

doi:10.15199/48.2021.10.27

Wysokorozdzielcze pomiary charakterystycznych widm absorpcyjnych wybranych materiałów wybuchowych

Streszczenie. Tematyka artykułu obejmuje problematykę badań wysokorozdzielczych pomiarów widm absorpcyjnych materiałów wybuchowych zarówno próbek w stanie stałym jak i ich par. Badania te mają kluczowe znaczenie dla rozwoju nowych systemów detekcyjnych pracujących w oparciu o metody laserowej spektroskopii absorpcyjnej pozwalających na wykrywanie śladowych ilości materiałów wybuchowych. Badania widm absorpcyjnych wybranych materiałów wybuchowych w szerokim zakresie podczerwieni przeprowadzono za pomocą spektrometrów fourierowskich z rozdzielczością do $0,125\text{ cm}^{-1}$.

Abstract. The subject of the article covers the research of high-resolution measurements of the absorption spectra of explosives, both in the solid state and vapour. These studies are crucial for the development of new systems based on laser absorption spectroscopy methods that enable the detection of trace amounts of explosives. The absorption spectra of selected explosives in a wide infrared range were investigated using high-resolution Fourier spectrometers with a resolution of up to 0.125 cm^{-1} . (**High resolution measurements of characteristic absorption spectra of selected explosives**).

Słowa kluczowe: spektroskopia FTIR, widma materiałów wybuchowych, spektroskopia absorpcyjna.

Keywords: FTIR spectroscopy, explosives spectra, absorption spectroscopy.

Wstęp

W dobie wzrastającego zagrożenia atakami terrorystycznymi z użyciem coraz nowszych materiałów niebezpiecznych, w tym materiałów wybuchowych (MW), prace nad technologiami ich wykrywania stanowią ogromne wyzwanie nie tylko dla organów odpowiedzialnych za bezpieczeństwo i porządek publiczny, ale również dla ośrodków badawczo-rozwojowych. Powszechny dostęp do zasobów internetowych powoduje, że terroryści dysponują wiedzą i techniką, która pozwala na wytworzenie materiałów wybuchowych z ogólnodostępnych składników. Obecnie szacuje się, że ponad 60% ataków terrorystycznych dokonywanych jest przy użyciu różnego rodzaju materiałów wybuchowych [1]. Są one stosowane jako improwizowane ładunki wybuchowe (IED – Improvised Explosive Device), w których coraz częściej umieszcza się również toksyczne związki chemiczne, materiały biologiczne i radiologiczne, tworząc w ten sposób tzw. brudne bomby. Tematyka wykrywania materiałów wybuchowych jest priorytetowo traktowana przez narodowe systemy bezpieczeństwa oraz organizacje międzynarodowe, tj. NATO czy EDA. Ich głównym celem jest wsparcie rozwoju i budowy coraz skuteczniejszych systemów pozwalających na wykrywanie ładunków wybuchowych.

W celu pozyskania widm absorpcyjnych różnych związków, w tym materiałów wybuchowych, idealnie nadaje się spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR). Widma te są charakterystyczne i uzależnione są od właściwości cząsteczek stanowiąc rodzaj „odcisku palca” danej substancji [2-3]. Właściwość ta jest stosowana m.in. do opracowywania nowoczesnych systemów przeznaczonych do wykrywania par materiałów wybuchowych pracujących w oparciu o różne metody laserowej spektroskopii absorpcyjnej np. LAS (ang. Laser Absorption Spectroscopy) [4-6]. Jedną z głównych zalet tych metod jest duża czułość oraz selektywność. Jednak aby to osiągnąć, jednym z warunków jaki musi być spełniony jest dopasowanie długości fali źródła promieniowania do widma absorpcji badanej substancji. W związku z tym w metodach tych stosowane są źródła laserowe, charakteryzujące się wąskimi liniami widmowymi (np. FWHM $<0,001\text{ cm}^{-1}$). Dzięki temu uzyskuje się precyzyjne dostrojenie długości fali promieniowania

laserowego do wybranych pasm (linii) absorpcyjnych, których szerokość połowkowa często wynosi również poniżej $0,001\text{ cm}^{-1}$. Ponadto w celu zapewnienia możliwości wykrywania jak najmniejszych stężeń par danej substancji dobiera się pasma o największych przekrojach czynnych na absorpcję. Natomiast aby zapewnić niezakłócone działanie systemu wykrywania należy uwzględnić również interferencje pasm absorpcyjnych innych substancji znajdujących się w otoczeniu analizowanej próbki. Spektroskopia laserowa stosowana jest również do wykrywania śladów MW w fazie stałej [7-9]. Analizy w tym zakresie prowadzi się na podstawie referencyjnych widm absorpcyjnych gromadzonych w bazach danych. Jednakże obecnie dostępne komercyjne biblioteki zawierające widma absorpcyjne MW cechuje kilka wad. Do najważniejszych należy mała rozdzielczość widmowa, szczególnie w odniesieniu do par MW. Zwykle wynosi 4 cm^{-1} i obejmuje jedynie widma dla ciał stałych. Kolejnym istotnym ograniczeniem jest zakres widmowy zawężony do średniej podczerwieni, np. dla bazy danych firmy Nicodrom zakres ten wynosi $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ [10]. Zakres średniej podczerwieni zdeterminowany jest przede wszystkim faktem, że istnieją tam charakterystyczne widma o dużych współczynnikach absorpcji jakie posiadają związki organiczne. Często również bazy danych nie są aktualizowane. Przykładowo w bazie danych BioRad Sadtler znajdują się widma materiałów wybuchowych, które zostały zawarte w „List of Explosive Materials” w 2002 r. [11]. Od tego czasu wytworzone zostały nowe substancje, które nie zostały jeszcze zbadane bądź nie zostały ujęte w obecnie dostępnych bibliotekach.

Problem badawczy i metoda badawcza

Celem prowadzonych badań jest wyznaczenie charakterystycznych sygnatur wybranych materiałów wybuchowych, w tym tzw. home-made, pod kątem udoskonalenia metod i czujników do wykrywania śladowych ilości tych materiałów. Do pomiaru widm absorpcyjnych stosowane są wysokorozdzielcze spektrometry fourierowskie IFS 125 HR firmy Bruker oraz iS50R firmy Thermo Scientific. Urządzenia te umożliwiają pomiary z dużą rozdzielczością odpowiednio do $0,0016\text{ cm}^{-1}$ oraz $0,125\text{ cm}^{-1}$. Dodatkową zaletą systemu jest możliwość pomiarów widm w szerokim zakresie od UV, przez

promieniowanie z zakresu widzialnego (VIS), średnią (NIR) i daleką podczerwień (MIR) aż do dalekiej podczerwieni (FIR). Jest to możliwe dzięki zastosowaniu odpowiedniej konfiguracji spektrometru, uwzględniającej dopasowanie do zakresu widmowego zarówno detektorów (m.in. DLaTGS, MCT oraz PMT), dzielników wiązki oraz źródeł promieniowania. Przykładowa konfiguracja podzespołów spektrometru w zależności od zakresu widmowego przedstawiona została w tabeli 1. W pomiarach widm absorpcyjnych powszechnie stosowane są detektory typu DLaTGS (ang. Deuterated Lanthanum α Alanine doped TriGlycine Sulphate), ponieważ umożliwiają zarejestrowanie charakterystyk spektralnych w szerokim zakresie długości fal bez stosowania chłodzenia ciekłym azotem. Należy jednak pamiętać, że przy zmniejszeniu apertury przystosowy, do detektora dociera promieniowanie optyczne o mniejszej mocy i dokładność pomiaru widm ulega pogorszeniu. Do zarejestrowania wysokorozdzielczych pasm absorpcyjnych substancji o małym przekroju czynnym na absorpcję stosuje się fotonowielocze (PMT) lub detektory półprzewodnikowe chłodzone ciekłym azotem (np. MCT) w celu zmniejszenia szumów i zwiększenia wykrywalności fotoodbiornika. Z kolei dzielnik wiązki jest jednym z kluczowych elementów spektrometru FTIR, gdyż umożliwia rozdzielenie wiązki padającego promieniowania na dwie wiązki, które oddziaływając ze sobą w funkcji różnicy długości drogi optycznej tworzą w komorze interferometru interferogram rejestrowany przez detektor.

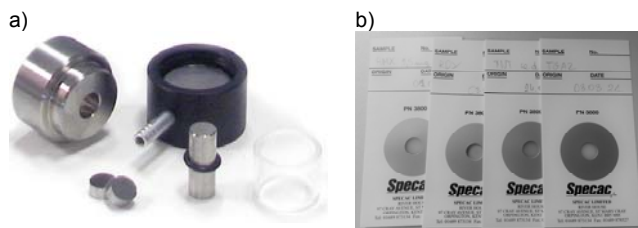
Tabela 1. Zestawienie elementów spektrometru w zależności od zakresu widmowego

Zakres spektralny	Źródło	Detektor	Dzielnik wiązki
FIR: 22,22 - 500 μm	Lampa rtęciowa	DLaTGS	50 μm Mylar® wielowarstwowy Mylar®
MIR: 2,1 - 16,2 μm	Globar	DLaTGS MCT	KBr
NIR: 0,9 - 5,4 μm	Lampa wolframowa	InSb	CaF ₂
VIS: 0,4 - 0,9 μm	Lampa wolframowa	Si diode PMT VIS	Kwarc (II)
UV: 0,24 - 0,36 μm	Lampa ksenonowa	Dioda próżniowa UV PMT UV	Kwarc (III)

Próbki mogą być badane zarówno w stanie stałym (np. pastylki KBr), ciekłym (cele cieczone), jak i gazowym (cele gazowe z drogą optyczną regulowaną w zakresie od 0,1 m do 40 m).

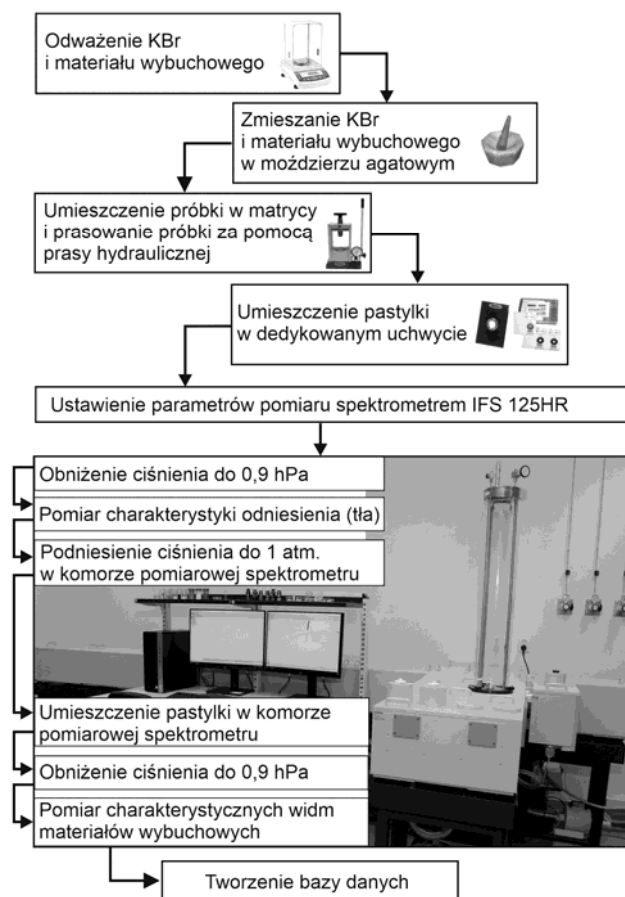
Wyniki pomiarów widm materiałów wybuchowych w stanie stałym

Wstępne badania widm absorpcyjnych próbek trinitrotoluenu (TNT), heksogenu (RDX), oktogenu (HMX) oraz azotetrazolanu triaminoguanidyny (TAGAZ) przeprowadzono za pomocą spektrometru IFS 125 HR. Próbki MW przygotowano techniką pastylkowania. W tym celu za pomocą wagi analitycznej AS 82/220.R2 (Radwag) wykonano odważki 2,5 mg materiału wybuchowego oraz 250 mg bromku potasu (KBr), które następnie dokładnie zmieszano w moździerzu agatowym przy zapewnieniu stężenia próbki w przedziale od 0,2% do 1% [12]. Zastosowanie zbyt dużego stężenia zaburza jednorodność pastylek co skutkuje zaszumionymi widmami. Następnie tak zmieszaną próbkę umieszczono w matrycy i za pomocą prasy hydraulicznej o nacisku maks. 10 ton/cm² wytwarzane były pastylki, które następnie zamontowano w dedykowanych uchwytach (rys. 1).



Rys.1. Matryca do tworzenia pastylek (a), pastylki umieszczone w uchwycie

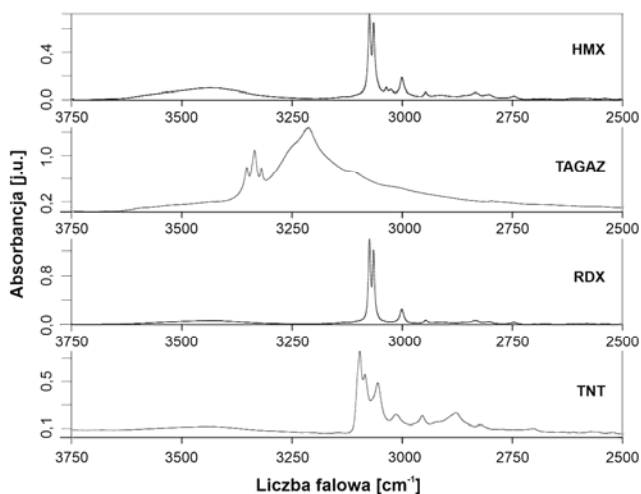
Badania spektrometrem IFS 125 HR przeprowadzono w zakresie widmowym od 1850 cm⁻¹ do 11000 cm⁻¹. W tym celu zastosowano detektor piroelektryczny DLaTGS o wykrywalności znormalizowanej 4×10⁶ cm⁻¹·Hz/W przy 100 Hz i kącie widzenia 60°. Jako źródło NIR zastosowano lampę wolframową oraz dzielnik wiązki wykonany z fluorku wapnia (CaF₂). Na rysunku 2 przedstawiono algorytm procedury pomiaru widm absorpcyjnych ciał stałych.



Rys.2. Procedura pomiaru widm absorpcyjnych ciał stałych

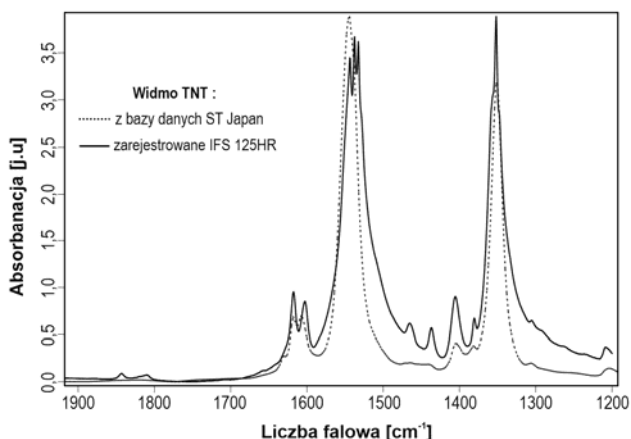
Pomiary przeprowadzono w warunkach próżni 0,9 hPa w celu wyeliminowania interferencji gazów atmosferycznych (głównie CO₂ i H₂O). Analiza każdej nowej próbki poprzedzana była wykonaniem pomiaru widma tła dla pustej komory pomiarowej. Następnie próbki z materiałem wybuchowym umieszczono w komorze pomiarowej. Widma zarejestrowano z rozdzielczością 0,5 cm⁻¹ z zastosowaniem 16 uśrednień. Jest ona ośmiokrotnie większa niż w wypadku dostępnych baz i pozwala na zaobserwowanie wszystkich szczegółów pojawiających się na widmie, w tym także ewentualnych interferencji pochodzących od zanieczyszczeń próbki i tła. Tak dobrane parametry eksperymentu stanowiły kompromis pomiędzy uzyskaniem wymaganej rozdzielczości widm a czasem trwania pomiaru,

który dla rozpatrywanego zakresu widmowego wyniósł poniżej 2 minut. Apertura przysłony wynosiła 6,3 mm, a w celu ograniczenia niejednorodności w różnych miejscach przysłony zastosowano apodyzację Blackman-Harris 3-term. Przykładowe widma absorpcyjne wybranych materiałów wybuchowych przedstawiono na rysunku 3.



Rys.3. Przykładowe zmierzone widma absorpcyjne wybranych materiałów wybuchowych

Zaletą badania materiałów w stanie stałym jest mniej skomplikowana procedura przygotowania próbek do analizy spektroskopowej niż w wypadku pozyskiwania ich par. Na przedstawionych widmach można zaobserwować zakresy, w których następuje absorpcja promieniowania. Są one związane z różnego rodzaju oddziaływaniami wewnątrzcząsteczkowymi i są charakterystyczne dla danej substancji. Rejestracja widm z większą rozdzielczością ukazuje szczegóły, które dla mniejszych rozdzielczości nie są widoczne. Można to zaobserwować na rysunku 4, gdzie zestawiono zmierzone widmo absorpcyjne TNT oraz widmo zamieszczone w bazie danych, zarejestrowane z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

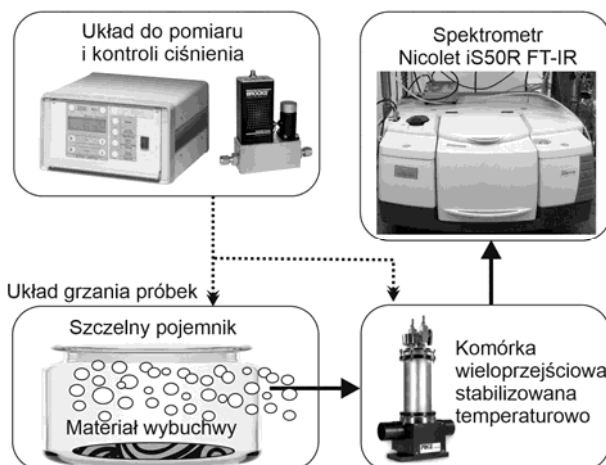


Rys.4. Porównanie widma absorpcyjnego TNT z bazy danych oraz zarejestrowanego wysokorozdzielczym spektrometrem IFS 125HR

Znajomość widm absorpcyjnych jest niezwykle istotna ze względu na konstrukcję systemów wykrywania materiałów wybuchowych pracujących z zastosowaniem laserowej spektroskopii absorpcyjnej. Możliwość zbadania widm absorpcyjnych w szerszym zakresie niż oferują obecnie dostępne bazy danych stwarza nowe możliwości do rozwoju systemów LAS.

Wyniki pomiarów widm par materiałów wybuchowych

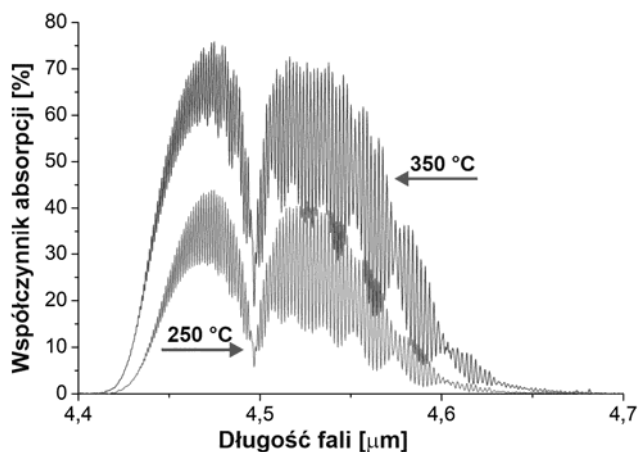
Pomiary widm par materiałów wybuchowych przeprowadzone zostały na stanowisku pomiarowym, którego głównymi elementami były spektrometr iS50R, stabilizowana temperaturowo komórka wieloprześciowa sprzężona ze spektrometrem, układ do nagrzewania próbek, pompa próżniowa oraz zestaw przyrządów do pomiaru i kontroli ciśnienia. Schemat stanowiska przedstawiony został na rysunku 5. W celu uzyskania par materiałów wybuchowych, próbka MW w fazie stałej, o masie kilku miligram, została umieszczona w szczelnym szklanym pojemniku wypełnionym suchym azotem o ciśnieniu wynoszącym 1 atm. i podłączonym za pomocą rurki PTFE o średnicy 1/8" do układu pneumatycznego systemu pomiarowego. Układ umożliwia podgrzanie próbki do żądanej temperatury i z zadaną szybkością. Następnie, powstałe pary z nad próbki zostały zassane do komórki wieloprześciowej o długości 2,4 m oraz objętości 100 ml, na skutek panującego w niej ciśnienia rzędu kilku mbar. W kolejnym kroku króćce komórki są zamykane i przeprowadzany jest pomiar charakterystyki widmowej za pomocą spektrometru. W tym samym czasie, próbka w pojemniku podgrzewana jest do wyższych temperatur. Dzięki przeprowadzonej minimalizacji objętości układu pneumatycznego oraz zastosowaniu komórki o małej objętości możliwe są badania materiałów o masach od pojedynczych miligram.



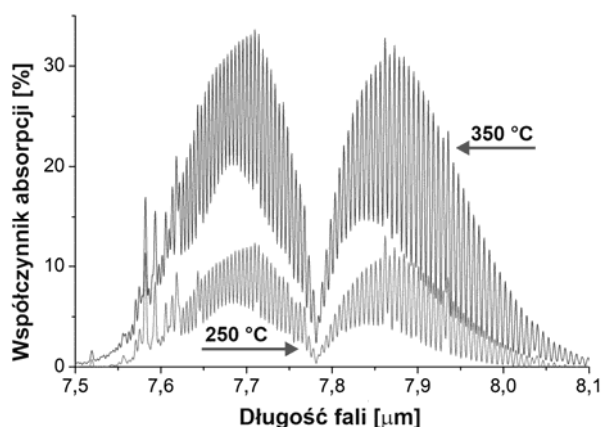
Rys.5. Schemat blokowy opracowanego systemu pomiarowego do badania widm absorpcyjnych

Widma absorpcyjne propylu(2-nitro)guanidyny (PrNQ) zmierzono z rozdzielczością $0,125 \text{ cm}^{-1}$ oraz przy zastosowaniu 64 uśrednień. W przypadku badania widm gazowych niezbędne jest zastosowanie dużych rozdzielczości. Dzięki temu widoczne jest, że każdemu poziomowi oscylacyjnemu odpowiada zbiór poziomów rotacyjnych (tzw. gałęzie R i P). Na rysunku 6 i 7 przedstawiono zarejestrowane widma absorpcyjne par PrNQ w wybranych zakresach długości fal dla temperatur 250°C oraz 350°C . Wzrost temperatury powoduje zwiększenie prężności par badanej substancji co przekłada się na wzrost współczynnika absorpcji.

Na podstawie uzyskanych widm można określić maksymalne wartości przekrojów czynnych na absorpcję dla określonej długości fali. Dodatkowo należy zauważyć, że w widmie oscylacyjnym możemy wyróżnić wąskie linie składowe leżące bardzo blisko siebie, jest to tzw. widmo rotacyjne związane z ruchem obrotowym cząsteczki.



Rys.6. Przykładowe widma absorpcyjne propyloϑnitroguanidyny (PrNQ) dla zakresu widmowego 4,4 -4,65 μm



Rys.7. Przykładowe widma absorpcyjne propyloϑnitroguanidyny (PrNQ) dla zakresu widmowego 7,5 -8,1 μm

Odseparowanie linii widma rotacyjnego było możliwe jedynie dzięki wykonaniu wysokorozdzielczych pomiarów. Dlatego też pozyskane w ten sposób widma są istotne z punktu widzenia rozwoju nowoczesnych systemów do wykrywania śladowych ilości substancji pracujących w oparciu o laserowe metody spektroskopii absorpcyjnej.

Podsumowanie

Wysokorozdzielcze pomiary za pomocą spektrometrów FTIR umożliwiają rejestrację rotacyjnej struktury widma oscylacyjnego charakterystycznych pasm absorpcyjnych różnych substancji. Dzięki temu możliwe jest dokładne dopasowanie długości fali promieniowania laserowego do wybranej linii widma w miejscu gdzie przekrój czynny na absorpcję jest największy.

Ponadto, zastosowanie w spektrometrach czułych i szybkich detektorów fotonowych chłodzonych ciekłym azotem zapewnia dużą liczbę uśrednień pomiarów. Umożliwia to zwiększenie stosunku sygnału do szumu i uzyskuje się charakterystyki widmowe o dużej rozdzielczości nawet dla substancji o małych stężeniach, rzędu pojedynczych ppmv w zależności od przekroju czynnego na absorpcję.

Unikatowe możliwości pomiarowe widm absorpcyjnych, takie jak szeroki zakres widmowy czy duża rozdzielczość, wykraczające poza możliwości komercyjnych baz danych pozwalają uzyskać bardzo ważne dane o różnych materiałach wybuchowych takie jak zakresy spektralne w których występuje absorpcja, skład chemiczny analizowanej cząsteczki, czy też umożliwia wyznaczenie przekroju

czynnego na absorpcję. Dane te mogą być stosowane do analizy parametrów fizyko-chemicznych MW, a także jako dane referencyjne w dalszych badaniach nad systemami do wykrywania materiałów niebezpiecznych.

Biorąc pod uwagę rozwój technologii zarówno w dziedzinie półprzewodnikowych źródeł promieniowania laserowego jak i wysokoczułych detektorów pojawiają się możliwości opracowania nowych systemów wykrywania materiałów wybuchowych na podstawie analizy absorpcji w zakresach spektralnych, które do tej pory nie były stosowane. Prowadzone badania umożliwiają także budowę bazy danych, która stanowić będzie praktyczne narzędzie zarówno w dalszych badaniach nad ładunkami home-made, jak i w katalogowaniu materiałów wytwarzanych przez licencjonowanych producentów.

Podziękowania

Prezentowane badania przeprowadzono w laboratorium Instytutu Optoelektroniki WAT przy wsparciu finansowym Ministerstwa Obrony Narodowej w ramach grantu GBMON/13-993/2018/WAT.

Autorzy: dr inż. Beata Pietrzyk, Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, E-mail: beata.pietrzyk@wat.edu.pl; płk dr hab. inż. Jacek Wojtas, Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, E-mail: jacek.wojtas@wat.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Global Terrorism Index, The Institute for Economics and Peace (IEP) –START GTD
- [2] Silverstein R., Kiemle D., Webster F., Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2008), 72-126.
- [3] Ciężczyk S., Open-path fir spectral radiation intensity of hot combustion gases – measurement and interpretation, *Metro. Meas. Syst.*, 22 (2015), No. 2, 193–204.
- [4] Pellegrino P. M., Holthoff E. L., Farrell M. E., *Laser-Based Optical Detection of Explosives*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA (2015).
- [5] Wojtas J., Rutecka B., Popiel S., Nawala J., Wesolowski M., Mikołajczyk J., Cudziło S., Bielecki Z., Explosives vapors – concentrating and optoelectronic detection, *Metrology and Measurement Systems*, 21 (2014), No 2, 177-190.
- [6] Tittel F.K., Lewicki R., Tunable mid-infrared laser absorption spectroscopy, Ed(s): A. Baranov, E. Tournié, in *Electronic and Optical Materials, Semiconductor Lasers*, Woodhead Publishing, Rice University, USA (2013), 579-629.
- [7] Elbasuney S., El-Sharkawy Y. H., Instant identification of explosive material: Laser induced photoacoustic spectroscopy versus fourier transform infrared, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108 (2018), 269-277.
- [8] Mann M., Rao A.S., Sharma R. C., Remote mid IR Photoacoustic Spectroscopy for the detection of explosive materials, *Chemical Physics Letters*, 765 (2021), 138231.
- [9] Pacheco-Londoño L. C., Warren E., Galán-Freyre N. J., Villarreal-González R., Aparicio-Bolaño J. A., Ospina-Castro M., Shih W.-C., Hernández-Rivera S. P., Mid-Infrared Laser Spectroscopy Detection and Quantification of Explosives in Soils Using Multivariate Analysis and Artificial Intelligence, *Applied Sciences*, 10, (2020), No 12, 4178.
- [10] Baza danych NICODOM IR Toxic/Hazardous, http://www.ir-spectra.com/2012/indexes/index_d.htm
- [11] Department of the treasury, Bureau of alcohol, tobacco and firearms, Commerce in explosives; List of explosive materials. *Federal Register*, 67, (2002), No. 81, 20864-20866
- [12] <http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Characterization/IRData/Sample%20preparation%20for%20FT-IR.pdf> - FT-IR sample preparation, Department of Chemistry and Biochemistry, The Michael Faraday Laboratories, Northern Illinois University.