

一种危险液体混合物的拉曼光谱定性定量识别方法

张涛, 郝凤龙, 贾二惠, 张庆胜, 赵颖, 李培合

公安部第一研究所, 北京 102200

摘要 危险液体混合物的拉曼光谱定性定量分析一直是现场应用难点,为解决该问题,分析了多种物质混合后拉曼光谱的峰位、峰值、峰型变化情况,选取拉曼光谱关键特征峰进行数学简化,构建了从混合物物质成分到混合物拉曼光谱的映射关系,该映射关系描述多种物质成分混合的混合物拉曼特征峰响应只和混合物中各成分本身拉曼特征峰响应以及各物质成分混合比例有关,各物质成分按混合比例贡献拉曼特征谱峰,共同形成最终的混合物拉曼光谱。由该映射关系求逆,可实现从采集到的混合物拉曼光谱计算出各物质成分的混合比例。基于此,设计了危险液体混合物成分定性定量识别方法,主要方法步骤包括,首先进行拉曼光谱数据采集,然后进行拉曼光谱数据处理并获得拉曼特征峰,再进行测试样品与数据谱库标准品的正反向特征峰匹配,如果正反向特征峰匹配系数都比较高,在满足一定阈值条件下,可认定测试样品是某种纯净物,如果不是纯净物,则进入混合物分析,通过拉曼光谱特征峰反向匹配系数筛选,确定混合物成分构成,混合物成分确定后再进行混合物成分比例计算,最终实现危险液体混合物定性定量分析。实验部分,选定丙酮、甲苯、三氯甲烷、乙醇及其混合物进行实验验证,当混合物样品是丙酮、乙醇两种成分按3:7比例混合时,经拉曼光谱识别方法计算,混合成分计算值是丙酮占比0.2457,乙醇占比0.7060;当混合物样品是甲苯、三氯甲烷两种成分按3:7比例混合时,经拉曼光谱识别方法计算,混合成分计算值是甲苯占比0.3234,三氯甲烷占比0.7630;当混合物样品是丙酮、甲苯、乙醇三种成分按4:3:3比例混合时,经拉曼光谱识别方法计算,混合成分计算值是丙酮占比0.7959、甲苯占比0.3035、乙醇占比0.2875,实验结果表明,当危险液体混合物成分是两种或三种成分混合时,混合成分计算值基本和实际值吻合,应用危险液体混合物的拉曼光谱定性定量识别方法,可较准确的从拉曼混合光谱中解析出各混合物成分以及各成分在混合物中的比例,可以判断混合物每个拉曼特征谱峰都来自于哪个成分或哪些成分拉曼特征谱峰的混合,谱图解析结果良好,对危险液体混合物现场分析鉴别有较大应用价值。

关键词 危险液体;拉曼光谱;混合物分析;定性定量

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3372-05

引言

拉曼光谱反映分子内部振动和转动能级,是物质的分子指纹谱,可以用来鉴定分子中存在的官能团,具有无损、快速、准确等优点,是物质成分判别的有力工具^[1]。近年来,随着激光器、微型光谱仪、高OD滤波片技术进步,仪器成本降低,基于拉曼光谱的检测仪器开始在公共安全领域应用^[2-3],在危化品管控、爆炸物检测、毒品易制毒化学品核查等工作发挥了重要作用^[4-5]。十三五期间,公安部第一研究所承担国家重点研发计划、中央基础科研业务项目,开展拉曼光谱技术研究,研制了拉曼光谱安检仪、易制毒化学品核

查仪等仪器,实际应用表明,这些仪器便携易用、适用于危险品处置现场未知液体成分现场鉴定,特别是当未知液体测试样品是纯净物时,获得的拉曼光谱特征谱峰锐利、显著,与拉曼光谱数据库比对计算,未知液体测试样品光谱和数据库标准品光谱相似度可达0.95以上,完全满足物质定性识别要求^[6-7];但是,当未知液体测试样品是多种物质的混合时,识别难度大幅增加,由于存在拉曼光谱混叠,简单的特征峰比对计算无法满足应用需要,存在较高的误报、漏报,为此,为能从混合物中识别各种成分以及各种成分的占比,实现混合物拉曼光谱的定性定量分析,本文对危险液体混合物的拉曼光谱定性定量识别方法进行了研究。

收稿日期:2018-09-18,修订日期:2019-02-26

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0800903)和中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(A17611GY)资助

作者简介:张涛,1979年生,公安部第一研究所副研究员 e-mail: zhangtao@fiscan.cn

1 理论分析

对混合物而言，由于存在多种物质成分混合，各成分的拉曼谱峰会叠加，如果几种物质在同一峰位有谱峰，其拉曼谱峰的峰位不变，峰值强度增加，如果几种物质谱峰相邻，叠加后拉曼谱峰的峰形、峰位、峰值都会变化，某些相对小的谱峰可能被淹没到大的谱峰中去，导致某些特征峰的信息丢失，对混合物成分分析造成困难。为实现混合物成分定量分析，先对纯净物产生拉曼光谱过程进行数学简化，当激光激发功率、积分时间一定时，测试纯净物获得的拉曼谱图，理论上只与纯净物成分本身的拉曼响应有关，假设纯净物只有 3 个特征峰，则其产生拉曼特征峰的过程可用下式描述

$$M = k_a [a_1 \ a_2 \ a_3]^{-1} \tag{1}$$

其中， M 为纯净物 a 的拉曼特征峰响应， k_a 为纯净物 a 的拉曼响应强度， a_1, a_2, a_3 分别是纯净物 a 在 3 个特征峰位置的归一化拉曼响应系数。同理，当多种成分混合后，混合物的拉曼特征峰响应也只会和混合物中各成分本身拉曼特征峰响应以及混合物成分浓度有关，在激光激发下，各成分根据混合比例贡献拉曼特征谱峰，共同形成混合后的拉曼特征光谱，以三种成分混合为例，选取某三个特征谱峰位置研究，可以简化成以下映射关系

$$k_m \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_a & 0 & 0 \\ 0 & k_b & 0 \\ 0 & 0 & k_c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ x_c \end{bmatrix} \tag{2}$$

从该映射关系可看出，混合物检测时， a, b, c 三种物质成分

按各自的混合比例贡献拉曼光谱特征谱峰，最终融合形成混合物 m 的拉曼特征谱峰，其中， m_1, m_2, m_3 分别为混合物在选定研究的某 3 个特征谱峰位置的归一化拉曼响应系数， k_m 为混合物的拉曼响应强度； x_a, x_b, x_c 分别是 3 种成分的混合比例。等式左边 k_m 及 m_n 的值可以通过观察实际检测到的混合物图谱中选定的某三个特征谱峰获得，等式右边 a_n, b_n, c_n 以及 k_a, k_b, k_c 是 a, b, c 3 种成分固有属性，可以通过测试 3 种成分纯净物的拉曼响应获得，因此等式只有混合物成分比例 x_a, x_b, x_c 未知，所以上式通过矩阵求逆^[8-9]，可实现混合物成分比例 x_a, x_b, x_c 的计算。

本文对混合物成分比例计算方法进行了算法实现。在进行混合物成分比例计算之前，先确定混合物包含几个成分，该环节通过拉曼光谱特征峰反向匹配系数进行筛选实现，一般来说，混合成分的光谱特征峰在混合物的拉曼特征峰中都能有对应，我们用拉曼谱库中纯净物光谱特征峰去与混合物光谱特征峰进行反向匹配，选择特征峰反向匹配系数高的成分作为可能的混合成分。据此，构建完整的定性定量识别方法如下：首先进行拉曼光谱数据采集，然后进行拉曼光谱数据处理并获得拉曼特征峰，再进行测试样品与数据谱库标准品的正反向特征峰匹配，如果正反向特征峰匹配系数都比较高，满足一定阈值条件下，可认定测试样品是某种纯净物；如果不是纯净物，则进入混合物分析，通过拉曼光谱特征峰反向匹配系数筛选，确定混合物成分，混合物成分确定后再进行混合物成分比例计算，最终实现混合物定性定量分析，如图 1 所示。

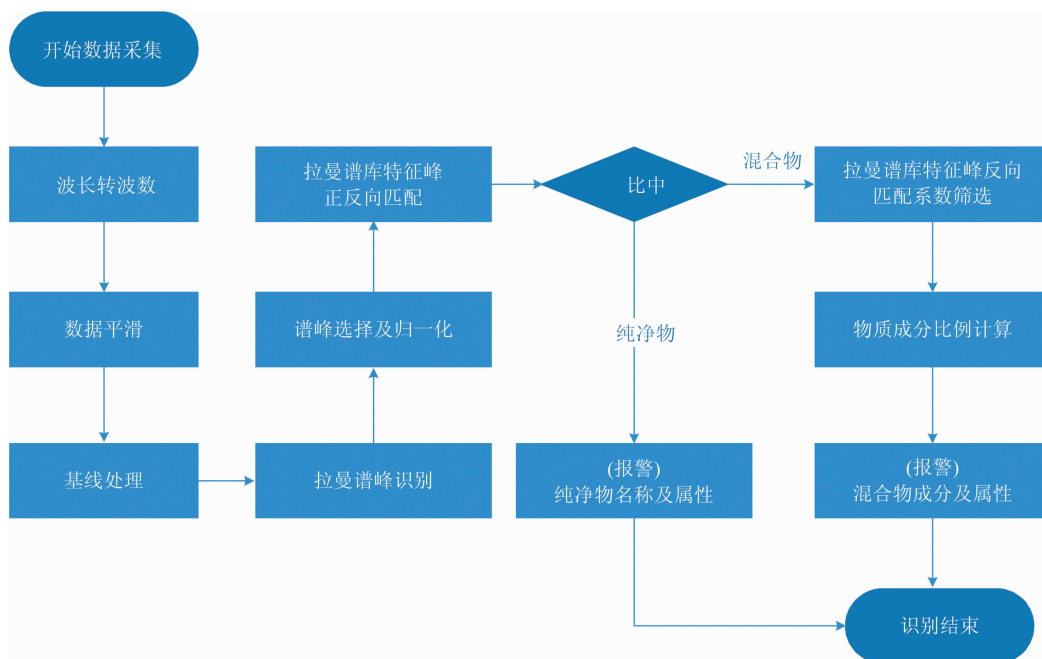


图 1 危险液体物质成分定性定量识别方法流程

Fig. 1 Qualitative and quantitative identification flow of dangerous liquid

2 实验与讨论

以危险液体物质成分定性定量识别方法为基础, 本文研制了拉曼光谱安检仪, 该仪器光路系统采用 C-T 结构, CCD 采用滨松高灵敏度 CMOS 线阵传感器 S11639, 像素在垂直方向的感光面 ($14\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$), 激光器采用半导体激光器,

波长 (785 ± 0.5) nm, 线宽 < 0.1 nm, 支持 $0 \sim 500$ mW 功率线性可调, 拉曼探头瑞利散射截止深度 OD6, 可实现拉曼光谱高质量数据采集和定性定量分析。实验选定丙酮、甲苯、三氯甲烷、乙醇等几种物质进行研究, 先在同一条件下, 对丙酮、甲苯、三氯甲烷、乙醇纯净物进行拉曼光谱采集并计算归一化拉曼响应系数和拉曼响应强度 k 值, 图 2 是实测的四种物质的拉曼光谱。

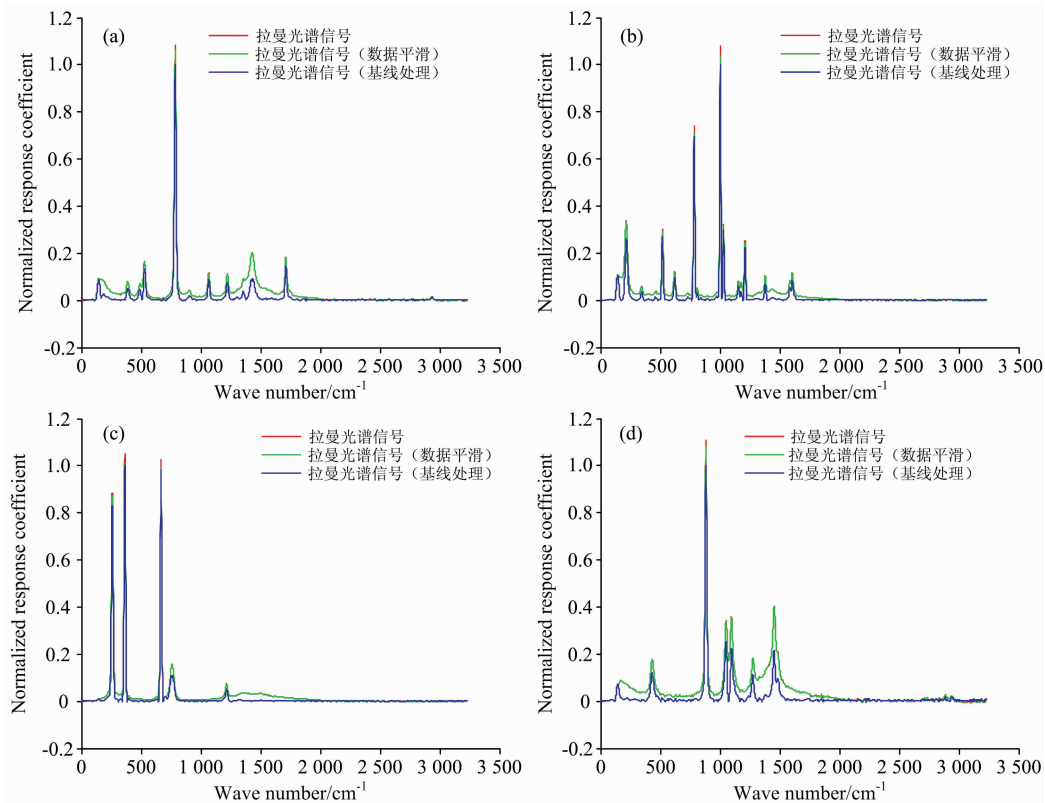


图 2 4 种物质的拉曼光谱

(a): 丙酮 ($k = 8.548 \times 10^3$); (b): 甲苯 ($k = 1.8768 \times 10^4$); (c): 三氯甲烷 ($k = 2.0910 \times 10^4$); (d): 乙醇 ($k = 4.5471 \times 10^3$)

Fig. 2 Raman spectrum of four substances

(a): Acetone ($k = 8.548 \times 10^3$); (b): Toluene ($k = 1.8768 \times 10^4$); (c): Trichloromethane ($k = 2.0910 \times 10^4$); (d): Ethanol ($k = 4.5471 \times 10^3$)

以上述 4 种物质建库, 进行危险液体物质成分定性定量识别算法验证。

选择三份混合样品进行验证, 一份是丙酮和乙醇两种物质混合、一份是甲苯和三氯甲烷两种物质混合、一份是丙酮、甲苯、乙醇三种物质混合。算法先进行三份混合样品的拉曼光谱特征峰识别并计算正反向特征峰匹配系数, 因为是混合样品, 混合样品光谱特征峰与数据库样品的光谱特征峰进行正向匹配计算时, 混合样品的光谱特征峰总会有一些特征峰不能与数据库样品的光谱特征峰匹配上, 导致正向匹配系数显著偏低, 不能匹配满足阈值条件, 比中失败, 算法自动转入混合物分析流程。在混合物分析流程中, 算法利用反向匹配系数筛选, 反向匹配系数达到一定阈值条件的确定为混合物主要成分, 对这三份样品, 算法可确定其主要成分分别是两个、两个和三个, 然后选择各主成分最大拉曼特征峰作为式(2)中 m 的拉曼特征谱峰, 构建映射矩阵, 进行混合

比例计算, 图 3、图 4、图 5 是计算结果, 其中, 图 3 是丙酮、乙醇两种物质混合实验, 混合物样品中丙酮、乙醇实际混合比例是 3 : 7, 经定性定量识别算法解析, 计算出来的混合成分计算值是丙酮占比 0.245 7, 乙醇占比 0.706 0, 与实际值对照, 基本吻合; 图 4 是甲苯、三氯甲烷两种物质混合实验, 混合物样品中甲苯、三氯甲烷实际混合比例是 3 : 7, 经定性定量识别算法解析, 计算出来的混合成分计算值是甲苯占比 0.323 4, 三氯甲烷占比 0.763 0, 与实际值对照, 基本吻合; 图 5 是丙酮、甲苯、乙醇三种物质混合实验, 混合物样品中丙酮、甲苯、乙醇实际混合比例是 4 : 3 : 3, 经定性定量识别算法解析, 计算出来的混合成分计算值是丙酮占比 0.795 9、甲苯占比 0.303 5、乙醇占比 0.287 5, 也基本和实际值吻合。图 3、图 4、图 5 中, 红色光谱曲线是混合物拉曼光谱, 其他颜色光谱曲线是按计算值估计出来的混合成分拉曼光谱, 从图中可以看出, 混合物拉曼光谱特征谱峰可以在混合物成分

光谱中找到,并且可以判断混合物每个拉曼特征谱峰都来自于哪个成分或哪些成分拉曼特征谱峰的混合,谱图解析结果良好。

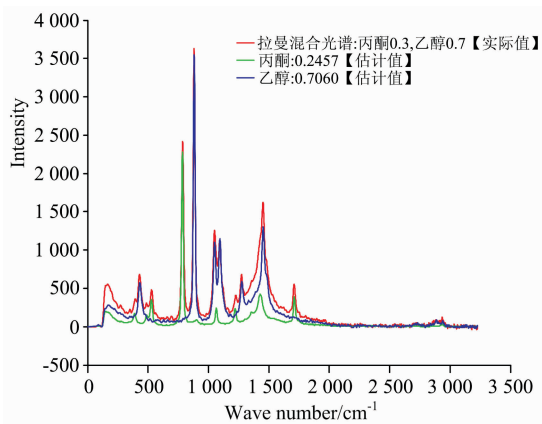


图 3 混合物识别实验(丙酮和乙醇两种物质混合)

Fig. 3 Identification experiment (Acetone mixed with ethanol)

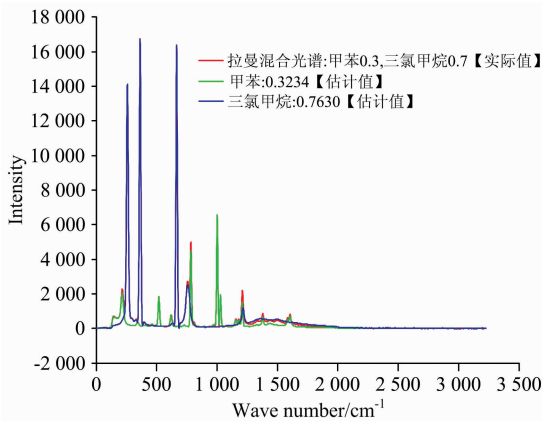


图 4 混合物识别实验(甲苯和三氯甲烷两种物质混合)

Fig. 4 Identification experiment (Toluene mixed with trichloromethane)

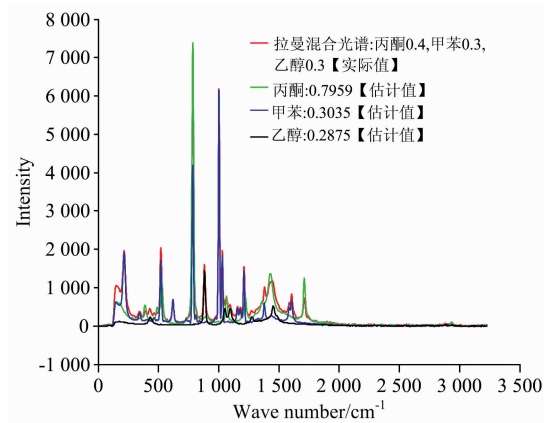


图 5 混合物识别实验(丙酮、甲苯、乙醇三种物质混合)

Fig. 5 Identification experiment (Acetone, toluene mixed with ethanol)

3 结 论

本文选取拉曼光谱关键特征峰进行数学简化,构建了从混合物物质成分到混合物拉曼光谱的映射关系,重点论述了危险液体混合物成分定性定量识别方法,设计了完整的危险液体物质成分定性定量识别方法流程,实验结果表明,当危险液体混合物成分是两种或三种成分混合时,应用该方法体系,可较准确的从拉曼混合光谱中解析出各混合物成分以及各成分在混合物中的占比,可以判断混合物每个拉曼特征谱峰都来自于哪个成分或哪些成分拉曼特征谱峰的混合,谱图解析结果良好,对危险液体混合物现场鉴定分析鉴别有较大的应用价值。同时,现场危险液体混合物检测情况复杂,所遇到的未知液体混合成分、信号质量可能不及本文实验情况理想,实际应用中具体算法流程可依据业务应用进一步优化。

References

- [1] Ciro Augusto Fernandes Penido, Marcos Tadeu Tavares Pacheco, Igor K Lednev, et al. J. Raman Spectrosc. , 2016, 47(1): 28.
- [2] Nuntawong N, Eiamchai P, Somrang W, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 239: 139.
- [3] WANG Hong-qiu, ZHANG Jian-hong, ZHANG Li(王红球, 张建红, 张 丽). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2014, 26(3): 276.
- [4] ZHAO Jing-you, WANG Yong, ZHANG Guang-nan(赵璟悠, 王 勇, 张冠男). Journal of Criminal Investigation Police University of China(中国刑警学院学报), 2018, (3): 116.
- [5] Muehlethaler C, Leona M, Lombardi J R. Anal. Chem. , 2016, 88: 152.
- [6] PENG Ying, ZHANG Zhi-min, LU Hong-mei, et al(彭 颖, 张志敏, 卢红梅, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2017, (5): 627.
- [7] XIONG Zhi-xin, YANG Hao, MO Wei-lin, et al(熊智新, 杨 浩, 莫卫林, 等). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2018, 34(6): 772.
- [8] LI Bin, ZHANG Tao, JIA Er-hui(李 彬, 张 涛, 贾二惠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(2): 429.
- [9] HU Zhi-yu, WANG Qiang(胡志裕, 王 强). Journal of Test and Measurement Technology(测试技术学报), 2016, 30(5): 400.

Qualitative and Quantitative Identification of a Dangerous Liquid Mixture by Raman Spectroscopy

ZHANG Tao, HAO Feng-long, JIA Er-hui, ZHANG Qing-sheng, ZHAO Ying, LI Pei-he

First Research Institute of the Ministry of Public Security, Beijing 102200, China

Abstract The qualitative and quantitative analysis of dangerous liquid mixtures by Raman spectroscopy has always been a difficult problem in field application. To solve this problem, this paper analyzes the changes of peak position, peak value and peak shape of Raman spectra after mixing, and innovatively constructs the mapping relationship from mixture components to mixture Raman spectroscopy. The mapping relation describes that the Raman characteristic peak response of the mixture is only related to the Raman characteristic peak response of each component and the mixing ratio of each component in the mixture. Based on the inverse matrix calculation, the mixing ratio of each component can be inversely deduced from the Raman spectra of the mixtures. So, in this paper the qualitative and quantitative identification method of dangerous liquid mixtures is proposed. The main steps include: First, collected Raman spectroscopy. Second, processed spectral data and obtained Raman characteristic peaks. Third, calculated the positive and negative matching coefficient between database standard samples and test samples. Finally, if the matching coefficients of both positive and negative characteristic peaks were high enough to satisfy certain threshold conditions, the test samples could be identified as a certain purity. If not a purity, the test samples would be analyzed as a mixture. In this part, the compositions whose negative matching coefficient of Raman spectra characteristic peaks is high will be determined as the compositions of the mixture, and proportion of mixture components is calculated. In the experimental part, acetone, toluene, trichloromethane, ethanol and their mixtures were selected to study. When the mixture was mixed with acetone and ethanol at a ratio of 3 : 7, the calculated values of the mixtures by calculation using the method proposed in this paper were 0.245 7 for acetone and 0.706 0 for ethanol. When the mixture sample was composed of toluene and trichloromethane in a ratio of 3 : 7, the calculated values of the mixtures were 0.323 4 for toluene, 0.763 0 for trichloromethane. When the mixture sample was composed of acetone, toluene and ethanol in a ratio of 4 : 3 : 3, the calculated values of the mixtures were 0.795 9 for acetone, 0.303 5 for toluene and 0.287 5 for ethanol. The results show that the calculated values of the mixed components were basically in agreement with the actual values, and the qualitative and quantitative identification method of Raman spectroscopy for dangerous liquid mixtures can accurately determine the composition of each mixture and the proportion of each component in the mixture from the mixed Raman spectroscopy when the components of dangerous liquid mixture are two or three. It has great application value for the field identification of dangerous liquid mixtures.

Keywords Dangerous liquids; Raman spectrum; Mixture analysis; Qualitative and quantitative analysis

(Received Sep. 18, 2018; accepted Feb. 26, 2019)