

ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИЕ, ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ОБНАРУЖИТЕЛИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

В.М. Грузнов

(Институт нефтегазовой геологии и геофизики
им. А.А. Третьякова СО РАН)

Обнаружение взрывчатых веществ (ВВ) является составной частью мер по предотвращению терактов. В статье рассмотрено состояние разработок обнаружителей ВВ: газоаналитических, с использованием нейтронного облучения, гамма-активационного анализа, на основе ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и оптической спектроскопии. Больше внимания уделено отечественным работам, соответствующим мировому уровню. К началу 1990-х годов существенный отечественный научно-технический задел был создан практически по всем перечисленным методам. В частности, впервые были разработаны широко-технически осознаны ряд ключевых технологий газоаналитических обнаружителей: вихревой дистанционный отбор проб, быстрое разделение смеси веществ на поликапиллярных колонках, спектрометрия приращенной ионной подвижности. Получены также данные для приборостроения: результаты по экспрессному элементному анализу с облучением контролируемых объектов нейтронами. Это же отно-

сится и к методу ЯКР. По лазерной спектроскопии были получены первые экспериментальные результаты по отбору проб и дистанционным лазерным методам обнаружения, подтверждающие принципиальную возможность создания дистанционных методов обнаружения.

Газохроматографические методы. Исторически первыми газоаналитическими обнаружителями ВВ в начале 1970-х годов были зарубежные газохроматографы. Порог обнаружения паров тринитротолуола (ТНТ) был недостаточным для третики (на уровне 10^{-12} г/см³). Но главным недостатком было невысокое быстродействие — на уровне нескольких минут. Первые отечественные работы были направлены на поиск увеличения быстродействия и понижение порога обнаружения.

Для быстрого разделения веществ за время 10-40 секунд были впервые предложены поликапиллярные колонки [1], которые наряду с быстрым разделением обеспечили еще ряд положительных характеристик портативных газохро-

хроматографов: понижение температур разделения веществ, что снижает энергопотребление; сложную зависимость эффективности от потока через колонку, что снижает требования к стабилизации потока; относительно большой объем пробы, необходимый для эффективного детектирования разделенных веществ.

В начале 1980-х годов для сбора и доставки паров ВВ с поверхности обследуемых объектов и прибор использовали прямое асасывание воздуха. Такой отбор проб эффективен при малых расстояниях (несколько миллиметров) между объектом и асасывающим патрубком. Это приводит к малой площади однократного сбора пробы - фактически в пределах поперечного сечения патрубка и к невысокой скорости обследования объектов. В 1981 году впервые был предложен отечественный вихревой дистанционный способ сбора и транспортировки пробы [2], в результате детально исследованный и успешно реализованный [3]. При диаметре вихреобразующего аппарата 4 - 7 см эффективный забор пробы возможен с дистанции 15 - 20 см до объекта. При этом увеличивается в 20 и более раз площадь однократного сбора пробы по сравнению с прямым асасыванием, что позволяет значительно повысить скорость обследования объектов.

К середине 1980-х годов для понижения порога обнаружения ВВ были разработаны способы и устройства быстрого концентрирования и ввода пробы. Наиболее продуктивной оказалась конструкция плоского концентратора из мембранных сеток, обеспечивающая высокую эф-

фективность концентрирования и минимум остаточной памяти при первом быстром вводе пробы. Особенности схемы концентрирования: эффективность концентрирования - 100 раз и быстрый ввод пробы в хроматограф за время не более 0,5 с.

Перечисленные технологии были использованы при создании портативных экспрессных хроматографических обнаружителей серии ЭХО с инертным газом-носителем. Первый базовый обнаружитель ЭХО-М из этой серии создан в 1988 году. Его разрабатывали первоначально как переносной ручной микроанализатор. Порог обнаружения паров ТНТ - 10^{-11} г/см³ с предварительным концентрированием, время отбора проб вихревым пробоотборником - несколько секунд, время анализа проб - 10-20 с. Первые образцы прибора содержали встроенный микропроцессор и программное обеспечение для управления режимами работы прибора. Последующие образцы снабжались интерфейсом связи с персональным компьютером и созданной программой Сербат 6.1 для управления режимами работы прибора и автоматизированной идентификации ВВ. В 1995 году хроматограф ЭХО-М был принят МВД России на вооружение и одновременно зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений как полевой аналитический прибор. На рис. 1 приведен пример анализа смеси изомеров ТНТ за время не более 25 с.

Нужно отметить, что к 1988 году параллельно с отечественной разработкой ЭХО-М был создан американский обнаружитель Egis-3000, ана-

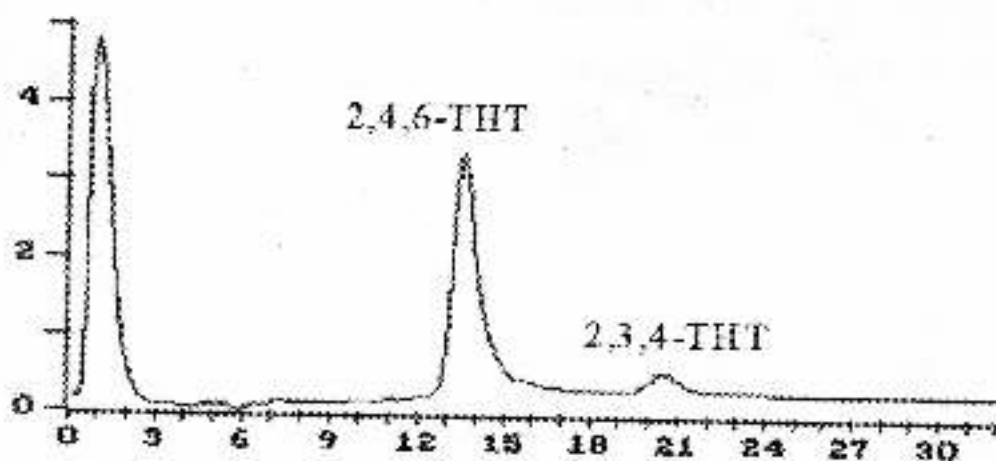


Рис. 1. Хроматограмма смеси изомеров тринитролуола

ловный по назначению, но резко уступающий по потребительским характеристикам. Так, вес прибора 100 кг, энергопотребление 1 кВт, для сравнения: вес ЭХО-М – 9 кг, а потреблению 40 Вт.

Возможность понижения порога обнаружения паров ТНТ прибором ЭХО-М до рекордного по своей значимости значения 10^{-12} г/см³ была показана путем увеличения диаметра концентратора с 7,5 мм до 40 мм с применением повторного концентрирования при вводе пробы в прибор. Повторное концентрирование, с одной стороны, увеличивает время ввода пробы до нескольких секунд, но с другой – обеспечивает малую длительность взрывимой пробы, что невозможно сделать при прямой вводе пробы с концентратора увеличенного диаметра, у которого объем удерживания значительно больше по сравнению с концентратором малого диаметра.

Наличие в приборе инертного газа-носителя создает неудобства в полевых работах. Для замены инертного газа на очищенный воздух были

здан обнаружитель ЭХО-В с воздухом в качестве газа-носителя. Отсутствие баллона с газом-носителем позволило одновременно уменьшить габариты прибора и вес (до 7 кг). Порог обнаружения паров ТНТ сохранился на уровне 10^{-12} г/см³. Внешний вид прибора с взрывным преобразователем приведен на рис. 2 справа, а момент обследования автомобиля – слева.

На базе ЭХО-В в 2007 году разработан обнаружитель «Шпиот М1» с воздухом в качестве газа-носителя и встроенным персональным компьютером.

Возможность понижения порога обнаружения паров ТНТ хроматографом ЭХО-В до 10^{-12} г/см³ была показана путем применения высокоэффективного детектора – спектрометра люминесцентной подвижности [6].

Портативная масс-спектрометрия по сравнению с другими аналитическими методами обладает уникальными возможностями, сочетая широко чувствительность и информативность химического анализа, что может быть ис-

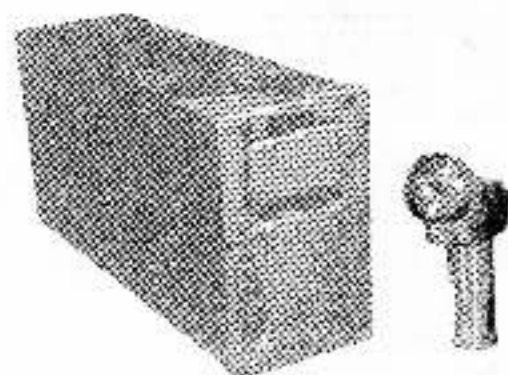
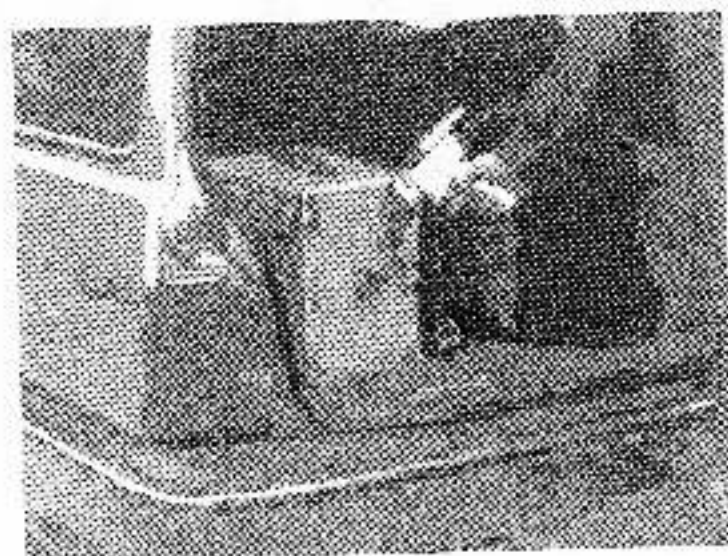


Рис. 2. Портативный газовый хроматограф ЭХО-В с датчиком в качестве газ-носителя

решены три задачи. Для очистки воздуха создан малогабаритный встроенный в прибор и легко регенерируемый фильтр [4]; создан ПК, работающий в присутствии кислорода воздуха; создан новый ионизационный детектор повышенной селективности [5]. На основе этих результатов в начале 2000-х годов в КИИ ТЭИ СО РАН (г. Новосибирск) на замену ЭХО-М был со-

здан прибор при создании высокоэффективной аппаратуры для обнаружения ВВ с низким уровнем ложных обнаружений. Ниже приведена краткая характеристика масс-спектрометра, подготовленная А.П. Макасом [7].

В масс-спектрометрии используются различные методы ионизации пробы, однако лучшие аналитические характеристики обнаружения

взрывчатых вещества продемонстрированы зарубежными исследователями в конце 1970-х годов с помощью различных методов ионизации при атмосферном давлении (ИАД). Отечественные исследования масс-спектрометрии с ИАД начались в 1980-х годах в ИАП РАН (Санкт-Петербург), ИНЭПХФ РАН (Москва), ОИПМ СО РАН (г. Новосибирск). Был открыт новый метод анализа нелетучих соединений ЭРИАД, изобретен взрывопрочный масс-спектрометр с ортогональным вводом и впервые осуществлен тандем "спектрометр приращенной ионной подвижности – масс-спектрометр" с возможностью предварительного разделения ионов на входе.

Несмотря на высокую чувствительность, продемонстрированную в лабораторных исследованиях, метод масс-спектрометрии пока практически не применяется для обнаружения ВВ в полевых условиях. Основными причинами являются большие размеры и вес прибора, недостаточная портативность, высокая стоимость, сложность в эксплуатации.

Первые миниатюризация масс-спектрометра с ИАД была представлена в 2004 году [8]. В приборе был применен источник ионов с низкой газовой нагрузкой и миниатюрный масс-анализатор монополярного типа, сохраняющий работоспособность до относительно высокого давления 10^{-3} торр, что позволило использовать компактные вакуумные насосы. В результате общая масса экспериментального образца с вакуумной системой составила около 25 кг, а размеры 185 x 100 x 70 мм.

В отличие от задач обнаружения ВВ, для идентификационных криминалистических исследований требуется универсальная аппаратура на основе хромато-масс-спектрометрии с электронной ионизацией, регистрирующая масс-спектры, соответствующие распространенным базам данных. Первый российский мобильный хромато-масс-спектрометр (МХМС), отвечающий этим требованиям, разработан в 2002 году в КТИ ГЭП СО РАН. Прибор обладает практически всеми возможностями лабораторных аналогов, кроме того, он транспортабелен, устойчив к внешним воздействиям и ориентирован на быстрый анализ проб органических веществ в различных объектах и полевых условиях. В 2002 году прибор поставлен на снабжение в Минобороны России и сертифицирован в Госстандарте России.

Спектрометрия приращения ионной подвижности. Способ разделения ионов в газе по приращению ионной подвижности с помощью знакопеременного несимметричного по полярности сильного электрического поля предложен М.П. Горшковым (г. Новосибирск) в 1980 году [9]. Прибор, основанный на этом принципе, изобретатель назвал газонализатором ионизационным (ИАИ). Высокий интерес к этому методу в России и за рубежом привел к многочисленным другим его наименованиям. Наименование, отражающее физическую суть, а именно: спектрометрия приращения ионной подвижности (СПИП), предложил И.А. Буряков, детально исследовавший этот способ. Но сегодня метод СПИП реализован в ряде портативных отечественных приборов с порогом обнаружения паров ТНТ 10^{-3} г/см³: ШЕЛЬФ-ДС, Пилот-М (Москва), МО-2М (г. Новосибирск), КРОН-ВВ, которые используются в работе различных спецслужб.

В начале 2000-х годов предложен новый вариант СПИП с замкнутым газовым контуром и очищенным воздухом в качестве газ-носителя [6]. Такая схема СПИП обеспечивает лучший на сегодня порог обнаружения ТНТ – $2 \cdot 10^{-4}$ г/см³ среди известных спектрометрических по подвижности обнаружителей с временем отклика несколько секунд.

Элементный анализ с облучением нейтронами (раздел подготовлен совместно с Б.Г. Литовым). Взрывчатые вещества состоят в основном из элементов: Н, С, О и N. Количественное соотношение этих химических элементов является персональной характеристикой ВВ и, как правило, отличается от соотношения этих элементов в маскирующей среде. На определении отношений С/О, С/Н, N/Н в контролируемом объеме строят алгоритмы обнаружения и идентификации ВВ. Элементный анализ проводят облучением контролируемого объекта нейтронами и регистрацией возникающих при этом продуктов ядерных реакций – гамма-квантов и рассеянных нейтронов.

До 1980-х годов в качестве источника нейтронов в обнаружителях ВВ использовался изотоп калифорнии ²⁵²Cf. При этом регистрировались обратнорассеянные нейтроны и гамма-излучение реакции радиационного захвата (n,γ) на ядрах азота. К недостаткам методов с изотоп-

ним источником следует отнести низкий уровень отношения сигнал/шум из-за положения гамма-излучений российских неупругого рассеяния (β, β') и (β, β'), а также наличие постоянного излучающего радиоактивного источника нейтронов, требующего организации специальных мер радиационной безопасности.

Этих недостатков лишен метод с импульсным генератором нейтронов, в котором осуществляется раздельная регистрация обратнорассеянных нейтронов и гамма-квантов реакций (β, β') и (β, β'). За счет этого значительно повышается чувствительность определения элементов.

Отраженные работы с импульсным облучением нейтронами были начаты в начале 1980-х годов в Новосибирске (ИИГ СО АН СССР) и ряде предприятий в Москве. В середине 1980-х годов были созданы экспериментальные образцы высокопоточного дейтерий-третиевого (ДТ) генератора нейтронов с потоком 10^{11} н/с импульсе, частотой повторения импульсов до 2 кГц и энергией нейтронов 14 МэВ (ВНИИЯГ, Москва) и первый действующий отечественный макет обнаружителя ВВ в грунте (ИИГ СО АН СССР). Макет обеспечивал предварительное обнаружение ВВ до 1 с по аномальному содержанию водорода с определением координаты ВВ на обследуемой площадке диаметром 0,8 м и последующее уточнение наличия ВВ за 300 с по обнаружению линии излучения азота в ассоциации (β, β'). Испытания макета продемонстрировали возможность обнаружения мины IS-2.5 (масса ВВ 2,5 кг) в грунте на глубине до 1,6 м.

В середине 1990-х годов фирмой РАТЭК было создано аналогичная по принципу действия отечественная нейтронная установка УВН-5101 для контроля свинабогаки. Среднее время обнаружения 150-ВВ равно 20 с.

В конце 1990-х годов в результате совместных работ КИИ ГЭИ СО РАН с фирмой BSA (Германия) была создана аппаратура NIGAS [10] для определения в полевых и стационарных условиях ВВ и отравляющих веществ в артиллерийских снарядах перед их уничтожением. Концепция измерительной схемы и программно-алгоритмическая часть обработки сигналов и идентификации ВВ разработаны КИИ ГЭИ СО РАН. Для NIGAS характерна высокая эффективность идентификации TNT, гексогена и боевых отравляющих веществ по относительному содержанию

в них азота и водорода. Данная аппаратура рассчитана на анализ содержимого снаряда различных калибров: 76, 122, 125, 152 мм. Время измерения 300 с. Аппаратура NIGAS используется в европейских странах при уничтожении обнаруживаемых неразоружившихся снарядов времен Первой мировой войны.

Развитием отмеченного выше нейтронного метода обнаружения являются методы с "мечеными" нейтронами (ММН), в которых используется регистрация сопутствующих продуктов (СП) ядерных реакций в источниках нейтронов. Так, при распаде ^{252}Cf наряду с нейтроном одновременно освобождается и гамма-квант, а в ДТ-нейтронном генераторе выделяется альфа-частица ^4He . Оба СП летят в противоположную от нейтрона сторону. По регистрации СП определяется момент излучения и направление вылета нейтрона и по этим данным – пространственное распределение химических элементов. Элементный состав в методах меченых нейтронов определяется только по ядерным реакциям неупругого рассеяния (β, β'). Экспериментальное устройство для обнаружения ВВ на ММН с изотопным источником нейтронов на ^{252}Cf было создано в конце 1990-х годов в Радиовом институте им. В.Г. Хлобуяна (Санкт-Петербург). Было показана возможность обнаружения ВВ массой 500 г в течение 5-10 мин с вероятностью 99% при 1% ложных обнаружений.

Там же был создан один из первых отечественных макетов обнаружителей с "мечеными" нейтронами – аппаратура SENNA с генератором меченых нейтронов НГ-27, обеспечивающая обнаружение 100-кг скрывают ВВ за несколько десятков секунд и последующую идентификацию ВВ и следов за 3 мин.

Гамма-активационный метод для обнаружения ВВ предложен во Франции в конце 1980-х годов и состоит в облучении контролируемой зоны гамма-квантами высокой энергии. Полятом объект помещается между излучателем и детектором. Позднее отечественными исследователями предложен односторонний доступ к объекту (для обнаружения ВВ в грунте) с облучением контролируемой зоны гамма-квантами с энергией более 31 МэВ [11]. Для идентификации ВВ используется активация продуктов распада короткоживущих изотопов бора ^{10}B и азота ^{14}N , имеющих периоды полураспада со-

ответственно 20,2 и 11,0 мс. Эти изотопы рождаются в результате фотоядерных реакций на азоте ^{14}N и углероде ^{13}C (примесь изотопа ^{13}C в природном углероде равно 1,107%), составляющих основу большинства ВВ, при их облучении гамма-квантами с энергией, большей порогового значения E_p , равного 24 МэВ и 31 МэВ для ^{14}N и 17 МэВ для ^{13}C .

Выбор этих ядерных реакций обеспечивает высокую селективность обнаружения ВВ, т. е. при облучении любых других химических элементов гамма-квантами с энергией меньше 100 МэВ не образуются другие изотопы с периодом полураспада в диапазоне от 1 до 100 мс. Изотопы ^{12}B и ^{10}N при распаде испускают электроны и позитроны с максимальной энергией ~ 13 МэВ и ~ 17 МэВ, которые, двигаясь в веществе, в свою очередь испускают тормозные гамма-кванты. Эти гамма-кванты могут быть зарегистрированы детектором. Метод может быть использован для обнаружения ВВ в грунте, где ВВ имеют высокий контраст по содержанию азота и углерода. Так, в тротиле, гексагене, октогене, ТЭНе, тетриле азот и углерод составляют по массе 17-38% и 24-50% соответственно, в то время как в верхнем слое грунта их концентрация существенно меньше 1%. Для исключения веществ-помех в виде азотных удобрений и органических соединений предложено дополнительное облучение подозрительного участка гамма-квантами с энергией в диапазоне от 18 до 23 МэВ.

В качестве источника высокоэнергетического гамма-излучения может быть использовано тормозное излучение электронов, ускоренных в ускорителе типа микротрона. По расчетам авторов [11], обнаружитель может обеспечить обнаружение ВВ массой не менее 40 г в грунте на глубине до 0,5 м за время 5-20 мс с вероятностью не менее 99,6% и обследование местности со скоростью не менее 8 м²/мин. Существенным ограничением для создания и фактического применения таких являются большие габариты и вес около 2 тонн, потребляемая мощность 20 кВт. Но высокие надежность и скорость обнаружения говорят в пользу создания такого передвижного обнаружителя для целей тактичного разминирования в полевых условиях или для стационарных систем контроля багажа и грузовых контейнеров.

Метод ядерного квадрупольного ре-

зонанса (ЯКР) основан на регистрации резонансного поглощения электромагнитной энергии ядрами атомов с электрическим квадрупольным моментом [12]. Это могут быть ядра азота, хлора, натрия, калия. Частоты поглощения зависят от величины спина ядра и от величины и формы градиента электрического поля в месте расположения ядра. Градиент создается электронной оболочкой молекулы. Для ядер со спином 1, как у азота ^{14}N , можно наблюдать до трех ЯКР частот. Для ядер со спином 3/2, как у хлора, существует одна резонансная частота. Таким образом, по спектру ЯКР ядер атомов можно определить тип вещества, в том числе ВВ.

Отечественные работы по исследованию методов ЯКР для обнаружения ВВ начались в середине 1970-х годов в Калининградском государственном университете и в Новосибирском академгородке. Первые отечественные исследования базировались на зарубежных данных по спектрам ЯКР ВВ и были посвящены в основном возможности создания аппаратуры обнаружения мин в грунте с односторонним доступом к объекту (схема локального ЯКР). В конце 1980-х годов под руководством В.С. Гречиткина (Калининградский госуниверситет) впервые была успешно продемонстрирована возможность обнаружения методом ЯКР противотанковых мин ТS-2.5, ТS-6 и ТМ-21, снаряженных гексагеном (80% – ТНТ, 20% – гексаген) [13]. Для прямого ЯКР было определено [13], что при размещении объекта между передатчиком и приемником минимально обнаруживаемая масса гексагена (частота ЯКР 5192 кГц) и октогена (частота ЯКР 5300 кГц) составляет 10 г, время обнаружения 10 с и масса обнаружителя может быть около 70 кг.

Для чувствительного детектирования сигналов ЯКР азота в составе NO_2 – групп молекул ВВ отечественными учеными параллельно с зарубежными разработан метод кроссрелаксационного ЯКР, который обеспечивает возможность обнаружения и идентификации гексагена, ТЭН и ТНТ с массой 10 г за 10 с [14].

Поскод с 2000 года характерен интенсивными отечественными разработками различных технических решений ЯКР обнаружителей. Продолжена быстроедействующая система прямого ЯКР для дистанционного обнаружения ВВ 10 г (гексагена, октогена) на глубине 45 см в грунте, также толщиной 45 см и на ленте, движущейся

со скоростью 20 см/с [15]. Время реакции системы несколько секунд. По оценке авторов, масса обнаружителя для размещения его на автомобиле может быть не более 20 кг. Разработан ряд приемов идентификации ВВ на фоне различных помех и предложена схема ЯКР обнаружителя ВВ, наркотиков и металлов, скрытых под одеждой человека [16].

Методы лазерной спектроскопии являются перспективными дистанционными методами обнаружения следов ВВ. В России это направление сейчас интенсивно развивается. Прорабатываются схемы спектроскопии для обнаружения как непосредственно молекул ВВ, так и продуктов их разложения в естественных условиях или с инициацией лазерным излучением. Продукты разложения таких ВВ, как тротил, тетраген, могут содержать NO , NO_2 , N_2O , CO , CO_2 и ВВ смежно-валентной группы – NH_3 , причем концентрации продуктов разложения [17] могут значительно превышать концентрации паров самих ВВ в исследуемом объеме.

Рассматривается широкий перечень эффектов взаимодействия оптического излучения с веществом, включая поглощение с использованием диодной лазерной спектроскопии (ДЛС), поглощение с генерацией акустического излучения, люминесценцию, в том числе лазерно-индуцированную флуоресценцию (ЛИФ) и комбинационную рассеяние (КР). Основная проблема спектроскопии – это селекция целевых веществ в смеси веществ помех.

Первые измерения ИК-спектров по плотности паров ВВ в середине 1990-х годов и спектров КР ВВ в начале 1990-х [18] проведены за рубежом. Российскими исследователями получены спектры лазерно-индуцированной флуоресценции ПНТ и динитротолуола (ДНТ) [19].

Командой авторов ИОА СО РАН, ИИФ СО РАН и Сибирского филиала ФКУ НПО «СТИС» МВД России на лабораторной установке было показано возможность обнаружения насыщенных паров ТНТ методом оптико-акустической спектроскопии с расстояния в несколько метров [20]. По оценке зарубежных разработчиков, использование резонансно-комбинационного рассеяния (КР) дает возможность создания портативного некапитального обнаружителя [21] с порогом обнаружения ТНТ 2 нг в контролируемом объеме и временем регистрации КР-спектров на длине волны 785 нм

за 20 с.

В диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС) в ближнем ИК-диапазоне показано возможность обнаружения ТНТ и талкотена на уровне единицы при регистрации NO_2 [22] на расстоянии в несколько десятков метров при времени накопления сигнала 20 с и более.

Получен обнадеживающий экспериментальный результат по лазерно-индуцированной флуоресценции [23] на длине волны 247,85 нм для фрагментации нитроароматических молекул ВВ с образованием молекул NO и одновременной инициацией флуоресценции молекул NO тем же излучением. Порог обнаружения паров ПНТ на уровне 10 ppb при времени обнаружения несколько десятков секунд с расстояния 5 м. В перспективе, как отмечается в работе [24], может быть достигнут порог обнаружения паров ТНТ 1 ppb при времени обнаружения 10 с.

Методы оптической спектроскопии являются перспективными для создания дистанционных обнаружителей. Использование широкого перечня оптико-спектроскопических эффектов теоретически позволяет прогнозировать дистанционное обнаружение паров ВВ на уровне 10^{-14} г/см³ и меньше. С появлением новой лазерно-оптической техники излучения и приема детально изучаются характеристики этих эффектов и в ближайшее время можно ожидать создания первых лазерных систем дистанционного обнаружения.

Автор выражает благодарность Ю.Н. Пономареву, А.И. Карлузинову, А.Б. Ворожцову за предоставленные материалы по лазерной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соматов В.П., Дрочко А.П., Фраменко А.П., Ушаков И.И. // *ИЗВ. АН СССР. Мех. Сб. 1987*, вып. 11 (1987), с. 15-20.
2. Соматов В.П., Кумицов В.В., Мавринов А.А., Майоров В.М. // *Изв. АН СССР. Б.И.* 1991.
3. Трунов В.М., Филанович В.П., Шатмаров А.Т. // *Журнал физ. химии*, 1995, № 11, с. 34.
4. Башкин М.Н., Герасов А.Ф., Киле А.Н., Рыболов В.В. // *Докл. РАН*, № 227/228, ст. 03.08.2001, вып. 27.06.2003.
5. Башкин М.Н., Герасов А.Ф., Крылов Е.В., Сивков В.А. // *Докл. РАН*, № 227/228, ст. 03.08.2001, вып. 27.06.2003.
6. Бурков И.А., Ковыкин Ю.П., Луц В.В. // *Изв. РАН*

№ 21/8929. Опубл. 27.01.2002.

7. Грузнов В.М., Балдин М.Н., Макося А.Л., Титов В.Г. // Журнал аналитической химии, 2011, № 11 С.1936-1946

8. Makas A.J., Troshkov M.L., Kudryavtsev A.S., Lunin V.M. // J. Chrom. B, 2004, V.800 P. 63.

9. Горшков М.П. Способ анализа примесей в паллах. //Б.И. V.800 38. 1982.

10. Arnold G., Heller W., Titov V.G. //Patent US 6,692,085 П. 21.05.2000.

11. Белоусов А.С., Илющенко Р.Р., Каряв А.И. и др. // Патент РФ 2185614, Заявка: 2000131575/06, 18.12.2000, Опубликовано: 20.07.2002

12. Гречишкин В.С. Удвоенные квадратичные взаимодействия в твердых паллах. М. Наука, 1973. 268 с.

13. Гречишкин В.С., Сивяцкий Н.Я. //УФН, 1993, т.163, №10. С.95.

14. Гречишкин В.С., Сивяцкий Н.Я. //УФН, 1997, т.167, №4. С. 413.

15. Гречишкин В.С., Гречишкина Р.В., Емельянов О.С. //Патент РФ 2165104. Заявка: 98103672/09 9810367/2/ 29, 02.03.1998. Опубликовано: 10.04.2001.

16. Семейкин Н.П., Шаршин Ю.А., Гарда Н.А., Белый Ю.И., Максимов Е.М., Порядков А.Н., Резнищ А.А. //Патент РФ 2247367. МПК: G01N21/00. Заявка: 20031-5732/28, 28.05.2003. Опубликовано: 27.02.2005.

17. Григорьев Г.Ю., Каратушкин А.И., Мобиев Ш.Ш., Полежаевский А.И., Паномарев Ю.Н., Попуровский

Я.Я., Юдин А.М. //Вопросы оборонной техники, 2009. Серия 16. Выпуск 1-2. С. 86.

18. McNesby K.L., Wolfe J.C., Morris J.B., Pasco Rodriguez K.A. // J. Remote Spectrosc. 1993 V.25 №1. P.75.

19. Володин А.В., Глухов Д.В., Житов А.Н., Мобиев Ш.Ш., Полежаевский А.И. //Техника и экология в промышленности, 2005, №14. С. 130.

20. Ахобнов В.А., Кихтенко А.В., Грузнов В.М., Балдин М.Н., Буряков И.А. Материалы 4-го специализированного форума "Современные системы безопасности – Антитерроризм", Краснодар, 2008. С. 47.

21. Moore D.S., Schorr R.J. //Analyt. and Bioanalyt. Chem 2009, V. 393, № 6-7, P. 1618.

22. Вересин А.Г., Вязов И.Е., Заславский В.Я. Надеждонский А.И., Наместников Д.Ю., Молочни С.Л., Попуровский Я.Я., Попов С.П., Сивяцкий Н.Я., Шаповалов Ю.П. //Тез. докл. 5-го Всерос. семинара по диалект лазерной спектроскопии. М. 2006. С. 4.

23. Лосев В.Ф., Бобровников С.М., Ворожцов А.Б., Черная Ф.В., Максимов Е.М., Понченко Ю.Н., Резнищ А.А., Соколов Г.В., Цепков Ю.Б. //Патент РФ на полезную модель №75242. Опубликовано 27.07.2006. Бюл. № 21.

24. Бобровников С.М., Соколов Г.В., Ворожцов А.Б., Лосев В.Ф. Тез. IV Межд. конф. "НЭМ-2008". Высокоэнергетические лазеры: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение. Гийск, 2008. С. 54.