

用于易燃易爆危险化学品快速识别的手机拉曼系统

李天舒^{1,2}, 姚齐峰², 李红², 王帅^{1,2}, 董明利²

- (1. 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009;
2. 北京信息科技大学 先进光电子器件与系统创新引智基地, 北京 100192)

摘要: 危险化学品泄漏, 公共场所爆炸等安全问题时刻威胁公众安全, 亟需研究用于危化品现场检测的便携、快速、准确的探测装置。虽然现有的检测装置能够实现对样品的识别, 但由于体积大, 需要预处理, 不适合现场快检。因此, 提出了将拉曼系统与手机融合, 使其更加便捷, 便于实现对危险化学品的现场快速识别。该仪器采用了大数值孔径镜头($F/2.0$)替换传统反射光谱仪中凹面反射镜($F/4.0$), 光学收集效率提高了近 4 倍, 同时利用体相位全息光栅和狭缝空间耦合技术, 提高了系统的灵敏度。文中利用设计的拉曼系统对 10 种易燃易爆危险化学品样品进行光谱测试, 实现了对危化品的现场检测, 10 种危化品与数据库的匹配系数能达到 95% 以上, 具有快速、准确、无损的优势, 对日后的安检应用领域具有重要意义。

关键词: 手持拉曼; 拉曼光谱; 化学检测; 快速识别

中图分类号: TH744 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0717002

Smartphone-based Raman system for rapid detection of flammable and explosive chemicals

Li Tianshu^{1,2}, Yao Qifeng², Li Hong², Wang Shuai^{1,2}, Dong Mingli²

- (1. School of Instrument Science and Opto-electronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Overseas Expertise Introduction Center for Discipline Innovation ("111 Center"), Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100192, China)

Abstract: Due to the public safety was always threatened by the safety problems such as leakage of hazardous chemicals and explosions in public places, it was urgent to develop a portable, rapid and accurate detection device for on-site detection of hazardous chemicals. Although the existing detection devices were able to identify the samples, because of the large volume and the demand of pretreatment, they cannot be applied in on-site quick inspection. Therefore, the fusion the Raman system and smart phone were integrated to make it more convenient and easy to fast recognition hazardous chemicals on-site. The instrument adopts big aperture lens ($F/2.0$) replaced the concave reflector ($F/4.0$) in traditional reflectance spectromete and the optical collection efficiency has increased by nearly 4 times. At the same time, the volume phase holographic transmission grating (VPG) and slit coupling technology were adopted to improve the sensitivity of the system. There were ten kinds of flammable and explosive dangerous

收稿日期: 2019-02-10; 修订日期: 2019-03-20

基金项目: 高等学校学科创新引智计划资助(先进光电子器件与系统学科创新引智基地)(D17021); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(IDHT20170510); 教育部“长江学者与创新团队发展计划”项目(IRT_16R07)

作者简介: 李天舒(1995-), 女, 硕士生, 主要从事拉曼光谱测试计量技术及仪器方面的研究。Email: litianshu@mail.hfut.edu.cn

通讯作者: 董明利(1965-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事视觉测量技术、精密测量技术与仪器方面的研究。Email: dongml@sina.com

chemical samples tested by this Raman spectroscopy system, which help to realize the on-site inspection and has the advantages of rapidity, accuracy and non-destructibility. The matching coefficient between the ten dangerous chemicals and the database can reach more than 95%. It was of great significance to the future security application.

Key words: handheld Raman; Raman spectroscopy; chemical detection; fast recognition

0 引言

公共安全是当今人们广泛关注的热点话题之一,涉及交通、消防、医疗、食品卫生、环境监测、电器安全等诸多方面。仅以交通安全为例,机场、车站码头等场所需要对有毒、有害,以及易燃、易爆等危险化学品现场、快速、准确识别。当前,这类危化品通常用痕量探测或理化分析等手段进行监测,尽管这些方法可以实现危化品的检测,但是,它们大都需要对样品进行预处理,而且设备体型较大,携带不便。拉曼光谱反映分子“指纹”信息,常用于分析物质组成成分^[1-2],国内外已经应用于毒品检测^[3],易燃易爆物品检测^[4],文物保护^[5-6],生物医学^[7-9],食物安全^[10-11]等领域。便携式拉曼光谱仪以其小型化,智能化,快速无损探测样品等优势,近年来受到广泛关注。

目前,市场上应用于现场快速筛查的拉曼光谱仪器是手持式拉曼光谱仪器。2016年,PV Jentzsch等^[12]应用手持拉曼光谱仪 Progeny 对甜菊属天然甜味剂实现了光谱探测,实验成功对6种甜味剂真假鉴别,其探测甜叶菊浓度最低可达到5%(W/W)。同年,S D Christesen等^[13]采用 FirstDefender RM 型手持拉曼对多种爆炸物测试 785 nm 和 1 064 nm 双波长激光下拉曼光谱,实验发现双波长手持拉曼光谱仪能够实现荧光干扰小及探测灵敏度高。2017年,Jehlicka J等^[14]通过对比七种不同的便携式拉曼光谱探测系统对蓝、绿宝石进行了光谱信号探测,其中 Thermo Scientific 公司的 FirstDefender RM 型号的手持式拉曼光谱仪体积最小,质量为 0.8 kg。H Owen 文中提到体相位全息光栅可用作高性能拉曼光谱仪器中的色散元件,相对于普通的平面光栅,具有更高的衍射效率、较低的光散射等优势,避免了伍德异常现象^[15]。S K Sharma 团队研发一种能在 100 m 探测有机和无机物质的远程拉曼探测系统,在 9 m 距离处使用光纤耦合和直接耦合同轴系统测试苯的拉曼

光谱,实验证明直接耦合的同轴系统的性能提高了 10 倍^[16]。

便携式拉曼光谱仪已经在多个领域的现场快检中发挥了巨大作用,但是检测速度和体积并不理想,文中将拉曼与手机融合,使用体相位全息光栅替代普通平面全息反射光栅,空间直接耦合替代光纤耦合技术,并且采用了大数值口径的光学镜头,这些方式不仅提高了对拉曼散射光的收集效率,提高了光学系统的分辨率,同时还降低了整体系统的体积。利用这套系统对 10 种市面上常见的易燃易爆危险化学品样品进行现场拉曼光谱探测,拉曼系统具有快速、准确、无损的优势,有益于后续的物质定性分析。

1 拉曼系统设计

1.1 光路设计

应用于易燃易爆危险化学品的现场检测要求仪器设计便携与快速,探测系统包括发射系统,拉曼散射接收系统和分光探测系统。为了提高分光探测系统的光学收集效率,文中对光路进行了优化设计,光学系统如图 1 所示。半导体激光器发出波长为 785 nm 的激光,通过二向色片 (Semrock 公司,LPD02-785RU-25) 反射经双胶合透镜聚焦到被测样品,样品被激发出拉曼散射光,根据光路可逆原理^[17],散射光通过双胶合透镜和二向色片,经过高通滤光片 (Semrock 公司,BLP01-785R-25) 后 785 nm 激光信号被滤除。拉曼散射光被耦合透镜聚焦到狭

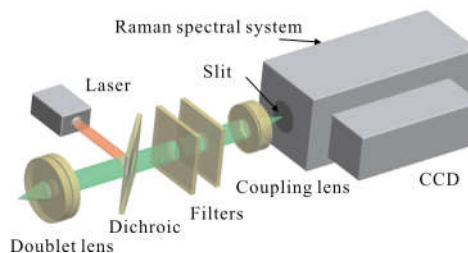


图 1 拉曼光学系统

Fig.1 Raman optical system

缝, 进入分光系统, 狭缝用于实现焦平面的空间滤波, 提高光谱仪分辨率。在光谱仪中有两组透镜, 第一组透镜目的是将拉曼散射光准直通过体相位全息光栅(VPG)衍射分光, 第二组透镜目的是将分光信号聚焦在线阵列电荷耦合器件(CCD)上, 实现拉曼光谱信号的探测。

在设计的光学系统中存在许多优势, 首先是使用体相位全息光栅替代普通平面全息反射光栅, 将光谱衍射效率从 40% 提高到 85%。光谱仪采用了大数值孔径镜头($F/2.0$)替换传统反射光谱仪中凹面反射镜($F/4.0$), 不仅提高了拉曼散射光的收集效率, 还优化了光学系统的像差问题。整个系统采用空间直接耦合替代光纤耦合, 提高光学收集效率约 20%^[10]。

1.2 拉曼手机集成

拉曼光谱收集系统通过硬件接口实现与手机之间的充放电、控制与通讯, 具体的信息交互过程如图 2 所示。拉曼散射光收集光路集成在手机背面, 微处理器控制激光器和 CCD(Hamamatsu 公司, S11510)的同步触发进行信号采集, 激光器关闭后, CCD 采集背景信号, 用于后续光谱处理。

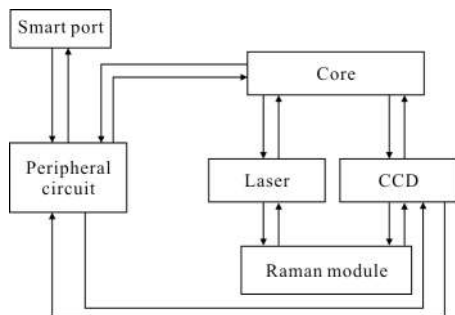


图 2 手机拉曼系统的集成流程图

Fig.2 Smartphone-based Raman system integrated flow chart

手持仪器上设置有两个域, 通过转换域完成手机操作系统和拉曼光谱探测系统的切换。用户通过光谱检测选项同步触发激光器和 CCD 得到原始信号, 使用惩罚加权最小二乘法得到基线, 从原始信号中减去基线得到所需要的高信噪比拉曼光谱信号, 然后通过波长校正和辐射校正来校准拉曼光谱信号, 归一化得到标准拉曼光谱, 最后通过识别算法用于光谱匹配实现样品识别。其中算法和标准样品光谱存储在仪器内部。用户在实际操作过程中, 利用手机控制拉曼收集模块进行拉曼信号和背景信息的采集, CCD 将模拟信号转化为数字信号, 再通过硬件

接口传输到手机, 利用手机中的算法对采集到的原始信号预处理, 在短时间内直接获得待测样品与匹配样品的拉曼光谱图, 实现现场识别。手机拉曼系统如图 3 所示。



图 3 手机拉曼系统

Fig.3 Smartphone-based Raman system

2 实验

2.1 实验样品

利用设计的手机拉曼系统对正丙醇(C_3H_7OH)、溴苯(C_6H_5Br)、乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)等 10 种易燃易爆危险化学品进行拉曼光谱探测。正丙醇, 分析纯(99.0%), 异丙醇(C_3H_8O), ACS 光谱级($\geq 99.5\%$), 异辛烷(C_8H_{18}), ACS 光谱级($\geq 99.0\%$), 溴苯, 分析纯(99.0%), 乙腈(C_2H_3N), 分析纯($>99.0\%$), 乙酸乙酯, 分析纯(99.0%), 乙酸甲酯($C_3H_6O_2$), 分析纯(98.0%), 这七种液体溶剂放置于石英样品瓶中。硝酸钾(KNO_3), 分析纯(99.0%), 硝酸钠($NaNO_3$), 分析纯(99.0%), 硝酸锶($Sr(NO_3)_2$), 分析纯(99.5%), 粉末状固体样品放置于塑料样品袋中。所有样品均购买于阿拉丁公司, 并且在采集过程中没有进行预处理。

2.2 结果与讨论

在实验测量过程中见图 4, 激光功率 350 mW,

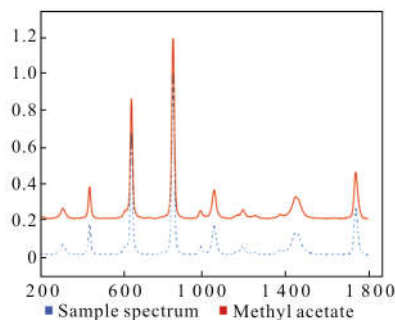


图 4 手机拉曼检测样品实验

Fig.4 Samples detected by smartphone-based Raman system

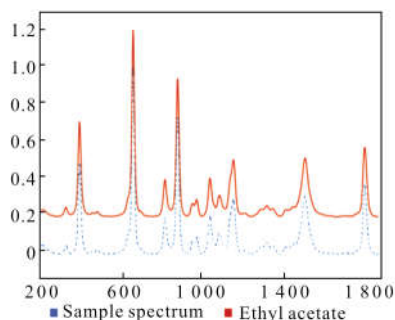
积分时间 1 s, 累积次数为 5 次。为了提高信噪比, 每次激光打开前先进行背景信号的采集, 积分时间相同, 这样包含背景测量, 总的测量时间为 10 s。

使用手机拉曼首先对乙酸甲酯和乙酸乙酯样品探测拉曼光谱, 检测结果的界面如图 5 所示。其中用虚线标注的是测试到的样品光谱, 实线是数据库光谱。



(a) 乙酸甲酯

(a) Methyl acetate



(b) 乙酸乙酯

(b) Ethyl acetate

图 5 手机拉曼测试结果

Fig.5 Smartphone-based Raman system test results

根据 SDBS 有机物数据库中的拉曼光谱信息, 乙酸甲酯拉曼特征峰在 435、641、847、1 049、1 740 cm^{-1} 拉曼位移处, 其中 641、847 cm^{-1} 拉曼位移处的特征峰强度大, 反映拉曼活性大, 乙酸乙酯的拉曼特征峰在 381、637、849、1 117、1 738 cm^{-1} 拉曼位移处, 其中 381、637、849 cm^{-1} 位移处拉曼活性大, 可用于判别物质。通过对比乙酸乙酯和乙酸甲酯拉曼特征峰的相对强度, 可以快速识别未知物质成分, 表现了拉曼光谱强大的物质识别能力。

2.3 实验分析

对正丙醇、溴苯、乙酸乙酯等 10 种样品探测拉

曼光谱, 将光谱数据生成瀑布图如图 6~7 所示。硝酸钾、硝酸钠和硝酸铯这 3 种白色粉末是爆炸案件中常见的无机炸药, 拉曼光谱中特征峰的位置主要反映的是硝酸根的分子结构。硝酸钾具有正斜方根晶体结构, 硝酸根有 3 个振动模式具有拉曼活性, 实验中测得的 714 cm^{-1} 拉曼位移处的特征峰体现硝酸根的弯曲振动 ν_1 , 1 048 cm^{-1} 拉曼处体现反对称伸缩振动 ν_3 , 1 342 cm^{-1} 和 1 358 cm^{-1} 拉曼位移处

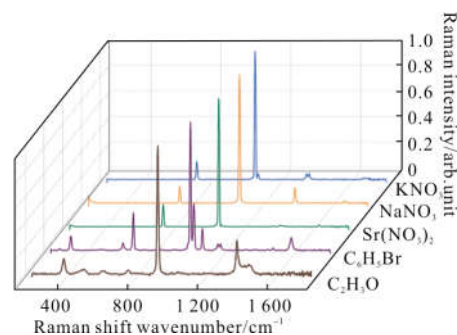


图 6 5 种样品(硝酸钾、硝酸钠、硝酸铯、溴苯、乙腈)的拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectrogram of five samples (Potassium nitrate, Sodium nitrate, Strontium nitrate, Bromobenzene, Acetonitrile)

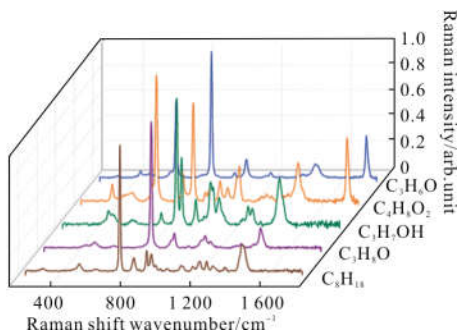


图 7 5 种样品(乙酸甲酯、乙酸乙酯、正丙醇、异丙醇、异辛烷)的拉曼光谱图

Fig.7 Raman spectrogram of five samples (Methyl acetate, Ethyl acetate, *n*-propanol, 2-Propanol, 2, 2, 4-Trimethylpentane)

的特征峰表现硝酸根的反对称伸缩振动 ν_4 [19-20]。硝酸钠 724 cm^{-1} 拉曼特征峰来源于硝酸根的弯曲振动, 1 066 cm^{-1} 拉曼特征峰来源于反对称伸缩振动, 1 384 cm^{-1} 拉曼特征峰来源于 N-O 伸缩振动。硝酸钠和硝酸钾这样的一价硝酸盐, 随着金属离子原子序数的增大, 由反对称伸缩振动引起的主强峰和弯曲振动引起的次强峰都向低波数区移动。硝酸铯是一种二价硝酸盐, 736 cm^{-1} 拉曼特征峰来源于硝酸

根对称弯曲振动, $1\ 054\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于 $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ 对称伸缩振动。

实验测得乙腈的拉曼光谱, 其中 382 、 920 、 $1\ 374\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼位移处对应的特征峰强度大, 用来定性判断, $382\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于 $\text{C}-\text{CN}$ 弯曲振动, $920\ \text{cm}^{-1}$ 强拉曼特征峰来源于 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动, $1\ 374\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于甲基组的对称变形振动^[21]。

实验测得的乙酸乙酯溶液, $377\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰归属于分子骨架的对称剪切; $634\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 剪切及 $\text{C}=\text{O}$ 面外摇摆振动; $788\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 的平面摇摆振动; $848\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼强特征峰来源于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动; $920\ \text{cm}^{-1}$ 的弱拉曼特征峰来源于 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 反对称伸缩振动; $1\ 004\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰归属于甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 摇摆以及 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 非平面摇摆振动; $1\ 046\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 反伸缩振动; $1\ 114\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 非平面摇摆及亚甲基中的 $\text{C}-\text{H}$ 摇摆; $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于亚甲基中的 $\text{C}-\text{H}$ 扭曲; $1\ 454\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼特征峰来源于甲基中的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称剪切和亚甲基中的 $\text{C}-\text{H}$ 剪切; $1\ 736\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼特征峰来源于 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动^[22]。

正丙醇和异丙醇是同分异构体的有机溶液, 实验测得的正丙醇光谱图中最显著的特征峰出现在 $860\ \text{cm}^{-1}$ 拉曼位移处, 源于 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动, 同样可以观察到异丙醇的最强特征峰出现在 $820\ \text{cm}^{-1}$ 处, 归属于 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动。这些最显著的特征峰被归属于骨架的伸缩振动, 由于其强度最大, 几乎不与其他峰重叠, 因此常用来判断物质组成成分^[23]。

3 结 论

文中通过光学系统优化, 将拉曼系统与手机进行结合。在系统中采用体相位全息光栅, 大数值孔径定焦镜头, 提高了系统的分辨率和光收集效率; 采用狭缝空间耦合技术提高了系统的灵敏度, 所设计的拉曼系统分辨率为 $11\ \text{cm}^{-1}$ 。该系统的优势在于体积小、质量轻(尺寸为 $169\ \text{mm}\times 65\ \text{mm}\times 27\ \text{mm}$, 重 $420\ \text{g}$), 响应速度快(探测时间小于 $10\ \text{s}$)。笔者利用设计的拉曼系统探测了 10 种易燃易爆的危险化学样品, 获

得了清晰的拉曼光谱峰值。

拉曼光谱是一种“指纹”光谱, 具有无损、快速、准确的优点, 文中提出的手持拉曼系统, 利用手机内核完成信号处理与分析, 提高了分析速度, 减小了系统体积, 对日后的现场危险化学品现场快检具有重要意义。

参考文献:

- [1] Yao Qifeng, Wang Shuai, Xia Jiabin, et al. Remote Raman spectrum detection system of material[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(11): 1103001. (in Chinese)
- [2] Wang Shuai, Xia Jiabin, Yao Qifeng, et al. Fore optical system design for remote laser Raman spectrum detection system [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(4): 0418004. (in Chinese)
- [3] West M J, Went M J. Detection of drugs of abuse by Raman spectroscopy [J]. *Drug Testing & Analysis*, 2011, 3(9): 532-538.
- [4] Stewart S P, Bell S E, Mcauley D, et al. Determination of hydrogen peroxide concentration using a handheld Raman spectrometer: Detection of an explosives precursor [J]. *Forensic Science International*, 2012, 216(1-3): e5-e8.
- [5] Luo Xiyun, Ye Fei, Wu Laiming, et al. Study of mobile Raman spectroscopy for rapid evaluation of deteriorating of art materials under UV irradiation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(9): 2405-2408. (in Chinese)
- [6] Madden O, Chan D M W, Dundon M, et al. Quantifying collagen quality in archaeological bone: Improving data accuracy with benchtop and handheld Raman spectrometers [J]. *Journal of Archaeological Science Reports*, 2018, 18(4): 596-605.
- [7] Liu Teng, Li Lijun, Li Xuan, et al. The SERS spectra detection of norfloxacin on silver nanowires substrate[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, 29(4): 303-308. (in Chinese)
- [8] Zhang Y, Liu H, Tang J, et al. Non-invasively imaging subcutaneous tumor xenograft by handheld Raman detector with assistance of optical clearing agent [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 17769-17776.
- [9] Tondepu C, Toth R, Navin C V, et al. Screening of unapproved drugs using portable Raman spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 973(4): 75-81.
- [10] Karunathilaka S R, Yakes B J, He K, et al. First use of

- handheld Raman spectroscopic devices and on-board chemometric analysis for the detection of milk powder adulteration[J]. *Food Control*, 2018, 92(10): 137–146.
- [11] Fan Xiangang, Wang Xin, Xu Yingjie, et al. Design of Raman spectroscopy measurement system based on shiners [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42 (7): 1798–1803. (in Chinese)
- [12] Jentzsch P V, Torrico-Vallejos S, Mendieta-Brito S, et al. Detection of counterfeit stevia products using a handheld Raman spectrometer [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2016, 83 (2):126–131.
- [13] Christesen S D, Guicheteau J A, Curtiss J M, et al. Handheld dual-wavelength Raman instrument for the detection of chemical agents and explosives [J]. *Optical Engineering*, 2016, 55(7): 074103.
- [14] Jehlička J, Culka A, Bersani D, et al. Comparison of seven portable Raman spectrometers: beryl as a case study [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48(10): 1289–1299.
- [15] Owen H. The impact of volume phase holographic filters and gratings on the development of raman instrumentation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 84(1): 61–66.
- [16] Sharma S K, Misra A K, Lucey P G, et al. Remote pulsed Raman spectroscopy of inorganic and organic materials to a radial distance of 100 meters[J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, 60(8): 871–876.
- [17] Gao Xiangjun, Zhu Li, Guo Wenlong. Design and application of high polarized purity metasurface lens [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(20): 50–59. (in Chinese)
- [18] Tang M, Wang X, Xiangang F, et al. High sensitivity and resolution integrated optical system for portable Raman spectrometer[J]. *Appl Opt*, 2016, 55(26): 7195–7203.
- [19] Liu D, Ullman F G, Hardy J R. Raman scattering and lattice-dynamical calculations of crystalline KNO_3 [J]. *Phys. Rev B*, 1992, 45(5): 2142–2147.
- [20] Waterland M R, Kelley A M. Far-ultraviolet resonance Raman spectroscopy of nitrate ion in solution[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(16): 6760–6773.
- [21] Schrader B. Infrared and raman spectroscopy: methods and applications [J]. *Journal of Molecular Structure Theochem, VCH*, 1996, 380(3): 283.
- [22] Cai Zhipeng. The study on vibration spectra of correlative organic ester compounds in the Chinese famous liquor [D]. Zhengzhou: Henan University, 2007. (in Chinese)
- [23] Michniewicz N, Muszyński A S, Wrzeszcz W, et al. Vibrational spectra of liquid 1-propanol [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 887(1): 180–186.