

Detection of Primary and Secondary Explosives Using Infrared Spectroscopy and Chemometrics

John R. Castro-Suarez, Ph.D¹, Samuel P. Hernández-Rivera, Ph.D², Leonardo Pacheco-Londoño, Ph.D³

¹ Fundación Tecnológica Antonio de Arévalo, Tecnar, Cartagena, Colombia, john.castro@tecnar.edu.co

² Universidad de Puerto Rico-Mayagüez, Mayagüez, PR

³ Environmental Engineering Program, Vice-Rector for Research, Universidad ECCI, Bogota, Colombia

Abstract– The scientific community has an urgent need to develop accurate and rapid methods necessary for the solution of national and international problems for the detection and identification of chemical substances, which by anthropogenic uses that are malicious can have an adverse effect on living beings and public - private property in general. These substances of interest can be highly energetic materials such as explosives. A system for detecting explosives (2,4,6-trinitrotoluene (TNT), aliphatic nitrates such as pentaerythritol tetranitrate (PETN), and aliphatic nitramines such as cyclotrimethylenetrinitramine (RDX)) based on infrared spectroscopy (IRS) was used to record spectral signals in the middle infrared of highly energetic materials deposited on suitcases of trip, cardboard and wood. Detection of gaseous TATP using IRS by quantum cascade laser (QCL) and 2.4 DNT using TLC-QCL were also carried out. Infrared vibrational spectra of explosives were acquired using quantum cascade laser spectroscopy. Spectral similarities in a multivariate dataset allowed the identification of explosives using two chemometrics algorithms: Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares (PLS-DA) Discriminant Analysis. The results show that the infrared vibrational technique used in this study may be useful for the detection of primary and secondary explosives in the types of real world substrates studied.

Keywords-- MIR Spectroscopy; explosive detection; Chemometrics; PCA; PLS; DA-PLS.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2017.1.1.1.81>

ISBN: 978-0-9993443-0-9

ISSN: 2414-6390

Detection of Primary and Secondary Explosives Using Infrared Spectroscopy and Chemometrics

John R. Castro-Suarez, Ph.D¹, Samuel P. Hernández-Rivera, Ph.D², Leonardo Pacheco-Londoño, Ph.D³

¹ Fundación Tecnológica Antonio de Arévalo, Tecnar, Cartagena, Colombia, john.castro@tecnar.edu.co

² Universidad de Puerto Rico-Mayagüez, Mayagüez, PR

³ Environmental Engineering Program, Vice-Rectoría for Research, Universidad ECCI, Bogotá, Colombia

Abstract– The scientific community has an urgent need to develop accurate and rapid methods necessary for the solution of national and international problems for the detection and identification of chemical substances, which by anthropogenic uses that are malicious can have an adverse effect on living beings and public - private property in general. These substances of interest can be highly energetic materials such as explosives. A system for detecting explosives (2,4,6-trinitrotoluene (TNT), aliphatic nitrates such as pentaerythritol tetranitrate (PETN), and aliphatic nitramines such as cyclotrimethyltrinitramine (RDX)) based on infrared spectroscopy (IRS) was used to record spectral signals in the middle infrared of highly energetic materials deposited on suitcases of trip, cardboard and wood. Detection of gaseous TATP using IRS by quantum cascade laser (QCL) and 2.4 DNT using TLC-QCL were also carried out. Infrared vibrational spectra of explosives were acquired using quantum cascade laser spectroscopy. Spectral similarities in a multivariate dataset allowed the identification of explosives using two chemometrics algorithms: Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares (PLS-DA) Discriminant Analysis. The results show that the infrared vibrational technique used in this study may be useful for the detection of primary and secondary explosives in the types of real world substrates studied.

Keywords-- MIR Spectroscopy; explosive detection; Chemometrics; PCA; PLS; DA-PLS.

I. INTRODUCCIÓN

Una explosión se produce cuando una gran cantidad de energía se libera de repente. Esta energía puede provenir de una caldera de vapor sobre-presión, o desde los productos de una reacción química que envuelve materiales explosivos, o de una reacción nuclear la cual es incontrolada. Con el fin de que ocurra una explosión tiene que haber una acumulación local de energía en el sitio de la explosión que se libera de repente. Esta liberación de energía puede disiparse en forma de ondas de choque (o onda explosiva), la propulsión de escombros, o mediante la emisión de radiación térmica e ionizante [1]. Los explosivos se clasifican como primario o secundario. Normalmente, una pequeña cantidad de un explosivo primario se utiliza en un detonador, mientras que grandes cantidades de explosivos secundarios se utilizan como carga principal de un dispositivo explosivo. Explosivos primarios son sensibles a modestos estímulos de calor, chispa, o fricción; Los explosivos primarios utilizados en los detonadores son típicamente muy sensibles, pero no particularmente poderoso; Los ejemplos más comunes son el fulminato de mercurio, azida de plomo, y estifnato de plomo. Sin embargo, recientemente, triperóxido de triacetona (TATP por sus siglas en inglés) se ha utilizado

como explosivo primario (por ejemplo, zapato bomba de Richard Reid), TATP es fácilmente, aunque peligrosamente, sintetizado a partir de acetona, peróxido de hidrógeno, y ácido [2]. En general, explosivos secundarios (también conocidos como explosivos de gran potencia) difieren de explosivos primarios en que no pueden ser detonados fácilmente por calor o una descarga y son generalmente más potente que explosivos primarios. Explosivos secundarios son menos sensibles que los explosivos primarios y pueden sólo ser iniciado a detonación por el choque (en inglés shock) producido por la explosión de un explosivo primario [1].

La comunidad científica representada por sus centros de investigación de carácter público o privado tienen gran interés por desarrollar métodos rápidos, confiables y económicos para la detección e identificación de sustancias explosivas, agentes de amenazas químicas y biológicas en entornos militares de defensa y seguridad nacional. Desde el personal que lucha contra el terrorismo, empleados encargados de hacer cumplir la ley tales como laboratorios de ciencias forenses, policías, funcionarios de seguridad en aeropuertos y otros empleados del gobierno, la amenaza de entrar en contacto con agente explosivo es muy probable. Los explosivos siguen siendo el material amenaza de elección por los terroristas debido a su capacidad de destrucción, bajo costo, facilidad de fabricación a partir de materiales comunes, y a la cantidad de fuentes gratis online (internet) para su producción y uso. La batalla contra las amenazas de explosivos se extiende desde reuniones de inteligencias y actividades de vigilancia, hasta la detección usando métodos de contacto y/o no-contacto, para la neutralización del material u objeto explosivo y la mitigación de los efectos explosivos si este llegara a detonar [3].

Muchas de las muestras recolectadas para la detección de explosivo o material altamente energético (HEM, por sus siglas en inglés) vienen desde matrices complejas que contienen suciedad y tierra. Los suelos pueden estar contaminados con explosivos en una serie de diferentes actividades humanas, tales como: el uso de explosivos en campos de entrenamiento, las zonas de impacto y campos de tiro, como resultado de las guerras entre naciones, de aguas usadas y residuos en laboratorios clandestinos, como resultado de eventos terroristas a través del uso de artefactos explosivos improvisado. Según el Glosario Nacional Básico General de Términos de Acción Integral Contra Minas Antipersonal del Programa Presidencial para la Acción Integral contra Minas

Digital Object Identifier (DOI): <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2017.1.1.81>
ISBN: 978-0-9993443-0-9
ISSN: 2414-6390

Antipersona (PPAICMA), un artefacto explosivo improvisado (AEI) es un artefacto explosivo elaborado de manera artesanal, los cuales en Colombia son producidos y usados en forma permanente por los grupos armados al margen de la ley, de manera ilegal y en muchas ocasiones como minas antipersonal [4]. Estos explosivos que están presentes en las muestras que van hacer analizadas exhiben un amplio espectro de compuestos energéticos que se distribuye de forma heterogénea en la matriz de origen. Otras muestras comunes que pueden ser de interés para la detección de HEM son superficies de escombros después de una explosión, estas superficies pueden ser metálica, plástico, madera, cartón, tela, etc. Hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX), 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), 2,6-dinitrotolueno (2,4-DNT) y tetranitrato de pentaeritrol (PETN) son explosivos secundarios y los más usados en actividades militares, terroristas y en la elaboración de AEI. La mayoría de los estudios que se han publicado en la detección de HEM se basan en metodologías espectroscópicas y cromatográficas [5-11], con obtención de límites de detección muy bajos. Sin embargo, el uso de técnicas cromatográficas en aplicaciones de campo ha sido muy limitado, debido a su no transferibilidad de la instrumentación, peso del instrumento, alto costo y en ocasiones requieren algún paso de preparación de muestra. En los últimos años, las técnicas espectroscópicas vibracionales, tales como espectroscopia raman y espectroscopia infrarroja se han utilizado con frecuencia para la detección de explosivos de gran potencia, compuestos industriales tóxicos y explosivos caseros. En particular, el empleo de laser de cascada cuántica (QCL por sus siglas en inglés) como fuentes de infrarrojo medio más poderosa han hecho posible que la espectroscopia infrarroja tenga un papel único en la detección de explosivos [12-15]. Por otro lado, las técnicas espectroscópicas tienen la ventaja de ser probada en aplicaciones de campo, para facilitar la adquisición de datos y tener información rápida, lo que permitiría tomar decisiones basadas en resultados confiables, lo que salvara numerosas vidas y/o reducirá el número de víctimas [8,12].

Esta investigación hace uso de la espectroscopia vibracional de infrarrojo medio utilizando laser de cascada cuántica como fuentes de radiación de luz infrarroja para la detección directa e identificación de trazas explosivos secundarios (PETN, RDX y TNT) depositados sobre sustratos: Aluminio, maleta, cartón y madera. Detección de DNT usando cromatografía de capa delgada (TLC, por sus siglas en inglés) acoplada a espectroscopia infrarroja como técnica confirmatoria es evaluada. Por último detección de explosivos primarios TATP en fase gaseosa usando espectroscopia infrarroja con QCL también es mostrada. Modelos multivariados fueron desarrollados a partir de datos vibracionales registrados que permitan detectar y clasificar los HEMs en superficies reales. Las herramientas quimiometría que se aplicaron para analizar las características espectrales fueron: mínimos cuadrados parciales (PLS) con el análisis

discriminante (PLS-DA), y análisis de componentes principales (PCA) que se utilizaron para discriminar, clasificar, y agrupar por similitudes espectrales. Los resultados indican que la metodología usada en este estudio puede ser útil para el análisis y detección rápida de los HEM.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Reactivos y preparación de muestras

Los reactivos utilizados en esta investigación incluyen materiales y disolventes. 2,4-dinitrotolueno (DNT) y 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) fue adquirido de Chemservice, Inc. (West Chester, PA). Triperóxido de triacetona (TATP); 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazina o hexahydrotrinitrotriazine (RDX) y tetranitrato de pentaeritrol (PETN) se sintetizaron a escala micro en el laboratorio, siguiendo el procedimiento descrito por Ledgard [16]. Metanol (99,9%, grado HPLC) y acetona (99,5%, grado GC) fueron adquiridos de Aldrich-Sigma Chemical Co. (Milwaukee, WI) y se utilizaron para depositar las muestras de HEM sobre las diferentes superficies a evaluar. Las superficies a evaluar fueron aluminio, cartón, madera y maleta. La concentración superficial de HEM sobre el sustrato fue alrededor de 0.2-25.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Para la determinación de TATP gaseoso, una pequeña cantidad de TATP sólido fue colocado en un Erlenmeyer de 500mL, donde una corriente de aire a temperatura ambiente fue usada para arrastrar el vapor de TATP y conducido a una celda de infrarrojo para gases. Hexano y tolueno fueron comprados en Aldrich-Sigma Chemical Co. (Milwaukee, WI) y fueron usados como fase móvil para los desarrollos cromatográficos. Láminas de TLC de Gel de Sílice F254 sobre aluminio fueron adquiridas desde Aldrich-Sigma Chemical Co. (Milwaukee, WI) y fueron usadas para desarrollar las manchas (spot) de DNT.

B. Configuración experimental

Los espectros vibracionales infrarrojo para la detección de explosivos HEM sobre los sustratos ensayados, al igual que los espectros tomados desde las láminas de TLC, se llevaron a cabo utilizando un LaserScan™ de Block Engineering, LLC, Marlborough, MA. Para la detección de TATP se utilizó el espectrómetro LaserScope™ de Block Engineering, LLC, Marlborough, MA. Este instrumento utiliza una fuente IR de siguiente generación laser de cascada cuántica (QCL) ampliamente sintonizable. Este tipo de fuentes (laser) aumenta la sensibilidad que son órdenes de magnitud mayor que los sistemas de espectroscópicos convencionales. Los espectros infrarrojos se registraron en el rango espectral de 1000-1600 cm^{-1} . Todos los espectros se tomaron con 2 CoAdiciones y 4 cm^{-1} de resolución. La Fig. 1, muestra la configuración experimental utilizada en esta investigación, describe de forma resumida los pasos realizados en esta investigación: paso I, selección y preparación del sustrato; paso II, deposición de HEM; paso III, registro del espectro vibracional y paso IV, análisis multivariado de los datos espectrales.

Digital Object Identifier: (to be inserted by LACCEI).

ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

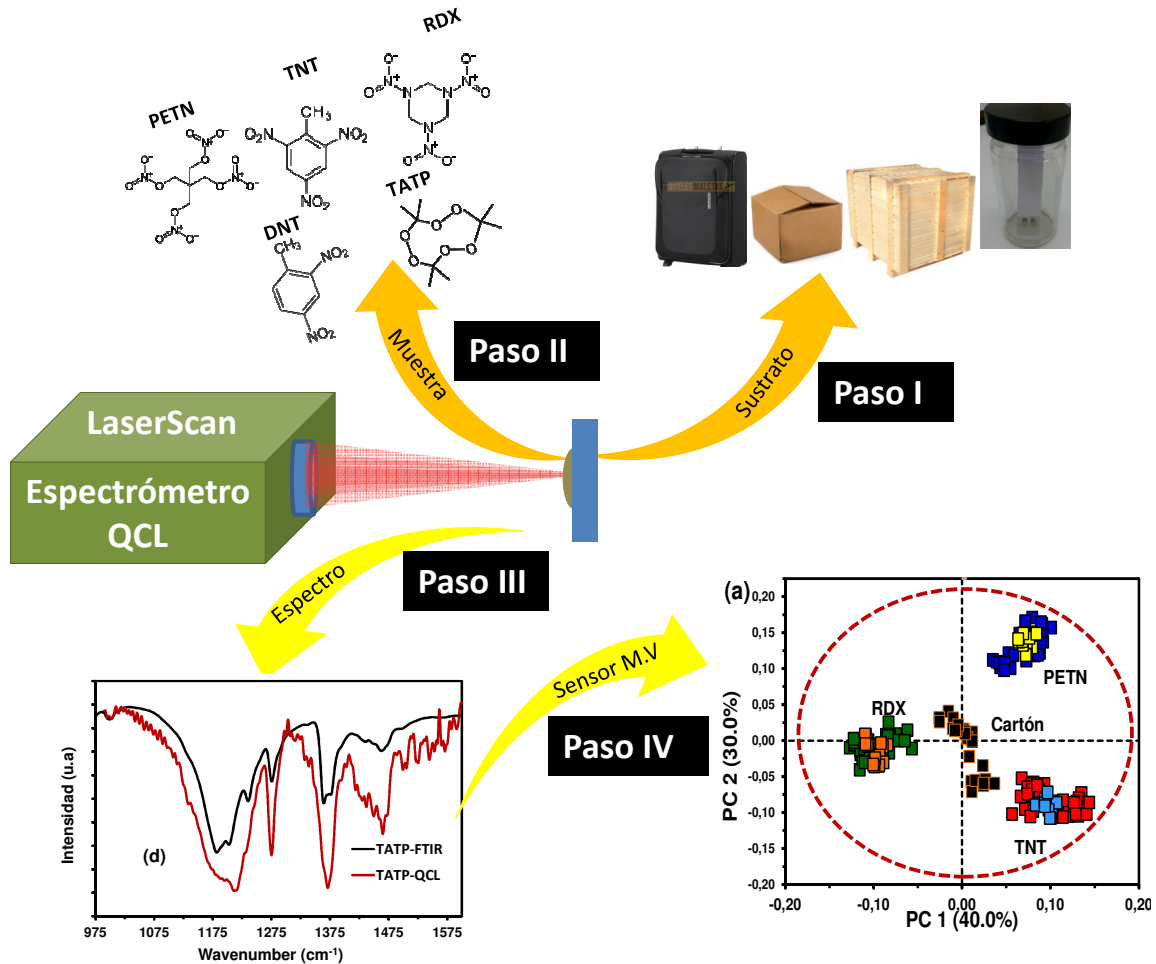


Fig. 1 Configuración Experimental para la detección de HEM sólido o gaseoso depositado en diferentes superficies incluyendo cromatografía de capa fina.

III. RESULTADO Y DISCUSIONES

A. Identificación espectral de HEM sobre Superficies

La Fig. 2 muestra los espectros de explosivos (HEM) secundario tales como 2,4,6 TNT, PETN y RDX, y explosivos primarios como TATP depositado sobre aluminio con una concentración superficial de alrededor de $25\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Los espectros fueron tomados usando una geometría transflección utilizando un espectrofotómetro QCL como fue ilustrado en Fig. 1. Para obtener los espectros IR de HEM se tomó como background el espectro de una lámina de aluminio limpia. La Fig. 2 también muestra los espectros FTIR de HEM tomados en modo de transmisión a manera de espectros de referencia. Podemos observar en la Fig. 2 que espectros tomados con QCL tienen las bandas vibracionales IR características de los HEMs cuando son comparados con los espectros FTIR de los mismo. Entre las bandas vibracionales IR más importantes observadas en la Fig.2 están para TNT (Fig. 2a) aquellas que

aparecen en 1024 cm^{-1} asignado a deformación del grupo metilo, 1350 cm^{-1} asignado al estiramiento simétrico de los grupos nitro (NO_2), y 1551 cm^{-1} asignado al estiramiento asimétrico de los grupos nitro (NO_2) [17]. Para PETN (Fig. 2b) bandas IR características están en 1038 cm^{-1} (balanceo de NO_2), 1272 cm^{-1} (balanceo de ONO_2), 1285 cm^{-1} (estiramiento de NO_2), y 1306 cm^{-1} (balanceo NO_2) [18]. En RDX (Fig. 2c) algunas vibraciones importante fueron detectada en 997 cm^{-1} (estiramiento de N-N), 1220 cm^{-1} (estiramiento de C-N), 1270 cm^{-1} (estiramiento simétrico de los NO_2), 1325 cm^{-1} (estiramiento simétrico de N-N), y 1570 cm^{-1} estiramiento asimétrico de los NO_2) [19]. Finalmente banda IR observada para TATP (Fig. 2d) en 1200 cm^{-1} se asignó tentativamente al estiramiento O-C-O y 1275 cm^{-1} debido al estiramiento C-O siendo estas bandas las más importante para la identificación de explosivos peróxidos en el rango espectral estudiado.

La Fig. 3 muestra los espectros IR de superficies de cartón, madera y maleta sin explosivos (Fig. 3a).

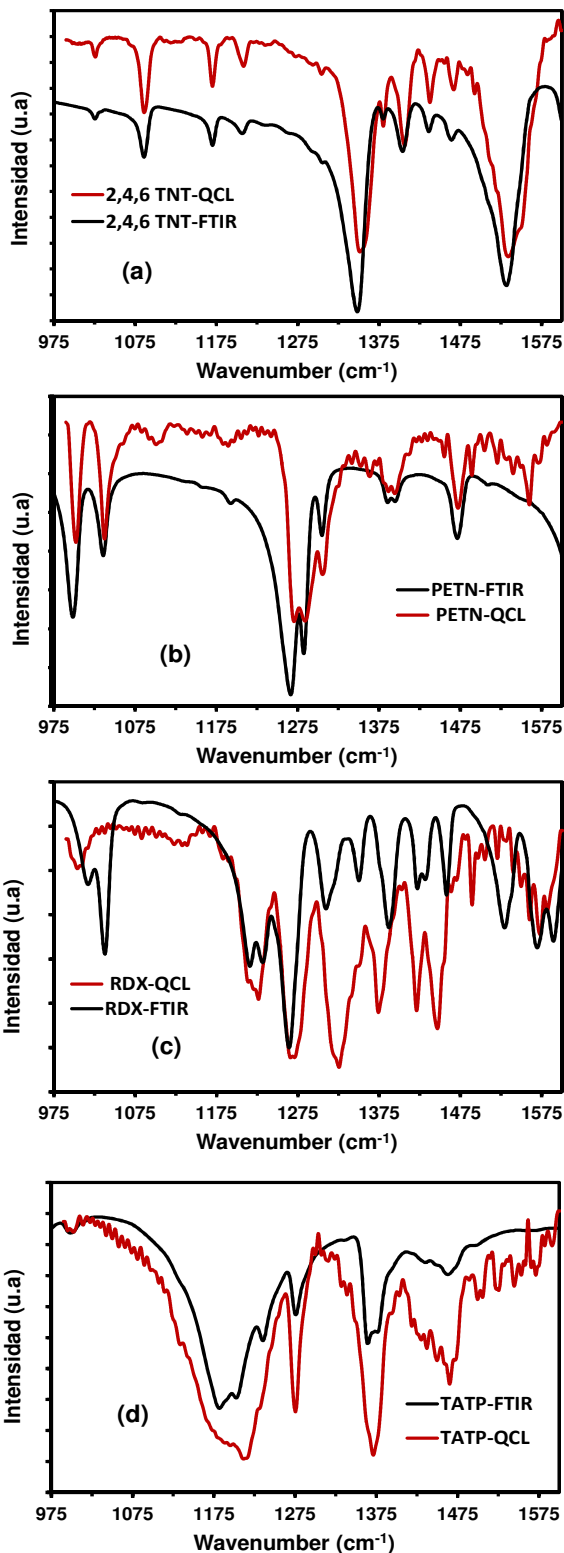


Fig. 2 Espectros vibracionales IR de HEMs sobre superficies de aluminio usando aluminio.

Adicionalmente, se muestran los espectros IR de HEMs (TNT, PETN y RDX) sobre estas superficie (figura 3b-c) usando espectroscopia laser de cascada cuántica en el rango espectral de 980-1600 cm^{-1} . Los espectros de HEMs cuando son tomados desde superficie no reflectiva e ideales como superficies de aluminio presentan un perfil espectral diferente al perfil presentado en la Fig. 2a-c, es decir bandas IR hacia arriba, esto es debido a que las contribuciones de transmisión (bandas IR hacia abajo) son poca o nula cuando se toman espectros IR desde superficies no reflectiva, predominando las contribuciones del componente de reflectancia. Esto ocasiona que los espectro de HEM en la figura 3b-c luzcan como espectro de reflectancia, sin embargo las señales características de los nitro explosivo se pueden apreciar claramente alrededor de 1350 y 1550 cm^{-1} para TNT y alrededor de 1270 cm^{-1} para PETN y RDX.

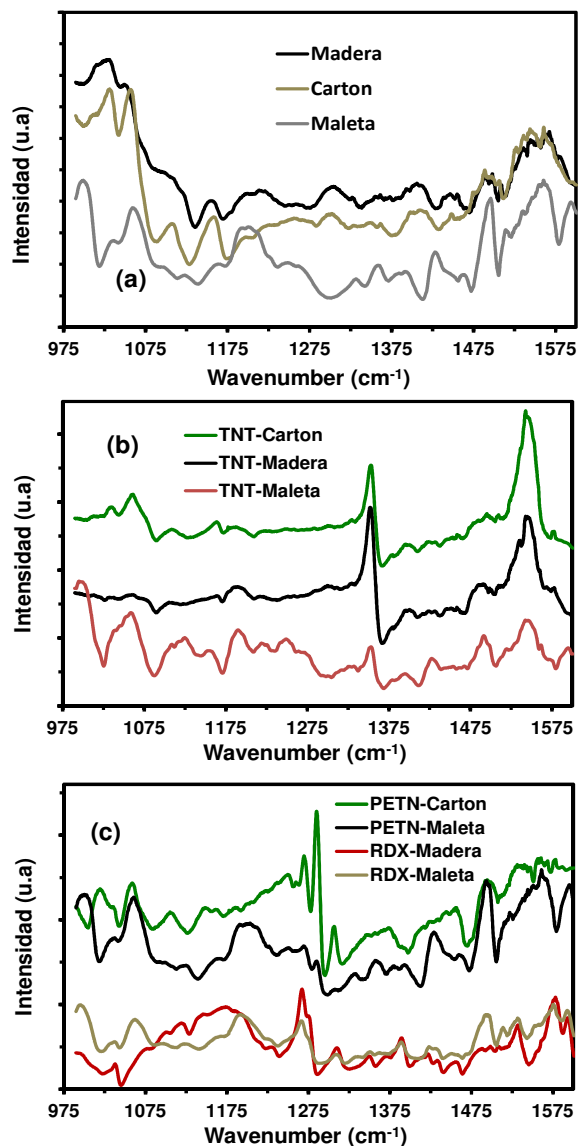


Fig. 3 Espectros vibracionales IR de HEMs sobre diferentes superficies.

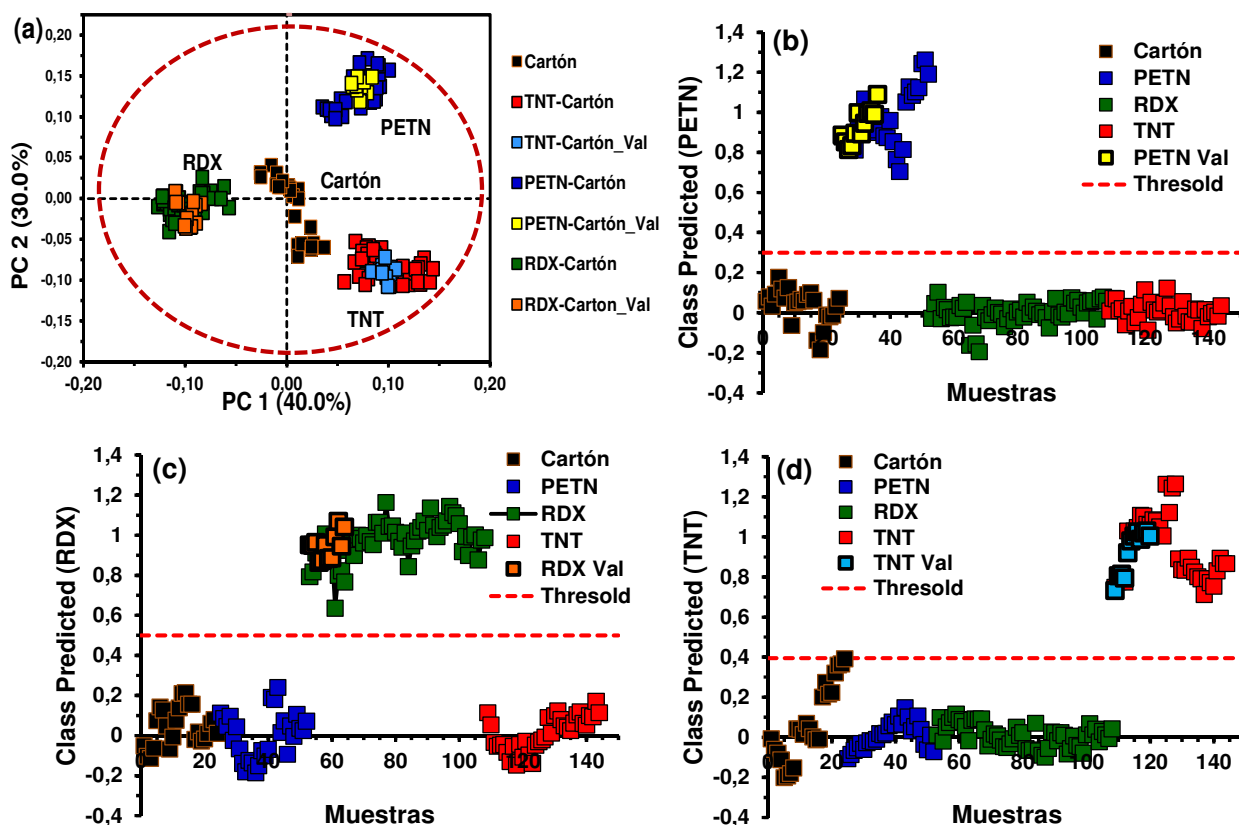


Fig. 4 El modelo PCA y PLS-DA para discriminar HEMs en cartón.

A los datos espectroscópico IR obtenidos usando QCL fueron aplicadas herramientas de rutina de quimiometría tales como análisis de componentes principales (PCA) y análisis discriminantes con mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) usando PLS Toolbox™ versión 6.5 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, WA, EE.UU.) para MATLAB™ (The MathWorks, Inc. Natick, MA, EE.UU.). 50 espectros fueron tomados a cada sustrato a evaluar conteniendo un HEM específico con concentraciones superficiales que estaban alrededor de 0.2-25 μg/cm², en el rango espectral de 1000-1600 cm⁻¹. Los datos vibracionales adquiridos se dividieron en dos grupos: un grupo de calibración y un grupo de validación. PCA fue aplicado a los datos espectrales con el fin de agrupar los espectros IR según el tipo de explosivos y permitir distinguir entre sustrato limpio y sustratos con explosivos. PLS-DA fue aplicado a los datos espectrales con el fin de discriminar los espectros IR según el tipo de HEM depositado.

La Fig. 4 muestra algunos resultados del análisis multivariado que se llevaron a cabo. Los resultados de PCA de HEM sobre cartón se muestran en las Fig. 4a, que representan el mejores resultados obtenidos para los diferentes modelos de PCA generados después de aplicar los pasos de preprocesamiento. El modelo de PCA para los espectros QCL de HEM en cartón, cinco componentes principales (PC) fueron

necesarios para conseguir el 80% de la varianza total de los datos espectrales. Sin embargo, dos PC con aproximadamente 70% de la varianza fueron suficientes para tener una agrupación espectral por tipo de HEM y sustrato limpio (Fig. 4a). En este modelo, los espectros de validación (RDX-Cartón_Val, TNT-Cartón_Val y PETN-Cartón_Val) fueron identificados de acuerdo a las características químicas establecidos con los espectros de calibración. Resultados parecidos fueron logrados para HEM sobre maleta y madera.

El análisis multivariado para la discriminación por clase de HEM sobre cartón usando PLS-DA se muestra en la Fig. 4b-c, donde se puede apreciar que tanto los espectros de calibración y de validación fueron perfectamente clasificados. Se requirieron cuatro variables latentes (LVs) para obtener el mejor modelo de clasificación multivariado. Para la discriminación de HEM sobre maleta y madera se obtuvieron resultados parecidos. En general, los pasos de preprocesamiento de datos espectral para HEMs sobre los sustratos ensayados fueron: primera derivada (15 puntos) y mean centering para HEM depositados en cartón y maleta, y primera derivada (15 puntos), SNV y mean centering para HEM depositados en madera.

B. Identificación de TATP

Para las detecciones TATP en fase gaseosa un espectrómetro LaserScope™ IR (de block engineering) fue utilizado para obtener la información espectral IR de las muestras TATP con un detector MCT. Todos los experimentos en modo activo se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 °C), 2 CoAdds y 4 cm⁻¹ de resolución. El rango espectral utilizado fue de 830 a 1430 cm⁻¹. 35 espectros IR de aire y 30 espectros para TATP gas fueron adquiridos. Análisis de componentes principales fue realizado como criterios para juzgar la calidad del método multivariado para diferenciar espectro de aire y aire con TATP. La Fig. 5 muestra el modelo de PCA para los espectros QCL de TATP en aire, tres componentes principales (PC) fueron necesarios para conseguir el 80% de la varianza total de los datos espectrales. Sin embargo, dos PC con aproximadamente 70% de la varianza fueron suficientes para diferenciar entre aire limpio y aire con TATP.

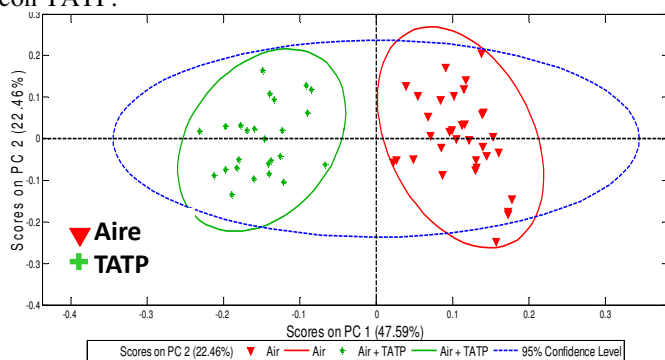


Fig. 5 PC1 vs. PC2 para la detección de TATP usando QCL.

C. Identificación de 2,4 DNT usando TLC-QCL

Para la detección de explosivos nitro-aromático usando TLC-QCL, la cantidad de explosivos transferido por mancha sobre TLC estuvo entre: 12,5 y 100µg/10µL, utilizando una micropipeta. El tamaño del diámetro de la mancha fue al redor de 3-4mm antes del desarrollo cromatográficos y entre 5-6 mm después del desarrollo cromatográficos. La fase móvil usada fue Tolueno: Hexano (4:1). Las muestras TLC fueron visualizadas utilizando una lámpara UV y los valores de Rf fueron calculados siendo 0,69. Finalmente, espectros de reflectancia difusa usando QCL pudo ser registrado para determinar señales vibracionales características del explosivo que permitan su identificación. La Fig. 6 muestra claramente las señales de infrarrojos de 2,4-DNT sobre TLC de gel de sílice, cuando el espectro de reflectancia de gel de sílice se utiliza como background. Esto demuestra la capacidad del sistema de TLC-QCL para determinar compuestos explosivos en matrices complejas. Los espectros que se muestra en la figura 6 demuestran que el método QCL-TLC puede ser útil. 2,4-DNT a varias concentraciones (100 mg a 12,5 µg/mancha) son muy similares al espectro de referencia 2,4 DNT (espectro de color negro) y la relación señal: concentración puede ser

seguido en 1350 cm⁻¹ y 1530 cm⁻¹ que son bandas características de 2,4-DNT. Los espectros fueron más precisos a concentraciones de 100 µg. sin embargo, en concentraciones bajas como 12,5 µg podemos aun ver las bandas de IR a 1350 cm⁻¹ la cual puede servir para identificar este tipo de explosivo nitro-aromático.

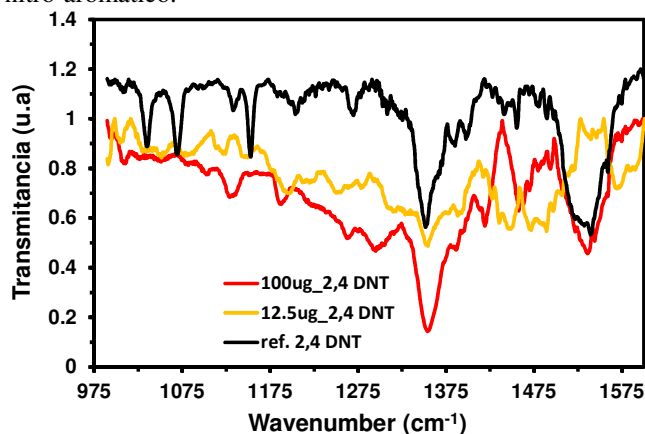


Fig. 6 Espectro de 2,4 DNT sobre TLC usando espectroscopia de laser de cascada cuántica.

IV. CONCLUSIONES

Un sistema basado en espectroscopía infrarrojo medio usando como fuente emisora laser de cascada cuántica fue usado para la detección de HEMs depositados en concentraciones superficiales bajas en tres tipos de sustratos no ideales: maleta, cartón, y madera. Los perfiles espectrales de HEMs dependen de la reflectividad del sustrato. Para los sustratos altamente reflectantes, tales como aluminio, los espectros transflección son similares a los espectros de transmisión; para sustratos de baja reflectividad espectros transflección son similares a los espectros de reflexión, donde las bandas del grupo nitro prevalecen. Para el análisis multivariado de análisis de componentes principales (PCA) y análisis discriminantes con mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) permitieron la identificación de explosivos. En general, hemos demostrado que espectroscopia laser de cascada cuántica es útil para el desarrollo de una metodología rápida para la detección y la discriminación de explosivos incluyendo TATP gaseoso presentes en aire y 2,4 DNT después de su separación usando una técnica cromatografía sencilla y económica como TLC.

REFERENCES

- [1] J. Akhavan, *The chemistry of explosives*. Royal Society of Chemistry, 2011
- [2] M. Marshall, J.C. Oxley. *Aspects of explosives detection*. Elsevier, 2011.
- [3] K.E. Brown, M.T. Greenfield, S.D. McGrane, D.S. Moore. "Advances in explosives analysis—part I: animal, chemical, ion, and mechanical methods," *Anal Bioanal Chem.*, vol. 408, no. 1, pp. 35-47, 2016.
- [4] Artefacto explosivo improvisado. http://wiki.salahumanitaria.co/index.php/Artefacto_explosivo_improvisado. Ultima consulta 14 Diciembre 2016.

- [5] M.Á.F De la Ossa, J.M. Amigo, C. García-Ruiz, "Detection of residues from explosive manipulation by near infrared hyperspectral imaging: A promising forensic tool," *Forensic Sci Int.*, vol. 242, pp. 228-235, 2014.
- [6] J.R. Castro-Suarez, L.C. Pacheco-Londoño, M. Vélez-Reyes, M. Diem, T.J. Tague, S.P. Hernandez-Rivera, "FT-IR Standoff Detection of Thermally Excited Emissions of Trinitrotoluene (TNT) Deposited on Aluminum Substrates", *Appl. Spectrosc.*, vol. 67, no. 2, pp. 181-186, 2013.
- [7] J.R. Castro, L.C. Pacheco, M. Vélez, M. Diem, T.J. Tague, S.P. Hernandez, "Open-Path FTIR Detection of Explosives on Metallic Surfaces" in *Fourier Transforms: New Analytical Approaches and FTIR Strategies*, G.S. Nikolić: ed. InTech Open, Croatia, 2011.
- [8] S. Giannoukos, B. Brkić, S. Taylor, A. Marshall, G.F. Verbeck, "Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications" *Chem Rev.*, vol. 116, no 14, pp. 8146-8172, 2016.
- [9] S.P. Hernandez-Rivera, L.C. Pacheco-Londono, W. Ortiz-Rivera, J.R. Castro-Suarez, O.M. Primera-Pedrozo, H. Félix-Rivera, "Remote Raman and infrared spectroscopy detection of high explosives," in *Explosive Materials: Classification, Composition and Properties*, Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, pp. 231-258, 2011.
- [10] J. Yinon, "Trace analysis of explosives in water by gas chromatography—mass spectrometry with a temperature programmed injector," *J. Chrom. A.*, vol. 742, pp. 205-209, 1996.
- [11] C.J. Miller, T.S. Yoder, "Explosive Contamination from Substrate Surfaces: Differences and Similarities in Contamination Techniques Using RDX and C-4," *Sens. Imaging: An International Journal*, vol. 11, pp. 77-87, 2010.
- [12] K.E. Brown, M.T. Greenfield, S.D. McGrane, D.S. Moore, "Advances in explosives analysis—part II: photon and neutron methods," *Anal Bioanal Chem.*, vol. 408, no. 1, pp. 49-65, 2016.
- [13] S. Kim, D. Lee, X. Liu, C. Van Neste, S. Jeon, T. Thundat, "Molecular Recognition Using Receptor-Free Nanomechanical Infrared Spectroscopy Based on a Quantum Cascade Laser," *Sci Rep.* vol. 3, no. 1111, 2013.
- [14] J. D Suter, B. Bernacki, M.C. Phillips, "Spectral and angular dependence of mid-infrared diffuse scattering from explosives residues for standoff detection using external cavity quantum cascade lasers," *Appl. Phys. B.*, vol. 108, no. 4, pp. 965-974, 2012.
- [15] M. Kumar, M.N. Islam, F.L. Terry, M.J. Freeman, A. Chan, M. Neelakandan, T. Manzur, "Stand-off detection of solid targets with diffuse reflection spectroscopy using a high-power mid-infrared supercontinuum source," *Appl Opt.*, vol. 51, no. 15, pp. 2794-2807, 2012.
- [16] J. Ledgard, *The Preparatory Manual of Explosives*, 3rd Ed, 2007.
- [17] J. Clarkson, W.E. Smith, D.N. Batchelder, D.A. Smith, A.M. Coats, 'A Theoretical Study of the Structure and Vibrations of 2,4,6-Trinitrotoluene," *J. Mol. Struct.*, vol. 648, no. 3, pp. 203-214, 2003.
- [18] W.F. Perger, J. Zhao, J.M. Winey, Y.M. Gupta, "First-Principles Study of Pentaerythritol Tetranitrate Single Crystals Under High Pressure: Vibrational Properties," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 428, no. 4-6, pp. 394-399, 2006.
- [19] R.L. Prasad, R. Rasad, G.C. Bhar, S.N. Thakur, "Photoacoustic Spectra and Modes of Vibration of TNT and RDX at CO2 Laser Wavelengths," *Spectrochim. Acta, Part A.*, vol. 58, no. 14, pp. 3093-3102, 2002.
- [20] B. Brauer, F. Dubnikova, Y. Zeiri, R. Kosloff, R.B. Gerber, "Vibrational spectroscopy of triacetone triperoxide (TATP): anharmonic fundamentals, overtones and combination bands," *Spectrochim Acta A.*, vol. 71, no. 4, pp. 1438-1445, 2008.