

探测非透明介质下深层成分的 拉曼光谱技术研究

张晓华, 张 骥, 张海峰, 路建新, 孙书营, 王雷剑, 徐永生, 王晓洁, 汤秀章

(中国原子能科学研究院 核技术应用研究所, 北京 102413)

摘要: 本文分别采用传统拉曼光谱装置及空间偏移拉曼光谱装置, 对不/半透明塑料瓶装的 NaNO_3 粉末进行了测量和对比, 并对空间偏移拉曼光谱技术对非透明塑料瓶装介质进行有效探测的作用机理进行了分析。空间偏移拉曼光谱技术突破了传统拉曼光谱测量技术的瓶颈(探测深度小, 不能对非透明介质覆盖下的深层成分进行探测), 实现了对非透明介质(不/半透明塑料瓶)中物质成分(NaNO_3)的测量和识别。

关键词: 空间偏移拉曼光谱; 不/半透明塑料瓶; 深层成分; 漫散射

中图分类号: O433.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2014)03-0518-05

doi: 10.7538/yzk.2014.48.03.0518

Research of Raman Spectroscopy to Detect Subsurface Ingredient Under Non-transparent Medium

ZHANG Xiao-hua, ZHANG Ji, ZHANG Hai-feng, LU Jian-xin, SUN Shu-ying,
WANG Lei-jian, XU Yong-sheng, WANG Xiao-jie, TANG Xiu-zhang
(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-7, Beijing 102413, China)

Abstract: The measurement and contrast of NaNO_3 powder concealed in opaque/semi-transparent plastic bottles were carried out through conventional Raman spectroscopy configuration and spatially offset Raman spectroscopy configuration individually. The action mechanism why the spatially offset Raman spectroscopy can effectively detect the medium concealed in the non-transparent bottle was analyzed. The detection depth of conventional Raman spectroscopy is small and the ingredient of the subsurface under non-transparent medium can not be detected, and the spatially offset Raman spectroscopy broke through the neck of the conventional Raman spectroscopy detection. The measurement and identification of the substance concealed in the non-transparent medium (opaque/semi-transparent plastic bottle) were realized.

Key words: spatially offset Raman spectroscopy; opaque/semi-transparent plastic bottle; subsurface ingredient; diffuse scatter

拉曼光谱技术是一种基于对光与物质的相互作用产生的非弹性散射光进行测量的方法,该技术能非接触、非破坏地对样品进行测试,具有耗时短、样品所需量小、样品无需制备等特点,且在样品分析过程中不会对样品造成化学、机械、光化学或热的分解,是分析科学领域的研究热点。传统的拉曼光谱技术(CR)只能局限于对几百 μm (介质的散射输运长度)内的近表层成分的探测^[1],或透明介质内亚层成分的分析。然而在许多分析性应用中经常会遇到被不/半透明的漫散射介质覆盖的样品,如食品、胶体、聚合体、催化剂、普通粉末、皮肤癌变组织的探查和药品的检测等。2005年,英国 Ruth-erford Appleton 实验室的研究人员在传统拉曼光谱技术的基础上提出了一种能探测不/半透明介质深层成分的空间偏移拉曼光谱(SORS)法^[2]。该方法适用于对传统共焦显微法难以实现的、漫散射介质覆盖的亚层成分拉曼光谱的提取,已被应用于包装药品的检测^[3-5]、疾病诊断^[6-8]、反走私^[9]、机场爆炸物特别是液体爆炸物的安检^[10-12]等领域的研究和应用中,得到了社会各界的高度关注和认可。

本文分别采用传统拉曼光谱装置及空间偏移拉曼光谱装置,对不/半透明塑料瓶装的 NaNO_3 粉末进行测量和对比,并对空间偏移拉曼光谱技术实现对非透明塑料瓶装介质进行有效探测的作用机理进行分析。

1 原理和方法

传统的拉曼散射一般采用图 1a 所示的背散射,当入射激光通过样品时,样品的分子振动对其进行非弹性散射,从而使光子能量发生改变,其收集透镜的焦点严格重合于激发光焦点。

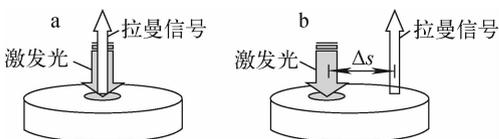


图 1 背散射拉曼光谱(a)和空间偏移拉曼光谱(b)的结构

Fig. 1 Schematic diagram for back scattering Raman spectroscopy (a) and spatially offset Raman spectroscopy (b)

Raman spectroscopy (b)

而对于空间偏移拉曼光谱技术,收集透镜的焦点在样品表面上侧向偏离激发光斑一定的距离 Δs ,如图 1b 所示,该方法获得的被测样品表层和亚层介质拉曼光谱的相对强度随偏移量的变化而变化。通过对空间偏移量 $\Delta s \neq 0$ 和 $\Delta s = 0$ 的拉曼光谱数据进行处理,可得到不/半透明介质覆盖下的亚层成分的纯拉曼光谱。

2 实验

2.1 实验装置

实验采用的空间偏移拉曼光谱装置示于图 2,其中激光器(MGL150,长春新产业光电)的连续光波长为 532 nm,输出功率 150 mW,功率变化小于 5%,激光线宽 < 0.2 nm。激发光经焦距 60 cm 的透镜 F_1 聚焦后,以 45° 角入射到样品表面(样品上的光斑直径约 $200 \mu\text{m}$)。反射镜 M_2 和透镜 F_1 均置于一维平移台上,以保证样品表面的入射光方向不变。光谱收集系统采用直径 20 mm、焦距 50 mm 的透镜 F_2 进行光谱收集和准直,用透镜 F_3 (与 F_2 规格相同)将激光与样品的相互作用区域 1:1 成像在直径 1 mm 的探测光纤上。 F_2 、 F_3 之间的滤波片为 532 nm 全息带阻滤波片(Holographic Notch Filters, Kaiser),是光谱收集系统的关键部分,能将瑞利散射光强度降低 3~4 个量级,但拉曼散射光基本未衰减。通过必达泰克公司的小型 BTC112E 系列光谱仪进行光谱测量。

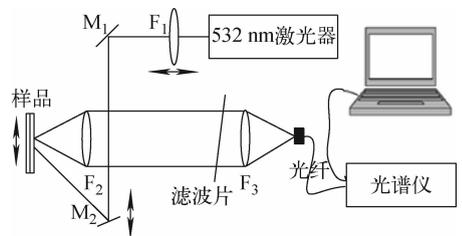


图 2 空间偏移拉曼光谱探测装置
Fig. 2 Detection configuration of spatially offset Raman spectroscopy

为使两种拉曼光谱的测量对比更为清楚和精确,传统拉曼光谱的测量采用上述的同一装置,但空间偏移量为 0,这样才能做到它们是在同一激发光和接收系统条件下得到的测量结果。

2.2 样品及测量

实验所用的样品为北京红星化工厂生产的化学试剂 NaNO_3 、厚约 1 mm 的白色塑料瓶(不透明)和厚约 6 mm 的玉兰油滋润霜瓶(半透明硬塑料)及瓶装 NaNO_3 。其中化学试剂 NaNO_3 是经研钵研磨成的微细粉末。

采用传统拉曼光谱装置对 NaNO_3 粉末、不透明和半透明塑料瓶及瓶装 NaNO_3 分别进行测量,采用图 2 所示的空间偏移拉曼光谱装置测量空间偏移量不同的瓶装 NaNO_3 的空间偏移拉曼光谱。光谱测量的积分时间均为 800 ms。

3 结果与讨论

采用传统拉曼光谱法对 NaNO_3 粉末、不透明白色塑料瓶(厚约 1 mm)及瓶装 NaNO_3 粉末分别进行了测量(图 3)。由图 3 可看出, NaNO_3 粉末的 NO_3^- 基在约 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 处有尖锐的拉曼峰;而塑料瓶装 NaNO_3 与空瓶的拉曼光谱极其相似,在 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 附近不存在明显的拉曼尖峰。这一结果说明,传统拉曼光谱法对于近表层成分的探测十分有效,而对不透明塑料瓶内的深层成分进行探测时,瓶内深层成分 NO_3^- 基的拉曼信号几乎被表层塑料瓶的拉曼和荧光信号所淹没。

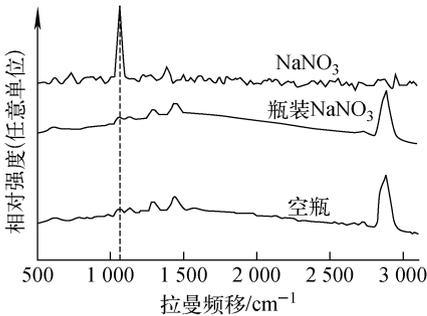


图 3 NaNO_3 粉末、白色塑料瓶及瓶装 NaNO_3 的传统拉曼光谱

Fig. 3 Conventional Raman spectroscopy of NaNO_3 powder, white plastic bottle and NaNO_3 contained in white plastic bottle

图 4 为采用空间偏移拉曼光谱装置对塑料瓶装 NaNO_3 粉末进行测量的拉曼信号收集点与激发光入射点之间存在不同空间偏移量时的拉曼光谱。可看出, NO_3^- 基与塑料瓶拉曼峰的

相对强度随空间偏移量的增大而增大,这在一定程度上有效抑制了表层成分的拉曼和荧光等信号的干扰作用;但当偏移量大于 6 mm 后,光谱的信噪比变得很差, NO_3^- 基拉曼峰的相对强度随空间偏移量的增大变化不明显。

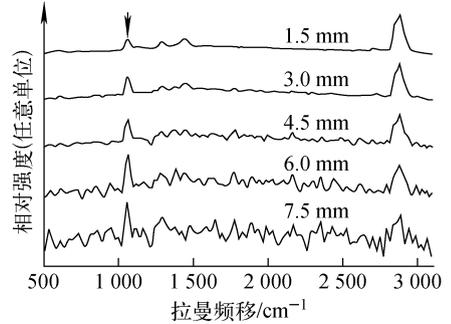


图 4 瓶装 NaNO_3 空间偏移量不同时的拉曼光谱
Fig. 4 Spatially offset Raman spectroscopy with different spatial offsets for NaNO_3 contained in white plastic bottle

图 5 为由传统拉曼光谱装置测得的 NaNO_3 粉末、玉兰油润肤霜瓶(厚约 6 mm, 半透明)及瓶装 NaNO_3 的拉曼光谱。可看出,瓶装 NaNO_3 与空瓶的拉曼光谱相似,在 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 附近不存在明显的 NO_3^- 基拉曼尖峰。所以,根据图 5 中的光谱数据对瓶内的介质成分进行鉴定不易实现。图 6 示出了半透明塑料瓶装 NaNO_3 在不同偏移量时的空间偏移拉曼光谱及传统拉曼光谱。由图 6 可见,随着空间偏移量的增大,空间偏移拉曼光谱中 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 处

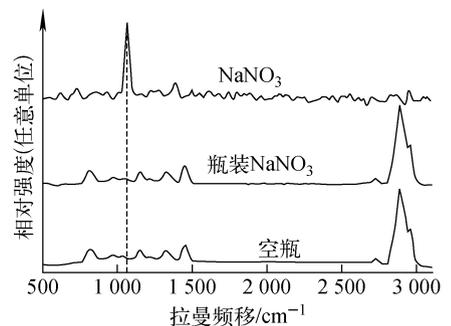


图 5 NaNO_3 粉末、玉兰油滋润霜瓶装 NaNO_3 粉末及空瓶的传统拉曼光谱

Fig. 5 Conventional Raman spectroscopy of NaNO_3 , NaNO_3 contained in OLAY moisture protection cream bottle and OLAY moisture protection cream bottle

NO_3^- 基拉曼峰的相对强度增大;在偏移量 $\Delta s = 3 \text{ mm}$ 时已出现清晰可辨的拉曼尖峰,有效抑制了表层成分的拉曼和荧光等信号的干扰作用。

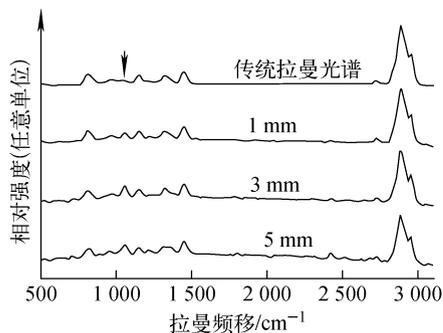


图6 玉兰油滋润霜瓶装 NaNO_3 不同偏移量的空间偏移拉曼光谱及传统拉曼光谱

Fig. 6 Spatially offset Raman spectroscopy with different spatial offsets and conventional Raman spectroscopy of NaNO_3 contained in OLAY moisture protection cream bottle

通过上述实验结果可知,传统拉曼光谱技术对于近表层成分的探测十分有效,而对于不/半透明漫散射介质(如塑料瓶)深层成分的探测和识别,瓶内深层成分的拉曼信号几乎被表层漫散射介质的拉曼和荧光信号所淹没;空间偏移拉曼光谱能在一定程度上有效地抑制表层成分的拉曼和荧光信号,从而对不透明介质内的物质成分进行有效探测。空间偏移拉曼光谱的作用机理如图7所示,当激发光入射到样品表面并穿透进入漫散射样品(其光强随穿透深度指数衰减)时,直行的光子将被侧向散射(部分转化为荧光),经多次散射后,光子方向完全随机化。若瓶壁不太厚,部分光子将到达瓶中的 NaNO_3 ,被 NaNO_3 散射为方向随机的散射光子,其中一部分散射光子经多次散射后再次回到瓶壁,与瓶壁作用后散发出来。一般来说,光子在瓶中穿行的深度越大,其再次出现的位置离入射点越远^[2]。偏移激发光入射点 Δs 位置处散射出来的光子大部分为瑞利散射光,小部分为携带了样品信息的拉曼光。对偏移距离适当的位置处的拉曼光进行收集,便得到瓶内 NaNO_3 拉曼信号较强的散射光。相对于瓶内 NaNO_3 ,表层塑料瓶的拉曼信号随偏移距离

的增大而减弱,因为后者产生的拉曼光子比前者侧向散射的机会少^[2]。

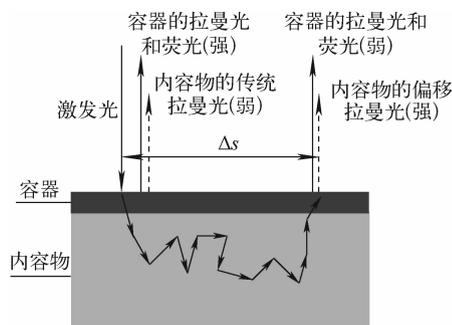


图7 空间偏移拉曼光谱的作用机理

Fig. 7 Principle of spatially offset Raman spectroscopy

两种拉曼光谱技术的作用机理可理解为:进行光谱测量时,入射的激发光首先到达塑料瓶壁,若对这一点所产生的光信号进行收集,由于激发光较强,所以产生的荧光和拉曼光较强,并被接收器接收;由于塑料的强吸收,到达 NaNO_3 处的激发光很弱,所以产生的 NaNO_3 拉曼光信号较弱,在其到达接收器时,被塑料瓶的强荧光和拉曼光信号淹没;而对偏离激发光 Δs 处收集拉曼光时,实际的激发光为侧向散射光,散射激发光首先到达 NaNO_3 ,仅小部分的散射激发光到达塑料瓶,此时 NaNO_3 的激发光强度大于塑料瓶的激发光强度,所以到达探测器的拉曼光信号将会大于塑料瓶拉曼光信号。同理,荧光的作用也受到了有效抑制。因此,空间偏移拉曼光谱突破了传统拉曼光谱探测技术的瓶颈,可对表层成分(瓶壁)的荧光及拉曼光谱起到较强的抑制作用,实现对漫散射介质(不/半透明塑料瓶)中物质成分的探测。

4 结论

运用传统背散射拉曼光谱法和空间偏移拉曼光谱法对非透明漫散射介质(白色不/半透明塑料瓶)内深层成分的拉曼光谱特性进行了研究。通过两种拉曼光谱探测技术的对比可得出如下结论:传统拉曼光谱法只适合对非透明介质近表层成分的探测;空间偏移拉曼光谱法较传统拉曼法的穿透能力强,并对表层成分(塑料瓶壁)的荧光及拉曼信号起到很大程度的抑制

作用,能实现对非透明介质(不/半透明塑料)覆盖下深层成分的探测。

参考文献:

- [1] COLIN J H, HUNTER I W. Volumetric Raman microscopy through a turbid medium[J]. *J Raman Spectrosc*, 1996, 27(8): 561-570.
- [2] MATOUSEK P, CLARK I P, DRAPER R C, et al. Subsurface probing in diffusely scattering media using spatially offset Raman spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 2005, 59(4): 393-400.
- [3] OLDS W J, JAATINEN E, FREDERICKS P M, et al. Spatially offset Raman spectroscopy (SORS) for the analysis and detection of packaged pharmaceuticals and concealed drugs[J]. *Forensic Sci Int*, 2011, 212(1-3): 69-77.
- [4] CAMILLA R, CHARLOTTE E, MACLEOD N A, et al. Characterization of genuine and fake artesunate anti-malarial tablets using Fourier transform infrared imaging and spatially offset Raman spectroscopy through blister packs[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(5): 1 525-1 532.
- [5] CHARLOTTE E, PAVEL M. Noninvasive authentication of pharmaceutical products through packaging using spatially offset Raman spectroscopy [J]. *Anal Chem*, 2007, 79 (4): 1 696-1 701.
- [6] NICHOLAS S, REBECCA B, KEITH R, et al. Subsurface probing of calcification with spatially offset Raman spectroscopy (SORS): Future possibilities for the diagnosis of breast cancer [J]. *Analyst*, 2007, 132(9): 899-905.
- [7] PAVEL M. Deep non-invasive Raman spectroscopy of living tissue and powders[J]. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(8): 1 292-1 304.
- [8] PAVEL M, EDARD R C D, ALLEN E G, et al. Noninvasive Raman spectroscopy of human tissue in vivo[J]. *Appl Spectrosc*, 2006, 60(7): 758-763.
- [9] MACHAEL D H, NEIL A M, PAVEL M. Application of portable Raman spectroscopy and benchtop spatially offset Raman spectroscopy to interrogate concealed biomaterials [J]. *J Raman Spectrosc*, 2009, 40(12): 1 875-1 880.
- [10] CLETUS B, OLDS W J, IZAKE E L, et al. Field portable time resolved SORS sensor for the identification of concealed hazards [J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8374: 837403.
- [11] MICHAEL D H, PAVEL M. Threat detection of liquid explosive precursor mixtures by spatially offset Raman spectroscopy(SORS) [J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7486: 74860B.
- [12] MATTHEW B, PAUL W L, PAVEL M. Detection of concealed substances in sealed opaque plastic and colored glass containers using SORS [J]. *Proceedings of SPIE*, 2010, 7838: 783808.