

学校编码: 10384
学号: 33120121152658

分类号 __ 密级 __
UDC __

厦门大学

硕士 学位 论文

便携式等离激元增强拉曼光谱

仪器集成关键技术研究

Research on Key Technology of Portable
Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy

Instrumentation Integration

高盼

指导教师姓名: 王磊 副教授
专业名称: 电子与通信工程
论文提交日期: 2015 年 4 月
论文答辩时间: 2015 年 5 月
学位授予日期:

答辩委员会主席: __

评阅人: __

2015 年 4 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

等离激元增强拉曼光谱技术采用经过特殊处理的金属（如金、银、铜等）作为活性基底，极大的增强了拉曼散射信号，并提高了信号的稳定性，在食品安全、环境监测、表面科学、材料分析、生物、医学等领域的痕量快速检测方面显示出巨大的潜力。

国家重大科学仪器设备开发专项子项目“PERS 仪器系统集成”提出了开发便携式专用 PERS（Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy）仪器，其包含进样子系统、粒子施加子系统、光学对焦子系统、光谱采集和处理子系统等模块，实现现场快速检测，达到非专业人员的无障碍、标准化操作。本文工作基于该子项目，研究了便携式 PERS 仪器的系统集成及其关键技术，主要内容包括：

1. 软硬件系统的功能与需求分析：分别从功能、性能和安全性三个方面对系统需求做了分析，为系统设计和方案实施提供了设计原则。
2. 基于 PERS 技术的液态基底检测系统设计与实现：确定了系统的基本原理和主要操作过程，将系统划分为人机交互、光谱仪控制、进样与粒子施加、机械结构四个子系统，设计加工了相关的光学机械电路零部件，在 VS2010 平台上用 VC++ 语言实现了所有子系统的控制功能。
3. 固态基底及浓缩样本检测系统的设计与实现：针对固态基底及浓缩样本检测系统在光学对焦上的特殊要求，在以上工作的基础上设计了两款专用对焦样品台，提出了一种自动对焦方法，使用优化的爬山算法控制步进电机实现了薄膜样品的自动对焦。
4. 检测系统的应用与测试：将以上两套检测系统分别应用于食品中苯并芘和辣椒中罗丹明 B 以及地下水中砷和尿液中毒品体系，验证了上述两套 PERS 仪器的功能和性能指标，实验结果表明，本文研发的检测系统具有便携、准确、高效的特点。

关键词：等离激元增强拉曼光谱；便携式拉曼光谱仪器；仪器系统集成

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The Raman intensity can be greatly enhanced and the stability of the signal can be improved with the substrates of roughened metal (gold, silver or copper) electrodes, which is the Plasmon-enhanced Raman spectroscopy (PERS). Nowadays SERS has shown its huge potential for the detection of trace amount in fields of food safety, environment monitoring, surface science, material analysis, biology and medical science, etc.

“Instrumentation System Integration” which is the subprojects of national key scientific instrumentation and equipment development projects puts forward the development of portable special PERS instrumentation including entering the sample subsystem, applying reagent control subsystem, optical focus subsystem, acquiring and processing of spectroscopy subsystem, etc. This system has realized the on-site rapid detection with barrier-free, standardized operation for non-specialists. The main work in this paper which is based on the subprojects of “Instrumentation System Integration” and studies the portable PERS instrumentation system integration and its key technologies includes:

1. The function and requirements analysis of hardware and software system:
Analysed system requirements respectively from three aspects of function, performance and security and provided design principles for system design and program implementation.
2. The design and implementation of liquid substrate detection system: The liquid substrate detection system was divided into the human-computer interaction interface, the spectrometer control subsystem, the applying reagent subsystem and the mechanical structure after establishing the basic principle and main operation process. The optical mechanical and circuit components were designed and processed and the control functions of all the subsystem were implemented with VC++ language in VS2010 platform.
3. The design and implementation of solid substrate and concentrated sample detection system: Because of the special requirements for the optical focusing, two

sets of special focusing devices were designed and an automatic focusing method was put forward on the basis of the above work. The autofocus function was implemented through the use of optimized mountain climbing searching algorithm to control the step motor.

4. The application and testing of the detection system: The functions and performance indexes of the two sets of PERS instrumentations were proved with applying to benzopyrene and rhodamine b by the liquid substrate detection system and applying to arsenic and drug by the solid substrate and concentrated sample detection system. The experimental results show that the detection systems have the advantages of portable type, accurateness and high efficiency.

Keywords: Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy; Portable Raman Spectroscopy
Instrumentation; Instrumentation System Integration

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 等离激元增强拉曼光谱概述	1
1.2 便携式拉曼光谱仪器发展现状	2
1.3 PERS 仪器系统集成概述	6
1.4 本文主要研究内容	7
第二章 便携式等离激元增强拉曼光谱仪器系统集成需求分析.....	11
2.1 需求分析概述	11
2.2 系统集成需求分析	12
2.2.1 功能需求分析.....	12
2.2.2 性能需求分析.....	14
2.2.3 安全性分析.....	14
2.3 本章小结	14
第三章 基于 PERS 技术的液态基底检测系统原理及设计实现.....	15
3.1 基于 PERS 技术的液态基底检测系统基本设计原理	15
3.2 基于 PERS 技术的液态基底检测系统及各子系统设计与实现	16
3.2.1 人机交互界面.....	16
3.2.2 光谱仪控制子系统.....	20
3.2.3 粒子施加控制子系统.....	23
3.2.4 机械结构.....	30
3.3 本章小结	34
第四章 基于 PERS 技术的固态基底和浓缩样本检测系统原理及设计实现.....	35
4.1 基于 PERS 技术的固态基底检测系统基本设计原理	35
4.2 基于 PERS 技术的固态基底检测系统及各子系统设计与实现	36

4.2.1 人机交互界面.....	36
4.2.2 光谱仪控制子系统.....	37
4.2.3 对焦子系统.....	44
4.2.4 机械结构.....	49
4.3 本章小结	51
第五章 基于 PERS 技术的液态基底、固态基底及浓缩样本检测系统的测试及应用	53
5.1 检测系统的测试	53
5.2 检测系统的应用	55
5.2.1 液态基底检测系统应用到食用油中苯并芘检测.....	55
5.2.2 液态基底检测系统应用到辣椒中罗丹明 B 检测	57
5.2.3 固态基底及浓缩样本检测系统应用到地下水中砷检测.....	59
5.2.4 固态基底及浓缩样本检测系统应用到尿液中毒品检测.....	61
5.3 本章小结	62
第六章 总结与展望.....	65
6.1 总结.....	65
6.2 展望.....	66
参考文献.....	67
攻读硕士学位期间取得的科研成果.....	71
攻读硕士学位期间参与的科研情况.....	73
致谢.....	75

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction of Plasmon-Enhanced Raman Spectroscopy	1
1.2 Status of Portable Raman Spectroscopy Instrumentation	2
1.3 Introduction of PERS Instrumentation System Integration.....	6
1.4 The Main Contents of This Article.....	7
Chapter 2 Requirements Analysis of System Integration.....	11
2.1 Introduction of Requirements Analysis	11
2.2 Requirements Analysis	12
2.2.1 Functional Requirements Analysis	12
2.2.2 Performance Requirements Analysis	14
2.2.3 Security Analysis	14
2.3 Chapter Summary.....	14
Chapter 3 The Principle and Design Implementation of Liquid Substrate Detection System.....	15
3.1 Basic Design Principle of Liquid Substrate Detection System.....	15
3.2 Design and Implementation of Liquid Substrate Detection System	16
3.2.1 Human-Computer Interaction Interface	16
3.2.2 Spectrometer Control Subsystem.....	20
3.2.3 Applying Reagent Control Subsystem	23
3.2.4 Mechanical Structure	30
3.3 Chapter Summary.....	34
Chapter 4 The Principle and Design Implementation of Solid Substrate and Concentrated Sample Detection System.....	35
4.1 Basic Design Principle of Solid Substrate Detection System	35
4.2 Design and Implementation of Solid Substrate Detection System	36

4.2.1 Human-Computer Interaction Interface	36
4.2.2 Spectrometer Control Subsystem.....	37
4.2.3 Focus Subsystem.....	44
4.2.4 Mechanical Structure	49
4.3 Chapter Summary.....	51
Chapter 5 The Testing and Application of Liquid, Solid Substrate and Concentrated Sample Detection System	53
5.1 Testing of Detection System.....	53
5.2 Application of Detection System	55
5.2.1 Liquid Substrate Detection System Applying to Benzopyrene.....	55
5.2.2 Liquid Substrate Detection System Applying to Rhodamine B.....	57
5.2.3 Solid Substrate Detection System Applying to Arsenic.....	59
5.2.4 Solid Substrate Detection System Applying to Drug.....	61
5.3 Chapter Summary.....	62
Chapter 6 Summary and Outlook.....	65
6.1 Summary.....	65
6.2 Outlook.....	66
References	67
Outputs during the Study for Master's Degree.....	71
Participated Projects during the Study for Master's Degree	73
Acknowledgements	75

第一章 绪论

1.1 等离激元增强拉曼光谱概述

印度物理学家 C.V.Raman^[1]在 1928 年首次发现拉曼散射光谱^[2-3], 他也因此获得了 1930 年的诺贝尔物理学奖^[4], 拉曼光谱是一种非弹性散射光谱, 当一定频率的光与物质之间相互作用时, 除了与原频率相同的瑞利散射光外, 还会在该频率两侧出现其他频率的散射光, 一种为长波一侧的称斯托克斯散射, 另一种为短波一侧的称反斯托克斯散射, 这两种散射光谱称为拉曼光谱。

如图 1.1 所示, 拉曼散射光频率与入射光频率之差 ν_i 即拉曼位移它反映了分子振动和转动能级的情况^[5-6], 且与激发光频率 ν_0 无关, 由散射物质本身的性质决定, 其中有些与介质的红外吸收频率相一致^[7], 每种散射物质都有自己特定的频率差, 因此拉曼效应可以用来鉴别物质^[8-10], 一定条件或状态下不同的物质分子拥有独一无二的结构, 正是这一特性使得拉曼光谱可成为物质鉴定的“指纹”^[11], 此外, 拉曼信号强度正比于分子振动与转动强度, 所以也可以作定量分析。

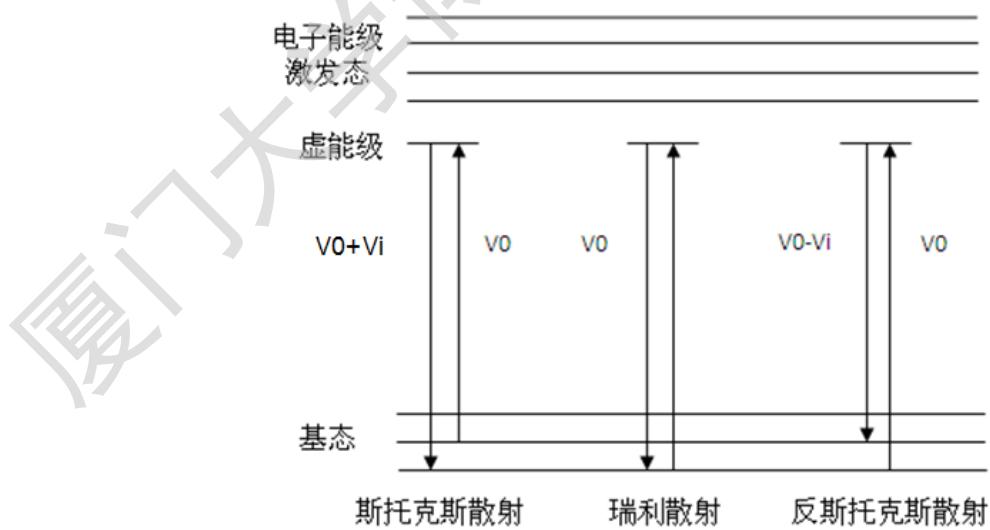


图 1.1 散射能级跃迁图

虽然拉曼光谱的特异性非常高, 但拉曼散射效应是个非常弱的过程, 拉曼

散射的强度比弹性散射（即瑞利散射）要弱得多，仅约为入射光强的 10^{-10} ^[12]，原因在于发生非弹性散射的光子很少，导致测量受到限制，为了解决上述问题，拉曼信号的增强技术应运而生。共振拉曼效应和表面增强拉曼散射是两种主要的方法，这两种方法能够将拉曼信号增强好几个数量级，表面增强拉曼 (Surface-enhanced Raman Scattering, SERS) 技术可以使分子的常规拉曼信号增强 10^6 倍^[13-14]，大大提高了拉曼光谱的信号，在物理增强方面，SERS 效应主要由表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)形成的电磁场增强引起。

基于上述增强拉曼技术的研究，使得拉曼散射能够应用到实际生活中去，因为水不会对其他物质的拉曼信号造成干扰，所以拉曼技术特别适合带水的生物样品检测^[15]，其在含水溶液、不饱和碳氢化合物、聚合物、生物和无机物质以及医药制品等方面分析比红外光谱分析法优越^[16]。拉曼光谱技术具有无损检测，几乎不需要制备样品，可直接测定气体、液体和固体样品等特点，这使得拉曼光谱技术有着不可估量的发展前景，目前已被广泛应用于分析化学、化工、安全检查、生物医学、材料、纳米科学、石油、高分子、生物、环保、地质等领域^[17-20]。由于现场快速检测的需要，拉曼光谱仪也正朝着便携式、小型化、智能化的方向发展，在药物检测、物证鉴定、机场安检、爆炸物分析等领域便携式拉曼光谱仪受到青睐^[21-24]。

1.2 便携式拉曼光谱仪器发展现状

便携式拉曼光谱仪主要由三大部分组成^[25]，分别是用来激发拉曼信号的激光光源，用来传导激发光和收集拉曼散射信号的拉曼探测头以及光谱分光检测单元，如图 1.2 所示，于此同时这几个部分的配制情况也直接决定了便携式拉曼光谱仪的性能^[26]。

便携式拉曼光谱仪的分辨率主要集中在 $6\text{-}30\text{cm}^{-1}$ 之间^[27]，常见的激发波长主要有 785nm、633nm 和 532nm。近年来，随着 CCD 检测系统灵敏度的提高，二极管激光光源体积变小功率变大，光纤探头的信号过滤整合能力提高，微弱信号检测、嵌入式设计等应用技术的出现，极大地推动了便携式拉曼光谱仪向着小型化、智能化和信息化的方向快速发展，便携式拉曼光谱仪正在成为一种

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.