

激光与光电子学进展

基于激光诱导击穿光谱技术的信息加密

韩骧, 姚立兴, 张欣, 田向阳, 苏醒, 娄金梁, 沈礼*

天津理工大学理学院天津市量子光学与智能光子学重点实验室, 天津 300384

摘要 为了满足信息化时代对信息加密安全性的要求,提出一种基于激光诱导击穿光谱(LIBS)技术的信息安全加密方法。使用常用的葡萄糖酸锌片和去离子水配制的水溶液在白纸上书写需要加密的信息,通过分析白纸和涂抹葡萄糖酸锌水溶液的白纸的 LIBS 光谱,发现 Zn I 在 328.23 nm、472.22 nm 和 481.05 nm 处的光谱线可以解读加密信息。通过扫描获得载有加密信息的白纸上不同位置处的 LIBS 光谱,并进一步通过去除基线、归一化和光谱叠加提高光谱强度空间分布的对比度,使得加密信息较清晰完整地解读出来。实验结果表明,该方法通过生活中常用的葡萄糖酸锌片,实现了高效隐藏信息提取,具有安全性高、成本低和制作便捷等优点,为 LIBS 在信息加密领域提供了新思路,具有一定的应用价值。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 加密; 葡萄糖酸锌; 基线校正

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/L0P230898

Information Encryption Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Han Xiang, Yao Lixing, Zhang xin, Tian Xiangyang, Su Xing, Lou Jinliang, Shen Li*

Tianjin Key Laboratory of Quantum Optics and Intelligent Photonics, School of Science,
Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

Abstract In order to satisfy the requirements of information encryption security in the information era, this paper presents a method of information encryption based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology. The information to be encrypted was written on white paper with an aqueous solution prepared from zinc gluconate tablets and deionized water. By analyzing the LIBS spectra of white paper and of white paper coated with aqueous zinc gluconate solution, the spectral lines of Zn I at 328.23 nm, 472.22 nm, and 481.05 nm were used to decrypt the information. The LIBS spectra of different positions on the white paper containing the encrypted information were obtained by scanning, and the contrast of the spatial distribution of spectral intensity was improved by baseline correction, normalization, and spectral superposition, allowing the encrypted information to be interpreted more clearly and completely. The experimental results show that this method achieves efficient extraction of hidden information with zinc gluconate tablets commonly used in daily life, and has the advantages of high security, low cost, and convenient production. It provides a new idea for LIBS in the field of information encryption, and has value for certain potential applications.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; encryption; zinc gluconate; baseline correction

1 引言

在信息全球化程度不断提升的背景下,信息交流变得频繁与便捷,人们在享受海量信息带来福祉的同时,也在承受着信息泄露的风险。信息一旦在传输过程中被泄露,那么国家、组织和个人的利益会受到不同程度的损害。比如,在新冠疫情期间出现的信息处理不当,使得确诊人员遭受“网络暴力”^[1]。因此,如何实

现信息的加密和安全传输一直是人们重点关注的问题。信息加密一般是指将明文通过加密密钥加密成无法理解的密文,该密文只能由接收方使用解密密钥解密^[2]。早在公元前 58 年,将明文中每个字母向后/向前移动 3 个位置获得密文的凯撒密码(Caesar cipher)就在军事中发挥着重要的作用^[3]。目前,基于蛋白质^[4]、DNA^[5]和纳米材料^[6]等介质进行信息加密得到广泛研究,这些加密技术的密钥通常为特定元素或基础单元

收稿日期: 2023-03-20; 修回日期: 2023-04-24; 录用日期: 2023-04-28; 网络首发日期: 2023-05-08

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(202210060010)

通信作者: *shenli@tjut.edu.cn

的组合排列,但这些加密方式具有样品制备复杂和不易长时间存储的弊端。另外,基于双随机相位编码(DRPE)的光学加密技术在近三十年得到了快速发展^[7],衍生出计算鬼成像^[8]、干涉^[9]、全息^[10]和叠层成像^[11]等许多新型光学加密技术。光学加密技术通常使用 CCD 采集的数字图像作为加密介质,通过傅里叶变换、菲涅耳变换、分数傅里叶变换和联合变换相关器等算法将波长、相位、振幅或偏振作为加密密钥,具有并行性、多维度编码以及容量大等诸多优势,但是实验装置较复杂,解密结果对光学元件相对位置较敏感,甚至解密密钥在横向平面内偏移 $2\ \mu\text{m}$ 就会导致完全错误的解密结果^[12]。另外,部分光学加密技术只能采用计算机仿真来实现。因此,人们急需寻找一种制作便捷、装置简单、安全性高和成本低的加密方式。近期,Yin 等^[13]提出一种基于激光诱导击穿光谱(LIBS)和隐写术的加密方法,使用含有不同含量 Cu 和 Ag 的“LIBS 墨水”书写加密信息,结合 LIBS 和机器学习分析墨迹中 Cu 和 Ag 元素的分布情况,从而达到解读隐藏信息的目的。

LIBS 是基于原子发射光谱的元素分析技术,具有实时、原位、多元素和微损等特点^[14]。近年来,LIBS 已广泛应用于煤炭^[15]、化妆品^[16]和土壤检测^[17]等多个领域。这项技术的最新发展之一就是样品表面的元素成像,如工业、地质、法医鉴定、生物学和医学等领域需要对样品表面元素空间分布进行定性或定量分析^[18]。目前,LIBS 技术的空间分辨率和采样速率都有了很大的提升。Meng 等^[19]利用光纤微透镜使得 LIBS 的空间分辨率达到 $500\ \text{nm}$,成功探测到单个细胞中的 InP 纳米粒子。Boué-Bigne^[20]利用水冷 Nd:YLF 激光器使得采样率达到 $1\ \text{kHz}$,对高碳钢样品中的偏析和渗碳体网络进行了快速表征。

虽然 Yin 等^[13]的方法可以达到加密信息的目的,但是使用的墨水含有日常生活中并不容易获取的 Ag 和 Cu 元素,限制了 LIBS 加密的实用性。基于此,本文提出一种基于常用的葡萄糖酸锌片和 LIBS 技术的信息加密方法。首先,使用去离子水和葡萄糖酸锌片配制无色透明的水溶液;其次,适量蘸取该溶液在白纸上书写需要加密的信息;最后,使用 LIBS 技术分析白纸上 Zn 元素的空间分布,有效提取隐藏的加密信息,达到脱密的目的。

2 实验部分

2.1 实验装置

LIBS 实验装置示意图如图 1 所示。由电脑控制自制 Nd:YAG 激光器产生的波长为 $1064\ \text{nm}$ 的激光经 3 个反射镜后,通过焦距为 $60\ \text{mm}$ 的平凸透镜聚焦于放置在样品台上葡萄糖酸锌溶液涂抹有相关信息的白纸表面,激光脉冲能量约为 $100\ \text{mJ}$,脉冲持续时间约为 $20\ \text{ns}$,重复频率为 $10\ \text{Hz}$,高能量激光烧蚀白纸表

面产生等离子体,烧蚀坑小于 $100\ \mu\text{m}$ 。等离子体退激发产生的发射光经由 4 个焦距分别为 $60\ \text{mm}$ 、 $150\ \text{mm}$ 、 $60\ \text{mm}$ 、 $10\ \text{mm}$ 的平凸透镜耦合进入光纤,并传输至通过激光器触发的 4 通道 CCD 光谱仪(AvaSpec-2048-USB2*),光谱范围为 $300\sim 950\ \text{nm}$,4 个通道光谱分辨率介于 $0.10\sim 0.15\ \text{nm}$ 。收光系统中 4 个平凸透镜的焦距不同主要是为了收集更多的发射光并提高光纤耦合效率。为了减少韧致辐射和复合辐射等宽光谱范围发射光对 LIBS 光谱的影响,激光与样品作用后 $1.3\ \mu\text{s}$,光谱仪开始采集光信号,积分时间设置为 $1.05\ \text{ms}$ 。使用双面胶将白纸固定在二维电控位移台上,通过蛇形扫描实现二维光谱成像。为了避免不同烧蚀坑之间的影响,相邻烧蚀坑间隔设置为 $0.5\ \text{mm}$ 。

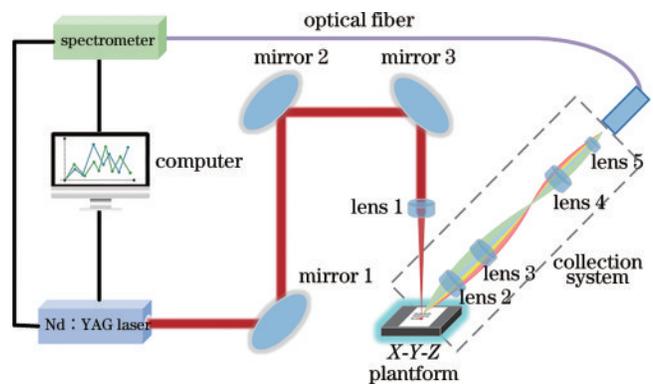


图 1 LIBS 实验装置图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

2.2 样品制备

葡萄糖酸锌片作为有机锌酸盐,相比于无机锌盐能更好地被人体吸收而得到了广泛应用,锌为体内许多酶的重要组成成分,具有促进生长发育、改善味觉等作用^[21]。使用的葡萄糖酸锌片产自上海迪冉郸城制药有限公司,每片含葡萄糖酸锌 $70\ \text{mg}$ (相当于 $10\ \text{mg}$ 锌)。将两片葡萄糖酸锌片充分研磨成粉末后与 $100\ \text{mL}$ 去离子水混合,使用超声清洗机振荡 $30\ \text{min}$ 。由于葡萄糖酸锌片中含有不易溶于水的淀粉和硬脂酸镁等辅料,静置 $10\ \text{min}$ 后取上清液备用。使用毛笔蘸取适量葡萄糖酸锌水溶液将其均匀涂抹于干净的白纸,涂抹区域大小为 $20\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$,将扫描该区域获得的 200 个 LIBS 光谱平均,这样可以提高信噪比并消除激光能量波动对信号的影响。另外,在白纸空白区域也采集 200 个 LIBS 光谱并平均。通过对比这两个 LIBS 光谱,可以选择用于解密信息的 Zn 元素的谱线。在大小为 $25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$ 区域白纸处,用毛笔蘸取葡萄糖酸锌水溶液写下英文字符“LIBS”和“TUT”。当笔迹晾干后,肉眼无法识别出该字符,即完成了加密样品的制备,可以进行解密功能的验证。

3 分析与讨论

3.1 光谱分析与谱线选择

图 2 为白纸和涂抹有葡萄糖酸锌水溶液的白纸的

LIBS 光谱对比图。根据 NIST^[22] 数据库对可能的元素谱线进行辨识。由于激光能量波动、不同样品对激光能量吸收率的不同和不同收集效率等因素的影响,两个光谱中同一光谱峰的强度可能存在差异。因为 Ca

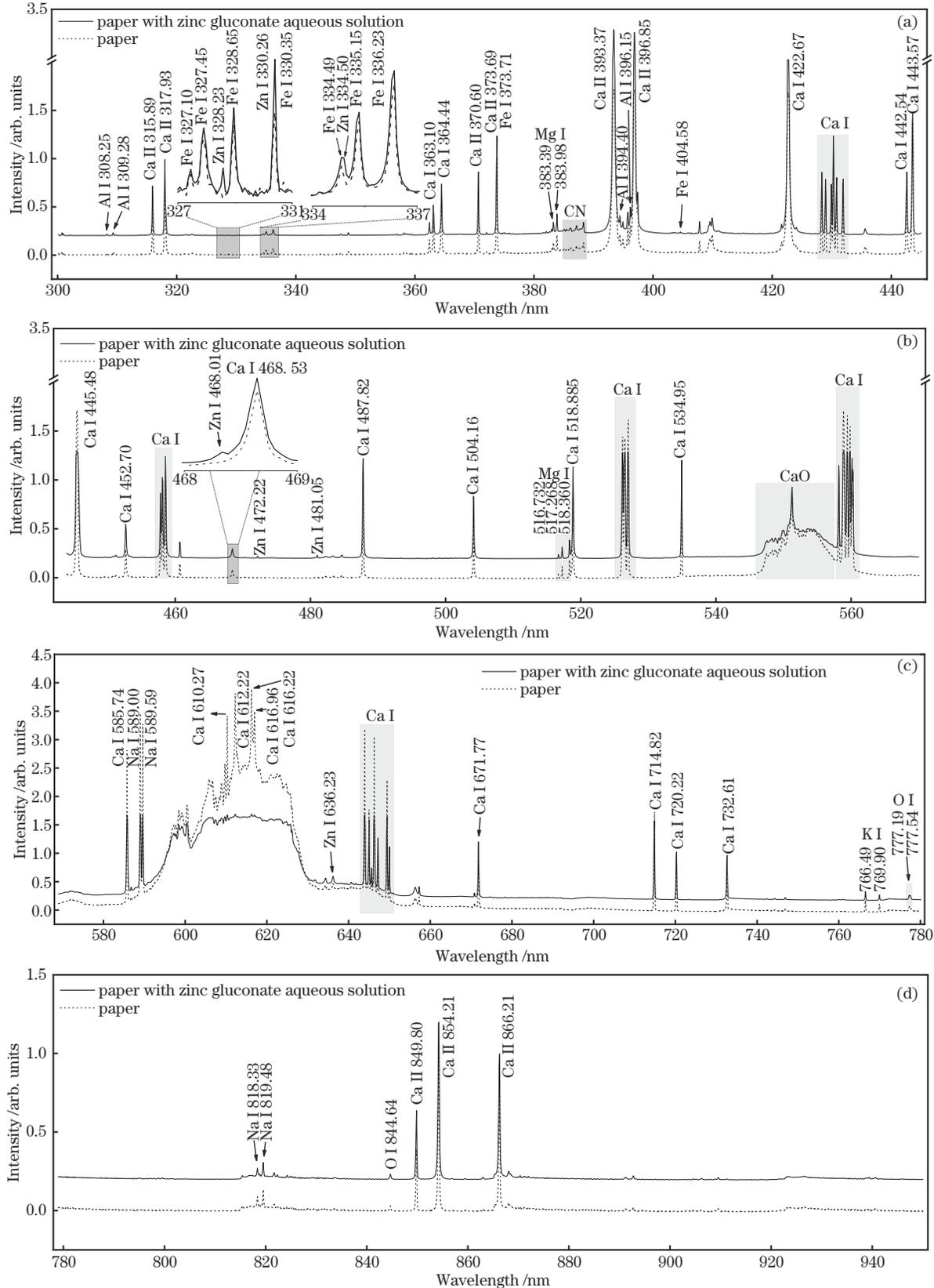


图 2 白纸和涂抹有葡萄糖酸锌水溶液的白纸的 LIBS 光谱。(a)~(d) 4 个通道的光谱

Fig. 2 LIBS spectra of white paper and white paper with zinc gluconate aqueous solution. (a)~(d) The spectra of 4 channels

元素的光谱峰强度较强,并且在4个通道中均有Ca的原子线和离子线,所以为了减小该差异对实验结果的影响,在去除基底的前提下,以每个通道中光谱峰强度较强的Ca元素光谱峰作为参考谱线对光谱进行归一化处理。每个通道所选取的光谱峰分别为Ca I 364.44 nm、Ca I 534.95 nm、Ca I 671.77 nm和Ca II 854.21 nm,图2为经过处理后的光谱。对比图2中的光谱可以看到,白纸中可能存在Ca、Fe、Na、K、Mg和Al等金属元素以及组成有机物质的C、N、O和H等元素。除此之外,在光谱中还观察到了CN和CaO自由基光谱,其中,CN自由基可能是由样品中的C原子与周围空气中的N原子结合而形成的^[23],而CaO自由基主要由样品中的Ca与空气或样品中的O组成^[24]。

从图2可以看到,在涂抹有葡萄糖酸锌水溶液的白纸的光谱中共发现7条Zn的原子线,分别位于328.23 nm、330.26 nm、334.50 nm、468.01 nm、472.22 nm、481.05 nm、636.23 nm。对比白纸的光谱可以看到,330.26 nm和334.50 nm处Zn I的谱线与Fe I的谱线有重叠,甚至完全重合,而468.01 nm处的光谱峰叠加在Ca I 468.53 nm光谱峰上,另外,处于红光波段的636.23 nm处的光谱峰处于整个CaO自由

基宽包络上,并且与CaO自由基的光谱峰有重叠。然而,328.23 nm、472.22 nm、481.05 nm处的光谱峰相对于白纸的光谱有明显的区别。综合以上原因,选取这3条谱线提取书写在白纸上的隐藏信息。

3.2 LIBS解密

图3(a)为用葡萄糖酸锌水溶液写有“LIBS”和“TUT”字符的白纸的实物图,字符在虚线框标识的25 mm×25 mm区域内。可以看到,肉眼无法识别出这些字符。将该白纸放置在加热平台100℃高温烘烤10 min或使用紫外灯照射该白纸时,字符均没有显现。使用二维电控位移台获得虚线框标识区域的空间分辨LIBS光谱,相邻烧蚀坑间隔为0.5 mm,共获得2601个LIBS光谱。图3(b)~(c)分别为波长为329.56 nm和Ca I 364.44 nm光谱峰的强度空间分布图,均没有显示出字符信息。其中,329.56 nm处不存在光谱峰,只存在背景噪声的波动。另外,由于白纸含有Ca元素,所以选取Ca的光谱峰绘制强度空间分布图仍然没有显示出字符信息。图3(d)~(f)分别为Zn I 328.23 nm、472.22 nm、481.05 nm等3个独立光谱峰的强度空间分布图。由于328.23 nm处光谱峰强度较弱,图3(d)中显示的字符信息比较模糊。472.22 nm和481.05 nm

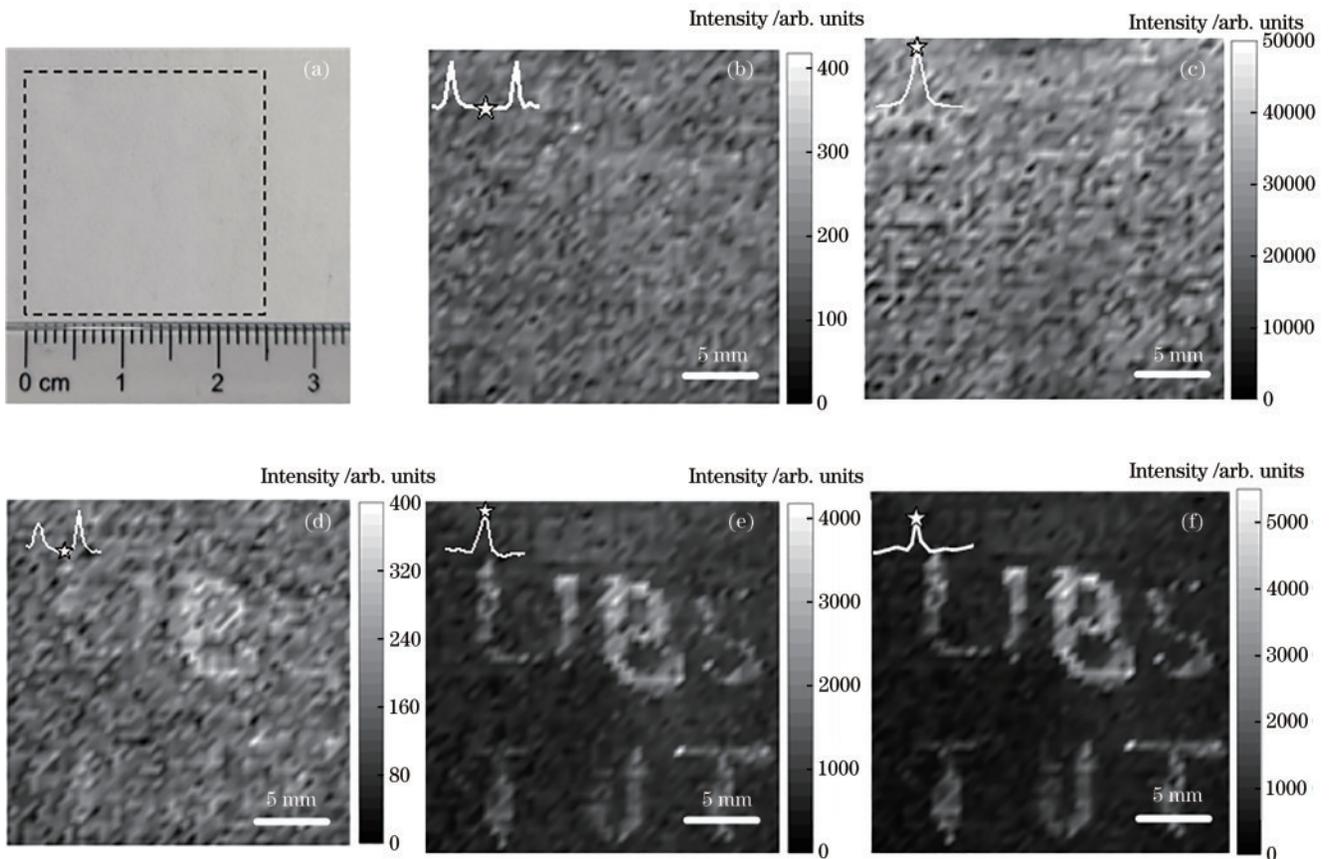


图3 写有隐藏信息的白纸实物和LIBS光谱峰强度空间分辨。(a)写有隐藏信息的白纸实物;(b)~(f) 329.56 nm处噪声、Ca I 364.44 nm光谱峰和Zn I 328.23 nm、472.22 nm和481.05 nm光谱峰的强度空间分辨,左上角插图为光谱峰

Fig. 3 White paper with hidden information and spatial resolution of LIBS spectral peak intensity. (a) White paper with hidden information;(b)-(f) spatial resolution of LIBS spectral peak intensity of noise at 329.56 nm, Ca I 364.44 nm, Zn I 328.23 nm, 472.22 nm and 481.05 nm, the illustration in the upper left corner shows the spectral peak

处光谱峰强度较强,从图 3(e)、(f)可以比较清楚地看到“LIBS”和“TUT”。

为了解决光谱峰基线和强度波动的问题,在去除 Zn I 光谱峰基线的前提下,对光谱峰进行归一化处理。为了进一步提高图像对比度和提取信息的准确度,将 3 个 Zn I 的光谱峰强度叠加获得总强度的空间分布图,具体如图 4 所示。相对于图 3(d)~(f)而言,图片的对比度得到提高,显示的字符信息更加清楚。

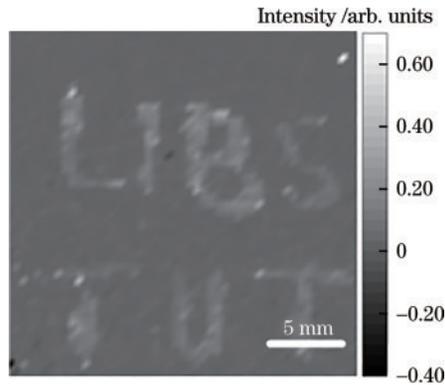


图 4 修正后的 Zn I 光谱峰强度空间分辨

Fig. 4 Spatial resolution of Zn I spectral peak intensity after correction

4 结 论

采用 LIBS 光谱技术可以非常简便地实现样品表面隐藏信息的提取,具有安全性高、成本低和制作便捷等优势。采用生活中常用的葡萄糖酸锌片配置水溶液作为“LIBS 墨水”,相比于含有 Ag 和 Cu 的“LIBS 墨水”更容易获取和使用。而且葡萄糖酸锌水溶液在白纸上晾干后基本上是无色透明的,这样能更好地隐藏重要信息。由于白纸中可能存在 Ca、Fe、Na、K、Mg 和 Al 等金属元素以及组成有机物质的 C、N、O 和 H 等元素,尤其是 Ca 的光谱峰较多,强度较强,因此选取 Zn 元素的谱线提取隐藏信息时需要排除与其他元素光谱峰重叠的谱线。通过分析白纸和涂抹有葡萄糖酸锌水溶液的白纸的光谱,最终选取 328.23 nm、472.22 nm、481.05 nm 处的 3 条 Zn I 光谱峰。通过分析背景噪声、Ca I 光谱峰和这 3 条 Zn I 光谱峰的强度空间分布发现,只有选取独立的 Zn I 光谱峰才能将隐藏信息提取出来。在去除基线的前提下,通过归一化和叠加处理后,图片的对比度和信息的清晰度得到进一步提高。实验结果表明,葡萄糖酸锌片结合 LIBS 技术可以用于信息加密。后续可以在有打印文字的白纸上用葡萄糖酸锌水溶液书写隐藏信息,这样可以进一步提高信息加密的安全性。另外,可以使用重复频率更高的激光脉冲提高 LIBS 解密的速度,增强 LIBS 解密的实用性。

参 考 文 献

- [1] 孙迪, 刘学涛. 公民身份信息泄露的政府责任及行政法规制: 以新冠肺炎疫情为背景[J]. 征信, 2022, 40(9): 35-42.
Sun D, Liu X T. Government responsibility and administrative regulations on the disclosure of citizenship information-based on the epidemic situation in COVID-19 [J]. Credit Reference, 2022, 40(9): 35-42.
- [2] Zhu Q Y, Zhang F R, Du Y, et al. Graphene-based steganographically aptasensing system for information computing, encryption and hiding, fluorescence sensing and *in vivo* imaging of fish pathogens[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(9): 8904-8914.
- [3] Manasrah A M, Al-Din B N. Mapping private keys into one public key using binary matrices and masonic cipher: caesar cipher as a case study[J]. Security and Communication Networks, 2016, 9(11): 1450-1461.
- [4] Bu Z Q, Yao Q F, Liu Q Y, et al. Peptide-based sensing, logic computing, and information security on the antimonene platform[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(6): 8311-8321.
- [5] Clelland C T, Risca V, Bancroft C. Hiding messages in DNA microdots[J]. Nature, 1999, 399(6736): 533-534.
- [6] Zhang X Y, Hou L L, Samori P. Coupling carbon nanomaterials with photochromic molecules for the generation of optically responsive materials[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11118.
- [7] 吴克难, 胡家升, 乌旭. 信息安全中的光学加密技术[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(7): 30-38.
Wu K N, Hu J S, Wu X. Optical encryption technology in information security[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(7): 30-38.
- [8] Clemente P, Durán V, Torres-Company V, et al. Optical encryption based on computational ghost imaging [J]. Optics Letters, 2010, 35(14): 2391-2393.
- [9] Zhang Y, Wang B. Optical image encryption based on interference[J]. Optics Letters, 2008, 33(21): 2443-2445.
- [10] Javidi B, Nomura T. Securing information by use of digital holography[J]. Optics Letters, 2000, 25(1): 28-30.
- [11] Shi Y S, Li T, Wang Y L, et al. Optical image encryption via ptychography[J]. Optics Letters, 2013, 38(9): 1425-1427.
- [12] Wang B, Sun C C, Su W C, et al. Shift-tolerance property of an optical double-random phase-encoding encryption system[J]. Applied Optics, 2000, 39(26): 4788-4793.
- [13] Yin P K, Yang E L, Chen Y Y, et al. Multiplexing steganography based on laser-induced breakdown spectroscopy coupled with machine learning[J]. Chemical Communications, 2021, 57(59): 7312-7315.
- [14] Andrade D F, Pereira-Filho E R, Amarasiriwardena D. Current trends in laser-induced breakdown spectroscopy: a tutorial review[J]. Applied Spectroscopy Reviews,

- 2021, 56(2): 98-114.
- [15] 陈鹏, 齐超, 刘人玮, 等. 基于支持向量机回归的 LIBS 飞灰含碳量定量分析[J]. 光学学报, 2022, 42(9): 0930003.
Chen P, Qi C, Liu R W, et al. Quantitative analysis of carbon content in LIBS fly ash based on support vector machine regression[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(9): 0930003.
- [16] 李永康, 卢景琦, 江冰. 基于激光诱导击穿光谱技术对防晒霜中镉元素检测[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(1): 0130005.
Li Y K, Lu J Q, Jiang B. Detection of cadmium in sunscreen based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(1): 0130005.
- [17] 刘烨坤, 郝晓剑, 杨彦伟, 等. 腔体约束 LIBS 结合多变量回归的土壤 Ba 含量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(5): 0530005.
Liu Y K, Hao X J, Yang Y W, et al. Analysis of Ba content in soil with cavity constrained LIBS and multivariate regression[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(5): 0530005.
- [18] Gardette V, Motto-Ros V, Alvarez-Llamas C, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy imaging for material and biomedical applications: recent advances and future perspectives[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(1): 49-69.
- [19] Meng Y F, Gao C H, Lin Z, et al. Nanoscale laser-induced breakdown spectroscopy imaging reveals chemical distribution with subcellular resolution[J]. Nanoscale Advances, 2020, 2(9): 3983-3990.
- [20] Boué-Bigne F. Simultaneous characterization of elemental segregation and cementite networks in high carbon steel products by spatially-resolved laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 96: 21-32.
- [21] Hassan M H, Hassan A E A. Quantitative (HNMR)-H-1 spectroscopy: analysis of zinc gluconate in Utozinc (R) tablets, a mixture of zinc gluconate and vitamin C[J]. Journal of Aoac International, 2022, 106(1): 34-39.
- [22] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, et al. NIST atomic spectra database (ver. 5.10)[EB/OL]. (2023-03-15)[2023-03-18]. <https://physics.nist.gov/asd>.
- [23] Cabalín L M, Delgado T, Garcia-Gomez L, et al. Considerations on formation mechanisms of emitting species of organic and C-containing inorganic compounds in CO₂ atmosphere using laser-induced breakdown spectroscopy as a strategy for detection of molecular solids[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 169: 105869.
- [24] Dietz T, Kohns P, Ankerhold G. Diagnostics and simulations of molecular formation in laser-induced plasmas[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 148: 51-59.