

文章编号: 1003-1480 (2022) 04-0072-05

TNT、Tetryl、PA 爆炸残留物液体比色传感阵列

李宏达¹, 刘春庆¹, 郎宇博², 王 岩¹

(1. 中国刑事警察学院 刑事科学技术学院, 辽宁 沈阳, 110035; 2. 中国刑事警察学院 公安信息技术与情报学院, 辽宁 沈阳, 110035)

摘 要: 为准确、快速、可视化识别爆炸案件现场 TNT、PA、Tetryl 3 种爆炸物种类, 基于 5% 二苯胺乙醇溶液、60% 乙二胺丙酮溶液、0.1 ~ 0.2 mol/L 高锰酸钾溶液、染料分子 A 和 B 构建液体传感器阵列, 对 3 种爆炸物的待测溶液进行检测。通过采集液体传感阵列的 RGB 值得到 3 种爆炸物的指纹图谱, 结合主成分分析(PCA)、分层聚类分析(HCA)、线性判别分析(LDA) 模式识别方法实现了对 3 种爆炸物的准确区分和正确分类, 识别准确率达 100%。应用该方法对真实案件中 15 种“疑似爆炸物”进行检测, 检测结果与中华人民共和国公共安全行业标准方法的检测结果一致。

关键词: 液体传感阵列; 爆炸残留物检测; 可视化; 公共安全

中图分类号: TJ450.6 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.04.014

Liquid Colorimetric Sensor Array for TNT, Tetryl and PA Explosion Residues

LI Hong-da¹, LIU Chun-qing¹, LANG Yu-bo², WANG Yan¹

(1. School of Forensic Science and Technology, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang, 110035; 2. School of Public Security Information Technology and Information, Criminal Investigation Police University of China, Shenyang, 110035)

Abstract: In order to accurately, quickly and visually identify TNT, PA and tetryl explosives at the scene of the explosion case, the liquid sensor array was constructed based on 5% diphenylamine ethanol solution, 60% ethylenediamine acetone solution, 0.1 ~ 0.2 mol/L potassium permanganate solution and dye molecules A and B. The solution to be tested of the 3 explosives was detected, and the RGB value of the liquid sensing array was collected to obtain the fingerprint of the 3 explosives. Combined with principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA) and linear discriminant analysis (LDA) pattern recognition methods, the accurate discrimination and correct classification of 3 explosives were realized, and the recognition accuracy was 100%. This method was applied to detect 15 “suspected explosives” in real cases, and the test results are consistent with the test results of the public safety industry standard method of the People’s Republic of China.

Key words: Liquid sensing array; Explosive residue detection; Visualization; Public safety

爆炸袭击案件是恐怖主义犯罪活动常见案件之一^[1]。目前, 针对爆炸案件现场爆炸物种类的快速检验方法有离子迁移谱法(IMS)^[2]、质谱法(MS)^[3]、电化学分析法(EA)^[4]、拉曼光谱法(RS)^[5]等。这些方法存在设备庞大、操作过程繁琐、检测时间长、

前处理复杂等缺点, 无法快速可视化识别爆炸残留物的种类。

液体比色传感阵列由多个交叉响应的敏感点构成, 每个敏感点响应不同的分析物而产生不同程度的颜色变化, 各交叉响应点的数据经处理后构成了不同

收稿日期: 2022-03-03

作者简介: 李宏达(1987-), 男, 副教授, 从事火炸药识别技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21804140); 辽宁省自然科学基金项目(2020-MS-131); 辽宁“百千万人才工程”培养项目。

分析对象的“指纹图谱”,从而可对爆炸残留物成分进行定性检测。液体传感阵列因具有操作简便、检测快速、便捷高效、不受样品纯度限制、抗干扰能力强、结果可视等优点,被应用到爆炸物检测领域^[6]。Lu W 等^[7]研究了一种基于4种分子印迹光子晶体(MIPC)的比色传感器阵列,用于TNT、2,6-DNT(间二硝基甲苯)、2,4-DNT(对二硝基甲苯)和4-MNT(对硝基甲苯)的选择性视觉检测。但该比色传感器阵列仅用作概念验证,且只针对硝基甲苯类爆炸物,无法对不同种类爆炸物进行区分。Peters K L 等^[8]利用蜡质墨水在层析纸上创建了5个疏水微通道,每个通道中固定了能和一个或多个爆炸物发生比色反应的检测试剂,该纸基实现了多种有机和无机爆炸物离子的快速检测,但其操作复杂,限制了实际应用潜能。

本文针对3种有机芳香硝基爆炸物(TNT、PA、Tetryl)构建了一种爆炸案件现场快速可视化识别爆炸物种类的液体传感阵列,该阵列由2种显色剂、1种氧化剂和2种染料分子组成,结合主成分分析(PCA)、分层聚类分析(HCA)、线性判别分析(LDA)模式识别方法提高了爆炸物检测的特异性。

1 实验

1.1 试剂与仪器

二苯胺、乙二胺、高锰酸钾、8-羟基喹啉、1,3-茛二酮、4-甲基吡啶、碘甲烷、乙醇、哌啶等均采购于国药试剂(沈阳)有限公司,分析纯。

低温冷却液循环泵,DLSB-5/20型;旋转蒸发器;数显智能控温磁力搅拌器,SZCL-2型;20~1000 μ L移液器;索尼A5100;96孔板;电子天平。

1.2 实验过程

1.2.1 染料分子A和B的合成

染料分子A和B的合成路线如图1所示。

按文献[9]的方法合成5-甲酰基-8-羟基喹啉(HQ1)。取HQ1(100mg, 0.58mol)于100mL烧瓶中,加入1,3-茛二酮(101.71mg, 0.69mol),溶解于15mL无水乙醇中,加入哌啶30 μ L,回流搅拌1h,

冷却至室温,用布氏漏斗抽滤,用无水乙醇洗涤固体,干燥,用甲醇进行重结晶,获得红棕色固体物质即为染料分子A,34.4mg,产率19.7%。¹H-NMR(400MHz, DMSO- d_6): 11.51(s, -OH), 9.27(d, $J=8.48$ Hz, 1H, Ar-H), 8.96(d, $J=4.00$ Hz, 1H, Ar-H), 8.82(d, $J=8.00$ Hz, 1H, Ar-H), 8.50(s, 1H), 8.02-7.90(m, 4H, Ar-H), 7.79(dd, $J_1=4.00$ Hz, $J_2=8.00$ Hz, 1H, Ar-H), 7.27(d, $J=8.00$ Hz, 1H, Ar-H), ppm. MS: 理论值[M+H]⁺=302.07, 测量值[M+H]⁺=302.33。

按文献[10]的方法合成N-甲基-4-甲基吡啶季铵盐。取HQ1(50mg, 0.29mmol)于100mL单口烧瓶中,加入N-甲基-4-甲基吡啶季铵盐(67.88mg, 0.29mmol),精制无水乙醇12mL,待完全溶解后加入哌啶30 μ L,加热,搅拌,回流3h,TLC跟踪点板,直至原料点消失,冷却后出现大量固体,抽滤,滤饼用无水乙醇洗涤,干燥后用甲醇重结晶,获得棕黄色粉末状固体物质即为染料分子B,20.1mg,产率26.2%。¹H-NMR(400MHz, DMSO- d_6): 10.59(s, -OH), 9.09(d, $J=4.00$ Hz, 1H, Ar-H), 8.95(q, $J=4.00$ Hz, 1H, Ar-H), 8.85(d, $J=4.00$ Hz, 1H, Ar-H), 8.70(d, $J=8.00$ Hz, 1H, Ar-H), 8.70(d, $J=12.00$ Hz, 1H, Ar-H), 8.36(d, $J=8.00$ Hz, 1H, -CH₂=CH-), 8.17(d, $J=4.00$ Hz, 1H, Ar-H), 7.73(q, $J=12.00$ Hz, 1H, Ar-H), 7.53(d, $J=12.00$ Hz, 1H, Ar-H), 7.24(d, $J=8.00$ Hz, 1H, Ar-H), 4.26(s, -CH₃), 2.51(s, -CH₃) ppm. MS: 理论值[M]⁺=263.12, 测量值[M]⁺=263.31。

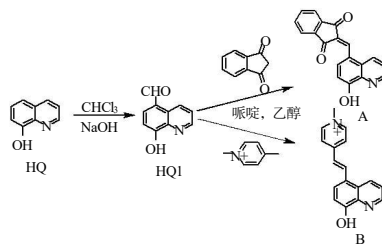


图1 染料分子A和B的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of dyes A and B

1.2.2 阵列传感敏感单元的制备

染料分子A溶液:称取0.8mg染料分子A粉末于5mL容量瓶中,用无水乙醇定容,配制成 5×10^{-4} mol/L的染料分子A储备液,置于2~5℃保存待用。染料分子B溶液:称取0.7mg染料分子B粉末于5mL

容量瓶中,用无水乙醇定容,配制成 5×10^{-4} mol/L 的染料分子 B 储备液,置于 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存待用。5%二苯胺乙醇溶液:称取 0.5g 二苯胺于烧杯中,加入 9.5g 乙醇溶液,完全溶解后置于离心管中, $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存待用。60%乙二胺丙酮溶液:称取 6g 乙二胺于烧杯中,加入 4g 丙酮溶液,混匀后,置于离心管中, $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存待用。0.1 ~ 0.2mol/L 高锰酸钾溶液:称取 1.0g 固体 KMnO_4 于大烧杯中,加水至 30mL,煮沸约 1h(补足水分),静置冷却后用微孔玻璃漏斗过滤,滤液装入棕色细口瓶中, $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存待用。使用时取上清液利用草酸钠进行标定,采用去离子水稀释到需要浓度。控制点溶液:量取一定的去离子水,置于离心管中, $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存待用。

1.2.3 比色传感阵列的构建

分别取 100 μL 的 5%二苯胺乙醇溶液、60%乙二胺丙酮溶液、0.1 ~ 0.2mol/L 高锰酸钾溶液、染料分子 A 储备液、染料分子 B 储备液、去离子水加入 96 孔板中,制成液体比色传感器阵列。

1.2.4 待测样品的制备

以 DMSO 为溶剂,分别配制 10mL 3×10^{-3} mol/L TNT (2, 4, 6-三硝基甲苯)、PA (2, 4, 6-三硝基苯酚) 和 Tetryl (特屈儿) 炸药溶液,作为待测样品储备液。

1.2.5 样品的测试方法

在液体比色传感阵列中的每个敏感点中分别加入 20 μL 的待测样品,平行进行 5 次实验。使用照相机对加入样品前后的比色传感阵列拍照,得到 2 张图片。使用 Python 在 Visual Studio Code 与 Anaconda3 搭建的虚拟环境下对这 2 张图片所对应的敏感点的 RGB 值收集并作差,对 RGB 差值进行 2 次归一化处理,得到对应待检样品的“指纹图谱”。使用 SPSS 软件对 5 次平行实验的 RGB 差值进行 PCA、HCA、LDA 模式识别。

2 结果与讨论

2.1 爆炸物鉴别的指纹图谱分析

液体比色传感阵列识别 TNT、PA、Tetryl 的指纹

图谱如图 2 所示。由图 2 可知:3 种爆炸物的指纹图谱中存在着明显的差异性,这是由于各种阵列敏感点与爆炸物分子之间存在相互作用关系(如氧化还原反应、分子间电荷转移作用、氢键、范德华力等)。阵列传感分析模式可有效体现爆炸物分子与敏感单元的作用效果,避免单一传感单元识别爆炸物时因为结构类似而导致假阳性的误判,从而提高对 TNT、PA、Tetryl 的准确区分能力,实现对爆炸案件现场痕量爆炸物的快速可视化识别。

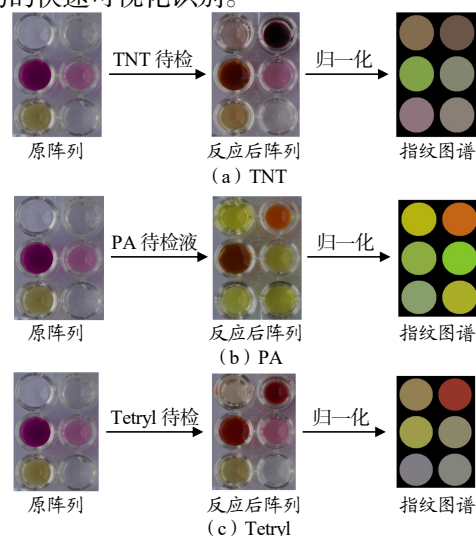


图 2 TNT、PA、Tetryl 的指纹图谱
Fig.2 Fingerprint spectra of TNT, PA, Tetryl

2.2 主成分分析 (PCA)

PCA 是数据降维的一种方法,即用较少的几个综合变量指标代替原来较多而复杂的变量指标,这些较少的综合变量指标需尽量多地反映原来的变量所包含的信息。实验中对每一种爆炸物重复测定 5 次,每次测定得到由 6 个不同颜色差值组成的指纹图谱,其中每个颜色差值由 RGB 3 个颜色通道的像素值组成,即对于每一种爆炸物,共计由 $3 \times 6 \times 5 = 90$ 个维度的数据表示。图 3 为前 10 种主成分的累计方差贡献值柱状图。由图 3 可知,前 3 种主成分反映了总信息量的 91.61%,基本能反映原来变量的信息,故选取前 3 个维度作为区分不同爆炸物的特征空间。

图 4 为 3 种爆炸物的前 3 种主成分分析散点图。由图 4 可知,该特征空间内,3 种不同爆炸物的空间距离较远,而同种爆炸物之间的空间距离较近,由此推断该特征空间能够实现 TNT、PA、Tetryl 等爆炸物的区分。其中,第 1 主成分顺序为: TNT、PA、Tetryl,

显示主成分 1 中 TNT 与 PA 相近,与指纹图谱相对应,TNT 与 PA 指纹图谱相近与 Tetryl 相差最大,可知投影顺序和反应显著的敏感点数量和作用强弱相关。第 2 主成分顺序为: TNT、Tetryl、PA,显示 TNT 与 Tetryl 接近,可推测主要是由于敏感点 A 中的二苯胺与 TNT 和 Tetryl 苯环上除硝基外的其他官能团发生反应,导致苯环上的电子转移,进而引起强烈的颜色响应。PA 含有-OH,更与二苯胺没有颜色响应。所以第 2 主成分投影顺序主要由苯环上的官能团决定。

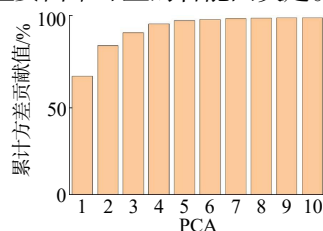


图 3 前 10 种主成分的累计方差贡献值柱状图
Fig.3 The cumulative variance contribution value histogram of the first 10 principal components

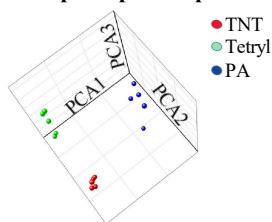


图 4 3 种爆炸物的前 3 种主成分分析散点图
Fig.4 The first 3 principal component analysis scatter plots of 3 different explosives

2.3 分层聚类分析 (HCA)

HCA 是根据实验之间的相关程度,对样品或指标进行分类的一种多元统计分析方法。聚类图可展示不同爆炸物与敏感物质作用结果的相似程度,同时也反映了平行样品间的差异。图 5 为 3 种爆炸物样品的分层聚类分析图。

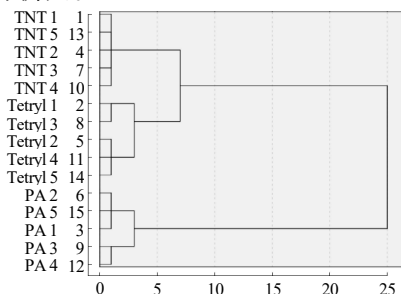


图 5 3 种爆炸物样品的分层聚类分析图
Fig.5 Hierarchical cluster analysis diagram of 3 kinds of explosive samples

由图 5 可知,利用爆炸物两两间的平方欧氏距离

来分组,每种爆炸物的 5 次平行测试结果均能很好地聚在一类,TNT 和 Tetryl 结构相似且均为偏中性分子,率先聚在一起,PA 具有较强的酸性,导致其与 TNT 和 Tetryl 相距较远,最后聚为一大类。这意味着该化学传感阵列识别 3 种爆炸物具有很好的重现性,能够准确地区分爆炸物的种类。

2.4 线性判别分析 (LDA)

LDA 又称“分辨法”,是一种监督学习的降维且可分类的技术,既在分类确定的条件下,根据某一研究对象的各种特征值判别其类型归属问题的一种多变量统计分析方法。其原理是设法将单个样本投影到一条直线上,使得同类样本的投影点尽可能接近,不同类别样本的投影点尽可能远离;当对新样本进行分类时,将其投影到同样的直线上,再根据投影点的位置来确定新样本的类别。与 PCA 不同的是, LDA 选择分类性能最好的投影方向, PCA 选择样本点投影最大方差的方向。

运用 SPSS 软件对实验数据中 3 种爆炸物作用后的 RGB 差值进行 Fisher 线性判别分析,获得第一典则函数方差占比 72.4%,第二典则函数方差占比 27.6%。首先使用 15 个样本数据(3 种爆炸物作用后的 RGB 差值)作为训练样本,建立判别函数,然后再将新的 3 种爆炸物作用后的 RGB 差值测试样本代入判别函数中进行测算,该函数能够成功对测试样本数据进行区分,准确率达到 100%。结果表明该传感阵列可以对 3 种爆炸物进行很好地分类,且平行测试样本能够很好地聚到一起,具有良好的稳定性和重复性。

2.5 最低检测浓度分析

样品的最低检测浓度是考察传感阵列灵敏度的重要指标之一。为验证该传感阵列的最低检测浓度,采用 DMSO 溶液逐渐稀释 3 种爆炸物的储备液,获得浓度分别为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的待测溶液。通过 PCA、HCA 和 LDA 可以确定,当浓度分别为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 和 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时均能够有效分析出 3 种爆炸物的种类,当浓度为 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,分析结果

出现了明显偏离。因此,3种爆炸物的最低检测浓度均为 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2.6 实际样本分析

为验证该传感阵列的实际应用能力,选取真实案件中送检的15种“疑似爆炸物”进行分析。分别称取“疑似爆炸物”约0.5g,采用2mL DMSO进行提取,利用0.22 μm 的有机膜进行过滤,获取待测溶液。通过传感阵列对待测溶液进行检测,获取指纹图谱,利用PCA、HCA和LDA对15种“疑似爆炸物”进行分析,检验结果如表1所示。由表1可知,该传感阵列的检测结果显示与中华人民共和国公共安全行业标准(GA/T 1658-2019 法庭科学 三硝基甲苯(TNT)检验 气相色谱-质谱法)方法的测试结果一致。因此,该传感阵列可以应用于爆炸案件现场TNT、Tetryl、PA爆炸物种类的准确、快速、可视化区分。

表1 15种“疑似爆炸物”样品的检测结果

Tab.1 Test results of 15 “suspected explosives” samples

样本	PCA 结果	HCA 结果	LCA 结果	行业标准方法检测结果
1	TNT	TNT	TNT	TNT
2	Tetryl	Tetryl	Tetryl	Tetryl
3	Tetryl	Tetryl	Tetryl	Tetryl
4	TNT	TNT	TNT	TNT
5	TNT	TNT	TNT	TNT
6	TNT	TNT	TNT	TNT
7	TNT	TNT	TNT	TNT
8	TNT	TNT	TNT	TNT
9	PA	PA	PA	PA
10	TNT	TNT	TNT	TNT
11	TNT	TNT	TNT	TNT
12	TNT	TNT	TNT	TNT
13	TNT	TNT	TNT	TNT
14	TNT	TNT	TNT	TNT
15	PA	PA	PA	PA

3 结论

本研究将2种染料和3种敏感溶液结合构建了可视化识别TNT、PA、Tetryl 3种爆炸物的新型液体传感阵列。通过采集RGB数据信息获取了准确判别3种爆炸物种类的指纹图谱,采用PCA、HCA、LDA 3种不同的数学分析方法,分别实现了对TNT、PA、Tetryl 3种爆炸物的准确区分和正确分类,准确率达100%。该传感阵列的样品最低检测浓度为 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,针对爆炸案件中15种“疑似爆炸物”进行了检验,检测结果与中华人民共和国公共安全行业

标准方法的检测结果相一致。因此,本文的可视化液体阵列可以作为爆炸案件现场“疑似爆炸物”初步检验方法,在公共安全领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 王玲,桂阳海,张顺平,等.电子鼻在危险爆炸物检测中的应用研究[J]. 传感技术学报, 2007(1): 42-45.
- [2] Ewing R G, Atkinson D A, Eiceman G A, et al. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds[J]. Talanta, 2001, 54(3): 515-529.
- [3] Forbes T P, Sisco E. Recent advances in ambient mass spectrometry of trace explosives[J]. Analyst, 2018, 143(9): 1948-1969.
- [4] Walsh M E. Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector[J]. Talanta, 2001(54): 427-438.
- [5] Shemer B, Yagur-Kroll S, Hazan C, et al. Aerobic transformation of 2,4-dinitrotoluene by escherichia coli and its implications for the detection of trace explosives[J]. Appl Environ Microbiol, 2018, 84(4): e01729-17.
- [6] Huang X W, Zou X B, Shi J Y, et al. Colorimetric sensor arrays based on chemo-responsive dyes for food odor visualization [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018(81): 90-107.
- [7] Lu W, Dong X, Qiu L, et al. Colorimetric sensor arrays based on pattern recognition for the detection of nitroaromatic molecules[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017(326): 130-137.
- [8] Peters K L, Corbin I, Kaufman L M, et al. Simultaneous colorimetric detection of improvised explosive compounds using microfluidic paper-based analytical devices (μ PADs)[J]. Anal Methods, 2015(7): 63-70.
- [9] Askim J R, Li Z, La G, et al. An optoelectronic nose for identification of explosives[J]. Chemical science, 2016, 7(1): 199-206.
- [10] 尹正日,李宏达,尹炳柱.一种基于半菁染料的双重传感高选择性氟离子探针[J].化学试剂, 2012, 34(6): 539-541.