (в частности, работа АРОРО в Мозамбике) показал, что крысы — выносливые и обладающие высокой точностью обнаружения целевых веществ животные. Их легко содержать колонией в полевых условиях. Благодаря небольшому раз-

меру крысы легко обходят мины, не активируя их, не привязываются к определенному тренеру и могут работать одинаково хорошо с любым квалифицированным человеком. Они выполняют эти обязанности не лучше собак, но подходят для поиска в условиях ландшафта, сложного для собак (например, в завалах). При техногенных авариях и катастрофах, когда образуется множество труднодоступных и опасных мест, наиболее эффективным средством обследования таких участков могут служить дистанционно управляемые крысы, которые обучены искать целевые вещества по их запаху или по другим характерным сигналам. Такое животное может автономно нести электронные датчики в труднодоступные или опасные места для выполнения множества задач, включая поиск людей, находящихся под грудой щебня, и обнаружение взрывчатых веществ, химикатов или других опасных материалов [55].

Заключение

Таким образом, несмотря на использование различных методов, современных материалов и портативных инструментов, до настоящего времени не разработаны методы обнаружения и анализа ВВ, обеспечивающие одновременно низкий порог обнаружения, высокую селективность, быстрое действие, отсутствие ложноположительных и ложноотрицательных ответов анализа, что необходимо для обеспечения безопасности как в общественных местах, так и в боевых условиях. Поиск подобных методов и средств обнаружения ВВ продолжается.

В качестве перспективного направления в решении задачи оперативной индикации ВВ любого класса целесообразно применять комплексный способ обнаружения, когда в качестве первичного и высокочувствительного индикатора используется обонятельная система животных (собак или крыс) либо насекомых, обученных различать запахи путем оперантного научения на комплекс летучих компонентов ВВ, а для качественного и количественного анализа состава ВВ можно использовать комбинацию инструментальных методов.

Однако, несмотря на то что ольфакторные биотехнические системы с использованием различных видов биообъектов создаются и используются на практике, задача объективизации поведения животных в условиях поисковой деятельности, а также при обнаружении целевого запаха занимает одно из ведущих мест в современной кинологии.

Для объективизации результатов целенаправленной поисковой деятельности животных используются различные варианты регистрации как двигательной активности (актограммы), так и физиологические показатели, свидетельствующие о состоянии отдельных систем и организма в целом. Наиболее информативными для комплексного анализа являются биоэлектрическая активность головного мозга, сердца и мышц, а также функция внешнего дыхания. Запись и анализ

перечисленных показателей позволяют определять роль индивидуальных особенностей биообъекта в процессе поисковой деятельности, выявлять корреляты, отражающие процесс и степень выработки навыка, оценивать влияние на выработанный навык помеховых факторов (других запахов), находить объективные показатели правильности выполнения конкретной задачи и др.

Вместе с тем качество выполнения животным поиска целевого запаха ВВ зависит не только от прочности выработанного навыка, но и от степени его мотивированности выполнять поиск. Это, в свою очередь, обусловлено методиками выработки навыка.

Для обучения животных поиску ВВ применяются в основном различные условно-рефлекторные и инструментальные методики обучения, основанные на пищевом или игровом (коммуникативном) подкреплении.

Практика применения специально обученных собак показывает высокую их эффективность при решении задач по линии МЧС, МВД, пограничного контроля и т. д., но оно возможно только при условии постоянного контакта и взаимодействия собаки с кинологом. В случае ослабления или отсутствия такого рода взаимодействия качество работы животного резко снижается — вплоть до отказа от выполнения задачи.

Все вышесказанное создает ограничительные условия применения обученных животных, которые заключаются в следующем:

- отсутствие стабильности результатов, т. е. «немотивированный» (с точки зрения кинолога) отказ от работы;
- сезонная динамика поведенческих особенностей (период гона);
- ограниченный радиус действия собаки (несколько метров);
- тренировка выработанных навыков должна осуществляться регулярно, поскольку перерывы в тренировках ослабляют ранее выработанные поведенческие навыки.

Поэтому для повышения стабильности результатов используется другой подход управления мотивационным поведением животного с помощью стимулирующих воздействий, направленных на поощрение его действий посредством стимуляции соответствующих эмоциогенных зон мозга, вырабатывающих ощущения удовольствия. К таким структурам относятся в основном структуры лимбической системы мозга: латеральный гипоталамус, перегородка, некоторые отделы поясной извилины.

В настоящее время [57] проводятся исследования по возможности создания ольфакторной биотехнической системы на основе крысы. Авторами разрабатывается способ обнаружения и идентификации ВВ крысой, основанный на ассоциации целевого запаха с получением положительного внутримозгового подкрепления путем стимуляции латерального гипоталамуса. Предварительные эксперименты с кинологическими тестовыми образцами ВВ показали, что подготовленные животные целенаправленно выбирают и идентифицируют иско-

мый (подкрепляемый) запах из нескольких представленных образцов.

Для объективизации правильного выбора животного планируется создать программно-аппаратный комплекс, который позволит записывать данные о состоянии животного по нескольким каналам: регистрация специфических паттернов активности с разных отделов обонятельного тракта, регистрация двигательной активности животного с помощью размещенного на нем трехосевого акселерометра и гироскопа с регистрацией поведенческого акта при обнаружении искомого вещества.

Таким образом, внедрение разрабатываемого ольфакторного комплекса, наряду с инструментальными методами обнаружения ВВ, в практику мониторинга воздушной среды крупных транспортных узлов позволит повысить безопасность грузо- и пассажироперевозок.

Литература

1. **Tourne M.** Developments in Explosives Characterization and Detection // *Journ. of Forensic Research*. 2014. S. 12 (01). DOI 104172/2157-7145.s12-002.
2. **Brown K., Greenfield M., McGrane S., Moore D.** Advances in explosives analysis. p. I: Animal, chemical, ion, and mechanical methods // *Anal. Bioanal. Chem.* 2015. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag. DOI 10.1007/s00216-015-9040-4.
3. **Буряков И. А., Буряков Т. И., Мацаев В. Т.** Масс-чувствительные микро- и наносенсоры для обнаружения паров взрывчатых и сопутствующих им веществ // *Журн. аналит. химии*. 2014. Т. 69, № 4. С. 339–350.
4. **ГОСТ Р ИСО 4226–2012.** Качество воздуха. Общие положения. Единицы величин. М., 2013.
5. **Nacson S., MeNelles L., Nargolwalla S., Greenberg D.** // Second Explosive Detection Technology Symposium. Aviation Security Technology Conference, Atlantic City, N. J. 1996. P. 38.
6. **Вигдеграуз М. С.** Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 248 с.
7. **Robert G. Ewing, Melanie J. Waltman, David A. Atkinson** [et al.]. The vapor pressure of explosives // *Trends in Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 42. P. 35–49.
8. **G. A. St. John, A. C. Scott, M. G. Blucher.** Determination of the concentration of explosives in air by isotope dilution analysis // *Forensic Science*. 1975. Vol. 6. P. 53–66.
9. **Cundall R. B., Palmer T. F., Wood C. E. C.** // *Jurn. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1981. Vol. 1. N 11. P. 1632.
10. **Kelley L. Peters, Inge Corbin, Lindsay M. Kaufman** [et al.]. Simultaneous colorimetric detection of improvise explosive compounds using microfluidic paper based analytical devices (mPADs) // *The Royal Society of Chemistry. Analytical Methods*. 2014. Vol. 7. N 1. P. 63–70.
11. **Choodum A., Kanatharana P., Wongniramaikul W., Daeid N. N.** Using the iPhone as a device for a rapid quantitative analysis of trinitrotoluene in soil // *Talanta*. 2013. Vol. 115. P. 143–149.
12. **Salles M. O., Meloni G. N., de Araujo W. R., Paixao T. R. L. C.** Explosive colorimetric discrimination using a smartphone, paper device and chemometrical approach // *Anal. Methods*. 2014. Vol. 6. N 7. P. 2047–2052.
13. **Lin H., Suslick K. S.** A colorimetric sensor array for detection of triacetone triperoxide vapor // *Jurn. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. N 44. P. 15519–15521.
14. **Зырянов Г. В., Копчуг Д. С., Ковалев И. С.** [и др.]. Хемосенсоры для обнаружения нитроароматических (взрывчатых) веществ // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. № 9. С. 783–819.
15. **Hengwei Lin, Kenneth S., Suslick A.** Colorimetric Sensor Array for Detection of Triacetone Triperoxide Vapor // *Jurn. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 15519–15521.
16. **Bandodkar A. J., O'Mahony A. M., Ramirez J.** [et al.]. Solid-state forensic finger sensor for integrated sampling and detection of gunshot residue and explosives: towards „Lab-on-a-finger“ // *Analyst*. Vol. 138, N 18. P. 5288–5295.
17. **Dawson K., Wahl A., Barry S.** [et al.]. Fully integrated on-chip nano-electrochemical devices for electroanalytical applications // *ElectrochimActa*. 2014. Vol. 115. P. 239–246.
18. **Charles P. T., Adams A. A., Deschamps J. R.** [et al.]. Detection of Explosives in a Dynamic Marine Environment Using a Moored TNT Immunosensor // *Sensors*. 2014. Vol. 14, N 3. P. 4074–4085.
19. **Girotti S., Eremin S., Montoya A. L.** [et al.]. Development of a chemiluminescent ELISA and a colloidal gold-based LFIA for TNT detection // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 396, N 2. P. 687–695.
20. **Mirasoli M., Buragina A., Dolci L. S.** [et al.]. Development of a chemiluminescence-based quantitative lateral flow immunoassay for on-field detection of 2,4,6-trinitrotoluene // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 721. P. 167–172.
21. **Yu Y., Cao Q., Zhou M., Cui H.** A novel homogeneous label-free aptasensor for 2,4,6-trinitrotoluene detection based on an assembly strategy of electrochemiluminescent graphene oxide with gold nanoparticles and aptamer // *BiosensBioelectron*. 2013. Vol. 43. P. 137–142.
22. **Sang-Hun Lee, D. D. Stubbs, W. D. Hunt P. J.** Edmonson. Vapor Phase Detection of Plastic Explosives Using a SAW Resonator Immunosensor Array // *IEEE*. 2005. P. 468–471.
23. **Timothy M. Swager, Jordan H. Wosni.** Amplifying Semiconducting Polymers for Chemical Sensors // *MRS Bulletin*. 2002. P. 446–451.
24. **Dickinson T. A., White J., Kauer J. S.** [et al.]. Current trends in „artificial-nose“ technology // *Trends in Biotechnology*. 1998. Vol. 16, N 6. P. 250–258.
25. **Bioelectronic Nose Integration of Biotechnology and Nanotechnology** / Hyun Park Editor — Springer Dordrecht Heidelberg: New York; London, 2015. 285 p.
26. **Буряков И. П.** Российские публикации 1991–2010 годов, посвященные методу спектрометрии ионной подвижности // *Журн. аналит. химии*. 2011. Т. 66. № 11. С. 1210–1217.
27. **Lai H., Leung A., Magee M., Almirall J. R.** Identification of volatile chemical signatures from plastic explosives by SPME-GC/MS and detection by ion mobility spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 43. P. 2997–3007.
28. **Пат. № 91433.** Ю. К. Агарков, В. В. Беляков, А. В. Головин, С. А. Егоров [и др.]. Носитель для отбора пробы малолетучего органического вещества и устройство для ввода пробы с его использованием. Заявка 2009136378/22, 24.09.2009. МПК GOIN 27/62 (2006.01), HOIJ 49/40 (2006.01).
29. **Fan W., Young M., Canino J.** [et al.]. Fast detection of triacetone triperoxide (TATP) from headspace using planar solid-phase microextraction (PSPME) coupled to an IMS detector // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. Vol. 403. P. 401–408.
30. **Robert G. Ewing, Brian H. Clowers, David A. Atkinson.** Direct Real-Time Detection of Vapors from Explosive Compounds // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 40. P. 7.
31. **Buryakov I. A.** Detection of explosives by ion mobility spectrometry // *Jurn. Anal. Chem.* 2011. Vol. 66, N 8. P. 674.
32. **Пат. РФ № 82856.** Ю. К. Агарков, В. В. Беляков, А. В. Головин, С. А. Егоров [и др.]. Устройство для обнаружения малолетучих органических веществ. Заявка № 2008144991, 07.11.2009. МПК GOIN 27/62 (2006.01), HOIJ 49/40 (2006.01).

33. Пат. РФ № 84564. Ю. К. Агарков, В. В. Беляков, А. В. Голвин, С. А. Егоров [и др.]. Спектрометр подвижности ионов для обнаружения малолетучего органического вещества. Заявка № 2009109118/22, 04.03.2009. МПК GOIN 27/62 (2006.01), НОИ 49/40 (2006.01).
34. Пат. РФ № 132559. Устройство для обнаружения малолетучего органического вещества / С. А. Егоров, А. А. Ильин, А. В. Кузнецов, Н. И. Кузнецов [и др.]. Заявка 2013115591/28, 28.03.2013. МПК GOIN 27/62 (2006.01).
35. Pierre-Hugues Stefanuto, Katelynn A. Perrault, Jean-François Focant and Shari L. Forbes. Fast Chromatographic Method for Explosive Profiling // *Chromatography*. 2015. Vol. 2, N 2. P. 213–224.
36. Young M., Fan W., Raeva A., Almirall J. Application of receiver operating characteristic (ROC) curves for explosives detection using different sampling and detection techniques // *Sensors*. 2013. Vol. 13, N 12. P. 16867–16881.
37. Fan W., Almirall J. High-efficiency headspace sampling of volatile organic compounds in explosives using capillary microextraction of volatiles (CMV) coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. Vol. 406, N 8. P. 2189–2195.
38. Matthew J. Aernecke, Ted Mendum, Geoff Geurtsen, Alla Ostrinskaya, Roderick R. Kunz. Vapor Pressure of Hexamethylene Triperoxide Diamine (HMTD) Estimated Using Secondary Electrospray Ionization Mass Spectrometry // *J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 119. P. 11514–11522.
39. Chen C.-H., Chen T.-C., Zhou X. [et al.]. Design of portable mass spectrometers with handheld probes: aspects of the sampling and miniature pumping systems // *Jurn. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2015. Vol. 26, N 2. P. 240–247.
40. Robert G. Ewing, David A. Atkinson, Brian H. Clowers. Direct Real-Time Detection of RDX Vapors Under Ambient Conditions // *Anal. Chem.* 2013. Vol. 85. P. 389–397.
41. Takada Y., Nagano H., Suzuki Y. [et al.]. High-throughput walkthrough detection portal for counter terrorism: detection of triacetone triperoxide (TATP) vapor by atmospheric-pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2011. Vol. 25, N 17. P. 2448–2452.
42. Carolina Carrillo-Carriyn, Bartolomü M. Simonet. Determination of TNT explosive based on its selectively interaction with creatinine-capped CdSe/ZnS quantum dots // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 792. P. 93–100.
43. Xia Zhou, Honglin Liu, Liangbao Yang, Jinhuai Liu. SERS and OWGS detection of dynamic trapping molecular TNT based on a functional self-assembly Au monolayer film // *Analyst*. 2013. Vol. 138. P. 1858.
44. Schott M., Wehrenfennig C., Gasch T., Vilcinskas A. Insect Antenna-Based Biosensors for In Situ Detection of Volatiles // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 2013. Vol. 136. P. 101–122.
45. Du L., Wu C., Liu Q. [et al.]. Recent advances in olfactory receptor-based biosensors // *Biosensors and Bioelectronics*. 2013. Vol. 42. P. 570–580.
46. Yong R. D., Pham-Delegue M.-H. Electroantennogram responses related to olfactory conditioning in the honey bee // *Jurn. of Insect Physiology*. 1991. Vol. 37. P. 319–324.
47. Ame E. Sauer, Gerhard Karg, Uwe T. Koch [et al.]. A portable EAG system for the measurement of pheromone concentrations in the field // *Chemical Senses*. 1992. Vol. 17, N 5. P. 543–553.
48. Arn H., Stadler E., Rauscher S. The electroantennographic detector — a selective and sensitive tool in gas chromatographic analysis of insect pheromones // *Z. Naturforsch. C*. 1975. Vol. 30, N 6. P. 722–725.
49. Rains G. C., Utley S. L., Lewis W. J. Behavioral monitoring of trained insects for chemical detection // *Biotechnol. Progr.* 2006. Vol. 22, N 1. P. 2–8.
50. Панфилова З. Ю. Определение минимальных порогов восприятия собаками индивидуализирующих человека пахучих веществ его пота // *Перспективы науки*. 2013. Т. 10, № 49. С. 47–51.
51. Моисеева Т. Ф. Возможности и перспективы использования ольфакторного метода в криминалистике и судебной экспертизе // *Теория и практика судебной экспертизы*. 2015, № 1 (37). С. 138–142.
52. Lorenzo N., Wan T. L., Harper R. J. Laboratory and field experiments used to identify *Canis lupus var. Familiaris* active odor signatures chemical from drugs, explosives, and humans // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 376. P. 1212–1224.
53. Poling A., Weetjens B. J., Cox C. [et al.]. Teaching Giant African Pouched Rats to Find Landmines: Operant Conditioning With Real Consequences // *Behavior Analysis in Practice*. 2011. Vol. 3, N 2. P. 19–25.
54. Poling A., Weetjens B. J., Cox C. [et al.]. Using trained pouched rats (*Cricetomys gambianus*) to detect landmines: Another victory for operant conditioning // *Journal of Applied Behavior Analysis*. 2011. Vol. 44. P. 351–355.
55. Chapin J. K., Hanson T., Hermer-Vazquez L., Hermer-Vazquez R. Method and apparatus for teleoperation, guidance and odor detection training of a freely roaming animal through brain stimulation. Pat. US 2013/0098310 A1. 25.04.2013.
56. Cang J., Isaacson J. S. In vivo whole-cell recording of odor-evoked synaptic transmission in the rat olfactory bulb // *Jurn. of Neuroscience*. 2003. Vol. 23, N 10. P. 4108–4116.
57. Пекин А. В., Ерофеев А. И., Беляева Г. С. Биологические объекты в составе аппаратно-программного комплекса поиска целевых веществ // *Материалы 11-й Всерос. науч.-техн. конф. (Россия, Пенза-Заречный, 4–6 октября 2016 г.)*. Пенза: Март, 2016. 304 с.