Секция В. Физика атмосферы Земли, включая околоземное космическое пространство. БШФФ-2026. С. 310–312.

УДК 535.35
DOI: 10.62955/0135-3748-2026-310
ORCID: 0009-0003-5321-0810

ДИСТАНЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНОФОСФАТОВ

С.М. Бобровников, Е.В. Горлов, В.И. Жарков, С.Н. Мурашко

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, Россия, msn_17@mail.ru

REMOTE ANALYSIS OF ORGANOPHOSPHATES

M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov, S.N. Murashko

V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia, msn_17@mail.ru

Аннотация. Представлены экспериментальные результаты по исследованию возможности последовательных дистанционного детектирования фосфорорганических соединений методом лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции и их идентификации методом комбинационного рассеяния света. На примере триэтилфосфата было показано, что регистрация флуоресценции оксида фосфора PO и комбинационного рассеяния на молекулах целевого вещества возможно без перестройки спектрального диапазона фотодетектирования.

Ключевые слова: лазерно-индуцированная флуоресценция, комбинационное рассеяние, органофосфаты, оксид фосфора, PO-фрагменты.

Abstract. We present experimental results on studying the possibility of sequential remote detection of organophosphorus compounds by the method of laser fragmentation/laser-induced fluorescence and their identification by Raman scattering. Using the example of triethyl phosphate, we show that the registration of fluorescence of phosphorus oxide PO and Raman scattering on molecules of the target substance is possible without the spectral range of photodetection reconfiguration.

Keywords: laser-induced fluorescence, Raman scattering, organophosphates, phosphorus oxide, PO-fragments.

Сегодня существует большое разнообразие методов и средств для контроля и обнаружения химических веществ [Лопатина, Фролов, 2020]. Наиболее токсичными для человеческого организма выступают фосфорорганические соединения (ФОС, органофосфаты). Основной недостаток большинства используемых систем анализа опасных соединений – необходимость контактных измерений уровня заражения местности путем проведения процедуры пробоотбора. Такой подход сопряжен со значительными трудностями, поскольку доступ к объекту контроля не всегда физически возможен. В связи с этим возникает необходимость в разработке методов дистанционного обнаружения ФОС.

Лазерная фрагментация/лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛФ/ЛИФ) зарекомендовала себя как высокочувствительный метод дистанционного анализа низких концентраций веществ (менее ppb) [Wu et al., 1996; Simeonsson, Sausa, 1996]. Регистрация флуоресценции характеристических фрагментов, образующихся в процессе предварительной фотодиссоциации, позволяет однозначно отнести исходное целевое вещество к определенному классу химических соединений. Известно, что таким фрагментом в случае органофосфатов является молекула оксида фосфора PO [Sausa et al., 1986; Long et al., 1985]. Ранее была показана возможность реализации такого подхода для детектирования триэтилфосфата в аэрозольном [Бобровников и др., 2024] и капельно-жидком [Бобровников и др., 2025] состояниях. Однако идентификация изначальной многоатомной молекулы методом ЛФ/ЛИФ оказывается практически невозможной. Такого недостатка лишена спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР обладают высокой информативностью, что достигается уникальной для каждого соединения величиной частотного сдвига относительно частоты излучения лазера. Это позволяет безошибочно определить анализируемое вещество при наличии эталонных спектров КР. Тем не менее, низкая чувствительность метода не позволяет достичь желаемой минимально обнаружимой концентрации дистанционно, ввиду малых сечений процесса комбинационного рассеяния (300 мкг/см^2 на расстоянии 3 м) [Sedlacek et al., 2002; Higdon et al., 2002]. Возможность применения метода КР для обнаружения органофосфатов была показана в [Yan et al., 2005; Hakonen et al., 2015].

Синтез этих двух методов в одном оптико-электронном приборе с компенсацией недостатков друг друга представляется верным путем решения задачи дистанционного анализа такого класса соединений как органофосфаты. Таким образом, целью настоящей работы является проверка возможности совместного использования методов ЛФ/ЛИФ и КР для дистанционного обнаружения и идентификации органофосфатов.

Подробное описание экспериментальной установки (рисунок 1), с помощью которой проводилось исследование, представлено в [Бобровников и др., 2025]. Для фотофрагментации ФОС использовалось излучение четвертой гармоники Nd:YAG-лазера, возбуждение ЛИФ фрагментов, а также инициирование КР на молекулах ФОС проводилось с помощью перестраиваемого KrF-лазера. В качестве исследуемого вещества выбран триэтилфосфат (ТЭФ) с чистотой выше 99,8 % (Sigma-Aldrich).

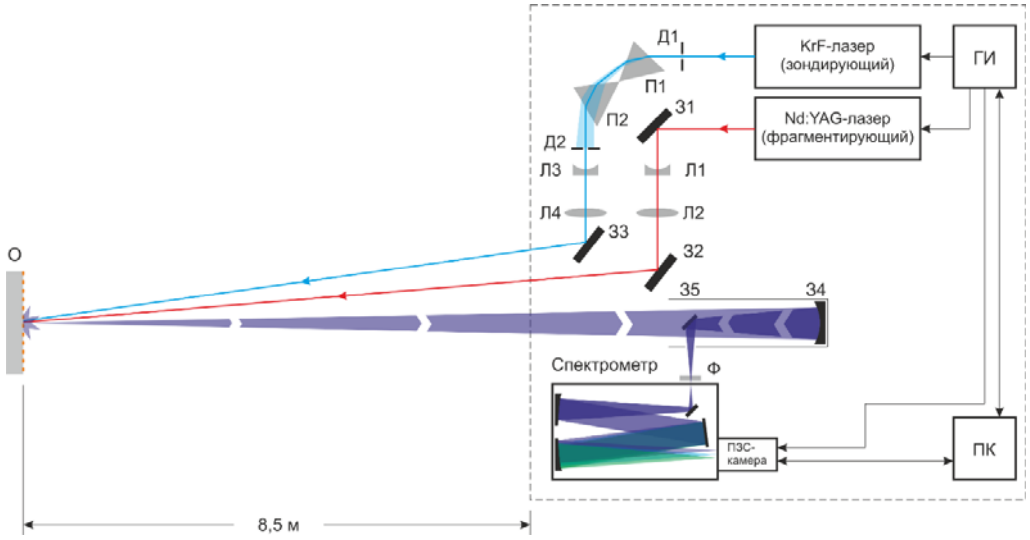

Рис. 1. Схема экспериментов: Д1 и Д2 – диафрагмы; П1 и П2 – призмы дисперсионные кварцевые; З1, З2 и З3 – направляющие зеркала; З4 и З5 – зеркала приемного объектива; Л1, Л2, Л3 и Л4 – линзы кварцевые; О – объект (исследуемая поверхность); Ф – интерференционный светофильтр; ГИ – генератор импульсов; ПК – персональный компьютер.

Для создания раствора заданной концентрации ТЭФ растворялся в ацетоне (чистый для анализа, ГОСТ 2603-79). Раствор наносился на предметное стекло для микроскопа толщиной 1,0 – 1,2 мм (ООО «Наблюдательные приборы»). При получении сигналов КР перестройка KrF-лазера на другую длину волны не проводилась.

На рисунках 2 и 3 представлены спектры оптических откликов ЛИФ РО и КР на молекулах ТЭФ соответственно при концентрации исследуемого вещества около 100 мкг/см^2. Результаты хорошо согласуются с [Бобровников и др., 2025; https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_78-40-0_Raman.htm]. Видно, что полосы спектрально не разделены, что затрудняет одновременную регистрацию флуоресценции РО-фрагментов и рассеяния на ТЭФ. Вместе с тем можно заметить, что регистрация обоих сигналов проводилась без перестройки спектрального диапазона и активной области фотокатода, что доказывает возможность последовательных обнаружения и идентификации вещества.

Рис. 2. Сигналы ЛИФ РО-фрагментов (полоса γ(0, 1))

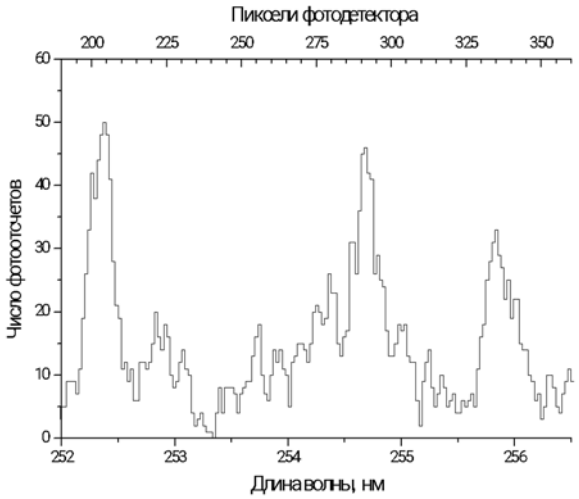

Рис. 3. Сигналы КР на молекулах ТЭФ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-557 от 25.04.2024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бобровников С. М., Горлов Е. В., Жарков В. И., Мурашко С. Н. Двухимпульсная лазерная фрагментация/лазерно-индуцированная флуоресценция аэрозоля органофосфата // Оптика атмосферы и океана. 2024. Т. 37. № 07. С. 609–614.

Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Мурашко С.Н. Двухимпульсная лазерная фрагментация/лазерно-индуцированная флуоресценция следов органофосфатов // Оптический журнал. 2025. Т. 92, № 2. С. 106–115.

Лопатина Н.Б., Фролов Д.В. Основные направления развития средств радиационной, химической и биологической разведки зарубежных стран // Вестник войск РХБ защиты. 2020. Т. 4, № 4. С. 470–483.

Hakonen A., Rindzevicius T., Schmidt M., Andersson P., Juhlin L., Svedendahl, M., Boisen A., Käll M. Detection of nerve gases using surface-enhanced Raman scattering

substrates with high droplet adhesion // Nanoscale. 2015. Vol. 8. P 1305–1308.

Higdon N. S., Chyba T. H., Richter D. A., Ponsardin P. L., Armstrong W. T., Lobb C. T., Kelly B. T., Babnick R. D., Sedlacek A. J. Laser interrogation of surface agents (LISA) for chemical agent reconnaissance // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4722. P 50–59.

Long S.R., Sausa R.C., Miziolek A.W. LIF studies of PO produced in excimer laser photolysis of dimethyl methyl phosphonate // Chem. Phys. Lett. 1985. Vol. 117, № 5. P. 505–510.

Sausa R.C., Miziolek A.W., Long S.R. State distributions, quenching, and reaction of the phosphorus monoxide radical generated in excimer laser photofragmentation of dimethyl methylphosphonate // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90, № 17. P. 3994–3998.

Sedlacek A. J., Ray M. D., Higdon N. S., Richter D. A. Short-range noncontact detection of surface contamination using Raman lidar // Proc. SPIE. 2002. V 4577. P 95-104.

Simeonsson J.B., Sausa R.C. A critical review of laser photofragmentation/fragment detection techniques for gas phase chemical analysis // Appl. Spectrosc. Rev. 1996. V. 31, № 1. P. 1–72.

Wu D.D., Singh J.P., Yueh F.Y., Monts D.L. 2,4,6-Trinitrotoluene detection by laser-photofragmentation–laser-induced fluorescence // Appl. Opt. 1996. V. 35, № 21. P. 3998–4003.

Yan F., Wabuyele M. B., Griffin G. D., Vass A. A., Vo-Dinh T. Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Chemical and Biological Agent Simulants // IEEE Sensors journal. – 2005. – Vol. 5, № 4. – P 665–670.

URL: https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_78-40-0_Raman.htm (дата обращения 13.03.2026)