



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹



کد مقاله : ۱-۲۵۲۳-۱۰-A

شناسایی آمونیوم نیترات در پوشش پلی پروپیلن با استفاده از بیناب نمایی رامان عمیق

مرضیه همتی فارسانی، سیدحسین امیری، سید محمدرضا دربانی و ابوالحسن مبشری

پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

ایمیل نویسنده مسئول: m.hemati@mut.ac.ir

چکیده - یکی از محدودیت‌های بیناب‌نمایی رامان آشکارسازی اهداف دارای پوشش است. برای رفع این مشکل روش بیناب‌نمایی رامان عمیق معرفی شده است. در این پژوهش آشکارسازی آمونیوم نیترات در پوشش پلی پروپیلن با استفاده از روش‌های مختلف رامان عمیق انجام شده است. بیشترین نسبت سیگنال به نوفه در طول موج شاخص آمونیوم نیترات (1043 cm^{-1}) در روش TR-SORS در زمان تاخیر 160 ns و جابجایی 4 mm ثبت گردید.

کلید واژه- رامان عمیق، جابجایی فضایی، تفکیک زمانی، آمونیوم نیترات، پلی پروپیلن.

Detection of Ammonium Nitrate in Polypropylene container by employing Deep Raman Spectroscopy

Marziyeh Hemati Farsani, Seyyed Hossein Amiri, Seyyed Mohammad Reza Darbani and Abolhasan Mobashery

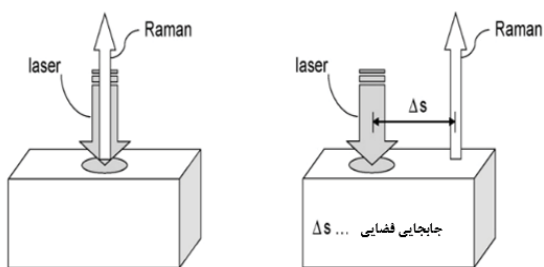
Optics and Laser Science and Technology Research Center, Malek-Ashtar University of Technology, Shahin-shahr

Abstract- One of the limitations of Raman Spectroscopy is detection of concealed samples. To solve this problem, the Deep Raman spectroscopy has introduced. In this research, the detection of ammonium nitrate (AN) inside Polypropylene (PP) container has been successful by deep Raman. Maximum SNR of AN in 1043 cm^{-1} obtained by TR-SORS method with 160 ns delay time and 4 mm offset.

Keywords: Deep Raman, Offset, Time Resolved, Ammonium Nitrate (AN), Polypropylene (PP).

مقدمه

از روش‌های رفع این مشکل در مورد نمونه‌های پوشش‌دار، استفاده از روش رامان جابجایی فضایی است. در این روش به جای جمع کردن نور پراکنده شده از محل تابش نور لیزر، یک جابجایی فضایی در محل جمع کردن نور نسبت به محل تابش نور ایجاد می‌شود. اکثر فوتون‌هایی که داخل نمونه نفوذ می‌کنند به سرعت پس پراکنده می‌شوند. آن دسته فوتون‌هایی که پس پراکنده نشده‌اند تا چند میلی‌متری محل برخورد لیزر پخش می‌شوند و جمع‌آوری آن‌ها از نقاط مختلف ماده سبب تولید بینایی می‌شود که حاوی اطلاعات جزئی‌تری از عمق‌های مختلف ماده است.



هندسه رامان پس پراکنده

رامان جابجایی فضایی (SORS)

شکل ۱: طرحواره هندسه تجربی بیناب‌نمایی رامان پس پراکنده و جابجایی فضایی [۳]

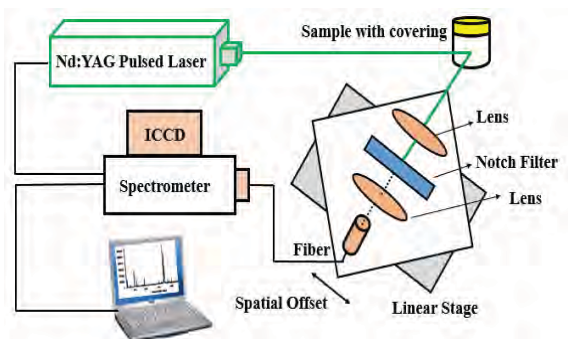
روش دیگر برای تضعیف فلورسانس و رامان سطح، استفاده از روش تفکیک زمانی است. با توجه به برخوردهای چندگانه در محیط‌های پراکنده، فوتون‌های رامان قبل از بیرون آمدن از سطح، زمان بیشتری در نمونه سپری می‌کنند که منجر به گسترده شدن نمایه زمانی فوتون‌های رامان می‌شود. بنابراین در فوتون‌های رامان لایه‌های عمیق‌تر به دلیل طول مسیر بیشتر، نمایه زمانی نسبت به لایه‌های سطح پهن‌تر است. بنابراین می‌توان با اعمال زمان تاخیر و استفاده از پنجره زمانی مناسب فوتون‌های رامان سطح و فلورسانس را تضعیف و بیناب رامان لایه عمیق‌تر را ثبت نمود.

یکی از چالش‌هایی که در صنایع دفاعی و امنیتی در حوزه شناسایی مواد با آن روبرو هستیم، محدوده گسترده‌ای از نمونه‌های انفجاری است که در پوشش‌های متنوع بسته‌بندی یا پیچیده شده‌اند، به گونه‌ای که کاملاً مخفی بوده و قابل رویت نیستند. از این‌رو زمانیکه با یک بسته‌بندی ناشناخته و مشکوک روبرو می‌شویم که محتوای آن ممکن است هریک از نمونه‌های انفجاری باشد، اهمیت این حوزه تحقیقاتی و نیازمندی به روشی که علاوه بر داشتن ایمنی بالا و غیرمخرب بودن از مزایایی چون سرعت، دقت و حساسیت بالا برخوردار باشد، بشدت احساس می‌شود. بیناب‌نمایی رامان روشی قدرتمند و غیرمخرب است که در حجم کمی از نمونه و بدون نیاز به آماده‌سازی، برای بررسی ساختار مولکولی ماده و بر پایه پراکندگی ناکشسان نور مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. از معایب بیناب‌نمایی رامان می‌توان به شدت ضعیف و ذاتی آن و همچنین محدودیت در آشکارسازی اهداف دارای پوشش اشاره کرد. در سال‌های اخیر برای رفع این محدودیت در اهداف دارای پوشش روش رامان عمیق^۱ معرفی شده است [۲]. روش‌های بیناب‌نمایی عمقی به سه روش بیناب‌نمایی رامان جابجایی فضایی^۲، بیناب‌نمایی رامان تفکیک زمانی^۳ و ترکیب این دو روش بیناب‌نمایی رامان جابجایی فضایی تفکیک زمانی شده^۴ تقسیم‌بندی می‌شود. در رامان معمولی فوتون‌ها از سطح نمونه جمع‌آوری می‌شوند و اطلاعات حاصل از چند میلی‌متری سطح نمونه به دست می‌آید. به دلیل اینکه نوردهی و جمع‌آوری نمونه در یک زمان اتفاق می‌افتد، همراه با نور جمع شده پس‌زمینه فلورسانس قوی نیز حضور دارد. یکی

¹Deep Raman²Spatially-Offset Raman Spectroscopy (SORS)³Time-Resolved Raman Spectroscopy (TRRS)⁴Time-Resolved Spatially-Offset Raman Spectroscopy (TR-SORS)

مواد و چیدمان تجربی

سیستم اپتیکی جمع کننده نور بر روی یک صفحه انتقالی تک محوره با دقتی در حدود میکرومتر قرار داده شده است. شکل (۲) طرحواره این چیدمان را نشان می‌دهد.



شکل ۲: طرحواره چیدمان تجربی رامان عمیق

نتایج و تحلیل داده‌ها

ماده آمونیوم نیترات در پوشش (PP) به ضخامت ۲mm قرار داده شد. در تمامی تست‌ها، اندازه‌گیری در مدت زمان ۲ ثانیه، و به تعداد ۱۰ بار انجام و حاصل جمع سیگنال‌ها ثبت شد. در ابتدا برای تضعیف فلورسانس سطح با استفاده از روش TRRS در بازه بین ۴۰ تا ۲۰۰ نانوثانیه پنجره تاخیر زمانی مختلفی اعمال شد. در این بین در زمان ۱۶۰ نانوثانیه، سیگنال آمونیوم نیترات با بالاترین شدت ثبت شد. در ادامه برای بدست آوردن سیگنال آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش PP با استفاده از روش SORS، جابجایی‌های مختلفی در بازه ۰ تا ۸ میلی‌متر مورد بررسی قرار گرفت. با ترکیب این دو روش برای آشکارسازی AN با استفاده از روش TR-SORS در پنجره تاخیر زمانی ۱۶۰ نانوثانیه در جابجایی‌های ذکر شده، بیناب ثبت شد. همان‌طور که در شکل (۳) در نوار آبی رنگ مشخص شده است، با افزایش جابجایی تا ۸ میلی‌متر شدت قله مربوط به پوشش در 2885 cm^{-1} و 3382 cm^{-1} کاهش یافته‌است. از طرفی با محاسبه نسبت سیگنال به نوفه در قله شاخص مربوط به آمونیوم نیترات در 1043 cm^{-1} در جابجایی فضایی ۴mm بیشترین مقدار

ماده انتخاب شده در این پژوهش آمونیوم نیترات^۵ (AN) با فرمول شیمیایی NH_4NO_3 است که با تغییراتی در ساختار آن می‌تواند به عنوان یک ماده منفجره کارایی داشته باشد. برخی از مدهای ارتعاشی ماده AN در جدول (۱) آورده شده است. قله‌های 713 cm^{-1} و 1043 cm^{-1} معمولاً به عنوان دو قله شاخص این ماده در بیناب‌ها دیده می‌شوند. به دلیل اینکه اکثر بسته‌بندی‌ها به صورت پوشش پلاستیکی یا پلیمری هستند، بنابراین پوشش پلی‌پروپیلن^۶ با ضخامت ۲ میلی‌متر انتخاب و پودر آمونیوم نیترات در این پوشش قرار داده شد.

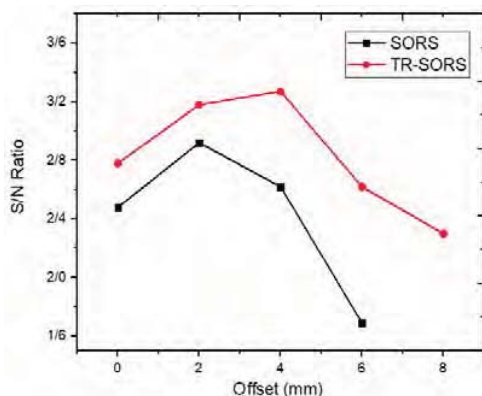
جدول (۱): مدهای ارتعاشی ماده آمونیوم نیترات [۱]

فرکانس ارتعاشی (cm^{-1})	ارتعاش مولکولی
۷۱۵	$\text{V}_4(\text{NO}_3^-)$, (A_g , B_{1g})
۱۰۴۳	$\text{V}_1(\text{NO}_3^-)$, A_g
۱۲۸۸	$\text{V}_3(\text{NO}_3^-)$, A_g
۱۴۱۶	$\text{V}_3(\text{NO}_3^-)$, B_{1g}
۱۴۶۱	$\text{V}_4(\text{NH}_4^+)$, B_{1g}
۱۶۵۵	$2\text{V}_2(\text{NO}_3^-)$, A_g

در چیدمان این پژوهش از هماهنگ دوم لیزر پالسی Nd:YAG ساخت شرکت Quantel در طول موج 532 nm ، فرکانس 10 Hz و انرژی 15 mJ با پهنای پالس 7 ns ، بیناب‌نگار Mechelle5000 متصل به آشکارساز ICCD ساخت شرکت Andor استفاده شده‌است. پس از هدایت چشمه لیزری به سمت نمونه پوشش‌دار نور پراکنده شده توسط عدسی روی دهانه فیبر متمرکز می‌شود. با توجه به شدت بالای پراکندگی رایلی از یک فیلتر میان‌گذر قبل از رسیدن نور پراکنده شده به فیبر در چیدمان استفاده شده است. فیبر نور جمع شده را به آشکارساز انتقال داده و از طریق رایانه بیناب پوشش و ماده توسط نرم افزار SOLIS قابل دست‌یابی است. برای ایجاد جابجایی فضایی،

⁵ Ammonium Nitrate (AN)

⁶ Polypropylene (PP)



شکل ۴: نسبت سیگنال به نوفه در روش SORS در مقایسه با TR-SORS برای نمونه AN با پوشش PP در جابجایی‌های مختلف

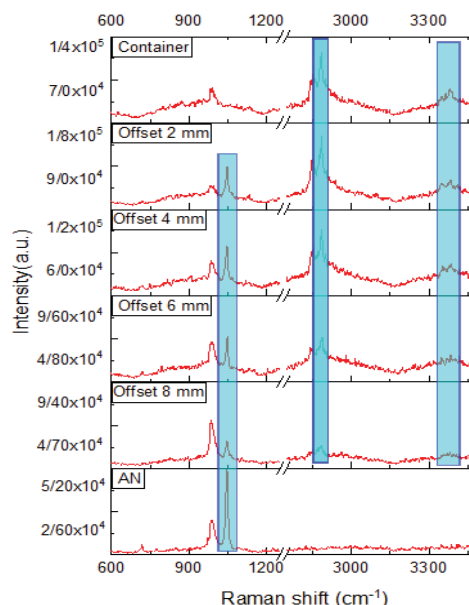
نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از برپایی روش‌های مختلف چیدمان رامان عمیق توانستیم بیناب ماده آمونیوم نیترات در پوشش پلی‌پروپیلن را آشکارسازی نماییم. همچنین با مقایسه نسبت سیگنال به نوفه در روش‌های TR-SORS و SORS نشان داده شده که برای داشتن بینایی با شدت سیگنال به نوفه بالاتر، استفاده از روش تفکیک زمانی در کنار جابجایی فضایی می‌تواند به صورت قابل ملاحظه‌ای در افزایش شدت سیگنال موثر باشد.

مرجع‌ها

- [1] J. R. Ferraro, Introductory Raman spectroscopy. 2003: Elsevier.
- [2] P. Matousek, I. P. Clark, E. R. C. Draper, M. D. Morris, A. E. Goodship, N. Overall, "Subsurface probing in diffusely scattering media using spatially offset Raman spectroscopy", Applied Spectroscopy, Vol. 59, No. 4, pp. 393-400, 2005
- [3] C. Eliasson, N.A.M., P. Matousek, "Non-invasive detection of powders concealed within diffusely scattering plastic containers", Vibrational Spectroscopy, Vol. 48: pp. 8-11, 2008.
- [4] Gillen, Particle Fabrication Using Inkjet Printing onto Hydrophobic Surfaces for Optimization and Calibration of Trace Contraband Detection Sensors, Vol. 15, pp. 29618-29634, 2015.

بدست آمد. با محاسبه این نسبت برای سایر جابجایی‌ها مشاهده می‌کنیم در جابجایی‌های بالاتر این نسبت کاهش می‌یابد که در واقع نشان‌دهنده آن است که جابجایی نیز دارای یک مقدار بهینه در نسبت سیگنال به نوفه است و افزایش بیشتر جابجایی بعد از مقدار بهینه بدلیل کاهش شدید فوتون‌های لایه‌های عمیق در فواصل دورتر سبب کاهش سیگنال رامان می‌شود.



شکل ۳: بیناب TR-SORS آمونیوم نیترات با پوشش پلی‌پروپیلن در جابجایی‌های مختلف در زمان تاخیر ۱۶۰ نانوثانیه

برای ارزیابی بالاترین شدت سیگنال در روش‌های انجام شده، نسبت سیگنال به نوفه در روش SORS در جابجایی‌های ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ میلی‌متر محاسبه و با مقادیر بدست آمده در روش TR-SORS مقایسه شد. منظور از جابجایی صفر میلی‌متر بیناب نمایی رامان معمولی است. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، نتایج نشان‌دهنده آن است که در روش TR-SORS در تمامی جابجایی‌ها نسبت سیگنال به نوفه در مقایسه با روش SORS افزایش یافته است.