



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Non-invasive detection of pre explosive Ammonium Nitrate concealed in polymer containers by Deep Raman

Marziyeh Hemati Farsani¹, Seyyed Mohammad Reza Darbani^{2*}, Abolhasan Mobashery³

Faculty of Applied Science, Malek Ashtar University of Technology, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 05/Feb/2022

Revised: 20/Aug/2022

Accepted: 21/Aug/2022

Keywords:

Deep Raman Spectroscopy, Spatial Offset, Time Resolved, Ammonium nitrate, High Density Polyethylene (HDPE), Polypropylene (PP)

ABSTRACT

Non-invasive detection of explosive materials concealed in the container is became one of the defense priorities, due to the increasing of organized crimes and terrorist activities. In this research, detection of ammonium nitrate(AN) concealed in common polymer containers such as polypropylene(PP) and high density polyethylene (HDPE) using different Deep Raman techniques such as spatial offset Raman spectroscopy (SORS), time-resolved Raman spectroscopy (TRRS) and the integration of these two techniques is known as time resolved spatially offset Raman spectroscopy(TR-SORS) has been performed. Since the ability to detection of explosives at a safe distance is a critical issue in the defense, a stand-off Deep Raman set-up at a distance of 5m was set up to detect AN concealed in HDPE container. The SORS ratio has been considered as a criterion, to evaluate the accuracy of the performance and to express a measure of the correctness of the qualitative identification, in all recorded spectra. This value in the TR-SORS technique for detection of AN in the PP container in the near distance, HDPE container in the near and far distance was 3.3, 11.5, and 3.5, respectively. The results of research showed that the integration of spatial offset Raman spectroscopy and time-resolved Raman spectroscopy will improve the SORS ratio, which is important in the safe identification of suspicious packages without harming the package and the user.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.26157.2051>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license.(<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Physics. E-mail address: Darbani@mut-es.ac.ir

How to cite this article: Hemati Farsani, M., Darbani, S. M. R., & Mobashery, A. (2023). Non-invasive detection of pre explosive Ammonium Nitrate concealed in polymer containers by Deep Raman. *Applied Chemistry*, (18)66, 187-206. (in Persian)

آشکارسازی غیرمخرب پیش ماده انفجاری آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش‌های

پلیمری توسط طیف‌سنجی رامان عمیق

مرضیه همتی فارسانی، سیدمحمد رضا دربانی*، ابوالحسن مبشری

مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۱۱/۱۶ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۵/۲۹ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۵/۳۰

چکیده

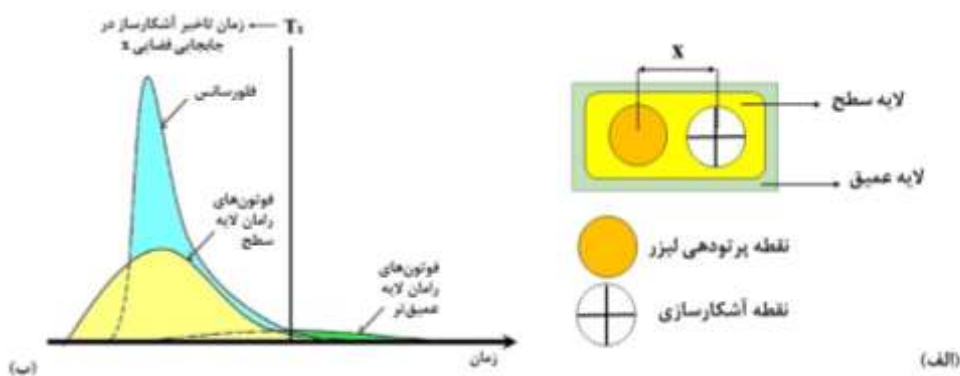
افزایش جنایت‌های سازمان یافته و فعالیت‌های تروریستی، آشکارسازی غیرمخرب مواد انفجاری پنهان شده در پوشش را به یکی از اولویت‌های دفاعی تبدیل نموده است. در این پژوهش آشکارسازی آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش‌های پلیمری متداولی مانند پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن چگالی بالا با استفاده از روش‌های مختلف رامان عمیق همانند طیف‌سنجی رامان جابجایی فضایی (SORS)، طیف‌سنجی رامان تفکیک زمانی (TRRS) و ترکیب این دو روش به نام طیف‌سنجی رامان جابجایی فضایی تفکیک زمانی (TR-SORS) انجام شده است. از آنجایی که توانایی آشکارسازی مواد منفجره از فاصله ایمن یک مساله حیاتی در پدافند دفاعی است، چیدمان راه دور رامان عمیق در فاصله ۵ متر به منظور شناسایی آمونیوم نیترات در پوشش پلی‌اتیلن چگالی بالا برپا شده است. برای ارزیابی دقت عملکرد و همچنین بیان سنج‌های از درستی شناسایی کیفی انجام شده، در تمامی طیف‌های ثبت شده، نسبت SORS به عنوان معیار در نظر گرفته شده است. این مقدار در روش TR-SORS برای آمونیوم نیترات در پوشش پلی‌پروپیلن در فاصله نزدیک، ۳/۳ و در پلی‌اتیلن چگالی بالا در فاصله نزدیک و دور بترتیب مقادیر ۱۱/۵ و ۳/۵ بدست آمد. نتایج پژوهش نشان داد که تلفیق روش‌های طیف‌سنجی رامان جابجایی فضایی و طیف‌سنجی رامان تفکیک زمانی باعث بهبود نسبت SORS خواهد شد که این مساله در شناسایی بسته‌های مشکوک بدون آسیب زدن به بسته‌بندی و کاربر حائز اهمیت است.

کلمات کلیدی: طیف‌سنجی رامان عمیق، جابجایی فضایی، تفکیک زمانی، آمونیوم نیترات، پلی‌اتیلن چگالی بالا، پلی‌پروپیلن.

۱- مقدمه

شناسایی مواد دارای پوشش مخصوصاً مواد سمی، فرار و مواد پرانرژی‌ای که به هر نحوی در مواد دیگری بسته‌بندی شده باشند، در حوزه صنایع دارویی، صنایع دفاعی، امنیت ملی و گمرگ از اهمیت بالایی برخوردار است. در چنین مواردی هدف شناسایی ماده بدون آسیب زدن به پوشش و بسته‌بندی است. علاوه بر این حفظ فاصله ایمن کاربر برای شناسایی و خنثی کردن بسته‌های انفجاری در کمترین زمان ممکن اهمیت ویژه‌ای دارد [۱-۳]. یکی از کارآمدترین و غیرمخرب‌ترین روش‌های شناسایی مواد به‌ویژه در شناسایی و آنالیز مواد انفجاری، روش طیف‌سنجی مولکولی رامان است که بدلیل ویژگی‌های انحصاری نظیر سرعت بالا، عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه، حساسیت بالا، درجا و آنی بودن و همچنین قابلیت به‌کارگیری در محیط‌های هیدراته در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۴ و ۵]. علی‌رغم مزایای منحصر بفرد این روش، ضعیف بودن شدت سیگنال یکی از

محدودیت‌های اصلی این روش است. چرا که اساس این روش بر مبنای پراکندگی فوتون بوده و از هر 10^6 فوتون تنها یک فوتون پراکنده رامان داریم، که این خود سبب ضعیف شدن شدت می‌شود [۶]. علاوه بر این، روش رامان معمولی در آشکارسازی اهداف دارای پوشش دارای محدودیت است. برای حل این چالش روش طیف‌سنجی رامان عمیق برای اولین بار توسط ماتوسک^۱ و همکارانش معرفی شد [۷ و ۸]. این روش توانمندی آنالیز مواد از زیر لایه‌های کدر و غیرشفاف و یا به عبارتی محیط‌های پخش‌کننده پراکندگی^۲ را دارد. این ویژگی سبب شده که برای کاربردهای متنوعی از قبیل تجزیه و تحلیل مواد منفجره خطرناک و ناشناخته در داخل پوشش‌های گوناگون نظیر پلیمرهای شفاف و مات، پاکت‌های کاغذی و بطری‌های شیشه‌ای [۹ و ۱۰]، محصولات دارویی دارای بسته‌بندی [۱۱ و ۱۲]، و ویژگی‌های زیرسطحی در بافت بیولوژیکی بکار گرفته شود [۱۳ و ۱۴]. در روش طیف‌سنجی رامان عمیق، برخلاف رامان معمولی که در آن نور پراکنده شده از نمونه دقیقاً در همان محل برانگیختگی جمع‌آوری می‌شود، با استفاده از چیدمان اپتیکی بین نقطه تابش لیزر و نقطه جمع‌آوری طیف رامان جدایی فضایی ایجاد می‌شود. این روش به نام طیف‌سنجی رامان جابجایی فضایی^۳ (SORS) شناخته شده است [۱۵ و ۱۶]. جابجایی فضایی ایجاد شده در شکل ۱ الف نشان داده شده است. با دور شدن از نقطه برانگیختگی لیزر، سهم طیف لایه‌های سطحی به سرعت کاهش و شدت طیف لایه‌های پایین‌تر افزایش پیدا می‌کند. در واقع پراکندگی چندگانه فوتون‌های لایه‌های زیرین باعث مهاجرت فوتون‌ها به نواحی دورتر از نقطه تابش لیزر شده و امکان شناسایی لایه‌های زیرین پوشش را فراهم می‌نماید [۱۷].



شکل ۱ الف-جابجایی فضایی در روش SORS ب: نمایه زمانی فوتون‌های رامان سطح، لایه‌های عمیق و فلورسانس [۱۸].
 x: مقدار جابجایی فضایی T_x : شروع زمان تاخیر آشکارساز در کمترین مقدار فلورسانس

برای کاهش فلورسانس سطح و همچنین ثبت طیف رامان لایه‌های پایین‌تر ماده، علاوه بر روش جابجایی فضایی می‌توان از روش تفکیک زمانی نیز استفاده کرد که با عنوان طیف‌سنجی رامان تفکیک زمانی^۴ (TRRS) شناخته می‌شود و در آن امکان حذف

¹ Matousek
² Diffusely Scattering Media
³ Spatial Offset Raman Spectroscopy
⁴ Time Resolved Raman Spectroscopy

فلورسانس لایه‌های سطحی فراهم می‌شود. در این روش با توجه به متفاوت بودن نمایه^۱ زمانی نشر فلورسانس با زمان گسیل فوتون‌های رامان سطح و فوتون‌های رامان لایه عمیق، می‌توان با انتخاب پنجره تاخیر^۲ مناسب، تابش پس‌زمینه فلورسانس و شدت سیگنال رامان سطح را کاهش داد [۱۸ و ۱۹]. در واقع پراکندگی چندگانه فوتون‌های لایه‌های زیرین پوشش باعث می‌شود که این فوتون‌ها در مقایسه با فوتون‌های لایه سطحی با یک تاخیر زمانی از مرتبه نانو ثانیه به آشکارساز برسند. بنابراین، با تنظیم پنجره تاخیر در کمترین زمان فلورسانس تابشی (زمان T_x) می‌توان تابش فلورسانس و شدت سیگنال رامان سطح را تضعیف و شدت سیگنال لایه‌های عمیق‌تر را ثبت کرد. این نمایه‌های زمانی متفاوت در شکل ۱.ب به تصویر کشیده شده است.

هدف از این پژوهش آشکارسازی پیش ماده انفجاری آمونیوم نترات^۳ (AN) پنهان شده در پوشش است. معمولاً در اقدامات تروریستی و خرابکارانه برای استتار کردن و یا حمل و نقل مواد انفجاری از پوشش‌های تجاری پلاستیکی و پلیمری نظیر پلی‌پروپیلن^۴ (PP) و پلی‌اتیلن چگالی بالا^۵ (HDPE) استفاده می‌شود. در واقع علت بکارگیری این پوشش‌های متداول سبک بودن، عدم واکنش تخریبی با نمونه و همچنین عدم قابلیت شناسایی توسط روش‌های مرسوم بکار رفته در گیت‌های امنیتی و مکان‌های تجمعی می‌باشد. در پژوهش‌های بسیاری از طیف‌سنجی رامان برای آشکارسازی مواد منفجره مبتنی بر AN استفاده شده است. در بیشتر این مطالعات مقادیر ناچیز AN یا ANFO در حالت جامد که بر روی انواع مختلفی از زیرلایه رسوب داده شده‌اند، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است [۲۰-۲۳] که در تعداد محدودی از پژوهش‌ها، حد تشخیص AN گزارش شده است [۲۴ و ۲۵]. در پژوهشی که در سال ۲۰۲۰ انجام شده است، حد مطلق تشخیص^۶ (aLOD) آمونیوم نترات در آب به عنوان حداقل مقدار آنالیت قابل تشخیص و حد نسبی تشخیص^۷ (rLOD)، بعنوان حداقل غلظت قابل تشخیص آنالیت گزارش شده است [۲۶]. در تمامی این پژوهش‌ها ماده مورد نظر بدون پوشش بوده و تحقیقات بیشتر جنبه کمی و محاسباتی داشته است.

AN یک نمک اکسید کننده معدنی است که اگرچه به خودی خود یک ماده منفجره نیست، با این حال، هنگامی که با سوخت مخلوط می‌شود، به یک پیش ماده منفجره قوی تبدیل می‌شود. به همین دلیل AN یک ترکیب ضروری در تقریباً همه مواد منفجره تجاری است و به دلیل دسترسی گسترده آن، مواد منفجره مبتنی بر AN برای ساخت مواد منفجره نیز استفاده می‌شود [۲۷ و ۲۸]. یکی از رایج‌ترین مواد منفجره مورد استفاده در ساخت وسایل انفجاری دست‌ساز^۸ (IED)، ترکیبی از آمونیوم

¹ Profile

² Gate delay

³ Ammonium Nitrate (AN)

⁴ Polypropylene (PP)

⁵ High Density Polyethylene (HDPE)

⁶ Absolute Limit of Detection (aLOD)

⁷ Relative Limit of Detection (rLOD)

⁸ Improvised Explosive Devices

نیترات و نفت کوره^۱ (FO) است که به عنوان آنفو^۲ (ANFO) شناخته شده که یک ماده منفجره ثانویه قوی است [۲۶ و ۲۹]. از دیگر مواد انفجاری مبتنی بر آمونیوم نیترات می توان به مواد منفجره دوغابی^۳ و امولسیون^۴ اشاره کرد. چون مخلوط آمونیوم نیترات و آب نمی تواند با یک آغازگر با قدرت متوسط، منفجر شود، در فرمولاسیون تجربی مواد منفجره دوغابی نیترات استرهای^۵ مانند مونو متیل آمین نیترات، اتیلن گلیکول مونو نیترات یا اتیل آمین مونو نیترات همراه با پودر آلومینیوم به عنوان حساس کننده اضافه می شود تا شروع انفجار را تسهیل کند. اکثر اجزاء شیمیایی مواد منفجره امولسیونی شبیه به مواد منفجره دوغابی است. به جای حساس کننده های بکار رفته در مواد منفجره دوغابی از تعداد زیادی از میکروکره های میان تهی از جنس شیشه یا پلاستیک در تولید مواد منفجره امولسیونی استفاده می شود تا بدین ترتیب انتشار متوالی انفجار پس از آغاز انفجار فراهم شود. اجزای شیمیایی دیگر در جدول ۱ نشان داده شده است [۳۰].

جدول ۱: درصد وزنی اجزای شیمیایی مواد منفجره مبتنی بر آمونیوم نیترات [۳۰].

| مواد منفجره دوغابی | مواد منفجره امولسیونی | مواد منفجره ANFO |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| آمونیم نیترات ۴۵/۰ | آمونیم نیترات ۷۶/۰ | آمونیم نیترات ۹۴/۰ |
| آب ۱۰/۰ | آب ۱۰/۰ | روغن سوخت ۴/۰ |
| سدیم نیترات ۱۰/۰ | روغن یا واکس ۳/۰ | |
| مونو متیل آمین نیترات ۳۰/۰ | میکروکره های شیشه ای میان تهی ۵/۰ | |
| پودر آلومینیوم ۲/۰ | پایدارکننده ها ۶/۰ | |
| پایدارکننده ها ۳/۰ | | |

در این پژوهش چیدمان طیف سنجی رامان جابجایی فضایی برای آشکارسازی ماده پیش انفجاری آمونیوم نیترات در پوشش های پلیمری پلی پروپیلن و پلی اتیلن چگالی بالا برپا و طیف مربوط به AN در جابجایی های فضایی مختلف ثبت شد. برای کاهش تابش فلورسانس ناشی از این پوشش ها روش طیف سنجی رامان تفکیک زمانی اعمال و از پنجره های تاخیری متفاوتی استفاده شد. برای حل مشکل ضعیف بودن شدت سیگنال رامان ماده هدف، از دو روش فوق بصورت تلفیقی استفاده و برای ارزیابی و مقایسه دقت عملکرد روش های فوق، نسبت سیگنال ماده هدف^۶ به سیگنال پوشش^۷ به عنوان نسبت SORS محاسبه و تغییرات آن برحسب فاصله در روش SORS و برحسب زمان در روش TRRS مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. در واقع هدف اصلی این پژوهش ارائه توانمندی روش آشکارسازی رامان عمیق در کاهش شدت فلورسانس و شدت سیگنال رامان پوشش به موازات

¹ Fuel oil

² Ammonium Nitrate Fuel Oil

³ Slurry Explosive

⁴ Emulsion Explosive

⁵ Ester

⁶ Content

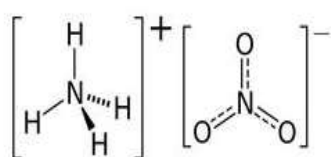
⁷ Container

افزایش شدت سیگنال رامان ماده هدف است. برای صحت‌سنجی روش از دو نوع پوشش پلیمری متفاوت برای آشکارسازی ماده یکسان آمونیوم نیترات استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- ماده شیمیایی و پوشش‌های مورد استفاده

در این پژوهش آمونیوم نیترات (۹۸٪) از شرکت Sigma مورد استفاده قرار گرفت. این ماده اشکال مختلفی به صورت مایع، جامد و به صورت بلوره‌ای دارد. برای اطمینان از برخورد پرتو لیزر به قسمتی از پوشش که ماده انفجاری در آن قرار دارد، بخش زیادی از حجم ظروف انتخابی در حدود ۱۰۰ gr با آمونیوم نیترات پر شد. ساختار شیمیایی AN در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲- ساختار شیمیایی آمونیوم نیترات

در این پژوهش، از پوشش پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن چگالی بالا با ضخامت ۲mm استفاده شد که تصویر آن‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به کوچک بودن ابعاد قطر لکه لیزر در زمان برهمکنش با سطح پوشش، تاثیر تغییر انحنای پوشش چشم‌گیر نیست. از طرفی چون ضخامت ظرف به صورت قابل توجهی کوچکتر از محتویات درون آن است، پخش‌شدگی^۱ عمدتاً در محتویات رخ داده که سبب می‌شود شکل هندسی ظروف تاثیری در نتایج آزمون‌ها نداشته باشد [۲].

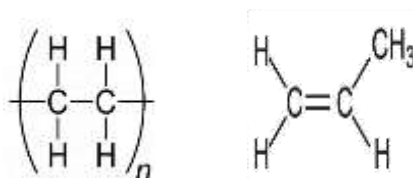
ساختار شیمیایی این پوشش‌ها در شکل ۴ نشان شده است.



(ب)

(الف)

شکل ۳- پوشش‌های پلیمری الف: PP ب: HDPE



(ب)

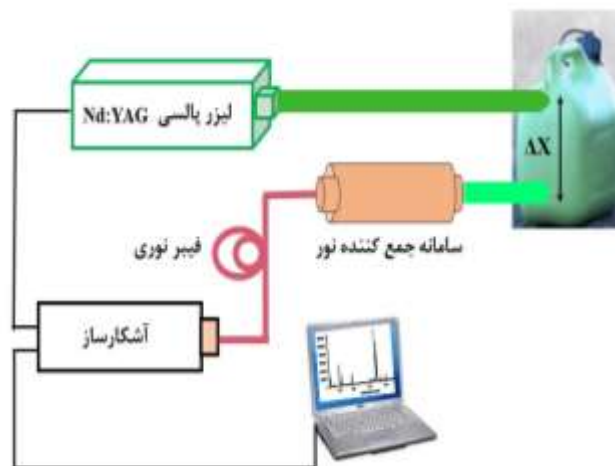
(الف)

شکل ۴- ساختار شیمیایی پوشش‌های پلیمری الف: PP ب: HDPE

^۱ Diffusion

۳-۲- چیدمان تجربی

در چیدمان تجربی برپاشده در آزمایشگاه از تابش هماهنگ دوم لیزر پالسی Nd:YAG با طول موج 532nm ، فرکانس 10Hz ، انرژی 15mJ و پهنای پالس 7ns ساخت شرکت Quantel استفاده شده است. قطر لکه لیزر در فاصله نزدیک کمتر از 10mm و در فاصله 5m متری در حدود 10mm میلی متر است. پرتو لیزر توسط ادوات اپتیکی به سمت نمونه پوشش دار هدایت و نور پراکنده شده توسط سامانه اپتیکی که برای این منظور طراحی شده بود، جمع آوری و روی دهانه فیبر متمرکز می شود. قبل از رسیدن نور پراکنده شده به فیبر از یک فیلتر میان گذر^۱ برای حذف پراکندگی رایلی استفاده شده است. برای آشکارسازی طیفها از آشکارساز^۲ ICCD مدل iStar ساخت شرکت Andor که به اسپکترومتر مدل Meshell5000 آن شرکت جفت^۳ شده است، استفاده شد. برای تحلیل طیفهای ثبت شده، از نرم افزار SOLIS استفاده شده است. برای ایجاد جابجایی فضایی در روش SORS، سامانه اپتیکی جمع کننده نور به گونه ای طراحی شده که امکان این کار را به میزان چند میلی متر فراهم می سازد. طرحواره چیدمان تجربی رامان عمیق در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- طرحواره چیدمان روش طیفسنجی رامان عمیق ΔX : جابجایی فضایی ایجاد شده در روش SORS

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- آشکارسازی AN در فاصله نزدیک در پوشش پلی پروپیلن

در گام اول طیف رامان آمونیوم نیترات استفاده شده در این آزمایش ثبت شد. تمامی طیفهای ثبت شده در این آزمایش بدون پیش پردازش طیفی است. مهمترین باندهای ارتعاشی رامان این ماده در $715\text{cm}^{-1} \nu_4(\text{NO}_3^-)$ و $1046\text{cm}^{-1} \nu_1(\text{NO}_3^-)$ قرار دارد [۳۱ و ۳۲]. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده، دو مد ارتعاشی شاخص این ماده مربوط به مد متقارن کششی^۴ نیترات

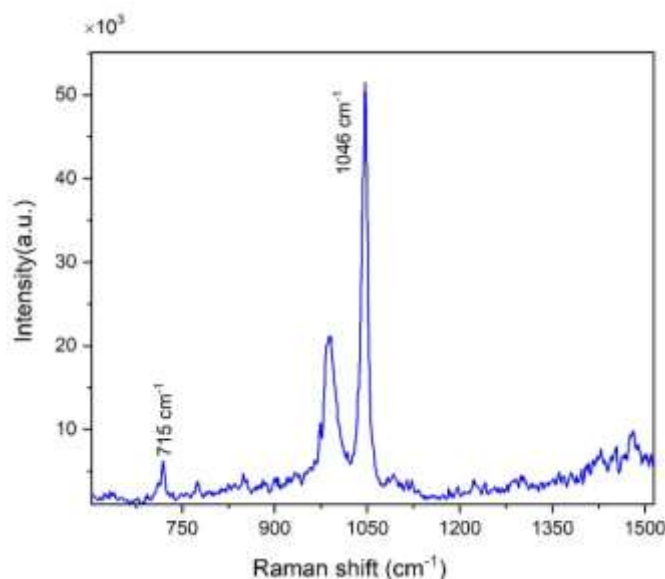
¹ Notch Filter

² Intensified Charged Coupled Device

³ Coupled

⁴ Symmetric stretching vibration

در فرکانس 1046 cm^{-1} و مد تکانه‌ای^۱ آن در 715 cm^{-1} در طیف آشکار شده است. در تمامی آزمون‌ها، اندازه‌گیری به تعداد ۱۰ بار انجام و حاصل جمع^۲ سیگنال‌ها ثبت شده است.



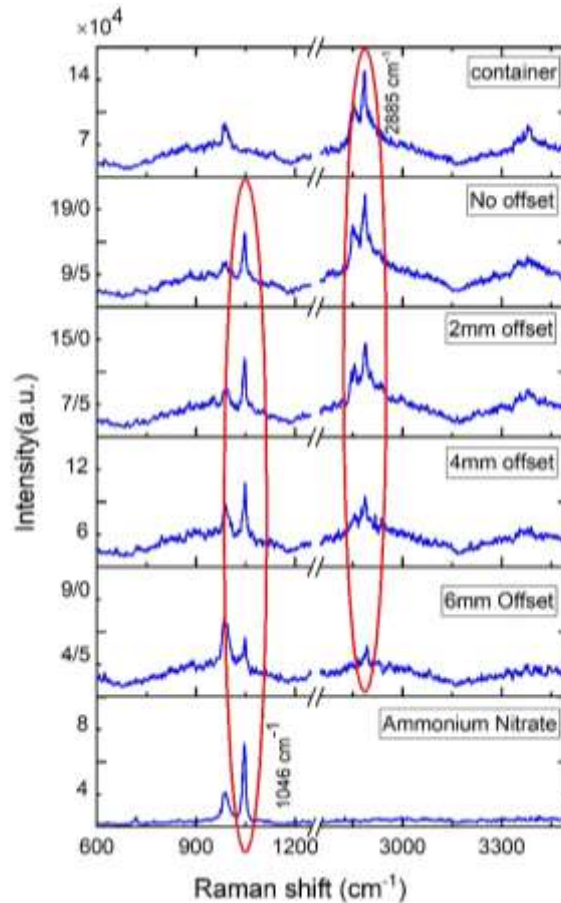
شکل ۶- طیف رامان معمولی آمونیوم نیترات

در گام بعدی آزمایش، طیف رامان پوشش پلی‌پروپیلن ثبت شد. یکی از مدهای ارتعاشی فعال این ماده در فرکانس 2883 cm^{-1} $V_1(\text{CH}_3)$ قرار دارد [۳۳]. همانطور که در نمودار بالایی شکل ۷ مشاهده می‌شود، این مد ارتعاشی در فرکانس 2885 cm^{-1} دارای قله شاخص می‌باشد. برای بررسی سیگنال آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش PP به ضخامت ۲mm، ابتدا طیف رامان ماده با پوشش مورد نظر ثبت شد که این طیف در شکل ۷ با نماد No offset نمایش داده شده است. در این حالت محل تابیدن لیزر با جمع‌آوری نور یکسان است. همانطور که مشاهده می‌شود، اضافه شدن پوشش سبب تضعیف شدید مد متقارن کششی نیترات در فرکانس 1046 cm^{-1} و سرکوب مد تکانه‌ای آن در 715 cm^{-1} شده است. برای بدست آوردن سیگنال آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش PP با استفاده از روش SORS، جابجایی‌های ۲، ۴ و ۶ میلی‌متر اعمال شد. همانطور که در شکل ۷ در نواحی مشخص شده مشاهده می‌شود، شدت قله مربوط به مد ارتعاشی فعال پلی‌پروپیلن در 2885 cm^{-1} $V_1(\text{CH}_3)$ با افزایش جابجایی در ۲ میلی‌متر کاهش و شدت قله نیترات در 1046 cm^{-1} افزایش یافته است. برای بررسی دقیق‌تر این مقادیر در قسمت بعد به تفصیل در مورد نسبت SORS بحث خواهد شد.

¹ Rocking vibration

² Accumulation

برای کاهش فلورسانس پوشش از روش TRRS استفاده شده است. در این روش، بین زمان تابش نور لیزر و شروع داده برداری از ماده، زمان های تاخیری متفاوت ۴۰ تا ۲۰۰ نانوثانیه اعمال که بهترین شدت سیگنال با کمترین سهم فلورسانس در تاخیر زمان ۱۶۰ نانوثانیه حاصل و ثبت گردید.

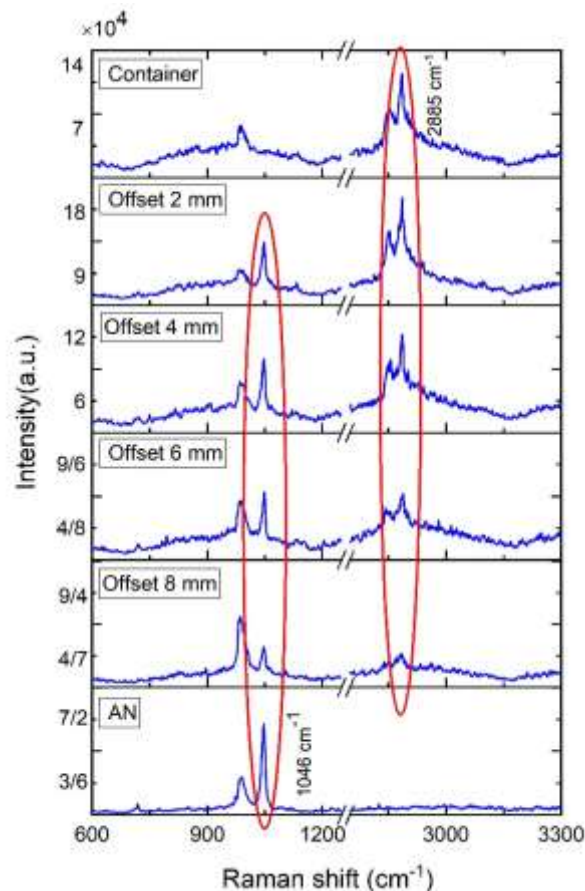


شکل ۷- طیف SORS آمونیوم نیترات با پوشش پلی پروپیلن در جابجایی های متفاوت

به منظور بهبود شدت سیگنال نیترات آمونیوم، در پوشش PP، تلفیق دو روش SORS و TRRS استفاده شد. که به روش طیف سنجی رامان جابجایی فضایی تفکیک زمانی^۱ (TR-SORS) معروف است. برای این منظور، ابتدا تاخیر زمانی بهینه ۱۶۰ نانوثانیه که در قسمت قبل حاصل شد، اعمال و سپس در جابجایی های فضایی ۲، ۴، ۶ و ۸ میلی متر طیف ماده ثبت شد. همان طور که در شکل ۸ در نواحی مشخص شده مشاهده می شود، با افزایش جابجایی فضایی از ۲ تا ۸ میلی متر شدت قله مربوط به پوشش در 2885 cm^{-1} کاهش یافته است. کاهش شدت قله های مربوط به پوشش پلی پروپیلن نشان دهنده کاهش تعداد فوتون های سطحی رسیده به آشکار ساز و موفقیت آمیز بودن روش رامان تفکیک زمانی در کاهش شدت فلورسانس سطح است. از سویی دیگر افزایش شدت سیگنال آمونیوم نیترات با افزایش جابجایی فضایی ایجاد شده در روش SORS نشان دهنده

¹ Time Resolved Spatial Offset Raman Spectroscopy

رسیدن فوتون‌های بیشتری از لایه عمق به آشکارساز است. بنابراین تلفیق دو روش می‌تواند به نحو چشمگیری به کاهش شدت فلورسانس سطح و افزایش شدت قله‌های مربوط به ماده کمک نماید.



شکل ۸- طیف TR-SORS آمونیوم نیترات با پوشش پلی‌پروپیلن در زمان بهینه تاخیر ۱۶۰ نانوثانیه در جابجایی‌های مختلف

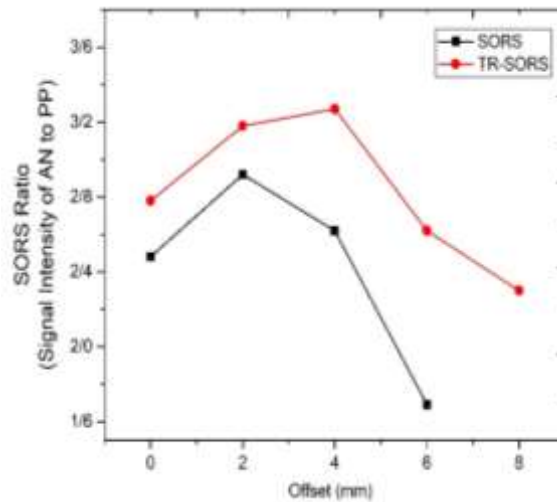
۳-۱-۱- نسبت SORS

در روش‌های متنوع طیف‌سنجی، SNR^۱ از نسبت شدت قله سیگنال ماده هدف به نوفه پیوستار زمینه حاصل می‌شود [۲، ۳۴ و ۳۵]. هدف از ارائه نسبت SORS^۲، بیان سنج‌های از درستی شناسایی کیفی صورت گرفته است. در واقع محاسبه این نسبت به این دلیل انجام شده است که نشان دهیم در چه جابجایی فضایی یا تاخیر زمانی، قله‌های رامان ماده هدف قابل تفکیک از قله‌های شدت فلورسانس پس‌زمینه و شدت سیگنال پوشش است [۲، ۱۶ و ۳۶]. برای محاسبه نسبت SORS، در AN دارای پوشش پلی‌پروپیلن، شدت قله رامان در پیوند کششی متقارن نیترات در طول موج 1046 cm^{-1} به شدت قله پلی‌پروپیلن در طول موج 2885 cm^{-1} $V_1(\text{CH}_3)$ تقسیم شد. مقدار این کمیت در جابجایی‌های ۰، ۲، ۴ و ۶ میلی‌متر در روش SORS محاسبه و با

^۱ Signal to Noise Ratio(SNR)

^۲ SORS Ratio

مقادیر بدست آمده در روش TR-SORS در جابجایی های ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ میلی متری در زمان بهینه تاخیر ۱۶۰ نانوثانیه مقایسه شد. نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ - نسبت SORS آمونیوم نیترات دارای پوشش پلی پروپیلن در دو روش SORS و TR-SORS

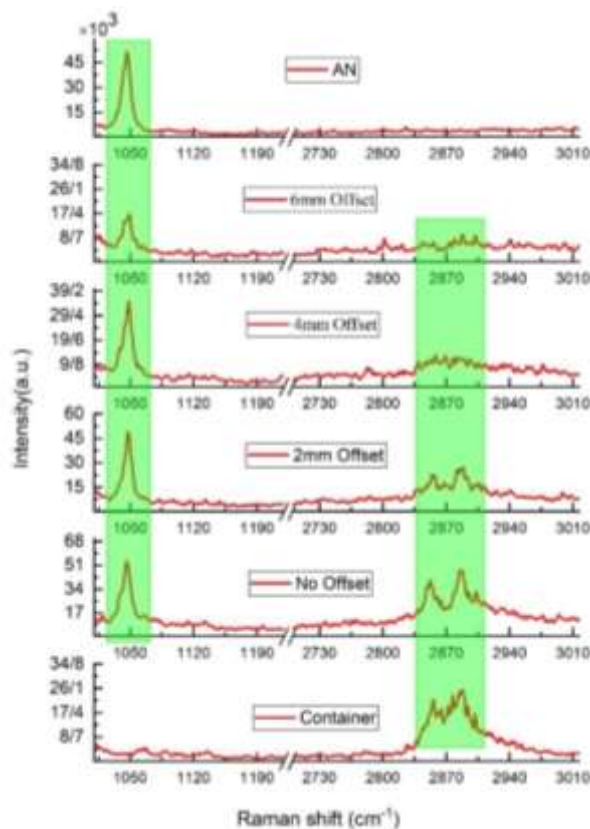
همانطور که در شکل ۹ مشاهده می شود، بیشترین مقدار شدت سیگنال AN به شدت سیگنال PP در روش SORS در فاصله نزدیک در جابجایی فضایی ۲mm، مقدار ۲/۹ است که این نسبت در جابجایی های بالاتر کاهش یافته است. بالاترین مقدار این پارامتر با شاخص ۳/۳ در روش TR-SORS در جابجایی فضایی ۴mm حاصل شده است که در واقع نشان دهنده آن است که جابجایی نیز دارای یک مقدار بهینه در نسبت شدت سیگنال AN به شدت سیگنال PP است و افزایش بیشتر جابجایی بعد از این مقدار بهینه بدلیل کاهش شدید فوتون های لایه های عمیق در فواصل دورتر سبب کاهش سیگنال رامن خواهد شد.

با مقایسه نسبت SORS در دو روش بکارگرفته شده، مشاهده می شود که در روش TR-SORS در تمامی این جابجایی ها، این نسبت در مقایسه با روش SORS افزایش یافته است. این موضوع نشان دهنده آن است که استفاده از روش تفکیک زمانی در کنار جابجایی فضایی می تواند به صورت قابل ملاحظه ای در بهبود این پارامتر موثر باشد. تاثیر این امر را می توان ناشی از کاهش شدت فلورسانس پوشش توسط تاخیر زمانی ایجاد شده در روش رامن تفکیک زمانی نسبت داد. تحقیقات نشان داده است که این نسبت در چیدمان SORS با افزایش جابجایی های فضایی بصورت یکنواخت افزایش نمی یابد و پس از رسیدن به یک مقدار حداکثری، شروع به کاهش می کند. این آهنگ تغییرات با تعداد جابجایی های بیشتر در آزمایش ها مشاهده شده که با نتایج حاصل از این پژوهش نیز هم خوانی دارد [۱۶]. اگرچه روند شدت قله های هر دو ماده هدف و پوشش با افزایش جابجایی فضایی کاهش می یابند، اما این کاهش در قله های رامن پوشش سریعتر به وقوع می پیوندد. این تغییر به دلیل ضخامت کم پوشش نسبت به ماده هدف است که سبب انتشار فوتون های تحریکی و پراکندگی فوتون های رامن تولید شده بیشتری در ماده هدف

خواهد شد. در نتیجه به صورت خلاصه، افزایش تعداد برهمکنش فوتون‌های برانگیخته در جهت جانبی در ماده بسیار بیشتر از پوشش است [۲].

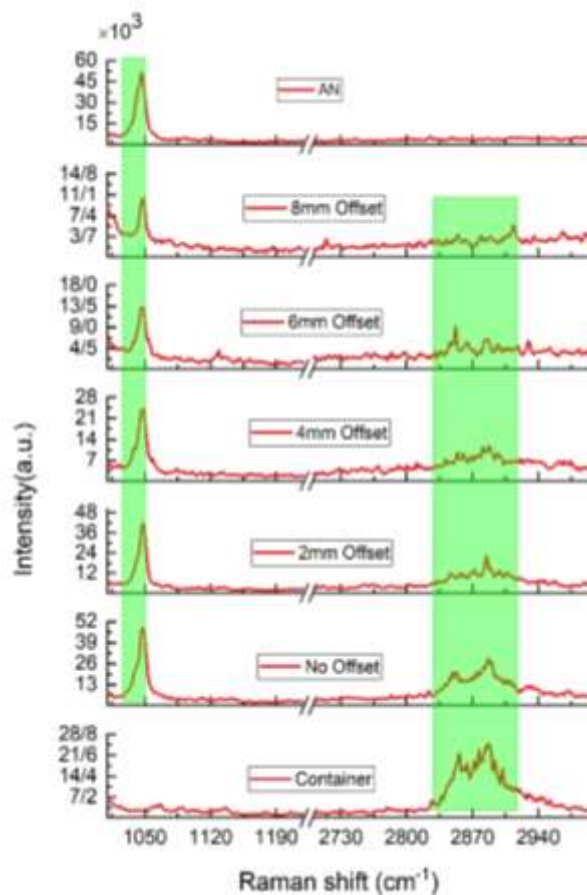
۳-۲- آشکارسازی AN در فاصله نزدیک در پوشش HDPE

پوشش HDPE دارای چند قله شاخص در محدوده $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ است [۳۷-۳۹]. دو قله شاخص دیگر این پوشش در $2845\text{ cm}^{-1} V_3(\text{CH}_2)$ و $2883\text{ cm}^{-1} V_1(\text{CH}_2)$ قرار دارند [۴۰]. از آنجایی که طیف‌سنج بکارگرفته شده در این پژوهش توانایی ثبت طیف تا فرکانس 3000 cm^{-1} را دارا بود، دو قله شاخص مربوط به پیوند CH_2 این پوشش در 2885 cm^{-1} و 2885 cm^{-1} شناسایی شدند که با نتایج پژوهشی که توسط صنایع دفاعی هند در سال ۲۰۱۹ صورت گرفته است، هم‌خوانی دارد [۴۱]. همان‌طور که در شکل ۱۰ با نوار سبز رنگ مشخص شده است. با افزایش جابجایی فضایی تا ۶ میلی‌متر، شدت قله مربوط به پوشش در دو سیگنال 2885 cm^{-1} و 2885 cm^{-1} بصورت محسوسی کاهش یافته است. در واقع با فاصله گرفتن از ناحیه برانگیخته شده توسط لیزر، تعداد کمتری از فوتون‌های سطحی مربوط به پوشش HDPE به آشکارساز می‌رسند که این امر سبب شده سیگنال‌های پوشش ضعیف شده و سیگنال‌های ماده درون پوشش با سهولت بیشتری شناسایی شوند. در روش تفکیک زمانی طیف‌سنجی رامان برای حذف فلورسانس مربوط به ماده و پوشش HDPE، پنجره‌های زمانی مختلفی در بازه $0-150\text{ ns}$ اعمال و با بررسی داده‌ها، زمان تاخیر بهینه در 100 نانوثانیه حاصل شد.



شکل ۱۰- طیف SORS آمونیوم نیترات با پوشش HDPE در جابجایی‌های متفاوت

با توجه به نتایج حاصل شده از دو روش SORS و TRRS، ابتدا تاخیر زمانی ۱۰۰ نانوثانیه به چیدمان اعمال و در جابجایی های فضایی مختلف در بازه ۰ تا ۸ میلی متر، طیف آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش HDPE ثبت شد. همان طور که در شکل ۱۱ در نوار سبزرنگ مشاهده می شود، با افزایش جابجایی تا ۸ میلی متر شدت قله مربوط به پوشش در 2885 cm^{-1} و 1050 cm^{-1} کاهش یافته است



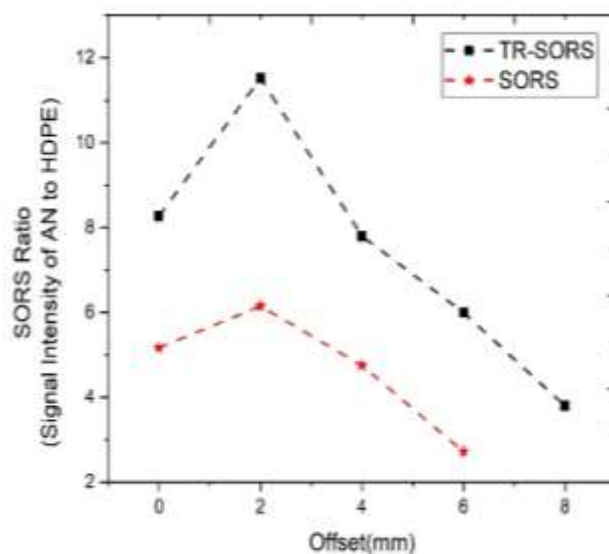
شکل ۱۱- طیف TR-SORS آمونیوم نیترات با پوشش HDPE در زمان بهینه تاخیر ۱۰۰ns در جابجایی های مختلف

۳-۲-۱- نسبت SORS

با بررسی مد متقارن کششی نیترات در فرکانس 1046 cm^{-1} و محاسبه نسبت SORS به روشی که در قسمت قبل توضیح داده شد، در جابجایی های فضایی مختلف مشاهده می شود که طیف SORS آمونیوم نیترات با پوشش HDPE در جابجایی ۲ میلی متر به بالاترین مقدار خود به عدد ۶ رسیده است (شکل ۱۲). اگرچه سیگنال آمونیوم نیترات دارای پوشش HDPE در طیفسنجی رامان قابل آشکارسازی است، با استفاده از طیفسنجی رامان عمیق جابجایی فضایی می توانیم به سیگنال های قوی تری دسترسی پیدا کنیم که این امر در آشکارسازی های راه دور حائز اهمیت است. با توجه به محاسبات انجام شده برای نسبت SORS،

مشاهده می‌شود در جابجایی فضایی بیشتر، این مقدار کاهش یافته و افزایش بیشتر جابجایی بعد از مقدار بهینه باعث کاهش این پارامتر خواهد شد.

مقایسه نسبت شدت AN به شدت HDPE در روش TR-SORS با اعداد به دست آمده در روش SORS در تمامی جابجایی‌های فضایی نشان‌دهنده آن است که در روش TR-SORS، این نسبت بصورت چشمگیری افزایش یافته است. بالاترین مقدار بدست آمده در این روش در جابجایی ۲ میلی‌متر و تاخیر زمانی ۱۰۰ نانوثانیه مقدار ۱۱/۸ حاصل شده است. بنابراین استفاده از روش TR-SORS در روش طیف‌سنجی رامان عمیق برای بالا بردن شدت سیگنال بویژه در چیدمان راه دور از اهمیت بالایی برخوردار است.

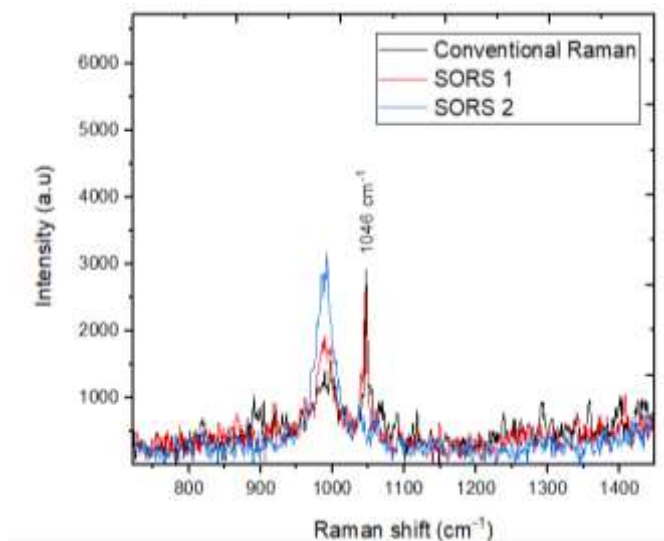


شکل ۱۲- نسبت SORS آمونیوم نیترات دارای پوشش HDPE در دو روش SORS و TR-SORS

۳-۳- آشکارسازی AN در فاصله دور در پوشش HDPE

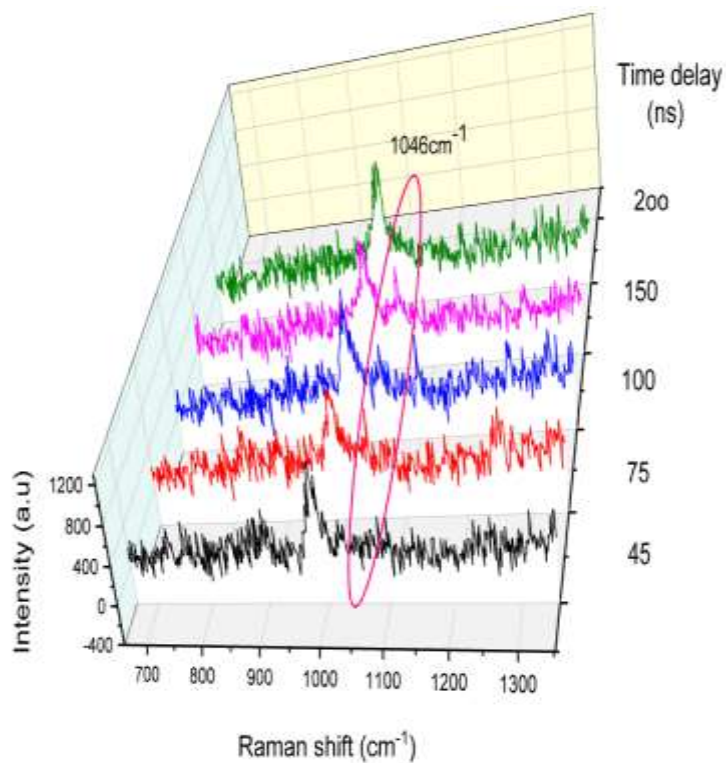
اگرچه آشکارسازی مواد منفجره دوربرد با پیچیدگی همراه است، اضافه شدن پوشش نیز این سختی و پیچیدگی را افزایش خواهد داد [۳۳]. با توجه به کاهش شدید شدت سیگنال آمونیوم نیترات دارای پوشش HDPE در چیدمان راه دور، ابتدا بدون جابجایی فضایی و اعمال تفکیک زمانی، طیف رامان ماده در دو انرژی لیزر ۱۵ و ۳۰ میلی‌ژول در فاصله ۵ متری ثبت شد. اگرچه در انرژی بالاتر، شدت سیگنال به دلیل افزایش فوتون‌های پراکنده شده بیشتر است، اما سوختگی پوشش پلیمری بر اثر افزایش انرژی لیزر از محدودیت‌های آن به شمار می‌رود. بنابراین برای بررسی طیف جابجایی فضایی آمونیوم نیترات با پوشش HDPE در فاصله ۵ متری و در انرژی ۱۵ میلی‌ژول، فوتون‌های پراکنده شده در دو جابجایی مختلف ثبت شد. همانطور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، در جابجایی دوم سیگنال با شدت بهتری حاصل شده است. بصورت کلی در آشکارسازی راه دور به دلیل شدت فلورسانس و نوفه شدید، روش TRRS سهم بیشتری در کاهش شدت فلورسانس پوشش و افزایش شدت سیگنال نمونه

نسبت به روش SORS دارد. به این منظور برای ثبت طیف TR-SORS در جابجایی بهینه بدست آمده، زمان تاخیر متفاوتی در بازه ۴۰ تا ۲۰۰ نانوثانیه به چیدمان اعمال شد.



شکل ۱۳- طیف SORS آمونیوم نیترات با پوشش HDPE در فاصله ۵ متری

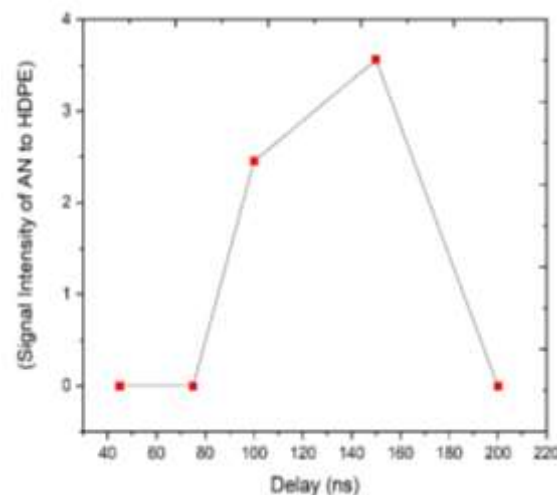
در شکل ۱۴ طیف های مربوط به روش TR-SORS در زمان های تاخیری ۴۵، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ نانوثانیه در جابجایی فضایی بهینه نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در زمان تاخیر ۱۵۰ نانوثانیه، قله مربوط به مد کششی نیترات با وضوح بهتری قابل تشخیص است.



شکل ۱۴- طیف TR-SORS آمونیوم نیترات با پوشش HDPE در جابجایی بهینه و در زمان های تاخیری متفاوت در فاصله ۵ متری

۳-۳-۱- نسبت SORS

با محاسبه نسبت شدت سیگنال ماده AN به شدت سیگنال پوشش HDPE در زمان تاخیرهای اعمال شده برای آشکارسازی آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش HDPE، در زمان تاخیر ۱۵۰ نانوثانیه می‌توان به سیگنالی با شدت قابل ملاحظه‌ای دست پیدا کرد که نتایج آن در شکل ۱۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل شده، استنتاج می‌شود که هیچ تاخیر زمانی استاندارد برای اعمال به کل نمونه‌ها وجود ندارد. از پارامترهای تاثیرگذار در انتخاب پنجره تاخیر زمانی می‌توان فاصله تا نمونه، توان لیزر فرودی، ویژگی‌های نوری ماده بسته‌بندی و طول عمر فوتون‌های نمونه را نام برد.



شکل ۱۵- نسبت SORS آمونیوم نیترات داری پوشش HDPE در زمان‌های تاخیری متفاوت در فاصله ۵ متری

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش کاربرد بالقوه روش‌های مختلف رامان عمیق در شناسایی غیرمخرب مواد پیش انفجاری پنهان شده در بسته‌های تجاری پلیمری همانند پلی پروپیلن و پلی اتیلن چگالی بالا نشان داد. با استفاده از چیدمان‌های متنوع رامان عمیق نظیر SORS و TR-SORS ماده آمونیوم نیترات در پوشش‌های فوق در فاصله نزدیک آشکارسازی نماییم. علاوه بر این طیف راه دور رامان نمونه انفجاری آمونیوم نیترات پنهان شده در پوشش پلی اتیلن چگالی بالا در فاصله ۵ متری نیز آشکارسازی شد. دستاورد اصلی روش‌های بکارگرفته شده غلبه بر شدت سیگنال‌های رامان پوشش و تابش فلورسانس ناشی از سطح و ثبت سیگنال‌های رامان نمونه با شدت قابل قبول از نمونه است. به منظور تعیین مقادیر بهینه جابجایی فضایی در روش SORS و تاخیر زمانی در روش TR-SORS از نسبت SORS که به صورت نسبت شدت سیگنال رامان ماده هدف به شدت سیگنال رامان پوشش تعریف می‌شود، استفاده شده است. نتایج پژوهش نشان داد که این نسبت با افزایش جابجایی‌های فضایی بصورت یکنواخت افزایش نیافته و پس از رسیدن به یک مقدار حداکثر شروع به کاهش می‌کند. با مقایسه مقادیر بدست آمده از نسبت شدت سیگنال ماده هدف (AN) به شدت سیگنال پوشش (PP & HDPE) در تلفیق دو روش می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از روش تفکیک

زمانی در کنار جابجایی فضایی می‌تواند به صورت قابل ملاحظه‌ای در بهبود این پارامتر موثر باشد و قله‌هایی با وضوح و کیفیت بهتر از ماده پنهان شده آشکارسازی کرد

۵- تقدیر و تشکر

این تحقیق در پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک ولیزر دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان انجام شده است. از تمامی همکاری‌هایی که انجام این تحقیق را ممکن و میسر نمودند، سپاسگزاری می‌شود.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Caygill, J. S., Davis, F., & Higson, S. P. (2012). Current trends in explosive detection techniques. *Talanta*, 88, 14-29.
- [2] Gulia, S., Gulati, K. K., Gambhir, V., & Sharma, R. (2019). Detection of explosive materials and their precursors through translucent commercial bottles using spatially offset Raman spectroscopy using excitation wavelength in visible range. *Optical Engineering*, 58(12), 127102-127102.
- [3] Guicheteau, J., & Hopkins, R. (2016). Applications of spatially offset Raman spectroscopy to defense and security. *Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XVII*, 9824, 76-85.
- [4] Moros, J., Lorenzo, J. A., Novotný, K., & Laserna, J. J. (2013). Fundamentals of stand-off Raman scattering spectroscopy for explosive fingerprinting. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(1), 121-130.
- [5] Elbasuney, S., & El-Sherif, A. F. (2016). Complete spectroscopic picture of concealed explosives: Laser induced Raman versus infrared. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85, 34-41.
- [6] Schrader, B. (Ed.). (2008). *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons.
- [7] Matousek, P., Clark, I. P., Draper, E. R., Morris, M. D., Goodship, A. E., Everall, N., ... & Parker, A. W. (2005). Subsurface probing in diffusely scattering media using spatially offset Raman spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 59(4), 393-400.
- [8] Eliasson, C., Claybourn, M., & Matousek, P. (2007). Deep subsurface Raman spectroscopy of turbid media by a defocused collection system. *Applied spectroscopy*, 61(10), 1123-1127.
- [9] Eliasson, C., Macleod, N. A., & Matousek, P. (2007). Noninvasive detection of concealed liquid explosives using Raman spectroscopy. *Analytical chemistry*, 79(21), 8185-8189.
- [10] Cletus, B., Olds, W., Izake, E. L., Sundarajoo, S., Fredericks, P. M., & Jaatinen, E. (2012). Combined time-and space-resolved Raman spectrometer for the non-invasive depth profiling of chemical hazards. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 403, 255-263.
- [11] Olds, W. J., Jaatinen, E., Fredericks, P., Cletus, B., Panayiotou, H., & Izake, E. L. (2011). Spatially offset Raman spectroscopy (SORS) for the analysis and detection of packaged pharmaceuticals and concealed drugs. *Forensic science international*, 212(1-3), 69-77.

- [12] Eliasson, C., Macleod, N. A., & Matousek, P. (2007). Noninvasive detection of concealed liquid explosives using Raman spectroscopy. *Analytical chemistry*, 79(21), 8185-8189.
- [13] Stone, N., Baker, R., Rogers, K., Parker, A. W., & Matousek, P. (2007). Subsurface probing of calcifications with spatially offset Raman spectroscopy (SORS): future possibilities for the diagnosis of breast cancer. *Analyst*, 132(9), 899-905.
- [14] Ghita, A., Hubbard, T., Matousek, P., & Stone, N. (2020). Noninvasive detection of differential water content inside biological samples using deep Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 92(14), 9449-9453.
- [15] Guicheteau, J., & Hopkins, R. (2016). Applications of spatially offset Raman spectroscopy to defense and security. *Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XVII*, 9824, 76-85.
- [16] Maher, J. R., & Berger, A. J. (2010). Determination of ideal offset for spatially offset Raman spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 64(1), 61-65.
- [17] Matousek, P., Morris, M. D., Everall, N., Clark, I. P., Towrie, M., Draper, E., ... & Parker, A. W. (2005). Numerical simulations of subsurface probing in diffusely scattering media using spatially offset Raman spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 59(12), 1485-1492.
- [18] Sundarajoo, S., Izake, E. L., Olds, W., Cletus, B., Jaatinen, E., & Fredericks, P. M. (2013). Non-invasive depth profiling by space and time-resolved Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(7), 949-956.
- [19] Martyshkin, D. V., Ahuja, R. C., Kudriavtsev, A., & Mirov, S. B. (2004). Effective suppression of fluorescence light in Raman measurements using ultrafast time gated charge coupled device camera. *Review of scientific instruments*, 75(3), 630-635.
- [20] Zapata, F., & García-Ruiz, C. (2017). Analysis of different materials subjected to open-air explosions in search of explosive traces by Raman microscopy. *Forensic science international*, 275, 57-64.
- [21] Ali, E. M., Edwards, H. G., & Scowen, I. J. (2009). In-situ detection of single particles of explosive on clothing with confocal Raman microscopy. *Talanta*, 78(3), 1201-1203.
- [22] Dunuwille, M., & Yoo, C. S. (2013). Phase diagram of ammonium nitrate. *The Journal of Chemical Physics*, 139(21), 214503.
- [23] Mauricio, F. G. M., Pralon, A. Z., Talhavini, M., Rodrigues, M. O., & Weber, I. T. (2017). Identification of ANFO: Use of luminescent taggants in post-blast residues. *Forensic science international*, 275, 8-13.
- [24] Zapata, F., de la Ossa, M. Á. F., Gilchrist, E., Barron, L., & García-Ruiz, C. (2016). Progressing the analysis of improvised explosive devices: Comparative study for trace detection of explosive residues in handprints by Raman spectroscopy and liquid chromatography. *Talanta*, 161, 219-227.

- [25] Ali, E. M., Edwards, H. G., & Scowen, I. J. (2009). Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 40(12), 2009-2014.
- [26] Diaz, D., & Hahn, D. W. (2020). Raman spectroscopy for detection of ammonium nitrate as an explosive precursor used in improvised explosive devices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 233, 118204.
- [27] Kuzmin, V., Kozak, G., & Mikheev, D. (2010). Detonability of ammonium nitrate and mixtures on its base. *Central European Journal of Energetic Materials*, 7(4), 335-343.
- [28] Fabin, M., & Jarosz, T. (2021). Improving ANFO: Effect of Additives and Ammonium Nitrate Morphology on Detonation Parameters. *Materials*, 14(19), 5745.
- [29] Dunuwille, M., & Yoo, C. S. (2013). Phase diagram of ammonium nitrate. *The Journal of Chemical Physics*, 139(21), 214503.
- [30] N. Kubota, *Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion*. John Wiley & Sons. (2015) pp. 274.
- [31] Gillen, G., Najarro, M., Wight, S., Walker, M., Verkouteren, J., Windsor, E., ... & Urbas, A. (2015). Particle fabrication using inkjet printing onto hydrophobic surfaces for optimization and calibration of trace contraband detection sensors. *Sensors*, 15(11), 29618-29634.
- [32] Tang, H. C., & Torrie, B. H. (1977). Raman study of NH_4NO_3 and ND_4NO_3 —250–420K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38(2), 125-138.
- [33] Andreassen, E. (1999). Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene (Vol. 2). *Springer: Dordrecht, Netherlands*.
- [34] Zachhuber, B., Gasser, C., Chrysostom, E. T., & Lendl, B. (2011). Stand-off spatial offset Raman spectroscopy for the detection of concealed content in distant objects. *Analytical chemistry*, 83(24), 9438-9442.
- [35] Vardaki, M. Z., Seretis, K., Gaitanis, G., Bassukas, I. D., & Kourkoumelis, N. (2021). Assessment of skin deep layer biochemical profile using spatially offset raman spectroscopy. *Applied Sciences*, 11(20), 9498.
- [36] Izake, E. L., Cletus, B., Olds, W., Sundarajoo, S., Fredericks, P. M., & Jaatinen, E. (2012). Deep Raman spectroscopy for the non-invasive standoff detection of concealed chemical threat agents. *Talanta*, 94, 342-347.
- [37] Olds, W. J., Jaatinen, E., Fredericks, P., Cletus, B., Panayiotou, H., & Izake, E. L. (2011). Spatially offset Raman spectroscopy (SORS) for the analysis and detection of packaged pharmaceuticals and concealed drugs. *Forensic science international*, 212(1-3), 69-77.

- [38] Zachhuber, B., Ramer, G., Hobro, A., Chrysostom, E. T. H., & Lendl, B. (2011). Stand-off Raman spectroscopy: a powerful technique for qualitative and quantitative analysis of inorganic and organic compounds including explosives. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 400, 2439-2447.
- [39] Izake, E. L., Sundarajoo, S., Olds, W., Cletus, B., Jaatinen, E., & Fredericks, P. M. (2013). Standoff Raman spectrometry for the non-invasive detection of explosives precursors in highly fluorescing packaging. *Talanta*, 103, 20-27.
- [40] Silva, D. J. D., & Wiebeck, H. (2019). Predicting LDPE/HDPE blend composition by CARS-PLS regression and confocal Raman spectroscopy. *Polímeros*, 29.
- [41] Gulia, S., Gulati, K. K., Gambhir, V., & Sharma, R. (2019). Detection of explosive materials and their precursors through translucent commercial bottles using spatially offset Raman spectroscopy using excitation wavelength in visible range. *Optical Engineering*, 58(12), 127102-127102.