

文章编号: 1006-9941(2018)02-0185-12

激光拉曼光谱技术在火炸药分析检测中的应用研究进展

高凤¹, 刘文芳¹, 孟子晖¹, 薛敏¹, 苏鹏飞², 胡岚²

(1. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 激光拉曼光谱是一种原位无损快速检测技术, 在火炸药分析检测领域具有重要的应用前景。综述了普通激光拉曼光谱以及在此基础上发展起来的傅里叶变换拉曼、共焦显微拉曼、表面增强拉曼、便携式拉曼以及远程拉曼技术在火炸药分析检测领域的应用研究进展, 分析了不同类型激光拉曼光谱技术的优点和局限性, 比较了三硝基甲苯(TNT)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、奥克托今(HMX)、太安(PETN)、黑索今(RDX)等典型炸药的激光拉曼光谱数据。认为建立火炸药的拉曼定量分析方法、制备性能优异的表面增强拉曼的基底材料及进一步发展便携式拉曼是未来的研究重点。

关键词: 激光拉曼光谱; 火炸药; 分析; 检测

中图分类号: TJ55; O433.4

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.013

1 引言

近年来, 恐怖事件席卷全球, 反恐成为各国共同关注的首要问题。对火炸药快速、准确的检测成为公共场所安保的首要工作以及预防恐怖事件和打击恐怖组织的有力手段。在不断涌现的新技术和新方法中, 拉曼光谱技术越来越多地吸引了人们的注意^[1]。拉曼光谱技术是一种可以获取物质结构和官能团信息的分子光谱技术, 与常用的红外光谱类似, 但由于拉曼活性对应分子振动时极化率而非偶极矩的变化, 因而红外光谱无法检测的一些信息在拉曼光谱中能很好地表现出来^[2], 现已广泛应用于物质的定性分析。与红外光谱相比, 拉曼光谱技术最突出的优点是可以实现样品的无损检测, 对样品制备没有特殊要求, 样品量要求比较低, 可以是毫克甚至微克的数量级, 可用于痕量分析^[3]。

拉曼散射现象最早是在 1928 年由印度物理学家拉曼发现^[4], 但直到 20 世纪 60 年代, 激光光源的引入以及微弱信号检测技术的提高和计算机的应用, 才使拉曼光谱技术取得飞速的发展^[5-6]。使用激光光源

的拉曼称为激光拉曼, 激光拉曼根据原理又可分为色散型拉曼和傅里叶变换拉曼(FT-Raman)两类, 本文中把最初的色散型激光拉曼称为普通激光拉曼。以普通激光拉曼为基础, 后来又陆续衍生出 FT-Raman、共焦显微拉曼、表面增强拉曼、便携式拉曼以及远程拉曼等多种激光拉曼光谱技术, 在生物诊断^[7-10]、食品质量检测^[11-12]、聚合物结构分析^[13-15]等领域都有较为广泛的应用。国内外已将激光拉曼光谱应用于火炸药的检测分析, 但尚缺乏较为系统的综述。针对这一现状, 本文综述了以上几种激光拉曼光谱技术在火炸药分析检测领域的应用研究进展。

2 激光拉曼光谱技术在火炸药分析检测领域的应用

2.1 普通激光拉曼光谱

普通激光拉曼光谱从 20 世纪 80 年代开始应用于火炸药的定性检测。与此前人们常用的红外光谱技术相比, 激光拉曼光谱可测量水溶液, 甚至可对带有透明包装的有机炸药进行检测^[16]。Sinclair 等^[17]采用这项技术分析液态硝酸乙酯(NG)、太安(PETN)、黑索今(RDX)和三硝基甲苯(TNT), 发现这四种炸药分子中硝基的拉曼光谱特征峰分别出现在 1291, 1292, 1274, 1358 cm^{-1} 处。可以看出, RDX 和 TNT 很容易区分, 而 NG 与 PETN 的特征峰非常接近, 为了进一步区分, 可将二者分别吸附到硅胶上之后再用拉曼分析,

收稿日期: 2017-09-09; 修回日期: 2018-01-15

基金项目: 086 专项基金资助

作者简介: 高凤(1992-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事: 火炸药分析检测方面的研究。e-mail: 1344781237@qq.com

通信联系人: 刘文芳(1977-), 女, 副教授, 主要从事高分子材料表面改性及火炸药分析方法研究。e-mail: liuwenfang@bit.edu.cn

吸附后的 NG 在 856 cm^{-1} 处有强的拉曼峰, 而 PETN 则在 623 cm^{-1} 和 873 cm^{-1} 处出峰。Thomas 等^[18] 采用该技术可清晰地判断如叠氮酸 (HN_3)、四叠氮甲烷 ($\text{C}(\text{N}_3)_4$)、肼 (N_2H_4)、叠氨基四氮唑 (CH_4N_8) 等多种富氮类化合物的官能团组成。

除了鉴别炸药种类之外, 普通激光拉曼光谱还可以用来分析炸药的晶型、结构变化、粒度变化以及判断是否形成共晶等。

炸药的晶型不仅影响其流散性、堆积密度和机械强度, 而且会造成感度和输出能量的巨大差异^[20]。火炸药晶型分析最常见的方法是粉末衍射, 可利用所测得的图谱得出晶型变化、结晶度、晶构状态、是否有混晶等信息, 但是在应用该方法时需注意粉末的细度, 研磨制备样品过程中容易发生晶型的转变。而激光拉曼光谱技术对样品要求低, 不需要研磨, 从而可有效避免转晶, 且出峰速度快^[21]。Kholod 等^[19] 通过结构分析及理论计算预测了四种不同晶型六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的拉曼特征峰的范围, 并与文献中实际测量的结果进行了对比, 如表 1 所示。 α -CL-20 和 γ -CL-20 的预测值完全相同, 但在实际测量中二者的拉曼谱峰存

在差别。理论上 ε -CL-20 低频段的谱峰和 β -CL-20 更相近, 说明二者空间结构类似, 实际情况也如此。无论理论值还是实际值, 除 ε -CL-20 外, 其它几种晶型均在 $300\sim 250\text{ cm}^{-1}$ 之间有吸收峰, 以此可作为区分 ε -CL-20 和其它晶型的重要依据。理论上, 四种晶型 CL-20 的拉曼谱在 $1660\sim 1260\text{ cm}^{-1}$ 范围内有峰, 而实际上在 $1600\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 范围内出峰, 且不同晶型的出峰位置各不相同。除了 γ -CL-20 以外, 另外三种晶型理论上在 $1100\sim 940\text{ cm}^{-1}$ 范围内有峰, 实际上这个峰出现在 1090 cm^{-1} 附近, 且不同的是, β -CL-20 比另两种晶型还多两个峰。因此可以判断, 由于不同晶型的空间构型不同, 分子内部的相互作用也不同, 进而会影响拉曼峰出现的位置; 理论预测值和实际值存在一定差异。

火炸药对压力敏感, 受到外界压力时, 其空间结构甚至晶型可能发生改变^[23], 通过普通激光拉曼光谱可以方便快捷地检测到这一变化。John 等^[24] 研究了不同压力下三氨基三硝基苯 (TATB) 的拉曼光谱, 发现压力对峰的位置影响较小, 但在 $40\sim 180\text{ MPa}$ 范围内, 峰的宽度与压力呈线性关系。这是因为随着压力

表 1 四种晶型 CL-20 的理论和实测激光拉曼谱峰的位置^[19]

Table 1 Theoretical and measured Raman peak positions of four crystalline CL-20^[19] cm^{-1}

α		β		γ		ε	
theoretical value	actual value						
3146, 3138	3050	3150-3100	3055	3146, 3138	3062	3150-3100	3048
	3036		3045		3044		3031
	3028		3035		3035		3021
	2924						
1660-1615		1660-1615		1660-1615		1660-1615	
	1578		1564		1550		1599
1394		1394		1394		1394	
1300-1260				1300-1260		1306	
	1192		1188			1255-1120	1190
	1170		1175				1180
	1150		1155				1135
	1120		1130				1125
			1125				1115
1100-940	1095	1100-940	1090	1100-940	1080	1100-940	1085
			1076		1060		
			1055		1048		1055
					1020		
830-770	842	830-770	854	830-770	849	830-770	832
	825		835		836		820
			805				791
760-300	762	760-300	792	760-300	762	760-300	755
300-250	283	300-250	763	300-250	287		
			284		270		

增大,晶体的各向异性和分子间键相互作用增强,会导致拉曼光谱低频峰的宽度微增。Kristina 等^[22]则发现当压力低于 12 GPa 时,PETN 的拉曼峰随着压力升高而移向高频区,峰强和带宽基本没有受到影响(图 1a);当压力处于 12~32 GPa 范围内时,随着压力增加,峰强明显减弱,有的峰甚至消失,残余峰带宽变宽,变得不易识别,如图 1b 所示;当压力从高逐渐降低时,拉曼图谱恢复如初,如图 1c 所示。出现这一现象的原因是:当压力在 15.6~20.1 GPa 之间时,PETN 由 δ 立方体变为 ϵ 斜方六面体;当压力增至 26 GPa 时,又变为 ζ 斜方六面体;当逐渐去除外界压

力,其结构又再次恢复为 δ 立方体。

粒度是粉体材料的重要物理性质,火炸药粉体材料的粒度及其分布关系到其应用性能和行为^[25]。粒度的大小通常由激光粒度仪、扫描电镜等方法表征,与这些方法相比,激光拉曼光谱可进行更快速的定性分析。Patel 等^[26]分析了 CL-20、奥克托今(HMX)、RDX 及 TATB 四种炸药晶体粒径变化对拉曼光谱峰强度的影响,发现粒径变化对 CL-20、HMX 拉曼峰强度的影响较大,对 TATB 和 RDX 的影响较小。CL-20 经加水研磨,当晶体粒径降低到 200 nm 以下时,晶型由 ϵ 变成 α 型,拉曼光谱发生显著的变化^[27]。

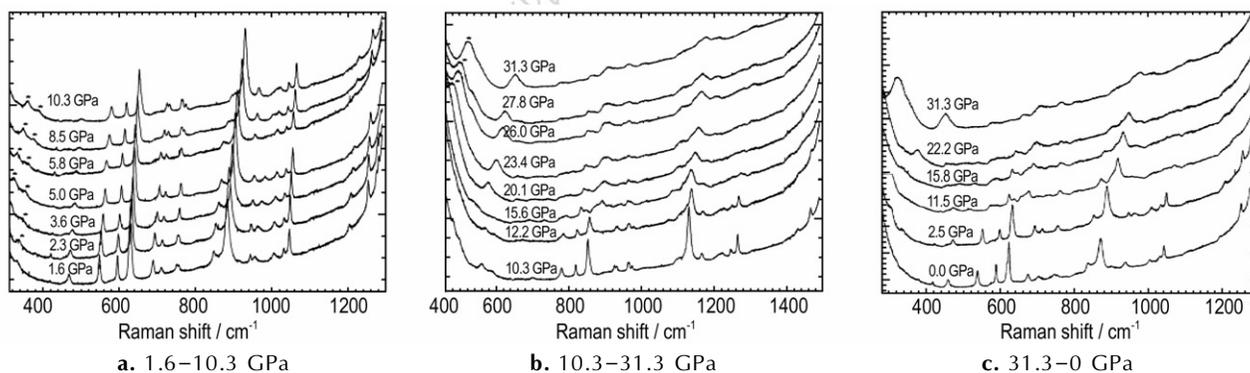


图 1 PETN 的激光拉曼光谱图^[22]

Fig.1 Raman spectra of PETN collected in a compression sequence^[22]

共晶是由两种或两种以上的中性分子组分在分子间氢键或其他非共价键作用下以固定的化学计量比结合而成的、结构单元按次序重复排列的多组分分子晶体^[28]。共晶炸药可以有效调控炸药性能,因此,研究共晶炸药具有重要意义。由于形成共晶的组分之间往往具有特殊的相互作用,利用激光拉曼光谱可以区分两种物质的物理混合物和共晶。Cahill 等^[29]研究了三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、环糊精以及二者的共晶与物理混合物(1:1)的拉曼光谱,如图 2 所示。比较图 2 中曲线 a 和 c 种曲线可以发现,TNAZ 的一些特征峰在共晶中被放大或抑制,而其在 910 cm^{-1} 处的尖峰未发生偏移,可能是由于环糊精的笼状结构使 TNAZ 有充足的空间而保持了部分结构;环糊精最强的特征峰出现在 477 cm^{-1} 处(曲线 b),而由于分子间的相互作用,在 TNAZ 和环糊精的共晶中,该峰发生偏移(曲线 c);与共晶不同的是,TNAZ/环糊精的物理混合物的拉曼光谱(曲线 d)仅为两种物质谱图的物理叠加。与之相类似,CL-20 和 2,4-二硝基甲苯(DNT)的共晶与纯物质相比,拉曼光谱也发生了较大改变,CL-20 中硝基的变形振动峰从 836 cm^{-1} 偏移

到 808 cm^{-1} ,2,4-DNT 则从 862 cm^{-1} 偏移到 841 cm^{-1} ,这些偏移归因于二者分子氢键间的相互作用^[30]。

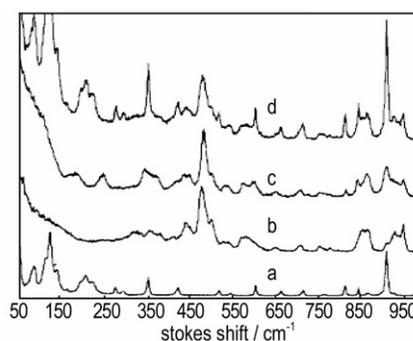


图 2 低频范围内 TNAZ (a)、环糊精(b)、TNAZ/环糊精共晶(c)以及 TNAZ/环糊精物理混合物(d)的激光拉曼光谱图^[29]

Fig.2 Low-range frequencies of Raman spectra of TNAZ (a), cyclodextrin (b), TNAZ/cyclodextrin cocrystal (c) and TNAZ/cyclodextrin physical mixture (d)^[29]

激光拉曼光谱还可以用来研究同一物质在不同状态下分子间相互作用的变化。例如,当 TNT、2,4-DNT、2,6-DNT 从固体转变为水溶液时,即使两种状态的分子保持同样的构型,拉曼光谱的峰宽、频率和相

对强度也会由于溶剂化作用而发生改变^[31]。

2.2 傅里叶变换拉曼光谱

如上所述,根据原理激光拉曼光谱可分为色散型拉曼和 FT-Raman 两类。色散型拉曼是利用光栅色散的原理得到光谱,从紫外、可见到近红外波长范围内的激光器都可以用作激发光源;而 FT-Raman 利用迈克尔逊干涉仪通过傅里叶变换得到拉曼光谱,大多采用 1064 nm 的半导体激光器作为激发光源^[32-33]。普通激光拉曼光谱不能消除背景散射及样本对齐耗时的问题,而 FT-Raman 可以。后者与前者相比,具有扫描速度快、样品重现性好、光谱频率准确度高、信噪比高、能克服荧光干扰且采用近红外光可直接穿过生物组织获得组织内分子的有用信息等优点^[34]。

Akhavan 等^[35]采用 FT-Raman 光谱对三种未知的爆炸物进行检测,通过与标准谱图对比,得出它们分别是 RDX、PETN 及 PETN 的混合物。Lewis 等^[36]将这项技术应用于含硝基炸药的分析,获得了 32 种火炸药材料高质量的光谱,其中大多数为首次报道。如表 2 所示,他们基于化学结构、反对称位置、对称硝基的伸缩振动和键轨道形式,将这 32 种化合物分为硝酸酯、硝基芳烃和硝铵三类,并将具有特殊结构的如混合炸药 C4、Semtex 等的光谱分别进行了讨论。可以看出,同样是硝基,在硝酸酯、硝基芳烃和硝铵三类化

合物中,硝基的对称和不对称伸缩振动的出峰位置均不同,由此可以对含硝基炸药的种类进行区分。同为硝铵类,RDX 和 HMX 分子中硝基的出峰位置非常接近,由此可作为这一类炸药的共有特征峰。FT-Raman 不仅可以检测单质药,还可从 C4、塞姆汀炸药(Semtex)等混合炸药中识别出能量组分。

Gupta 等^[37]用 FT-Raman 光谱对 TNT、萘醌(NQ)、HMX 和 RDX 进行结构分析,如图 3 所示,虽然 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动峰相对较弱,但 C—H、C—N、N—N 等化学键的振动峰强度大且尖锐,可作为各自的特征峰予以鉴别。Zeng 等^[38-40]报道了用配有波长 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器的 FT-Raman 分析 $\text{O}_2\text{P}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{OP}(\text{N}_3)_3$ 、 $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{N}_3)_2$ 等叠氮类化合物,由于叠氮官能团具有强的拉曼信号,将拉曼光谱与红外光谱数据进行对比和互补,可以指明叠氮化合物主要峰的归属以及晶体结构。FT-Raman 也可以用来表征共晶。例如,在 HMX/TNT 的共晶中,TNT 的峰基本不变,而 HMX 的峰则发生明显转变甚至消失^[41]。

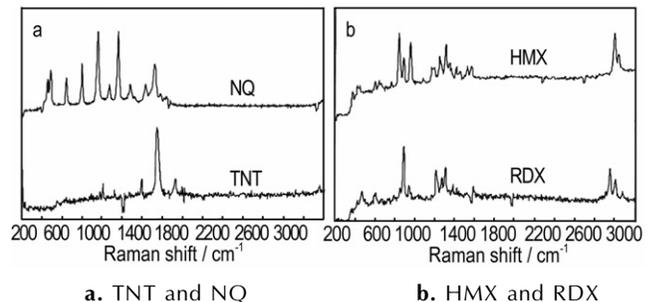


图 3 TNT、NQ、HMX 和 RDX 的傅里叶变换拉曼光谱图^[37]
Table 2 FT-Raman characteristic peaks of 32 kinds of explosives^[36]

explosive	ν_s /cm ⁻¹	ν_{as} /cm ⁻¹	explosive	ν_s /cm ⁻¹	ν_{as} /cm ⁻¹
nitrate ester			DODECA	1356	1546
NG	1294	1656	NONA	1356	1545
PETN	1288	1658	HNBP	1356	1547
MTN	1287	1647	TNBA	1350	1538
NC	1287	1667	Picric acid	1345	1530
PGDN	1286	1639	DIPAM	1318	1530
MNG	1282	1638	TATB	1318	1533
DEGDN	1281	1636	Nitramine		
TEGDN	1280	1634	RDX	1310	1570
Nitro-aromatic			C4	1309	1570
TCNB	1370	1561	HMX	1309	1566
HNS Superfine	1366	1538	Exceptional		
HNS- II	1366	1538	NTO	1359	1545
HNS /HNBiB	1365	1538	Tetryl(I)	1359	1539
TNB100	1365	1545	Tetryl(II)	1324	1552
TNN	1362	1545	PYX(I)	1356	1540
TPT	1361	1545	PYX(II)	1333	1523
TNB	1360	1540	Semtex(I)	1309	1572
TNT	1359	1533	Semtex(II)	1291	1659
ONT	1359	1546			

FT-Raman 还可用作定量分析。以 CL-20 为例,除 ϵ -CL-20,其余三种晶型的 FT-Raman 谱图在 280~290 cm^{-1} 处都有峰, γ -CL-20 在此处的峰最弱,利用这一特点,Goede 等^[42]以 284 cm^{-1} 处的峰面积为基准,可分别确定 β 和 ϵ 、以及 γ 和 ϵ 两种晶型混合物中 ϵ -CL-20 的纯度。国内也有类似的报道^[43-44]。

尽管 FT-Raman 具有诸多优点,但也存在一定局限性。由于只能使用波长为 1064 nm 的近红外激光,检测灵敏度受到一定限制;高温时强烈的黑体辐射信号将掩盖傅里叶变换拉曼信号;采用高功率的半导体激光器作激发光源,水相会强烈吸收激光发射及拉曼信号;分析深色样品时,由于红外的热效应会产生激发能量的强吸收,使得样品温度升高,强背景辐射甚至

可能导致样品降解。因此,这项技术不适合测量水相、高温及深色样品^[45]。

表3列出了文献中报道的一些含硝基炸药的普通激光拉曼和FT-Raman的光谱数据。对于同种炸药,尽管采用两种拉曼分析得到的出峰数目可能不同,但仍然可以发现一些规律。例如,PETN的两种拉曼光谱基本上都有1610,1480,1292,860,640 cm⁻¹这五个峰,只是峰的位置会有一些偏移;TNT有四个主要

的特征峰,在1550,1358,1200,800 cm⁻¹附近;CL-20至少有三个共同的特征峰,在1629,1312,858 cm⁻¹附近;与之相类似,HMX在1250,985,850 cm⁻¹附近有三个特征峰。RDX和2,4-DNT的普通激光拉曼与FT-Raman光谱的数据则相差较大,这可能是由于不同来源的样品品质差别较大造成的。在不同文献报道的RDX的FT-Raman光谱数据中,均在1272 cm⁻¹和1217 cm⁻¹附近有峰。

表3 一些含硝基炸药的普通激光拉曼和傅里叶变换拉曼光谱数据

Table 3 Ordinary laser Raman and FT-Raman spectral data of some nitro explosives

explosive	characteristic peak/cm ⁻¹	
	ordinary laser Raman ¹⁾	Fourier transform Raman ²⁾
NG	1356, 1291, 1250, 850 ^{[18] 1)}	—
NQ	—	1515, 1150, 790, 946, 476 ^[37]
PETN	1610, 1480, 1292, 860, 640, 600, 550 ^{[17] 1)} , 1253, 1047, 882, 850, 630, 595, 548 ^[22]	1600, 1452, 1302, 853, 620 ^[35]
RDX	1650, 1450, 1350, 800, 750, 550 ^{[17] 1)} , 1232, 843, 460 ^[26]	2947, 1272, 1217, 942, 877 ^[37] , 1432, 1381, 1347, 1304, 1270, 1211 ^[35]
TNT	1550, 1358, 1200, 800 ^{[17] 1)}	1532, 1351, 1204, 818 ^[37]
TATB	1605, 1557, 1376, 1320, 1193, 1029, 881, 831, 701, 613 ^[24] , 1221, 915, 575 ^[26]	—
CL-20	1629, 1312, 858, 836 ^[26]	3150, 1620, 1300, 800, 260 ^[43-44]
HMX	1250, 985, 850, 762, 420 ^[26]	2990, 1309, 1250, 950, 882 ^[39]
TNAZ	1600, 1328, 880, 621, 352 ^[29]	—
2,4-DNT (bulk)	1602, 1337, 1111, 862 ^[29]	1375, 1205, 925, 795 ^[31]
2,4-DNT (solution)	—	1383, 1201, 835 ^[31]

Note: 1) Characteristic peaks were approximately read from the spectra published; 2) Some of characteristic peaks were approximately read from the spectra published.

2.3 共焦显微拉曼光谱

共焦显微拉曼光谱技术是将拉曼光谱与显微分析结合起来的一种技术,又称显微拉曼。在光谱本质上,显微拉曼与普通的激光拉曼没有区别,只是在激光拉曼的光路中引进了共焦显微镜,从而可消除来自样品离焦区域的杂散光,形成空间滤波,保证探测器能捕获到待测样品^[46]。通过调节焦点的位置可以将激光聚焦于样品的不同深度,实现微量样品的原位、无损分析^[47]。Zapata等^[48]使用显微拉曼对TNT、PETN、RDX等10种不同炸药的爆炸后残留物进行分析,由于不同炸药及其衍生物有不同的键型,根据拉曼谱图可确定残留物的种类,证明这项技术非常适合分析毫克范围内的爆炸残留物。Ali等^[49]采用50倍物镜将激光聚焦成为5 μm的光斑,获得了隐藏在不同布料(天然聚合物、合成聚合物、染纺织品等)衣物中的体积小至5 μm³(质量大约为180 pg)的爆炸物PETN、TNT、硝酸铵及中间体六亚甲基四胺和季戊四醇的拉曼光谱信息,如图4所示。利用显微拉曼,他们还获得

了附着在人体手指甲表面及夹在指甲和指甲油之间的匹克量级爆炸物微粒的较高信噪比的拉曼光谱信息。

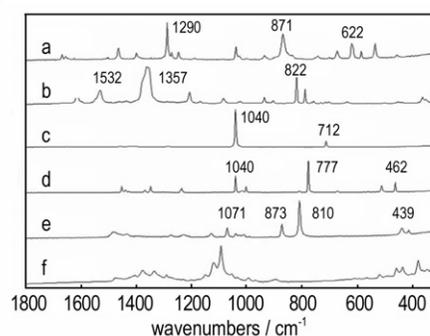


图4 PETN(a), TNT(b), 硝酸铵(c), HMTA(d)和季戊四醇(e)的显微拉曼光谱图^[49]

Fig.4 Micro-Raman spectra of PETN(a), TNT(b), ammonium nitrate(c), HMTA(d) and pentaerythritol(e)^[49]

显微拉曼还可用于结晶品质和共晶的分析。栾洁玉等^[50]研究了单晶HMX、球形化HMX和工业品

HMX 的结晶品质与显微拉曼光谱特征参数之间的关系。结果表明,不同品质 HMX 的特征峰的半峰宽和相对标准偏差不同,可利用这两个参数来评价结晶品质。半峰宽越接近 5.19 cm^{-1} ,相对标准偏差越小,样品的结晶品质越高^[51]。Shen 等^[52]通过显微拉曼光谱分析发现,质量比为 9:1 的 TATB 与 HMX 的混合物在热二甲基亚砷中用蒸馏水重结晶后制得的样品的拉曼光谱与 TATB、HMX 各自的纯品相比,特征峰发生偏移,HMX 纯品在 $1567, 1310, 953, 835, 156 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别漂移到 $1569, 1313, 949, 830, 160 \text{ cm}^{-1}$ 处,TATB 纯品在 $1606, 1318, 1164, 882, 387 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别漂移到 $1609, 1310, 1168, 882, 382 \text{ cm}^{-1}$,推测可能是二者通过分子间氢键形成了共晶。

显微拉曼作为爆炸物痕量检测的一项重要技术,在使用过程中需注意,由于共焦系统会加大入射激光功率,在获得较强拉曼信号的同时可能会造成样品损

害;此外,测量过程中容易引发荧光,带来干扰^[53]。

表 4 列出了文献中报道的一些火炸药和中间体的显微拉曼光谱数据。对同种物质,不同文献报道的峰的数目可能有所差异,不过常可发现一些共有的特征峰,而用不同类型的拉曼分析得到的数据也具有一些共同的规律。例如,TNT 的显微拉曼谱图包含了普通激光拉曼和 FT-Raman 共有的四个在 $1550, 1358, 1200, 800 \text{ cm}^{-1}$ 附近的特征峰;与之相类似,TATB 的显微拉曼和普通激光拉曼谱图均在 $1605, 1320, 1193, 881 \text{ cm}^{-1}$ 附近有峰;对于 PETN 和 HMX,采用不同类型的拉曼分析,特征峰个数和位置均相差不大。综上所述,无论是显微拉曼,还是普通激光拉曼或 FT-Raman,均可以作为火炸药及其中间体定性表征的一种手段,它们的主要差别在于显微拉曼可用于痕量分析,可检测尺寸仅有 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 或者质量只有 0.18 ng 的样品。

表 4 一些火炸药及中间体的显微拉曼光谱数据

Table 4 Micro-Raman spectral data of some explosives and their intermediates

explosive	characteristic peak / cm^{-1}	detection limit /($\mu\text{m}/\text{ng}$)	reference
TNT	1616, 1533, 1357, 1209, 1086, 937, 821, 790, 636, 364, 324	10/-	[48]
	1532, 1357, 1209, 822, 790	5/0.18	[49]
RDX	1591, 1307, 1270, 1213, 941, 881, 844, 602, 460	10/-	[48]
PETN	1656, 1466, 1400, 1289, 1040, 870, 673, 620	10/-	[48]
	1466, 1290, 1040, 871, 622	5/0.18	[49]
TATP	1449, 1272, 1200, 944, 884, 861, 842, 551, 398, 243	10/-	[48]
Black powder	1589, 1343, 1047, 711	10/2.1	[48]
HMTD	1437, 1396, 1337, 1232, 946, 770, 580, 410, 294	10/-	[48]
Chloratite	989, 937, 625, 483	10/-	[48]
Dynamite	1286, 1041, 856, 713, 558	10/-	[48]
ANFO	1041, 713	10/1.7	[48]
Ammonal	1041, 713	10/1.7	[48]
	1286, 1040, 856, 712	5/0.18	[49]
Hexamethylenetetramine	1640, 777, 462	5/0.18	[49]
Pentaerythritol	873, 810, 439	5/0.18	[49]
HMX	1567, 1310, 953, 835, 156	5/-	[52]
TATB	1606, 1318, 1164, 882, 387	5/-	[52]
TATB/HMX cocrystal	1569, 1310, 953, 882, 835, 360, 160.5	5/-	[52]

Note: Some of characteristic peaks were approximately read from the spectra published.

2.4 表面增强拉曼光谱

表面增强拉曼散射(SERS)效应最早是在 1974 年由 Fleischman 等^[55]发现,是指在特殊制备的一些金属良导体固体或其溶胶表面所吸附分子的拉曼信号比普通拉曼信号大大增强的现象,核心在于 SERS 增强基底。早期的增强基底是通过电化学氧化还原循环法(EC-ORC)^[4, 55-56]或真空沉积法制备^[57-59]的,虽然具

有较好的增强效果,但在不同区域的增强效果相差很大,很难达到表面规整均一,且这两种制备方法需要特殊的设备仪器,适用性较窄。随后发展起来的金属溶胶法在一定程度上实现了增强效果相对均一的目标,基于贵金属金或银纳米溶胶颗粒的 SERS 技术将拉曼光谱检测灵敏度提高了数百万倍,从而可以获得常规拉曼光谱所不易得到的结构信息^[60-61]。在火炸药领

域,这项技术被大量用于 TNT 等硝基化合物的痕量检测,也可用于无机氧化物和过氧化物的检测。

根据 Kneipp 等^[62]的研究,TNT 本体或其甲醇溶液的普通激光拉曼光谱有六个特征峰,包括 1360 cm^{-1} 处一个很强的峰以及 $1648, 1570, 1204, 837, 752\text{ cm}^{-1}$ 处的峰,如图 5c 所示。当用银溶胶增强时,将甲醇中 TNT 浓度降为 $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,只在 800 和 1002 cm^{-1} 左右出现较强的拉曼峰,如图 5a 所示,表明 C—H 的平面弯曲振动被选择性增强(增强约 100 倍),而这种增强很可能是由于银溶胶对 TNT 的吸附作用导致溶胶粒子聚集造成的;当用金溶胶增强时,由于 TNT 和金溶胶之间的相互作用要小得多,不会造成像银溶胶那样的情况,因此,所有的拉曼特征峰均被增强,如图 5b 所示,检测限可达 $10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,增强倍数约为 10^5 ,说明金溶胶更有利于痕量 TNT 的检测。

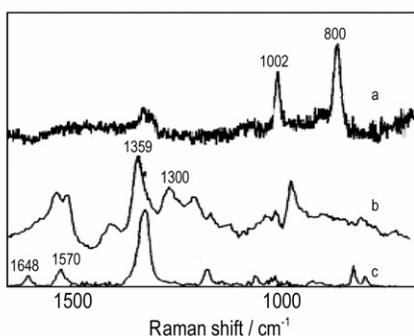


图 5 银溶胶增强的 TNT(0.01M) (a) 和金溶胶增强的 TNT ($1.5\times 10^{-4}\text{ M}$) (b) 的 SERS 光谱以及在甲醇溶液中 TNT(1M) 的拉曼光谱(c)^[62]

Fig.5 SERS of TNT (0.01M) on silver colloid (a), TNT ($1.5\times 10^{-4}\text{ M}$) on gold colloid (b) and Raman spectrum of saturated solution of TNT(1M) in methanol (c)^[62]

为了改善溶胶粒子的团聚现象,Zhang 等^[63]将银溶胶与 TNT 溶液及 NaCl 溶液混合后滴于玻璃片上晾干后再测量,但同样由于 TNT 与银之间的相互作用,TNT 的特征峰只是选择性地被增强,且出现了很大的漂移,特征峰由 $1616, 1533, 1360, 1210, 823, 792\text{ cm}^{-1}$ 变为 $1390, 1238, 1006\text{ cm}^{-1}$,如图 6 所示,且 NaCl 和 pH 值对峰强度有很大影响。如果不加 NaCl 溶液,甚至没有明显出峰;把 TNT 溶液从中性调到碱性 ($\text{pH} = 13$),信号大大增强,检测限可达 $10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

通过对银修饰改性,可降低含硝基炸药与银之间直接的相互作用,改善银溶胶的团聚,从而改善 SERS 增强效果。Xu 等^[64]用 L-半胱氨酸甲酯盐酸盐修饰后

的银纳米粒子作为 SERS 的基底,检测水中的 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN),由于修饰剂可与 DNAN 形成 Meisenheimer 络合物,DNAN 所有的特征峰均被增强,且峰位置基本未发生改变。在去离子水和自来水中的检测限分别为 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,自来水中的 $\text{SO}_4^{2-}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 离子会抑制这种增强作用, $\text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$ 和 K^+ 离子则不影响。Shi 等^[65]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为带负电荷的稳定剂,通过水热合成法制备银纳米线,再以二乙基二硫代氨基甲酸酯(DDTC)修饰制成银纳米线薄膜,以此为 SERS 的基底,通过薄膜表面的静电作用快速捕获并检测无机氧化物和有机硝基炸药,对高氯酸盐、次氯酸盐、硝酸盐、苦味酸和 2,4-二硝基苯酚的检测限分别为 2.0, 1.7, 0.1, 45.8, 36.6 ng。

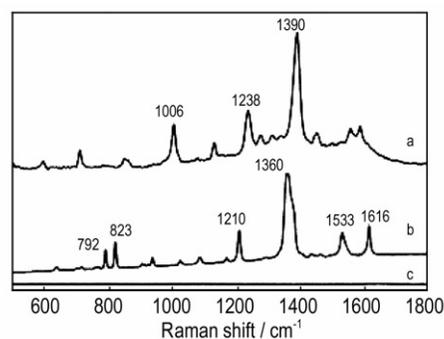


图 6 银溶胶增强的 TNT(10^{-6} M) 的 SERS 光谱(a), TNT 本体(b) 和溶液的拉曼光谱(c)^[63]

Fig.6 SERS of 10^{-6} M TNT in Ag colloids (a), Raman spectrum of bulk TNT (b) and blank TNT solution (c)^[63]

与银相比,金的化学性质稳定得多,因而是一种更为理想的 SERS 基底。Jamil 等^[66]把金纳米溶胶与半胱胺-TNT 的 Meisenheimer 络合物混合后检测,TNT 的特征峰出现在 $1613, 1350, 1215, 826\text{ cm}^{-1}$ 处,检测限可低至 $10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Sylvia 等^[67]用电化学方法对金箔粗糙化处理后,作为增强基底,检测 TNT 及其杂质 2,4-DNT 和 1,3-二硝基苯(DNB),三者的硝基的面外弯曲振动 ($820\sim 850\text{ cm}^{-1}$) 和伸缩振动 ($1300\sim 1370\text{ cm}^{-1}$) 均被增强,但它们的硝基伸缩振动峰位置分别在 $1356, 1333, 1338\text{ cm}^{-1}$; 金箔基底用 0.01 M 碱液润湿后,可检测 2,4-DNT 溶液上方以及柴油污染后的土壤上方的含量为 $5.5\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2,4-DNT 蒸汽。Fang 等^[68]用这项技术对三过氧化三丙酮(TATP)固体加热后的蒸汽进行检测,发现与普通激光拉曼相比,灵敏度提高,样品使用量降低,检

测限大大降低, 可达 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (蒸汽浓度), 谱峰强度与测试温度、恒温时间有关。Ko 等^[69] 以多孔的氧化铝膜为载体, 用聚乙烯亚胺 (PEI) 对其进行改性使其变为带正电荷的载体, 再将用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 包裹的金纳米粒子填充到多孔氧化铝内, 以此作为 SERS 的基底, 对 2,4-DNT 和 TNT 塑性炸药的检测限可低至 $5 \times 10^{-21} \sim 1 \times 10^{-20} \text{ mg}$, 对液态炸药六亚甲基三过氧化二胺 (HMTD) 的检测限为 10^{-9} ng 。

表 5 列出了目前 SERS 技术在火炸药检测领域应用的研究概况。总的来说, 用银溶胶增强后, 检测物的特征峰倾向于减少且出峰位置变化较大, 经修饰后有

所改善; 用金溶胶或金箔作基底, 检测物的特征峰大大增强, 峰的数目和位置变化不大。同样作为痕量检测手段, SERS 技术与显微拉曼相比, 前者既可测量固体, 又可测量溶液以及蒸汽, 对爆炸物固体和溶液或蒸汽的检测限通常可达到 10^{-9} mg 和 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 有时甚至更低; 而后者通常只限于固体样品, 检测限达不到那么低, 灵敏度要逊色很多。当然, 制备重复性好、操作方便、抗干扰性强的基底是 SERS 技术应用的关键。除了金、银这些贵金属外, Li、Na、K 等自由电子金属^[70] 以及核壳结构^[71] 等新型材料表面也观察到较强的 SERS 效应, 未来可尝试应用于火炸药的检测, 降低成本。

表 5 SERS 技术在火炸药检测领域的应用研究概况

Table 5 Application of SERS technology in the field of explosive detection

explosive	SERS substrate	characteristic peak before enhanced ¹⁾ / cm^{-1}	characteristic peak after enhanced ²⁾ / cm^{-1}	detection limit	Ref.
TNT	Ag nanoparticles (20–200 nm)	1648, 1570, 1360, 1204, 837, 752	1002, 800	10^{-2} M	[62]
	Gold nanoparticles (5–15 nm)	1648, 1570, 1360, 1204, 837, 752	1554, 1364, 1275, 1232, 996	$10^{-7} \text{ M} / 10^{-3} \text{ ng}$	[62]
	Ag nanoparticles (50–80 nm)	1616, 1533, 1360, 1210, 823, 792	1390, 1238, 1006	10^{-10} M	[63]
	Gold nanoparticles ($58 \pm 9.4 \text{ nm}$)	1610, 1520, 1370, 1210, 820, 800	1613, 1520, 1350, 1210, 826, 795	10^{-7} M	[66]
	CTAB-capped gold nanoparticle clusters absorbed on PEI modified alumina membrane	—	1425, 1385, 1200, 890, 740	$10^{-14} - 10^{-15} \text{ ng}$	[69]
2,4-DNT	Gold foil	1605, 1350, 1210, 1100, 880	1384, 1343, 830	$5.5 \times 10^{-5} \text{ M}$	[67]
	CTAB-capped gold nanoparticle clusters absorbed on PEI modified alumina membrane	—	1382, 1342, 834	$10^{-14} - 10^{-15} \text{ ng}$	[69]
HMTD	CTAB-capped gold nanoparticle clusters absorbed on PEI modified alumina membrane	1420, 1245, 1130, 1020, 870	1450, 1250, 1145, 1020, 870	10^{-3} ng	[69]
TATP	Nano-structured gold substrate	1450, 943, 865, 616, 553	1450, 943, 861, 616, 553	10^{-7} M	[68]
DNAN	Ag nanoparticles modified by L-cysteinemethyl ester hydrochloride	—	1604, 1351, 1340, 1283, 1147, 830	0.2 ng in deionized water and 1 ng in aged tap water	[64]
perchlorates (ClO_4^-), chlorates (ClO_3^-)	Positively charged DDTC-modified	—	930	2 ng	[65]
Nitrates (NO_3^-)	Ag nanowire membrane	—	1041	0.1 ng	[65]
Picric acid	—	—	—	45.8 ng	[65]
2,4-dinitrophenol	—	—	—	36.6 ng	[65]

Note: 1) Characteristic peaks were approximately read from the spectra published; 2) Some of characteristic peaks were approximately read from the spectra published.

2.5 便携式拉曼光谱

激光拉曼光谱技术由于设备因素对分析环境要求较高, 20 世纪 70 年代以后, 随着高度灵敏的 CCD 检

测系统、体积小且功率大的二极管激光光源、信号过滤整合的光纤探头、微弱信号检测、嵌入式设计应用等技术出现和提升, 极大地推动了小型化、智能化、信息

化便携式拉曼光谱仪的迅速发展^[72]。其特点是便携性强、分析速度快、可在现场实时检测出上万种物质成分^[73]；可透过塑料容器检测,但无法穿透金属或高密度物质^[74]。

便携式拉曼光谱的峰强度与探测距离、激光功率、曝光时间等参数有关。Malka 等^[75]对硝酸钾、硝酸铵、DNT 和 TNT 的研究发现,四种物质的主拉曼峰(1054 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1})强度均与探测距离的平方成反比, KNO_3 和 DNT 的主峰强度还随激光功率和曝光时间的增加而增强。Moore 等^[76]在激光功率为 300 mW 、曝光 20 s 的实验条件下对 TNT、HMX 和 TATB 进行测试,信噪比为 100 ,高于普通激光拉曼。蔡建刚^[77]对 TNT、RDX、HMX、PETN 等 12 种国内炸药样品进行一次实时扫描,除黑火药外,均可得到拉曼谱图。便携式拉曼光谱通常采用 785 nm 的单波长检测器,在检测荧光背景小的样品时,比 1064 nm 的激光器的信噪比高 $10\sim 70$,但在检测荧光背景较强的火炸药时,会受到严重干扰。为此,Christesen 等^[78]最近开发了一种 $785/1064\text{ nm}$ 双波长手持拉曼系统,前者主要用来检测无荧光背景以及有荧光背景但光谱受其影响较小的爆炸物,后者主要用来检测荧光背景强的爆炸物。

目前国外已经生产出多种型号的便携式拉曼光谱仪,但国内的生产厂家寥寥无几。由于进口价格昂贵,其应用范围还主要局限在科研机构。

2.6 远程拉曼光谱

出于对人类不宜或不易接触的物质探测的需要,2005年,Carter 等^[79]在普通激光拉曼基础上发明了远程拉曼光谱探测系统。由于在较短波长下的检测灵敏度更高,所以该系统选用波长为 532 nm 的 Nd:YAG 激光器。曝光时间越长,拉曼峰的强度越大,从而可以探测到更远距离的样品。当曝光时间为 100 s 时,可探测到距离为 $27\text{ m}\sim 50\text{ m}$ 处的硅胶中含量为 10^{-6} 级别的 TNT、RDX、PETN、TATB 等单质炸药。增大激光功率也可以增强信号,但当激光密度大于 $3.4\times 10^5\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,TNT 会发生光降解和热分解;而 TATB 即使在激光密度高达 $3\times 10^6\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,仍然非常稳定。为了进一步加大拉曼光谱的检测距离,Londono 等^[80]在显微拉曼光谱仪上配备了可以产生更短波长(514.5 和 488 nm)的氩离子激光器,可以获得距离为 7 m 的 5 mg TNT 及 DNT 的谱图,经过与普通显微拉曼谱图对比,证实了远距离测试的准确性和可行性。总的来说,远程拉曼光谱的相关报道较少,还有很长的路要走。

3 结 论

激光拉曼光谱技术是一种重要的无损、快速分析检测火炸药的手段。对同种爆炸物来说,文献报道的不同类型激光拉曼光谱谱图有可能出峰数目不同,位置有所差异,但通常存在一些位置接近的共有特征峰,个别情况下差异较大的有可能是不同来源的炸药样品品质不同造成的。总体而言,激光拉曼光谱技术作为火炸药及其原料和中间体定性表征的一种手段,不仅可以识别单质炸药,还可以从混合体系中鉴别不同分子,因而具有重要的应用前景。目前,这项技术在火炸药分析检测领域的研究进展主要可概括为以下几个方面:

(1)普通激光拉曼不仅可以对不同类型的火炸药定性识别,还可以分析炸药的晶型、结构变化和粒度变化以及同一物质在不同状态下分子间相互作用的变化等。

(2)FT-Raman 的灵敏度和信噪比较普通激光拉曼大大提高,并可消除来自样品周围物质的拉曼散射及荧光干扰,样品重现性好,光谱频率准确度高,不过不适合测量水相、高温及深色样品。

(3)显微拉曼由于在普通激光拉曼的光路中引进了共焦显微镜,从而可消除来自样品离焦区域的杂散光,可检测尺寸仅有 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 或者质量只有 $1.8\times 10^{-7}\text{ mg}$ 的固体样品。

(4)SERS 技术通过某些基底对拉曼信号增强后,可实现超级灵敏的痕量检测,不仅可测量固体样品,还可测量溶液以及蒸汽,对爆炸物固体和溶液或蒸汽的检测限可达到 10^{-9} mg 和 $10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,甚至更低。金溶胶和银溶胶是最常用的基底材料,前者优于后者,经修饰后的银基底的增强性能有所改善。

(5)便携式拉曼为现场实时检测提供了极大方便,但相比于大型拉曼仪器,其灵敏度等还存在一定的局限性,且国内的自主品牌寥寥无几,主要依赖进口,价格昂贵。

(6)远程拉曼光谱的研究刚刚起步,目前主要借助于能够产生较短波长的激光器以及增加激光功率和曝光时间来实现远程探测,最远可检测到距离为 50 m 处的含量为 10^{-6} 级别的单质炸药,但较高的激光密度可能造成某些样品分解,适用性有限。

未来研究方向为:(1)目前的报道主要以定性检测为主,未来应着重研究激光拉曼光谱在火炸药定量分析中的应用;(2)制备增强倍数高、重复性好、操作方便、抗干扰性强的 SERS 基底;(3)进一步发展便携式拉曼。

参考文献:

- [1] 王红球, 王璐, 张丽, 等. 拉曼光谱在安检领域中的应用[J]. 光散射学报, 2012, 24(4): 367-370.
WANG Hong-qiu, WANG Lu, ZHANG Li. Application of Raman spectroscopy in security inspection[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2012, 24(4): 367-370.
- [2] 张延会, 吴良平, 孙真荣. 拉曼光谱技术的应用进展[J]. 化学教学, 2006(4): 32-35.
ZHANG Yan-hui, WU Liang-ping, SUN Zhen-rong. Advances in application of Raman spectroscopy[M]. Chemical Church, 2006(4): 32-35.
- [3] 田国辉, 陈亚杰, 冯清茂. 拉曼光谱的发展及应用[J]. 化学工程师, 2008, 148(1): 34-36.
TIAN Guo-hui, CHEN Ya-jie, FENG Qing-mao. Development and application of Raman spectroscopy[J]. *Chemical Engineer*, 2008, 148(1): 34-36.
- [4] Raman C, Krishnan K A. New type of secondary radiation[J]. *Nature*, 1998, 3048(121): 501-502.
- [5] Maiman T. Stimulated optical radiation in ruby[J]. *Nature*, 1960(187): 493-494.
- [6] Porto S P S, Wood D L Ruby. Optical maser as a Raman source[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1962, 52(3): 251-252.
- [7] Huser T, Chan J. Raman spectroscopy for physiological investigations of tissues and cells[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2015, 57-70.
- [8] 贾文广, 陈萍. 拉曼光谱在红细胞及血红蛋白研究中的应用[J]. 内科, 2007, 2(2): 249-251.
JIA Wen-guang, CHEN Ping. Application of Raman spectroscopy in the study of red blood cells and hemoglobin[J]. *Internal Medicine*, 2007, 2(2): 249-251.
- [9] Gao D, Huang X, Tao Y. A critical review of NanoSIMS in analysis of microbial metabolic activities at single-cell level[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2016, 36(5): 884-890.
- [10] 孙美娟, 刘军贤, 王雪. 拉曼光谱技术在微生物学中的应用[J]. 生物技术通报, 2012(10): 63-68.
SUN Mei-juan, LIU Jun-xian, WANG Xue. Application of Raman spectroscopy in microbiology[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2012(10): 63-68.
- [11] Su W H, He H J, Sun D W. Non-Destructive and rapid evaluation of staple foods quality by using spectroscopic techniques: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(5): 1039-1051.
- [12] 孙璐, 陈斌, 高瑞昌. 拉曼光谱技术在食品分析中的应用[J]. 中国食品学报, 2012, 12(12): 113-118.
SUN Lu, CHEN Bin, GAO Rui-chang. Application of Raman spectroscopy in food analysis[J]. *Chinese Journal of Food Science*, 2012, 12(12): 113-118.
- [13] Song J, Niu G, Chen X. Amphiphilic-polymer-guided plasmonic assemblies and their biomedical applications[J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2017, 28(1): 105-114.
- [14] 胡成龙, 陈韶云, 陈建, 等. 拉曼光谱技术在聚合物研究中的应用进展[J]. 高分子通报, 2014(3): 30-45.
HU Cheng-long, CHEN Shao-yun, CHEN Jian, et al. Application of Raman spectroscopy in polymer research[J]. *Polymer Bulletin*, 2014(3): 30-45.
- [15] Moreira F T C, Sales M G F. Smart naturally plastic antibody based on poly(α -cyclodextrin) polymer for β -amyloid-42 soluble oligomer detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 229-238.
- [16] 王俊生. 基于拉曼光谱技术的炸药检测研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
WANG Jun-sheng. Research on explosive detection based on Raman spectroscopy[D]. Nanjing: Nanjing university of science and technology, 2015.
- [17] Carver F W S, Sinclair T J. Spectroscopic studies of explosive detection of nitro-compounds on silicagel and carbon by Non-Resonant Raman-spectroscopy[J]. *Raman Spectroscopy*, 1983, 14(6): 410-414.
- [18] Klapotke T M, Stierstorfer J. The CN7- anion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 131(3): 1122-1134.
- [19] Kholod Y, Okovytyy S, Kuramshina G, et al. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 843(1-3): 14-25.
- [20] 王相元, 李伟明, 王建龙. 炸药结晶晶型控制技术研究进展[J]. 山西化工, 2009, 29(1): 29-32.
WANG Xiang-yuan, LI Wei-ming, WANG Jian-long. Research progress of crystal control technology of explosives[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2009, 29(1): 29-32.
- [21] 王晶, 黄荣清, 肖炳坤, 等. 药物多晶型研究中的分析技术[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(3): 464-469.
WANG Jing, HUANG Rong-qing, XIAO Bing-kun, et al. Analytical techniques in drug polymorphic studies[J]. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2007, 27(3): 464-469.
- [22] Lipinska-Kalita K E, Pravica M G, Nicol M. Raman scattering studies of the high-pressure stability of pentaerythritol tetranitrate, C(CH₂ONO₂)₄[J]. *Journal of Chemical Physics B*, 2005, 109(41): 19223-19227.
- [23] 陈东梁, 孙金华, 颜事龙. 动压作用下微结构变化对乳化炸药性能影响的实验研究[D]. 安徽: 安徽理工大学, 2005: 5-9.
CHEN Dong-liang, SUN Jin-hua, YAN Shi-long. Experimental study on the influence of microstructure change on the performance of emulsion explosive under dynamic pressure[D]. Anhui: Anhui University of Science and Technology, 2005: 5-9.
- [24] Holy A J. Raman spectroscopy of aminated and ultrafine 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene and PBX 9502 as a function of pressing pressure[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(25): 7489-7498.
- [25] 徐来斌, 王美荣, 刘学堂. 火炸药粉体材料的粒度测量[J]. 火炸药学报, 1996(2): 22-25.
XU Lai-bin, WANG Mei-rong, LIU Xue-tang. Particle size measurement of powder of explosive powder[J]. *Journal of Explosives and Propellants*, 1996(2): 22-25.
- [26] Patel R B, Stepanov V, Qiu H. Dependence of Raman spectral intensity on crystal size in organic nano energetics[J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(8): 1339-45.
- [27] Patel R B, Stepanov V, Swaszek S, et al. Investigation of CL-20 and RDX nanocomposites[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 114-119.
- [28] 郭长艳, 张浩斌, 王晓川. 共晶炸药研究进展[J]. 材料导报 A, 2012, 26(10): 49-53.
GUO Chang-yan, ZHANG Hao-bin, WANG Xiao-chuan. Research progress of eutectic explosives[J]. *Materials Review A*, 2012, 26(10): 49-53.
- [29] Cahill S, Rinzler A G, Owens F J, et al. Molecular complexes of explosives with cyclodextrins--preparation and characterization of a solid complex of β -cyclodextrin with the nitramine 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ)[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(28): 7095-7100.
- [30] Liu K, Zhang G, Luan J, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT[J].

- Journal of Molecular Structure*, 2016(1110): 91–96.
- [31] Emmons E D, Guicheteau J A, Fountain A W, et al. Comparison of visible and near-infrared Raman cross-sections of explosives in solution and in the solid state[J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(6): 636–43.
- [32] 张树霖. 拉曼光谱与低维纳米半导体[M]. 北京: 科学出版社, 2008, 1(4): 25–33.
ZHANG Shu-lin. Raman spectroscopy and low dimensional nano semiconductor [M]. Beijing: Sciences Editions of Chinese, 2008, 1(4): 25–33.
- [33] 张雁, 尹利辉, 冯芳. 拉曼光谱分析法的应用介绍[J]. 药物分析杂志, 2009, 29(7): 1236–1241.
ZHANG Yan, YIN Li-hui, FENG Fang. Application of Raman spectroscopy[J]. *Journal of pharmaceutical analysis*, 2009, 29(7): 1236–1241.
- [34] 许振华. FT-Raman 光谱及其应用[J]. 光谱学与光谱分析, 1993, 13(1): 83–90.
XU Zhen-hua. FT-Raman spectroscopy and its applications [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1993, 13(1): 83–90.
- [35] Akhavan J. Analysis of high-explosive samples by Fourier transform Raman spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 1991, 47(9): 1247–1250.
- [36] Lewis I R, Daniel N W, JR, et al. Interpretation of Raman spectra of nitro-containing explosive materials. Part I: group frequency and structural class membership [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, 51(12): 1854–1867.
- [37] Gupta N, Dahmani R. AOTF Raman spectrometer for remote detection of explosives[J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2000, 56(2000): 1453–1456.
- [38] Zeng X, Beckers H, Bernhardt E, et al. Synthesis and characterization of sulfuryl diazide, $O_2S(N_3)_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(17): 8679–84.
- [39] Zeng X, Bernhardt E, Beckers H, et al. Synthesis and characterization of the phosphorus triazides $OP(N_3)_3$ and $SP(N_3)_3$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(21): 11235–41.
- [40] Zeng X, Gerken M, Beckers H, et al. Synthesis and characterization of carbonyl diazide, $OC(N_3)_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(20): 9694–9699.
- [41] Li H, An C, Guo W, et al. Preparation and performance of nano HMX/TNT cocrystals[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(5): 652–658.
- [42] Goede P, Latypov N, Starmark H, Fourier transform Raman spectroscopy of the four crystallographic phases of α, β, γ and ϵ 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.05, 9.03, 11] dodecane (HNIW, CL-20) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 205–208.
- [43] 孟征, 卫宏远. 用傅里叶变换拉曼光谱定量分析 HNIW 的 γ 和 ϵ 晶型混合物[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 12–18.
MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Fourier transform Raman spectroscopy was used to quantitatively analyze the gamma and epsilon crystal mixtures of HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(5): 12–18.
- [44] 孟征, 卫宏远. 用傅里叶变换拉曼光谱定量分析 HNIW 的 β 和 ϵ 晶型混合物[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 339–342.
MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Quantitative analysis of beta and epsilon crystal mixtures of HNIW by Fourier transform Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 339–342.
- [45] YANG Dan-ting, YING Yi-bin. Applications of Raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: A review [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(7): 539–560.
- [46] 许永建, 罗荣辉, 郭茂田, 等. 共聚焦显微拉曼光谱的应用和进展[J]. 激光杂志, 2007, 28(2): 13–14.
XU Yong-jian, LUO Rong-hui, GUO Mao-tian, et al. Application and development of confocal Raman microscopy [J]. *Laser Journal*, 2007, 28(2): 13–14.
- [47] 姜杰, 李明, 张静, 等. 拉曼光谱技术在爆炸物检测中的应用[J]. 光散射学报, 2013, 25(4): 367–374.
JIANG Jie, LI Ming, ZHANG Jing, et al. Application of Raman spectroscopy in explosive detection [J]. *Journal of Light Scattering*, 2013, 25(4): 367–374.
- [48] Zapata F, Garcia-Ruiz C. Determination of nanogram microparticles from explosives after real open-air explosions by confocal Raman microscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(13): 6726–6733.
- [49] Ali E M A, Edwards H G, Mscowen I J. Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40(12): 2009–2014.
- [50] 栾洁玉, 陈智群, 王明. 显微拉曼光谱评价 HMX 晶体结晶品质 [J]. 含能材料, 2014, 22(1): 49–52.
LUAN Jie-yu, CHEN Zhi-qun, WANG Ming. Evaluation of crystal quality of HMX crystal by micro Raman spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 49–52.
- [51] 栾洁玉, 陈智群, 张腊莹, 等. HMX 熔点与所含杂质 RDX 含量的估测 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 43–45.
LUAN Jie-yu, CHEN Zhi-qun, ZHANG La-ying, et al. Estimation of HMX melting point and impurity RDX content [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(4): 43–45.
- [52] Shen J P, Duan X H, Luo Q P, et al. Preparation and characterization of a novel cocrystal explosive [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1759–1765.
- [53] 席欣欣, 王玮, 王蓓, 等. 连翘苷的共焦显微拉曼光谱与普通拉曼光谱 [J]. 现代科学仪器, 2011(3): 89–91.
XI Xin-xin, WANG Wei, WANG Bei, et al. Confocal Raman microscopy and general Raman spectra of phillyrin [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2011(3): 89–91.
- [54] Fleischmann M, Hendra P J, Mcquillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 26(2): 163–166.
- [55] Gao P, Weaver M J. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a probe of adsorbate-surface bonding: benzene and monosubstituted benzenes adsorbed at gold electrodes [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(23): 5040–5046.
- [56] Ren B, Liu G K, Lian X B, et al. Raman spectroscopy on transition metals [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388(1): 29–45.
- [57] Knight D S, Weimer R, Pilione L, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of chemical vapor deposited diamond films [J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 56(14): 1320–1322.
- [58] Moskovits M. The Dependence of the metal-molecule vibrational frequency on the mass of the adsorbate and its relevance to the role of adatoms in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Chemical Physics Letters*, 1983, 98(5): 498–502.
- [59] Zwemer D A, Shank C V, Rowe J E, et al. Surface-enhanced Raman scattering as a function of molecule-surface separation [J]. *Physical Review Letters*, 1980(44): 1770–1773.
- [60] Alessandri I, Lombardi J R. Enhanced Raman scattering with dielectrics [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(24): 14921–14981.
- [61] Farrell M E, Strobbia P, Pellegrino P M, et al. Surface regeneration and signal increase in surface-enhanced Raman scattering sub-

- strates[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(3): B198–B213.
- [62] Kneipp K, Wang Y, Dasari R. Near-infrared surface-enhanced Raman scattering of trinitrotoluene on colloidal gold and silver[J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 1995, A(51): 2171–2175.
- [63] Zhang C, Wang K, Han D, et al. Surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of trinitrotoluene in silver colloids prepared by microwave heating method[J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2014(122): 387–391.
- [64] Xu Z, Hao J, Braida W, et al. Surface-enhanced Raman scattering spectroscopy of explosive 2,4-dinitroanisole using modified silver nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2011, 27(22): 13773–9.
- [65] Shi Y-e, Wang W, Zhan J. A positively charged silver nanowire membrane for rapid on-site swabbing extraction and detection of trace inorganic explosives using a portable Raman spectrometer[J]. *Nano Research*, 2016, 9(8): 2487–2497.
- [66] Jamil A K, Izake E L, Sivanesan A, et al. Rapid detection of TNT in aqueous media by selective label free surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Talanta*, 2015(134): 732–738.
- [67] Sylvia J M, Janni J A, Klein J D, et al. Surface-enhanced Raman detection of 2,4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker To Locate Landmines[J]. *Analytical Chemistry*, 2000(72): 5834–5840.
- [68] Fang X, Ahmad S R. Detection of explosive vapour using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2009, 97(3): 723–726.
- [69] Ko H, Chang S T, Sukruk V, Porous V. Substrates for label-free molecular level detection of nonresonant organic molecules[J]. *American Chemical Society*, 2009, 3(1): 181–188.
- [70] 高敏侠. 均匀的强表面增强拉曼光谱基底的制备及表征[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
GAO Min-xia. Preparation and characterization of uniform surface enhanced Raman spectra[D]. Xia'men: XIA MEN university. 2007.
- [71] 倪丹丹, 王伟伟, 姚建林, 等. 可循环表面增强拉曼光谱基底的制备及其应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(2): 394–397.
NI Dan-dan, WANG Wei-wei, YAO Jiao-lin, et al. Preparation and application of cyclic surface enhanced Raman spectroscopy substrates[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(2): 394–397.
- [72] 邵晟宇, 张琳, 曹丙庆, 等. 便携式拉曼光谱仪的应用研究现状及展望[J]. *现代科学仪器*, 2013(1): 28–32.
SHAO Sheng-yu, ZHANG Lin, CAO Bing-qing, et al. Application and prospect of portable Raman spectrometer[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2013(1): 28–32.
- [73] 邹文龙, 蔡志坚, 吴建宏. 便携式拉曼光谱仪发展综述[J]. *光学仪器*, 2011, 33(6): 86–90.
ZOU Wen-long, CAI Zhi-jian, WU Jian-hong, et al. Development of portable Raman spectrometer[J]. *Optical Instrument*, 2011, 33(6): 86–90.
- [74] Bunte G, Schweikert W, Deimling J, et al. Detection of liquid explosives and/or flammable liquids by different techniques [J]. *Detection of Liquid Explosives and Flammable Agents in Connection with Terrorism*, 2008: 79–188.
- [75] Malka I, Rosenwaks S, Bar I. Photo-guided sampling for rapid detection and imaging of traces of explosives by a compact Raman spectrometer[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(22): 1–4.
- [76] Moore D S, Scharff R J. Portable Raman explosives detection[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(67): 1571–1578.
- [77] 蔡建刚. 拉曼光谱技术在炸药探测中的应用[J]. *中国人民公安大学学报(自然科学版)*, 2012, 1(1): 1–5.
CAI Jian-gang. Application of Raman spectroscopy in explosive detection[J]. *Journal of Chinese People's Public Security University (Natural Science Edition)*, 2012, 1(1): 1–5.
- [78] 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.
- [79] Carter J C, Scaffidi J, Burnett S, et al. Stand-off Raman detection using dispersive and tunable filter based systems[J]. *Spectrochimica Acta, Part A*, 2005, 61(10): 2288–2298.
- [80] Pacheco-Londono L C, Ortiz-Rivera W, Primera-Pedrozo O M, et al. Vibrational spectroscopy standoff detection of explosives[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(2): 323–335.

Review on Application of Laser Raman Spectroscopy in Analysis and Detection of Explosives

GAO Feng¹, LIU Wen-fang¹, MENG Zi-hui¹, XUE Min¹, SU Peng-fei², HU Lan²

(1. School of Chemical & Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Laser Raman spectroscopy is an in-situ non-destructive fast detection technology, which has significant application prospects in the field of explosives analysis and detection. Research progress on the applications of conventional laser Raman spectroscopy and its derivative techniques including Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman), confocal micro Raman, surface enhanced Raman scattering (SERS), portable Raman and remote Raman in the field of explosives analysis were reviewed. The advantages and limitations of different type of laser Raman spectroscopic techniques were analyzed. The laser Raman spectra data of several typical explosives such as TNT, CL-20, HMX, PETN and RDX were compared. It is considered that the future research should focus on the establishment of Raman quantitative analysis methods for explosives, the preparation of high-performance substrate materials for surface enhanced Raman and the improvement of portable Raman spectroscopy.

Key words: Laser Raman spectroscopy; explosives; analysis; detection

CLC number: TJ55; O433.4

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.013