

Measurement Technologies and Methods of Explosive Substances

Ming Liu¹, Wenxiang Hu^{1,2*}

¹College of Life Science, Capital Normal University, Beijing

²Beijing Excalibur Space Military Academy of Medical Sciences, Beijing

Email: huwx66@163.com

Received: Feb. 28th, 2015; accepted: Mar. 7th, 2015; published: Mar. 18th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Explosive substances play important roles in safety testing and environmental control. This area has grown very quickly, and spectroscopy and imaging studies are currently in focus. This article described the correlation between chemical structure and impact resistance of explosives, mainly focusing on the determination of several major measurement technologies and methods, including terahertz radiation, *in situ* red spectroscopy, double resonance nuclear magnetic resonance and stir bar sorptive extraction technology.

Keywords

Explosives, Terahertz Radiation, *In Situ* Red Spectroscopy, Double Resonance NMR, Stir Bar Sorptive Extraction

爆炸性物质的测量测定技术方法

刘 明¹, 胡文祥^{1,2*}

¹首都师范大学生命科学学院, 北京

²北京神剑天军医学科学院, 北京

Email: huwx66@163.com

收稿日期: 2015年2月28日; 录用日期: 2015年3月7日; 发布日期: 2015年3月18日

*通讯作者。

摘要

爆炸性物质在安全检测和环境控制方面的重要地位，此领域的研究工作进展非常迅速，光谱和成像研究是目前关注的焦点。本文介绍了炸药的化学结构与耐冲击性能的相关性，主要叙述了爆炸性物质几种主要测量测定技术方法，包括太赫兹辐射，原位红光谱法，核磁双共振和固态萃取搅拌棒技术等。

关键词

炸药，太赫兹辐射，原位红光谱法，核磁双共振，固态萃取搅拌棒技术

1. 引言

爆炸性物质无论在军用，还是在民用方面，都具有重要的实际意义，尤其是近年来爆炸恐怖频繁发生，爆炸性物质在安全检测和环境控制方面的重要地位，特别是在美国发生“9·11”事件后，此领域的研究工作进展非常迅速，其检测技术尤为受到关注，光谱和成像研究是目前关注的焦点。本文从炸药的化学结构与耐冲击性能入手，主要叙述了爆炸性物质几种主要测量测定技术方法。

2. 炸药的化学结构与耐冲击性能有关

炸药的稳定性取决于其化学结构，胡文祥等人[1]仿照药物构效关系的研究方法，考察了炸药的耐冲击性与其化学结构之间的定量关系。在美国桑迪亚国立实验室，由罗杰斯领导的研究小组曾用 X 射线激励螺旋电子能谱仪(XAES)研究了 5 种炸药：三硝基甲苯(TNB)、三硝基苯(TNB)、单氨三硝基苯(MATB)、二氨三硝基苯(DATB)和三氨三硝基苯(TATB)之取代基对苯环碳碳键强度的影响。胡文祥小组考察了这 5 种炸药冲击起爆值 P (引起爆炸所需的冲击压力)与取代基氨基或甲基电子效应之间的关系(见表 1)。

用前 4 个炸药的 P 对 $\sum\sigma_p$ 作图，得到一条很好的直线($\gamma = -0.998, n = 4$)。这表明，供电子取代基使芳香环上碳碳键得到加强，是炸药耐冲击压力的主要原因。若把 TATB 也考虑进去($\gamma = -0.96, n = 5$)，则此点偏离直线约 20 bar，这不是由误差等别的因素造成的，肯定还有其它结构因素在起作用：增加一个氨基，引起分子更大极化，偶极矩增大较多；氨基呈正电性，硝基呈负电性，从而形成了一个偶极矩氢键网，这样形成的偶极氢键网吸收了前方的能量并减少了到达芳环上的能量。上述两种因素都可以提高炸药的起爆极限值。进一步分析可以得到构稳关系式：

$$P = 13.8 (\sum\sigma_p)^2 + 19.7 (\gamma = 0.99, n = 5)$$

这一公式表明，取代基电子效应(二次方)显著地影响了炸药的稳定性。

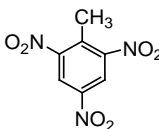
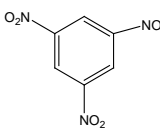
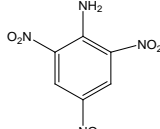
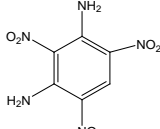
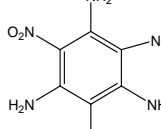
表 1 中所述 5 个分子结构均是平面形状，空间效应未显示出来。从理论上推测：影响键强度的空间效应也可以对炸药的稳定性产生影响。事实上，六硝基联苯(HNS)就是如此，见图 1，HNS 与 TNT 相仿，是两个 TNT 分子用碳碳双键连接起来的。

由于碳碳双键距离短，所以硝基的空间效应致使每个环上邻位的二个硝基扭离了平面，不能很好地发挥(共轭)吸电子作用，因而也不能削弱环上的碳碳键，故它的起爆值高于 TNT，与起爆压力相似，起爆温度也取决于炸药分子的结构，同时与 PH 值(形成氢键)和铁离子(单电子转移催化剂)有关。

利用负氧平衡炸药爆轰法合成纳米金刚石，充分了解纳米金刚石的表面官能团，并用粉末 X 射线衍射(XRD)仪、激光 Raman 光谱仪和红外光谱仪等分析仪器对其结构进行表征。纳米金刚石自从 1988 年被人工合成以来，始终是各国学者研究的热点之一[2] [3]。以前有学者用纳米金刚石粉加热相转变和高能球

Table 1. Relationship of explosives initiation value and electronic effect of substituents

表 1. 炸药起爆值与取代基电子效应的关系

结构					
代号	TNT	TNB	MATB	DATB	TATB
P/bar	21	17	30	40	75
$\sum\sigma_p$	-0.17	0.00	-0.66	-1.32	-1.98

注: $\sum\sigma_p$ 为取代基极性效应参数。

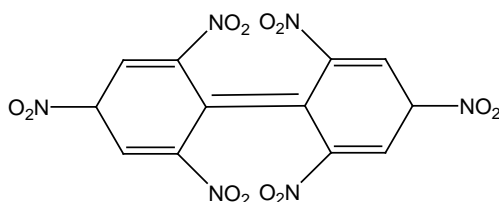


Figure 1. Chemical structure of HNS

图 1. 六硝基联苯(HNS)的化学结构

磨的方法制备了纳米石墨,在制备碳纳米管时也有石墨的纳米粒子生成。但用这几种方法制备纳米石墨,既费时又消耗较大能量,成本非常高。采用了负氧平衡炸药爆轰的新方法,通过调节混合炸药的成分来改变爆轰时体系的温度和压力,在合适的工艺条件下制得了高纯度的纳米石墨,并研究了其性质。用拉曼光谱检测纳米石墨的微观性质时发现拉曼峰蓝移现象。

3. 太赫兹时间分辨光谱测量技术在炸药特征识别及安全检测领域具有潜在应用价值

现有的老化炸药非破坏性检测手段主要有扫描显微镜技术,接触角测试技术,傅里叶变换红外光谱技术,气相色谱-质谱技术,液相色谱技术,原子力显微技术等。以上方法都有其特定的缺陷和一定的适用范围,不能准确测定炸药老化状况并给出量化的结果。

太赫兹辐射是对振荡频率在 0.1~10 THz (1 THz = 10¹² Hz)波段的电磁辐射的统称。它在电磁波谱中位于微波和红外辐射之间。太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是太赫兹波谱技术的典型代表,它利用飞秒激光产生宽带的太赫兹脉冲,使其经过样品透射或反射,测量太赫兹波随时间的变化,对此时域波形进行傅里叶变换,与没有样品时的太赫兹波进行比较,得到样品的折射率、吸收系数、介电常数等物理信息[4]。通过对太赫兹时域光谱系统性能进行简要的理论分析,以证明太赫兹时域光谱技术具有足够的频谱分辨率和频率测量范围,可以应用于炸药老化的检测,进行超宽谱的太赫兹时域光谱技术研究具有重要意义。

太赫兹时域光谱技术可以反映物质分子振动谱和晶体声子谱,实现对物质结构的分析。在特征吸收谱中,3 THz 以下的能谱主要对应于分子官能团的转动,如甲基转动或硝基的转动;3~6 THz 范围的能谱主要对应于分子整体骨架的摆动。对于高频率的能谱,所对应的分子振动具有键长的伸缩变化,理论结果表明分子老化前后相对差别并不大,容易被展宽效应淹没。由于太赫兹光谱与其他光谱相比对应于能量更低的化学键,因而太赫兹光谱更容易检测出库存炸药的老化状况。从太赫兹时域光谱系统的分辨率和太赫兹波本身的特点进行分析,得出该项技术在炸药老化检测应用中有其优越性和可行性,从而提出

了应用太赫兹时域光谱技术进行炸药老化检测的新方法。

研究者利用自由空间电光取样方法,研究了四种炸药在太赫兹(THz)频段的光学特性。通过太赫兹时间分辨光谱测量,得到了四种炸药DNT(2,4-二硝基甲苯)、钝化的RDX(黑索今)、HMX(奥克托金)和TNT(2,4,6-三硝基甲苯)的透射光谱,进而计算得出它们在0.2~2.5 THz频段的吸收系数和折射率[5]。研究者对致癌物质偶氮苯进行了太赫兹光谱研究,发现了国产偶氮苯和进口偶氮苯在太赫兹波段均存在特征吸收峰,可用于物质鉴别。

多种爆炸物分子的转动和振动谱位于THz频段(100 GHz~10 THz),因此近年来开始利用THz时域光谱测量技术对爆炸物进行探测和鉴别。THz时间分辨光谱仪是同步相干探测,对热背景噪声不敏感,具有很高的信噪比,可以对炸药进行无损、非电离和高灵敏度的光谱测量。目前,在低于 600 cm^{-1} 的频率范围内还没有关于爆炸物的光谱数据,仅有实验表明一些炸药样品在0.1~2 THz之间存在连续吸收。爆炸物特征谱的测量是THz光谱学研究的重要组成部分,也是环境监控危险物识别的前提条件。美国伦斯勒理工大学THz研究中心目前正在利用高斯软件对爆炸性物质振动和转动谱线进行理论模拟计算,并得到关于2,4-DNT共振吸收峰位的初步结果。

4. 原位红外光谱法是一种新兴的动态研究方法

该方法具有原位实时监控和红外光谱精确分析物质化学结构的优点,能够实时跟踪材料在不同温度下的化学变化,测定材料的微观结构与温度的关系[6][7]。原位红外光谱池具有避免外界因素干扰的条件下研究炸药热力学性质的优点,通过实时测定升温过程中炸药凝聚相官能团的变化,研究炸药凝聚相结构与温度之间的关系,阐明炸药的热分解机理。1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)是一种典型的硝胺类炸药,它具有密度大、能量高和安定性较好等优点,广泛用于武器战斗部、火箭推进剂等。因此,深入研究HMX炸药的热性质,探讨该炸药的热分解过程,对于指导该炸药的加工以及研究库存武器的可靠性和安全性都具有重要的理论和实践意义。

采用原位漫反射红外光谱研究了炸药1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)分别在每 $\text{min } 5^{\circ}\text{C}$, 10°C , 20°C 和 40°C 四种不同升温速率下的热分解行为。研究表明:在 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,断裂的HMX环发生分子内结合,在 10°C , 20°C 和 $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,断裂的HMX发生分子间成环,形成稳定的八元环结构。随着温度的升高,C-N键的断裂数率远高于N-N键的断裂速率。随着升温速率的增加,C-N键的起始分解温度增加,表明增加升温速率会引起HMX分解的滞后。检测到HMX的分解所释放出 CO_2 , N_2O , CO , NO , HCHO , HONO , NO_2 和 HCN 共八种气体,升温速率的变化未改变HMX的分解机理。

5. 核磁双共振技术是核磁共振领域进展之一

二维核磁共振及其在硝基化合物分析中应用。脉冲傅里叶变换核磁共振(PFT-NMR)技术的发展,解决了天然丰度的 ^{13}C 谱常规分析问题。在研究复杂的有机化合物(如天然产物、生物分子等)的NMR谱中一个长期未解决的问题是信息密度高,无论是 ^1H 或 ^{13}C 谱由于核的自旋-自旋偶合结果,核的多重谱线彼此重叠造成光谱太复杂,以致于无法分析。为此,对于 ^1H 谱曾采用双共振技术匀化学位移试剂和在更高磁场(超导磁)谱仪中测定;对于 ^{13}C 谱则采用质子噪音去偶和偏共振去偶, ^{13}C 谱帮助指配谱线。近年来采用极化转移(INEPT、DEPT脉冲序列)和光谱编辑技术对 ^{13}C 原子类型(CH二基团)作有效指配[8]。然而比较满意的解决办法则是采用二维核磁共振(简称ZD-NMR)谱,即把在一维谱中的化学位移和偶合常数信息用二维方向展开,达到既保留化合物固有的全部信息又便于分析的目的。

关于核磁双共振技术的理论、实验方法和化学应用已有许多专著、评论和大量专题报告。它是用

两种(或多种)不同射频场作用于核自旋系统,用其中一个来干扰核自旋体系,另一个用来观察其他谱线强度、形状和精细结构的变化,从而确知各谱线间关系[9]。随着干涉场(第二射频场 HZ)能量大小不同,可以分为自旋去偶、选择去偶、自旋微扰和核 overhauser 效应等花样。用核磁双共振方法可以确定图谱中各核群关系,找出各谱线归属;简化图谱;测定隐蔽峰化学位移;偶合常数相对符号;核自旋体系能级图;研究分子几何形状和异核双共振中用来提高谱线强度,使低丰度、低灵敏度核的测量时间大大缩短。

6. 目前最好的温度诊断方法是原子发射多谱线光谱法

电热化学(ErrC)或电磁(EM)等离子体发射技术的发展,导致了常规弹导武器发射产生了一种新概念。这种发射器的等离子体温度一般在 4000~33,700 K 左右。除了它具有高温外,等离子体气体中还有大量的碳粒,致使很多的测温方法如激光反斯托克斯拉曼光谱法就很难对 FrC 或 EM 等离子体温度进行诊断。据文献报道[10],目前最好的温度诊断方法是原子发射多谱线光谱法,即浅 Itznlann 线性函数法,但是它们的测量误差都高达 17%~30%左右,文献中认为,这是由于 ETC 等离子体中的自吸或等离子体内的固有的非热粒子处于发射原子态所致。

6.1. 双谱线测温法

原子发射光谱双谱线法是一种比较传统的方法,但由于光纤技术、高速数据采集技术和电子计算机的快速发展,就给该方法赋予了新的内涵。王俊德等人发展了一套通过楔形白宝石窗口和一进二出型的光纤,将 762~口径步枪膛内的闪光光谱信号,由分光系统分解为 Cu 1510.5 nm 和 Cu 1521.8 nm 光谱,经光电转换、直流放大器、瞬态信号记录仪、数据存贮及处理系统,测出膛内气流闪光瞬态温度一时间分布及膛内不同位置的闪光瞬态温度一时间分布。

6.2. 分子转振光谱测温法

王俊德等人在美国科学家 Herget 测量热气体温度方法的基础之上,从分子理论出发,在高分辨率实验的验证下,推导出的计算温度方程式,不涉及分子转振光谱基带中的每一条谱线的半宽度,这样不仅简化了测量和计算手续,而且降低了测量仪器对分辨率的要求,缩短了测量时间,适应了快速燃烧对象。

6.3. 激光相干反斯托克斯 - 拉曼散射测温法

激光相干反斯托克斯 - 拉曼散射(CARS)光谱测温法,是利用火焰中产生的某些气体,如 CO, C₂, NO, N₂, q 或 C 等分子,吸收了激光的某些特征波长的光后产生的一种特征光谱进行温度测量的。

6.4. 平面激光诱导荧光光谱(PLIF)测温法

该方法是用来测量火焰中某一断面层平面的二维空间温度的分布(2-dimensional mapping of flame temperature)。它是利用火焰中的分子或原子在吸收了特征波长光后,发射出的特定波长的荧光来进行分析的。当火焰中的分子或金属原子吸收了适当的光辐射后,便由基态跃迁到较高能量的激发态,由于激发态的分子或原子很不稳定,它将以各种不同的方式释放出吸收的能量而回到基态,若以光形式放出,叫做辐射弛豫,在分子或原子荧光光谱中,它是以辐射弛豫过程放出能量的。该荧光有:共振荧光、阶跃线荧光、直跃线荧光、反斯托克斯荧光和双光子荧光等 5 种形式。又由于激光具有强度大、线宽窄、频率连续可调等优点。

6.5. 光纤光谱测试系统,为炸药爆温的测量提供了一种简单有效的方法

燃烧温度是表征燃烧和爆炸行为和特征的重要参数之一,它将有效地指导新型炸药,火工品,爆破

器材和新型武器的设计与制造。通过了解现代光谱对火焰与爆炸过程瞬态温度的实时诊断技术,如原子发射-吸收光谱法、原子发射双谱线法、原子发射多谱线光谱法、分子转振光谱法、激光相干反斯托克斯拉曼光谱法和平面激光诱导荧光光谱法的应用和新近发展其他的方法也将对研究火焰与爆炸过程的规律和燃烧瞬态特征的特征提供了新的有效的研究方法。

在双谱线原子发射光谱测温原理的基础上,设计了对炸药爆轰的瞬态温度进行实时测量的光纤光谱测试系统,利用光学纤维将炸药爆轰的光谱信号传入测光系统,用多通道数据采集器处理数据,为炸药爆轰的测量提供了一种简单有效的方法。利用该测温系统,通过对炸药爆轰光谱的测量,获得了实时瞬态爆轰温度-时间分布曲线。本方法与其它方法相比,具有如下的优点:1) 此测温系统引入光纤和多通道瞬态数据采集器,并有较高的时间分辨率,数据的采集几乎和爆轰的传播是同步进行的。2) 该系统可对爆轰全过程温度随时间的变化进行实时瞬态测量,并给出温度随时间的变化分布曲线。3) 采用望远镜收集炸药爆轰时的发射光,避免了光纤的损坏,且不影响光纤的物理和光学特性。4) 各物理量均为实测值,可精确地计算出炸药的爆轰温度。

6.6. 小结

从燃烧与爆炸过程的实时、瞬态温度诊断技术的目前发展来看,除了上述的改进型钠谱线翻转法、原子发射多谱线光谱法、双谱线法、分子转振光谱法、相干反斯托克斯拉曼散射光谱法和平面激光诱导荧光光谱法外,还有其它的一些方法,如差分吸收光谱雷达法和纯转动拉曼光谱法等,取得了很好的发展和进步[11]-[13],这些方法都为研究火焰与爆炸过程的规律。

7. 发展针对硝基苯类爆炸物的高效分析方法,对环境污染监测和国防安全都有重要意义

硝基苯类爆炸物是一类有毒的致癌有机污染物,如果渗透到土壤和水源中,将对环境造成不良影响。固态萃取搅拌棒技术(stir bar sorptive extraction, SBSE)是一种具有高富集倍数的样品前处理技术,适合于痕量物质的分析。目前该技术已被成功用于环境样品、食品中污染物和农药残留以及生物样品的分析[14]。SBSE 技术是 1999 年提出并由德国 Gerstel GmbH 公司商品化,其萃取相为商品化聚二甲基硅氧烷(PDMS)橡胶管,套于一内封磁芯的玻璃管上。萃取时吸附搅拌棒自身搅拌,从而避免了纤维针式 SPME 中萃取相与搅拌子间的竞争吸附问题。SBSE 的萃取固定相体积一般为 55~250 μL ,比纤维针式 SPME 的萃取相体积大 50 倍以上,因此富集倍数相应提高,从而适于样品中痕量组分分析。

因此,开发新型的涂层材料和涂层制备技术是 SBSE 技术发展的关键。目前,分析工作者已经开发了 Nylon-6 高分子印记材料和 ADSRAM 材料用作 SBSE 萃取相,但其热稳定性不佳,因此只能采用溶剂解吸方式,溶胶-凝胶技术(sol-gel 技术)也被用于制备 SBSE 萃取固定相,采用此技术制备的 PDMS 萃取相,具有耐高温(300 $^{\circ}\text{C}$)和耐溶剂等特点,对正构烷烃、多环芳烃、有机磷和有机氯农药都有很好的萃取效果。为了增加上述涂层的极性,在此基础上向溶胶液中加入 β -环糊精,得到了 PDMS/ β -Cyclodextrin 涂层,含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮(poly phthalazine ether sulfone ketone, PPEsk),化学结构式见图 2,

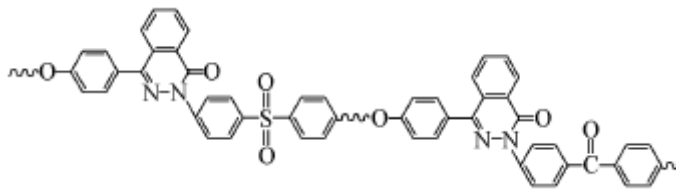


Figure 2. Chemical structure of PPEsk
图 2. PPEsk 的化学结构

作为萃取相已被成功地用于纤维针式 SPME，最高使用温度可达到 290℃。研究中将 PPESK 材料涂覆到内封磁芯的玻璃棒上作为 SBSE 的萃取相，制得了一种新型的固态萃。利用此搅拌棒，通过自制热解吸器(thermal desorption unit, TDU)，建立了 SBSE 与 GC 联用分析废水中硝基苯类爆炸物的新方法，并与 PDMS 搅拌棒和 PPESK 萃取纤维针进行了比较。

参考文献 (References)

- [1] 胡文祥 (1994) 炸药的化学结构与耐冲击性能的关系. *防化学报*, **3**, 12.
- [2] 文潮, 李迅, 孙德玉, 关锦清, 刘晓新, 林英睿, 唐仕英, 周刚, 林俊德, 金志浩 (2005) 炸药爆轰法制备的纳米石墨粉的拉曼光谱. *光谱学与光谱分析*, **1**, 54-57.
- [3] 文潮, 金志浩, 刘晓新, 李迅, 关锦清, 孙德玉, 林英睿, 唐仕英, 周刚, 林俊德 (2005) 炸药爆轰合成纳米金刚石的拉曼光谱和红外光谱研究. *光谱学与光谱分析*, **5**, 681-684.
- [4] 文潮, 金志浩, 关锦清, 孙德玉, 李迅, 刘晓新, 林英睿, 唐仕英, 周刚, 林俊德 (2004) 炸药爆轰合成纳米石墨的红外光谱研究. *高等学校化学学报*, **6**, 1043-1045.
- [5] 孟坤, 李泽仁, 刘乔 (2001) 太赫兹时域光谱技术用于老化炸药检测. *光谱学与光谱分析*, **5**, 1305-1308.
- [6] 张亮亮, 张存林, 赵跃进, 刘小华 (2007) 爆炸性物质太赫兹时间分辨光谱测量. *光谱学与光谱分析*, **8**, 457-460.
- [7] 刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 郑敏侠, 王藺, 姜燕, 罗毅威 (2006) 原位红外光谱法研究 HMX 炸药的热分解过程. *光谱学与光谱分析*, **2**, 251-254.
- [8] 刘学涌, 王藺, 郑敏侠, 姜燕, 罗毅威 (2007) 原位漫反射红外光谱研究升温速率对 HMX 炸药热分解过程的影响. *光谱学与光谱分析*, **10**, 1951-1954.
- [9] 顾汉泉, 刘永亮, 袁忠智 (1988) 二维核磁共振及其在硝基化合物分析中应用. *火炸药*, **2**, 40-47.
- [10] 袁忠智, 顾汉泉 (1980) 核磁双共振在炸药结构分析中应用实例. *火炸药学报*, **3**, 15-18.
- [11] 周新利, 李燕, 刘祖亮, 吕春绪, 王俊德, 曹阳 (2003) 炸药爆轰瞬态温度的光谱法测定. *光谱学与光谱分析*, **5**, 982-983.
- [12] 钟明, 罗大为, 朱柞金, 胡汉平, 何立群, 程曙霞 (2000) 激光辐照金属/炸药复合介质温度场的数值模拟. *强激光与粒子束*, **2**, 117-120.
- [13] 周学铁, 王俊德, 李燕, 刘大斌 (2003) 现代光谱对燃烧与爆炸过程瞬态温度的实时诊断技术. *光谱学与光谱分析*, **2**, 407-410.
- [14] 观文娜, 许峰, 孟子辉, 关亚风 (2008) 固态萃取搅拌棒技术/气相色谱联用分析废水中的痕量爆炸物. *高等学校化学学报*, **3**, 468-472.