

低气压下激光诱导击穿有机爆炸物的光谱特性

付林 李业秋 甄佳 程德华 李倩 岱钦 乌日娜

Spectral characteristics of laser-induced breakdown of organic explosives at low atmospheric pressure

Fu Lin, Li Yeqi, Zhen Jia, Cheng Dehua, Li Qian, Dai Qin, Wu Rina

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/IRLA20210720>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

大气颗粒物中重金属的双脉冲激光诱导击穿光谱研究

Analysis of the heavy metals in atmospheric particulate matter using dual-pulsed laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2019, 48(10): 1005006 <https://doi.org/10.3788/IRLA201948.1005006>

基于激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析

Quantitative analysis of heat value of coal by laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2017, 46(7): 734001 <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0734001>

激光诱导土壤等离子体光谱辐射实验参数优化

Optimization of experimental parameters of laser induced soil plasma spectral radiation

红外与激光工程. 2018, 47(12): 1206011 <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.1206011>

激光诱导荧光装置用于海水可溶性有机物测量

Development of laser fluorometer system for CDOM measurements

红外与激光工程. 2018, 47(9): 903004 <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0903004>

激光诱导击穿光谱的飞灰碳含量定量分析方法

Quantitative analysis method of unburned carbon content of fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2021, 50(9): 20200441 <https://doi.org/10.3788/IRLA20200441>

基于激光诱导击穿光谱技术的生铁中硅锰钛偏析的同步分析

Simultaneous analysis of Si, Mn and Ti segregation in pig iron by laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2018, 47(8): 806003 <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0806003>

低气压下激光诱导击穿有机爆炸物的光谱特性

付 林, 李业秋*, 甄 佳, 程德华, 李 倩, 岱 钦, 乌日娜

(沈阳理工大学理学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 在恐怖袭击中, 爆炸袭击为最常见的恐怖袭击方式, 爆恐袭击已经严重威胁公众的日常生活, 因此对爆炸物的检测越来越受到关注。通过激光诱导击穿光谱技术在空气和低气压条件下分别对 RDX 和 TNT 两种有机爆炸物进行检测, 检测到原子谱线和分子谱线两种特征谱线, 发现 CN (421.3 nm) 和 C₂ (516.2 nm) 是有机爆炸物最有研究价值的两条谱线。研究表明: 谱线强度与样品分子式比以及分子结构有关, 分子谱线比原子谱线更具有研究价值。与空气条件相比, 低气压环境下 RDX 的相对标准偏差由 5.1% 降低到 1.8%, TNT 的相对标准偏差由 15.7% 降低到 2.7%, 低压环境可以有效提高 LIBS 检测有机物光谱的分析精密度, 增加光谱分析准确性, 为 LIBS 对有机爆炸物的检测和分析精密度提高提供了帮助。

关键词: 激光诱导击穿等离子体; 低气压; 有机爆炸物; 分析精密度

中图分类号: O433.4 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20210720

Spectral characteristics of laser-induced breakdown of organic explosives at low atmospheric pressure

Fu Lin, Li Yeqi*, Zhen Jia, Cheng Dehua, Li Qian, Dai Qin, Wu Rina

(School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In terrorist attacks, explosive attacks are the most common terrorist attacks. Explosive attacks have seriously threatened the daily life of the public, so the detection of explosives has attracted increasing attention. Through laser-induced breakdown of RDX and TNT at atmospheric pressure and low pressure, it was found that two characteristic spectral lines of atomic lines and molecular lines, CN (421.3 nm) and C₂ (516.2 nm), were the most valuable among all the spectral lines of organic explosives. The results show that the spectral line intensity is related to atomics proportion and molecular structure of the sample, and molecular lines are more valuable than atomic lines. Compared with the atmospheric pressure, the relative standard deviation of RDX decreases from 5.1% to 1.8%, and the relative standard deviation of TNT decreases from 15.7% to 2.7% under low pressure. A low pressure environment can effectively improve the analytical precision of LIBS to detect organic and increase the accuracy of spectral analysis, which helps LIBS to improve the detection and analysis precision of organic explosives.

Key words: laser induced breakdown of plasma; depression; organic explosives; analytical precision

收稿日期: 2021-11-29; 修订日期: 2022-02-25

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金 (2021-BS-161); 辽宁省教育厅青年“育苗”项目 (1030040000225); 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目 (LJKZ0262)

作者简介: 付林, 男, 硕士生, 主要从事激光技术及光谱应用方面的研究。

导师简介: 李业秋, 男, 副教授, 博士, 主要从事激光器件与激光光谱及应用方面的研究。

0 引言

在各种各样的恐怖袭击中,爆炸物因其威力大、制作成本相对较低、便于携带等,所以爆炸袭击是最为常见的恐怖袭击方式,爆炸还会对社会治安产生非常恶劣的影响,对公众的心理造成巨大的创伤,因此我国在车站、机场等人员流动性大的地方都设立爆炸物安检通道。对爆炸物的快速检测和识别就成为了一项重要的工作,目前常见的检测爆炸物方法包括光谱法、质谱法和声表面波技术等,其中光谱分析方法已可初步应用。

激光诱导击穿光谱 (Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS), 通常采用高能量脉冲激光通过透镜聚焦到样品上,使样品迅速发生烧蚀、电离形成等离子体,再通过光纤采集系统采集等离子体的信息。LIBS 是一种原子测量光谱,具有原位测量、在线检测、灵敏度高、对样品几乎无损等优点^[1-5]。等离子体辐射中的每条孤立光谱都对应于原子、离子或分子中的独特跃迁,其可用作识别样品结构的“指纹”^[6]。基于该特性,LIBS 技术常被人们应用到有机物的识别,包括塑料^[7-8]、药物^[9]和含能材料^[10]的分析。近年来,国内外不断有人通过 LIBS 技术对有机爆炸物进行光谱测量,例如 2003 年美国陆军^[11]首先在实验室内进行爆炸物 LIBS 的光谱测量; Jennifer 等^[12]在 2009 年

的文章中指出了军用级炸药的发射谱线; Tran M 等^[13]在惰性气体 He 和 Ar 的条件下对有机爆炸物进行分析。J O Cáceres 等^[14]发现如果可以对微量爆炸残留物进行测量分析,将有利于破坏性爆炸事件的法医调查,因此能对爆炸物进行痕量测量成为了一个重要的因素,LIBS 技术的特点则很完美地契合了这种技术需求。由于有机物的组成元素基本为 C、H、O 和 N,而 H、O 和 N 这三种元素在空气中的含量相当丰富,因此在空气中对有机爆炸物进行测量时空气会造成很大干扰。为了排除空气成分对有机爆炸物光谱地干扰,大多数研究都选择在惰性气体的实验条件下进行,而笔者实验则选择将真空室内的大部分空气抽出,达到排除空气干扰的实验目的。主要研究在空气以及低气压条件下 RDX 和 TNT 两种有机爆炸物的特征光谱,对比并分析不同实验条件下有机爆炸物的光谱特性。

1 实验

1.1 实验设备

实验使用 Nd:YAG 激光器 (Beamtech, 波长 1064 nm, 脉宽 8 ns), 石英平凸透镜 ($f=100$ mm), 光纤采集器, 光谱仪 (Andor, SR-750-A-R spectrometer, 光栅刻度为 1800 L \cdot mm⁻¹), ICCD (Andor, iStar DH3), 真空腔, 计算机等。实验示意图如图 1 所示。

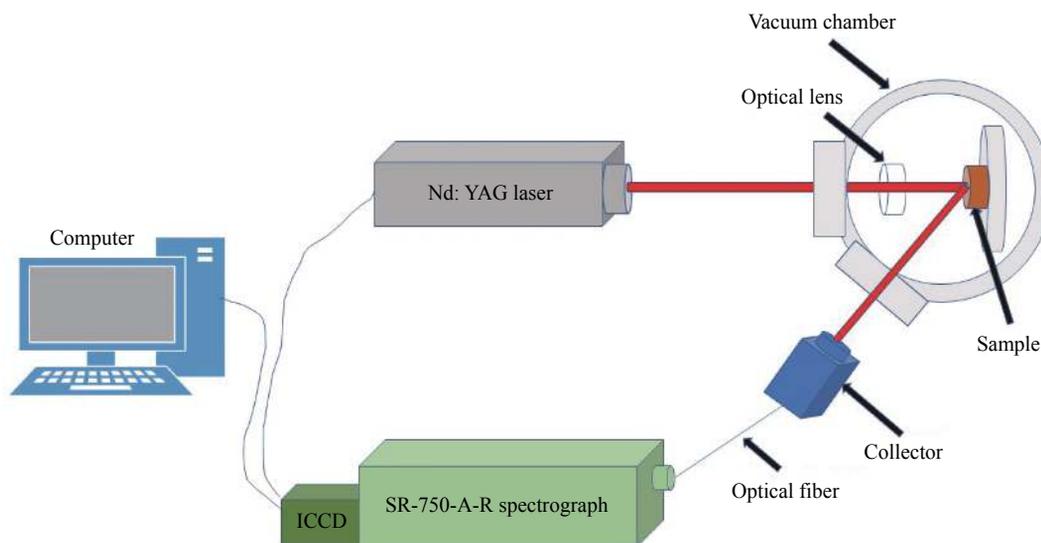


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 实验方法

将样品置于真空腔内平台上,调整光路使激光入

射到真空腔中,在真空腔 45°方向采集等离子体信号,等离子体信号经过光谱仪的光栅色散后由 ICCD 接

收,最后通过计算机显示。打开舱门使得真空腔内的气压为一个大气压,每个样品采集 20 次光谱取平均值作为在大气条件下的光谱数据。将真空腔内的空气抽出,直到排除空气干扰后,再重复上述实验,采集 20 次光谱数据取平均值作为在低气压条件下的光谱数据。

实验设置激光频率 1 Hz,激光能量为 90 mJ,门宽为 20 μ s,采集延时为 2.9 μ s,增益为 500。

1.3 样品制备

将两种粉末状的样品用压片机制成直径为 12.5 mm、厚度为 5 mm 的圆柱型片。

2 结果讨论

2.1 空气随气压变化的光谱

空气中含有的大量的氮气、氧气以及少量水蒸气,会对样品光谱造成影响,因此需要对空气的光谱进行测量。

图 2 所示为激光击穿空气的光谱图,包括 H (656.2 nm), O (777.2 nm、777.6 nm 和 777.7 nm) 和 N (742.4 nm、744.6 nm 和 746.8 nm), O 在 777 nm 处有三重峰,近似当成一个波峰进行研究, N 取 746.8 nm 处的谱线。如果气压降低等离子体膨胀速度也会变快,等离子尺寸、电子数密度、特征谱线强度等^[15]也会发生变化,因此应该选择一个合适的气压进行实验。

如图 3 所示,随着真空腔内的气压不断变低,空

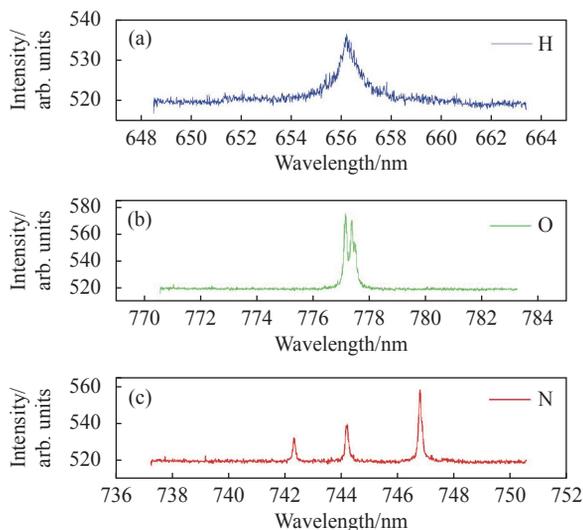


图 2 空气中 H、O 和 N 光谱信息

Fig.2 Spectral information of H, O and N in the air

气含量也会逐渐降低,光谱强度也会变得越来越弱。激光能量为 90 mJ 时,当气压达到 4×10^4 Pa 时,空气中 H、N 和 O 原子的光谱强度基本消失,认为在该气压下空气的干扰已经排除。

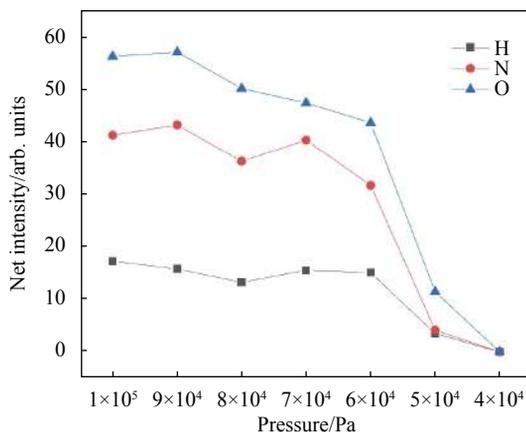


图 3 空气中的三种元素光谱强度随气压的变化

Fig.3 The spectral intensity of three elements in air varies with air pressure

2.2 空气中有机爆炸物的光谱信息

图 4 所示为两种有机爆炸物 TNT ($C_7H_5N_3O_6$) 和 RDX ($C_3H_8N_6O_6$) 的分子结构。

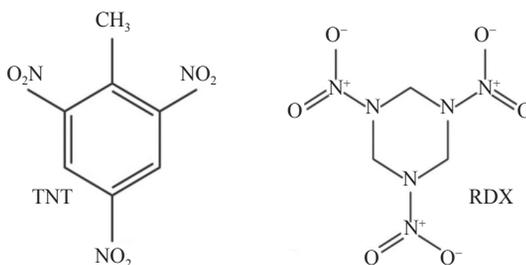


图 4 TNT 和 RDX 的结构式

Fig.4 Structural formulae of TNT and RDX

空气条件下对两种样品进行实验,在激光大能量作用下有机物会与空气发生复杂反应,会出现 CN (421.3 nm) 和 C_2 (516.2 nm) 两组分子谱线,图 5 为空气中 RDX 的分子特征谱线。

对有机物的光谱进行测量时,碳原子的谱线强度基本相同,所以碳原子在分析和鉴别有机爆炸物中的价值很低^[6],最终选择 CN (421.3 nm)、 C_2 (516.2 nm)、H (656.2 nm)、N (746.8 nm) 和 O (777.2 nm) 作为特征谱线进行分析。

在空气中分别对 RDX 和 TNT 进行激光诱导导

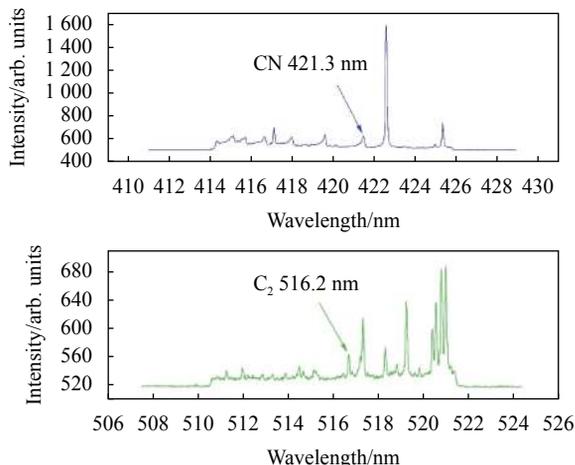


图 5 空气环境下 RDX 的 CN 和谱线

Fig.5 CN and spectral lines of RDX in air

穿得到光谱图,二者特征元素的谱线强度对比图如图 6 所示。

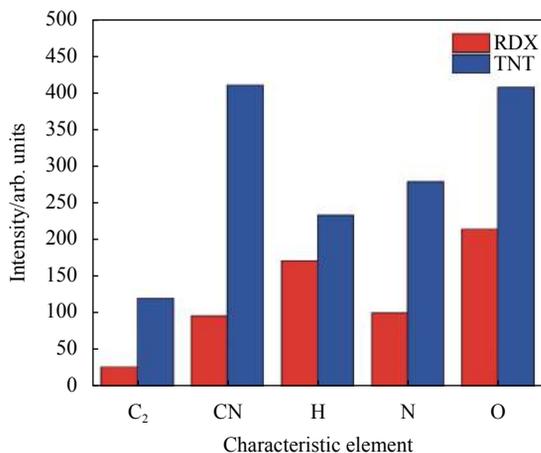


图 6 空气中 RDX 和 TNT 的光谱强度对比

Fig.6 Comparison of spectral intensities of RDX and TNT in air

由图 6 可以观察到两种有机爆炸物的光谱有明显差异,在空气中 RDX 的 C₂ 谱线强度低于 TNT 的 C₂ 谱线强度, C₂ 分子来自芳环中的碳碳双键以及 C 原子的重组^[6]。RDX 的分子结构里面没有碳碳双键,所以 C₂ 谱线强度很弱,而 TNT 分子结构含有一个苯环,在激光高能作用下苯环裂解开,形成新的分子,所以 TNT 的 C₂ 谱线强度更高。

在空气中 RDX 的 CN 谱线强度低于 TNT 的 CN 谱线强度, CN 分子的形成主要以下几个原因:苯环被裂解形成的 C₂ 分子和空气中的 N₂ 重组形成 CN;有机物被裂解开以后, C 原子和 N 原子直接重组

形成 CN;有机物被裂解开以后, C 原子和空气中的 N₂ 重组形成 CN;有机物中原有的 CN 键直接被裂解出来。因为 CN 分子中携带的 C 原子来自于样品,分子式中 C 原子越多 CN 净信号值应该越强,所以 TNT 的 CN 净信号值高于 RDX 的 CN 净信号值。

空气中 RDX 和 TNT 的 H 谱线强度与分子式中 H 原子占比并没有很好地对应。N 的谱线强度与分子式中 N 原子占比也没有很好地对应,空气中的 N₂ 含量非常高, N 的光谱受空气影响非常大,因此 N 的光谱信息并无太大价值。O 的光谱也和 N 的光谱类似,应该谨慎用于分析和鉴别有机爆炸物。基于以上分析,单纯用原子谱线去进行分析和鉴别有机爆炸物是很困难的,因此 C₂ 和 CN 是用于爆炸物识别最重要的两条谱线^[6]。

2.3 低气压下有机爆炸物的光谱信息

为了消除空气影响,更好地得到样品的光谱信息,我们将两种样品置于低气压条件下。在低气压条件下,空气干扰已经被排除,所得光谱信息即为样品光谱信息,图 7 为低气压条件下 RDX 分子特征谱线。

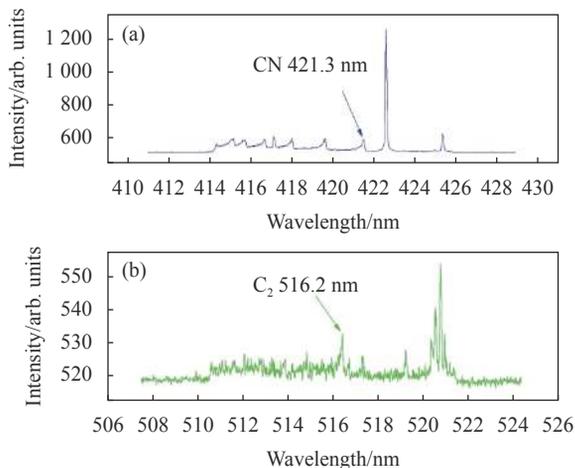


图 7 低气压下 RDX 的 CN 和谱线

Fig.7 CN and spectral lines of RDX at low air pressure

图 8 为低气压条件下 RDX 和 TNT 特征元素谱线强度对比,在低气压条件下, C₂ 和 CN 谱线强度规律和空气中相似, H 的谱线强度很好地反应了两种样品分子式中 H 原子的占比。N 和 O 与在空气中的光谱信息类似,都不能很好地反应出样品信息,因此有机物中 N 和 O 的谱线不能对有机物识别提供帮助。

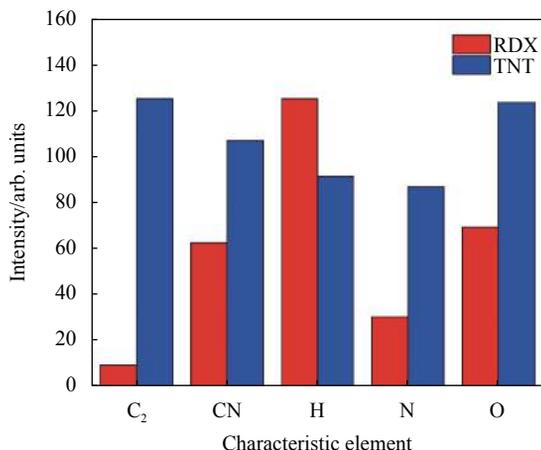


图 8 低气压环境下 RDX 和 TNT 的光谱强度对比

Fig.8 Comparison of spectral intensities between RDX and TNT at low air pressure

2.4 不同背景下有机爆炸物的光谱信息对比

如图 9 所示, 低气压条件下 RDX 和 TNT 特征谱线强度均有所下降, 因为低气压排除了空气的干扰。RDX 的 C₂ 谱线强度在低气压条件下略微所降低, TNT 的 C₂ 谱线强度基本没有变化。C₂ 分子来自芳环中的碳碳双键以及 C 原子重组, RDX 不含碳碳双键, 所以 RDX 中的 C₂ 分子全部来自于 C 原子重组, 低气压条件下 RDX 的 C₂ 谱线强度降低, 可以认为低气压对 C 原子重组造成了一定影响。TNT 含有碳碳双键, 而 TNT 的 C₂ 谱线强度在两种条件下基本没有变化, 因此认为 TNT 中的分子主要来源于芳环中的碳碳双键。与空气条件相比, RDX 的 CN 谱线强度在低气压条件下变化很小, 而 TNT 的 CN 发射谱线在低气压条件下变化很大, 结合 CN 分子的形成原因, 认为 RDX 的 CN 分子形成过程中氮气参与比例比较小, 而 TNT 的 CN 分子形成过程中氮气参与比例很大。

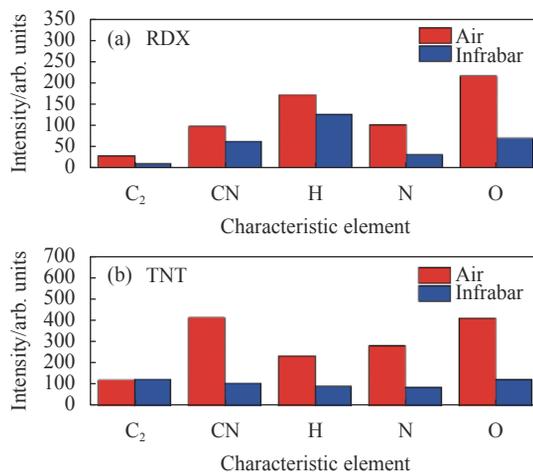


图 9 不同条件下 RDX 和 TNT 谱线强度对比

Fig.9 Comparison of spectral lines intensities between RDX and TNT under different conditions

2.5 低压和大气环境下的相对标准差

相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD), 用以表示检测结果的精密性。该实验需要对样品进行多次采集取平均值, 因此选择具有分析价的 CN 分子谱线进行相对标准偏差计算, 如表 1 所示。

将表中的实验数据代入到相对标准偏差公式中:

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\%$$

计算得出 RDX 在大气条件下的 CN 谱线强度的相对标准偏差为 5.1%, 在低压条件下的相对标准偏差为 1.8%, TNT 在大气条件下 CN 谱线强度的相对标准偏差为 15.7%, 在低气压条件下的相对标准偏差为 2.7%。通过两种有机物 CN 谱线强度在不同条件下的对比, 发现在低气压条件下, RDX 和 TNT 的 CN 谱线强度的相对标准偏差都有了降低, 即在低气压条件下检测结果精密性更好。

表 1 不同实验条件下 RDX 和 TNT 的 10 组 CN 谱线强度

Tab.1 Ten groups of CN spectral line intensities of RDX and TNT under different experimental conditions

RDX	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th
Air	592	584	621	611	628	631	681	625	665	668
Infrabar	611	596	573	592	607	609	596	597	599	606
TNT	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10 th
Air	830	895	886	839	988	1329	1118	1056	890	1001
Infrabar	624	606	661	656	639	617	636	633	640	650

3 结 论

实验使用激光诱导击穿光谱技术对 RDX 和 TNT

两种有机爆炸物进行了分析, 对比了空气条件下和低压条件下两种有机爆炸物的光谱信息, 选取了 H、

N 和 O 三条原子谱线和 C₂ 和 CN 两条分子谱线作为特征谱线, 结果表明有机爆炸物的激光诱导击穿光谱受分子式和自身分子结构的影响。在空气条件下, 通过对 RDX 和 TNT 的特征谱线进行分析, 得到 C₂ 和 CN 分子谱线强度可以对样品进行区分和识别, 而原子谱线提供的信息不能对样品进行区分和识别的结论。在低气压条件下, 除了可以通过 C₂ 和 CN 分子谱线识别, 还可以根据 H 原子谱线强度进行简单地甄别, N 和 O 原子谱线依旧不能进行有效识别, 并且低气压下检测精密度也要好于空气中检测精密度。最后通过对比不同条件下相同样品的光谱图, 分析了空气对有机爆炸物的影响, 为 LIBS 技术实现有机爆炸物的在线检测和分析精密度提高提供了依据。

参考文献:

- [1] Yang Yanwei, Zhang Lili, Hao Xiaojian, et al. Classification of iron ore based on machine learning and laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(5): 20200490. (in Chinese)
- [2] Ma Weizhe, Dong Meirong, Huang Yongru, et al. Quantitative analysis method of unburned carbon content of fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(9): 20200441. (in Chinese)
- [3] Yu Dan, Sun Yan, Feng Zhishu, et al. Effects of the combination of sample temperature and spatial confinement on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(2): 336-343. (in Chinese)
- [4] Li Chenyu, Qu Liang, Gao Fei, et al. Composition analysis of the surface and depth distribution of metal and ceramic cultural relics by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1239-1248. (in Chinese)
- [5] Ren Jia, Gao Xun. Detection of heavy metal Pb in soil by filament-nanosecond laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(5): 1069-1074. (in Chinese)
- [6] Yang Xindong. Research on identification technology of organic explosives deposited by organic substrate based on LIBS[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2019. (in Chinese)
- [7] Zhu Shuiquan. Application of laser induced breakdown spectrometry (LIBS) in the field of plastic recycling [J]. *Plastic Science and Technology*, 2020, 48(1): 155-158. (in Chinese)
- [8] Osman A E, Marouf A, Ahmed M M. Study of drug bottles using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [J]. *International Journal of Scientific Research*, 2020, 7(3): 442-450.
- [9] Vadas S. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57: 1131-1140.
- [10] Zeng Q, Sirven J B, Gabriel J, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 140: 116280.
- [11] Frank C, Lucia D, Russell S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials [J]. *Applied Optics*, 2003, 42: 6184-6152.
- [12] Jennifer L, Gottfried, F D, Miziolek A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: A review of recent advances, challenges, and future prospects [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395: 283-300.
- [13] Tran M, Sun Q, Smith B W, et al. Determination of C: H: O: N ratios in solid organic compounds by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16(6): 628-632.
- [14] Jo Cáceres, Jt López, Telle H H, et al. Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 831-838.
- [15] He Yaxiong, Zhou Wenqi, Ke Chuan, et al. A review of laser induced breakdown spectroscopy in gas detection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(9): 2681-2687. (in Chinese)