

壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱测试系统设计

范贤光¹, 王 昕¹, 许英杰¹, 李 帆¹, 王海涛¹, 左 勇²

(1. 厦门大学 机电工程系, 福建 厦门 361005;

2. 北京长城计量测试技术研究所 国防科技工业第一计量测试研究中心, 北京 100095)

摘 要: 基于壳层隔绝纳米粒子增强技术, 开发了一种新型的等离激元拉曼光谱测试系统, 该系统能够有效地提高被测物质的拉曼反射信号强度。壳层隔绝纳米粒子增强技术采用包裹了极薄的二氧化硅或者氧化铝壳层的单层金纳米粒子, 能够产生较强的表面增强效应。整个测试系统的硬件部分主要包括双处理器(ARM 和 DSP)主控板、半导体激光光源、光谱仪、光纤探头和粒子施加装置; 软件部分能够自动获取被测物质的拉曼谱图。这里, 粒子施加装置用于自动地将壳层隔绝纳米粒子施加到被测样本中。在实验中, 将测试系统用于检测食品违禁添加物三聚氰胺和孔雀石绿, 以验证壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱技术。实验结果表明, 该测试系统具有较高的测试灵敏度和较短的测试时间, 广泛地适用于食品安全中痕量物质快速检测。

关键词: 拉曼光谱技术; 等离激元增强; 壳层隔绝纳米粒子; 测试系统

中图分类号: TH744 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)07-1798-06

Design of Raman spectroscopy measurement system based on SHINERS

Fan Xianguang¹, Wang Xin¹, Xu Yingjie¹, Li Fan¹, Wang Haitao¹, Zuo Yong²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Changcheng Institute of Metrology & Measurement, The 1st Metrology & Measurement Research Center of National Defense Science Industry of China, Beijing 100095, China)

Abstract: In this paper, the Raman spectroscopy measurement system was presented, where Shell-isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy (SHINERS) technique was used to amplify the Raman signal. This technique used gold nanoparticles coated with a thin, uniform, fully enclosed and optically transparent shell of silica or alumina so that the gold core generated a large surface enhancement. Based on this technique, the hardware framework of this measurement system was mainly composed of double central control chips (ARM and DSP), a laser diode source, a spectrometer, a fiber probe and a nanoparticle giving device; and the software of this system can achieve the Raman spectrogram automatically. The giving device was used to spread the SHINERS particle into the samples for improving automation. The experiments were performed to detect the food added melamine and malachite green for verifying the effectiveness of SHINERS. The results show that the measurement

收稿日期: 2012-11-10; 修订日期: 2012-12-15

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ03012417)

作者简介: 范贤光(1980-), 男, 讲师, 博士, 主要从事光电信息与检测技术方面的研究。Email: fanxg@xmu.edu.cn

通讯作者: 王昕(1984-), 男, 讲师, 博士, 主要从事信号分析与处理技术方面的研究。Email: xinwang@xmu.edu.cn

system is of high detection sensitivity and short testing time effectively, which can be widely adopted in the rapid detection of trace substances in food safety.

Key words: Raman spectroscopy technique; plasmon-enhanced; SHINERS; measurement system

0 引言

光谱检测技术是物质分析检测的重要手段之一,广泛应用于环境检测、生物医学检测和军事等各个领域^[1-3]。拉曼光谱技术是光谱检测技术中的一个重要分支。拉曼光谱技术(RS)是具有分子指纹信息的振动光谱,广泛应用于材料、化学、物理、生命等领域。然而,一般的拉曼光谱技术存在着一个极大的缺陷,即散射截面非常小(每分子 $10^{-30} \sim 10^{-25} \text{ cm}^2$),这将导致所获得的拉曼散射信号太小,检测灵敏度远低于其他光谱,限制了其应用领域。因此,直接使用拉曼光谱技术作为一种实用的测量工具几乎是不可能的。

为了解决这一问题,近三十年来,具有超高灵敏度的表面增强拉曼光谱(SERS)技术将拉曼光谱检测灵敏度提高了百万倍^[3-4]。1974年,Fleishmann等人发现^[3],对光滑银电极表面进行粗糙化处理后,首次获得吸附在银电极表面上单分子层吡啶分子的高质量的拉曼光谱。随后 Van Duyne 及其合作者通过系统的实验和计算发现吸附在粗糙银表面上的每个吡啶分子的拉曼散射信号与溶液相中的吡啶的拉曼散射信号相比,增强约 6 个数量级(即一百万倍),指出这是一种与粗糙表面相关的表面增强效应,被称为 SERS 效应^[4]。但是为了保证基底的 SERS 效应,要求采用传统的金属基底(如 Ag, Au, Cu 等),且表面必须具有一定的粗糙度或者纳米结构,这大大限制了 SERS 的实际应用。因此,为了将 SERS 技术拓展至非传统基底,人们开发了一系列的方法。其中,最引人注目的是针尖增强拉曼光谱(TERS)^[5-7],是将待测物质(分子或者材料表面)与作为拉曼信号放大器的纳米级别的金针尖分离。但是由于拉曼增强只来源于针尖区域,信号太弱。因此,迄今为止 TERS 研究只局限于某些拉曼散射截面比较大的分子。

为了同时解决拉曼光谱技术信号太弱和基底材料及其表面形貌普适性差的问题,2010年厦门大学田中群院士课题组提出了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)技术^[8],极大地拓宽了拉曼光谱仪

器的应用范围。

在文中,为了促进该技术的推广应用,开发了基于 SHINERS 技术的测试系统,实现了 SHINERS 技术对痕量物质拉曼光谱的快速检测。

1 SHINERS

1.1 激光增强拉曼光谱效应

金属表面存在着大量的价电子,它们自由地运动在费米面内,由于库仑作用的长程性,导致电子系统存在着集体激发,其密度起伏相对于原子核的正电荷背景而言,形成一个正负离子的集体振荡,称为表面离子体激元(surface plasmon),如图 1 所示。被激

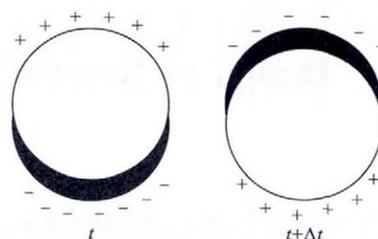


图 1 入射光激发金属纳米球型粒子形成的表面离子体激元

Fig.1 Surface plasmon excited by the incident light to the metal nanoparticles

发的表面等离子体激元,会在纳米材料附近形成比激发电场强度数倍甚至数十倍的电场,其振动频率可表示为^[9]:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}} = \left[\frac{Ne^2}{\varepsilon(\omega)m(1 + \varepsilon_m)} \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中: ω_p 为等离子体激元的频率; ε_m 为周围材料的介电常数; N 为价电子浓度; e 为电子电量; m 为电子有效质量; ε_m 为金属材料的介电常数。

距半径为 r 的纳米颗粒表面距离 d 处,由纳米金属颗粒的表面等离子体激元引起的电场强度可表示为:

$$E_{sp} = r^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 \frac{1}{(r+d)^3} \quad (2)$$

由于表面等离子体的极化场与入射光场方向上的一致性,上式表示为简化后的标量叠加,亦即该处

的电场强度应该等于入射场与表面等离子体电场的叠加,即:

$$E_M = E_o + E_{sp} = E_o \left(1 + r^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \frac{1}{(r+d)^3} \right) \quad (3)$$

式中: E_o 的系数 $\left(1 + r^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \frac{1}{(r+d)^3} \right)$ 为增强因子。因此,当 $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m$ 取极小值时,可以获得最大的增强因子。文中利用经过壳层隔绝处理的 Au 纳米粒子作为激元增强的材料。

1.2 壳层隔绝纳米粒子

SHINERS 技术利用包裹有极薄的二氧化硅或者氧化铝壳层(这里表示为 Au@SiO₂ 或者 Au@Al₂O₃ 纳米粒子)的单层 Au 纳米粒子代替 Au 针尖(如图 2 所示),每个纳米粒子都可视为针尖隔离系统中一个 Au 针尖,因而这种方法相当于在待测基底表面同时引入了上千个 TERS 针尖。因此,壳层隔绝拉曼光谱技术能够获得所有纳米粒子共同增强的拉曼信号,比单个 TERS 针尖大 2~3 个数量级。此外,使用化学惰性壳层包裹 Au 纳米粒子还能防止 SERS 活性纳米结构直接接触待测物质。这种壳层隔绝模式最大的优点就是它具有更高的检测灵敏度,并且可在任何基底材料和任何形状的电极表面上应用。

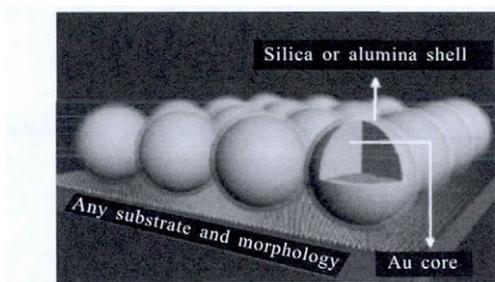


图 2 SHINERS 技术示意图^[9]

Fig.2 Working principle of the SHINERS^[9]

2 基于 SHINERS 技术的拉曼光谱测试系统

文中所开发的基于 SHINERS 技术的测试系统,其原理如图 3 所示。该系统包括 3 大模块,即光学模块、机械模块和电气控制模块。首先,待测物(如液态样本)被盛放在样本槽中,然后利用光学模块产生激光并照射被测物,同时收集被测物上的散射信号。机械模块即粒子施加装置,用于自动地将 SHINERS 粒子定量自动施加到被测样本中。而电气控制模块则用于控制其余两个模块并通过 USB 接口与计算机相连接。

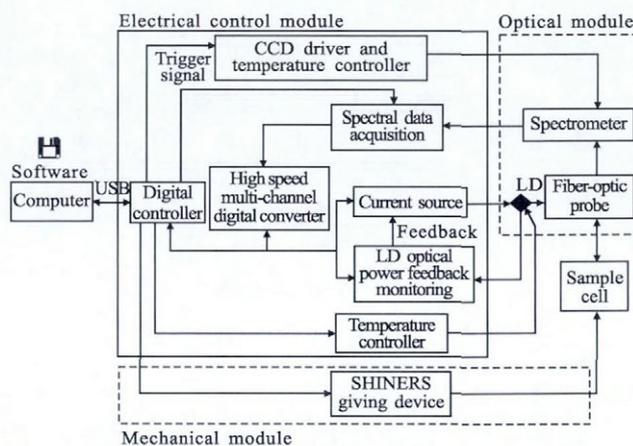


图 3 基于 SHINERS 技术的拉曼光谱测试系统原理图

Fig.3 Schematic diagram of the measurement system based on SHINERS

2.1 光学模块

光学模块主要由 3 部分组成:激光光源、光谱仪和光纤探头。

其中,系统采用的光源是波长为 785 nm 的高功率蝶型激光器(线宽 ≤ 0.2 nm),其内部采用布拉格-光栅(VBG)技术以稳定激光波长,以便将其用于窄带拉曼光谱测量。同时,为了进一步保证在工作过程中,激光器发射的激光波长的稳定性,必须保证激光器的工作温度和光功率的稳定。这在电气控制模块中有相应的温度控制器和光功率反馈控制电路相配合。

光谱仪用于测量从被测物上散射回来的拉曼信号,由焦距为 101.6 mm 的线性 CCD 阵列组成,其光谱的测试范围为 165~1 100 nm。与激光器相同,光谱仪在工作时同样需要进行温度控制,在电气控制模块中有相应的控制电路。

激光器管芯和光谱仪中的 CCD 器件的温度控制都是借助温度执行器件-热电制冷器(TEC),以及温度传感器-负温度系数的热敏电阻(参数 $B=3\ 450$),TEC 和热敏电阻二者构成的全闭环 PID 控制系统来实现自动温度控制。

光纤探头的功能是向被测样品发射激光,在接收光路上滤除包括激光在内的非拉曼信号,并将信号导入分光系统进行测量。光纤探头的结构如图 4 所示,它是一个同轴的双光纤探头:一个光纤用于发射激光,另一个用于收集散射光。两个光纤探头的重叠部分共用一个透镜,该透镜既用于对发射激光进行调焦,又用于收集散射光。

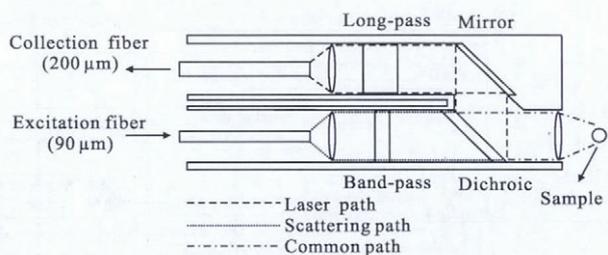
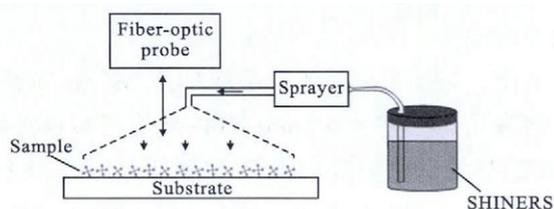


图 4 光纤探头结构图

Fig.4 Structure of the fiber optic probe

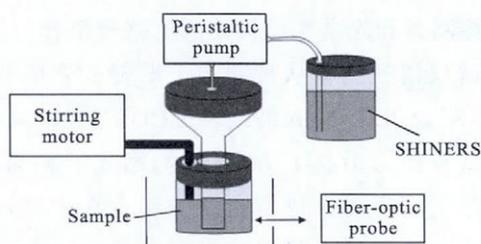
2.2 机械模块

机械模块仅包含 SHINERS 粒子的施加装置,其功能是将 SHINERS 粒子添加到被测物质中,并与被测物质充分混合。所设计的 SHINERS 粒子的施加装置,如图 5 所示。由于食品的物质形态一般为固态和液态,因此,图 5 分别给出了针对于这两种物质形态的 SHINERS 粒子施加装置示意图。



(a) 被测试物为固态

(a) Solid samples



(b) 被测试物为液态

(b) Liquid samples

图 5 SHINERS 粒子施加装置示意图

Fig.5 Giving device for SHINERS

图 5(a)和(b)分别对应被测物为固态和液态时的 SHINERS 粒子施加装置,分别利用喷雾器和蠕动泵将 SHINERS 粒子和被测物质进行混合。对于液态的被测物,还需利用搅拌器进行充分搅拌。喷雾器、蠕动泵和搅拌器均由主控制系统进行控制,能够实现自动定量地将 SHINERS 粒子施加到被测物质中。

2.3 电气控制模块

电气控制模块由计算机及其软件进行控制,并

通过 USB 接口实现计算机与电气模块之间的通信。电气控制模块采用双处理器模式,ARM (Cortex A8) 和 DSP(TMS320C6713)分别用于系统的控制显示和数据的处理,并在 ARM 处理器上加载 WinCE 操作系统。因此,电气控制模块也可以脱离计算机独立工作。电气控制模块的主要功能如下:

(1) 接收计算机的命令和参数,并将测试结果传输给计算机;

(2) 对接收到的拉曼信号进行硬件算法处理,如平滑、滤波和基线校正等;

(3) 控制 DA 和 AD 转换器,并实现同步的数据采集;

(4) 使用负反馈控制策略控制激光器的驱动电流和光功率以保证发射激光的稳定性。这里,光功率的范围为 10~500 mW;

(5) 控制激光器的工作温度,温度控制范围为 0~60 °C,控制精度优于 0.1 °C,稳定性为±0.05 °C;

(6) 驱动 CCD 并控制其工作温度。

3 实验与结果

3.1 孔雀石绿的检测

在实验中,利用所开发的拉曼光谱测试系统测量孔雀石绿。孔雀石绿是日常生活中常见的对人体有害的有机物质,常用于农贸市场鱼类的养殖。虽然已经被法律禁止用于渔业生产中,但是为了提高鱼产品的鲜活率,仍有不少商家超标使用。因此,需要对其进行严格的检测与控制。

在孔雀石绿的检测实验中,为了更好地比较 SHINERS 技术对物质拉曼光谱信号的影响,分别检测未加入 SHINERS 粒子的孔雀石绿溶液以及加入 SHINERS 粒子之后的孔雀石绿溶液。在实验中,光功率设置为 100 mW,实验结果如图 6 所示。在未加入 SHINERS 粒子之前,尽管使用了 10×10^{-6} 浓度的孔雀石绿溶液和 10 s 的 CCD 积分时间,测试系统仍然无法获得具有明显拉曼光谱特征峰的信号。然而,在加入 SHINERS 粒子之后,尽管只用了 1×10^{-6} 浓度的孔雀石绿溶液和 0.1 s 的 CCD 积分时间,测试系统能够很容易地检测到拉曼光谱特征峰信号。

因此,从实验中可看出,SHINERS 粒子能够在很大程度上增强物质的拉曼光谱特征峰的强度,使其更

易于检测和识别,从而大大提高测试系统的灵敏度。

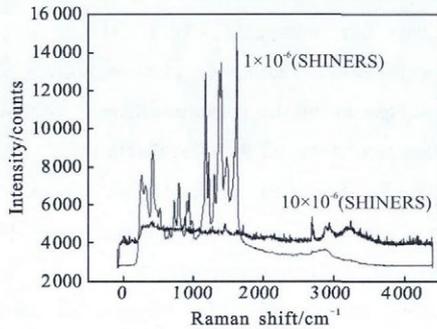


图 6 孔雀石绿的拉曼光谱图

Fig.6 Raman spectroscopy of malachite green

3.2 牛奶中三聚氰胺的检测

为进一步验证该系统在食品安全检测中的性能,将其用于牛奶中的三聚氰胺的检测。三聚氰胺是一种对人体有害的有机化学物质,国家法律禁止将其用作食品添加剂。在国家多部委联合发布的《乳制品及含乳食品中三聚氰胺临时管理限量值》^[10]中,严格规定乳制品中三聚氰胺的限量值为 2.5×10^{-6} 。

在实验中,利用该系统对含不同浓度三聚氰胺的牛奶进行了检测。通过人为添加不同含量的三聚氰胺获得待测牛奶,并利用该系统以体积 1:1 的比例施加 SHINERS 粒子。系统的光功率设置为 120 mW, CCD 积分时间设为 5 s。所获得的检测结果如图 7 所示。三聚氰胺的拉曼光谱特征波峰处于 714 cm^{-1} 附近,牛奶中含三聚氰胺的浓度越高,则该位置的波峰越明显,而未含有三聚氰胺的空白牛奶,则在该位置检测不到波峰。

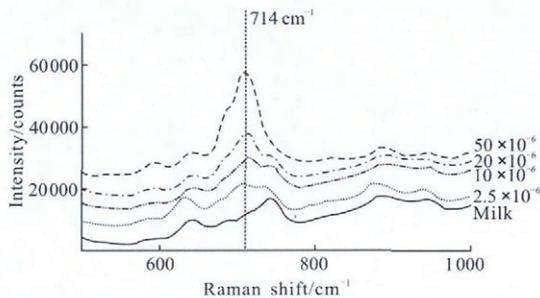


图 7 含三聚氰胺牛奶的拉曼光谱图

Fig.7 Raman spectroscopy of milk with melamine

因此,从实验中可看出,所开发的拉曼光谱测试系统以及 SHINERS 技术能够用于食品安全的痕量物质检测,具有较高的可靠性和有效性。

3.3 SHINERS 技术与常见的食品检测技术比较

通过以上两个实验可以看出,SHINERS 技术具有较高的灵敏度和较短的检测时间。目前,常见的食品安全检测技术有两种,一种是常规检测方法,一种是快速检测方法。将 SHINERS 技术与目前常见的检测方法进行比较,如表 1 所示。表 1 中,常规检测方法的前处理包括粉碎、称样、提取、浓缩、过柱、净化、浓缩、定容、过膜和上机。从表 1 中可看出,SHINERS 技术无需前处理,检测精度和准确度较高,检测速度快,且能够实现无损检测和现场检测,与常规检测和快速检测方法相比,具有较大的优势,适用于食品的安全检测。

表 1 SHINERS 检测方法与现有检测方法对比

Tab.1 Comparison between SHINERS detection method and existing detection methods

	SHINERS based method	Conventional detection method	High-speed detection method
Equipment	Raman spectrometer	GC, GC-MS, LC-MS	Fast testing card
Pre-treatment	No need	Complete pre-treatment, about	Pre-treatment, about 10 min
Sensitivity	$10^{-6} - 10^{-9}$	10^{-9}	10^{-6}
Accuracy	High	High	General, false positive existed
Detection speed	<1 min	About 30 min	About 3 min
Nondestructive detection	Yes	No	No
Witnessed detection	Yes	No	Yes

4 结论

基于 SHINERS 技术,研制了等离激元增强拉曼光谱测试系统,通过在被测物中添加壳层隔绝金属纳米粒子以增强被测物质的拉曼光谱信号强度。该系统能够自动定量地向被测物质中添加 SHINERS 粒子,并检测其拉曼光谱,同时在线地对检测到的拉曼光谱信号进行处理。实验表明,基于壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱技术的测试系统能够有效地提高拉曼光谱的检测灵敏度、缩短测试时间,适用于食品安全的快速检测。

参考文献:

- [1] Luo Haibo, Shi Zelin. Status and prospect of infrared imaging guidance technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(4): 565–573. (in Chinese)
罗海波, 史泽林. 红外成像制导技术发展现状与展望[J]. *红外与激光工程*, 2009, 38(4): 565–573.
- [2] Shen Zicai, Cui Yun, Niu Jinchao. Applications and countermeasures of laser technology in space engineering[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(10): 2703–2711. (in Chinese)
沈自才, 崔云, 牛锦超. 激光技术在航天工程中的应用及对策[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(10): 2703–2711.
- [3] Fleischman M, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J]. *Chem Phys Lett*, 1974, 26(2): 163–166.
- [4] Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface raman spectroelectrochemistry part I. heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. *J Electroanal Chem*, 1977, 84(1): 1–20.
- [5] Stockle R M, Suh Y D, Deckert V, et al. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 318(1–3): 131–136.
- [6] Pettinger B, Ren B, Picardi G, et al. Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(9): 096101–096104.
- [7] Wu D Y, Li J F, Ren B, et al. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(1): 1025–1041.
- [8] Li Jianfeng, Huang Yifan, Ding Yong, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464: 392–395.
- [9] Huang Qian, Wang Jing, Cao Liran, et al. Research of surface enhanced Raman scattering caused by surface plasmon of Ag nano-structures [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(3): 1980–1986. (in Chinese)
黄茜, 王京, 曹丽冉, 等. 纳米 Ag 材料表面等离子体激元引起的表面增强拉曼散射光谱研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58(3): 1980–1986
- [10] http://www.gov.cn/zwggk/2008-10/08/content_1114950.htm [EB/OL]. 2008-10-08.