

便携式拉曼光谱仪现状及进展

孙振华¹ 黄梅珍² 余镇岗¹ 季芸¹ 汪洋¹

¹上海交通大学物理与天文系, 上海 200240

²上海交通大学电子信息与电气工程学院, 上海 200240

摘要 拉曼光谱仪广泛应用于化学研究、高分子材料、生物医学、药品检测、宝石鉴定等领域,如何进一步小型化、现场化是其未来发展的重要方向。便携式拉曼光谱仪具有体积小、检测方便等特点,为药品检测、环境检测、安检等实时检测领域提供了一种无损快速检测方法。对便携式拉曼光谱仪的组成原理做了简要介绍,并对国内外产业化便携式拉曼光谱仪的现状与技术的进展进行了综述。

关键词 光谱学; 便携式拉曼光谱仪; 光纤探头; 高通量虚拟狭缝技术; 灵敏度和分辨率

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/LOP51.070001

Status and Development of Portable Raman Spectrometer

Sun Zhenhua¹ Huang Meizhen² Yu Zhen'gang¹ Ji Yun¹ Wang Yang¹

¹Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

²School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

Abstract Raman spectrometer is widely used in the field of chemical research, polymer materials, bio-medicine, drug testing, gem identification, etc. Miniaturization and on-site detection of the spectrometer are the two most important directions in the future. With its small volume and convenience to detect, portable Raman spectrometer supplies a non-destructive method for rapid detection in real-time detection field, such as drug testing, environmental testing, security, etc. The principle and constituent of Raman spectrometer are introduced briefly. The status and progress of domestic and international industrial portable Raman spectrometer at home and abroad are reviewed.

Key words spectroscopy; portable Raman spectrometer; fiber probe; high-throughput virtual slit technology; sensitivity and resolution

OCIS codes 300.6450; 300.6190; 120.6200; 170.5660

1 引言

拉曼光谱是由印度科学家拉曼在1928年首次发现的^[1]。一定频率的光与物质作用,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,称为拉曼散射光谱。由于拉曼散射光频率与入射光频率之差(即拉曼位移)反映了分子振动和转动能级的情况,且与激发光频率无关,拉曼效应可用于鉴别物质。一定条件或状态下不同的物质分子拥有独一无二的分子结构,正是这一特性使得拉曼光谱可成为物质鉴定的“指纹”^[2]。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。

长期以来,大型拉曼光谱仪由于设备大、价格高昂等原因,仅在高校实验室以及相关科研院所使用。随着环境检测、食品安全以及实时安检等众多领域^[3-5]日益受到人们的关注。国外,诸如 B&W TEK、Ocean Optics、Thermo Scientific、DeltaNu 等公司,已经推出了高灵敏、高分辨便携式拉曼光谱仪^[6-8],这些设备也

收稿日期: 2013-12-17; 收到修改稿日期: 2014-02-24; 网络出版日期: 2014-06-06

基金项目: 国家重大仪器设备开发专项(2012YQ180132)、国家自然科学基金(61178083)

作者简介: 孙振华(1990—),男,硕士研究生,主要从事光检测与光谱仪器等方面的研究。

E-mail: sunzhenhua0405@126.com

导师简介: 黄梅珍(1966—),女,研究员,主要从事光电器件和激光光谱及仪器等方面的研究。

E-mail: mzhuang@sjtu.edu.cn(通信联系人)

广泛应用于教学、科研以及实际测试。国内一些高校与研究所也研制了小型化的拉曼光谱仪,但未做到市场化规模。将拉曼光谱仪小型化,同时尽量提高其灵敏度和分辨率,这正是国内外相关研究开发的着力点。本文将对便携式拉曼光谱仪的应用参数及相关组成部件进行综述,并比较国内外相关产品,介绍其结构的作用,以及相关参数的意义。

2 便携式拉曼光谱仪结构

便携式拉曼光谱仪主要由三大部分组成^[9],即用于激发拉曼信号的小型半导体激光器,用于传导激发光并收集拉曼信号的拉曼探头以及小型化的光谱分光系统,如图1所示。这几部分的配制直接决定了便携式拉曼光谱仪的性能。

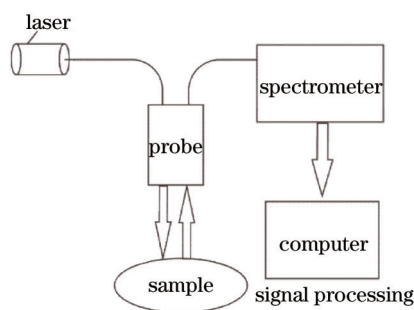


图1 便携式拉曼光谱仪总体结构

Fig.1 Overall structure of portable Raman spectrometer

2.1 激发光源

拉曼效应的产生需要一定频率的光进行激发。最初,采用汞弧灯作为激发光源。但由于拉曼光强较激发光小6~7个数量级,拉曼信号很微弱,从而限制了后期的光谱检测以及相关应用。因此,在拉曼效应被发现后的30多年,并未得到广泛应用。20世纪60年代,激光器的发明解决了拉曼激发光源的问题,拉曼光谱仪得到了快速的发展。

为了得到更好的拉曼光谱,光谱仪往往采用窄线宽的单色激光作为激发光源。实验室用拉曼光谱仪所用激光器普遍占地较大,不利于小型化、现场化。合适的激光器应满足几个条件:体积小、能量高足以激发出拉曼光,线宽小且输出稳定。目前,商业化的便携式拉曼光谱仪普遍采用波长为532 nm或785 nm的小型固态半导体激光器。

拉曼位移与激发光频率无关,那么究竟何种激发波长更为适合呢?激发波长越短,拉曼激发效率越高,但荧光信号也越强。对很多样品,特别是那些生物有机乃至药品制剂而言,若采用532 nm的激光,一些本可以被探测到的拉曼信号也将被荧光背景淹没。这种情况下,使用633 nm或者785 nm的激发波长能够有效解决这一问题。因为光子能量降低,荧光效率变低,所以拉曼散射更易被探测。BaySpec公司甚至提供了1064 nm的激光^[10],对于一些特别容易产生荧光的样品来说,显然具有更好的效果。当然,由于光子能量的减小,拉曼散射的效率降低了,这就需要更长的积分时间或是更强的激光功率。

随着便携式拉曼光谱仪的广泛应用,现场化对光谱仪检测性能提出了更高的稳定性和重复性要求。由于激光光源的线宽和稳定性直接影响光谱仪的分辨率,激光窄线宽以及功率的稳定性成为各大公司追求的一大目标。

美国必达泰克公司将专利激光器“CleanLaze”^[11]搭载于MiniRam等几款拉曼光谱仪系统中,如图2所示。传统的外腔式激光器,是将半导体二极管的两个截面作为腔的两端。其缺点在于,腔长相对较长,存在的纵模与横模数较多,且线宽较大。在传统外腔式结构的基础上,CleanLaze使用体布拉格光栅(VBG)对激光进行窄带化。通过体布拉格光栅,以及高反膜(HR)、减反膜(AR)的加入,仅满足布拉格条件的波长被放大,其余波长在过程中被削弱了。这样的结构解决了腔长太长,Q值低的问题,同时也使激光变得更“纯”。体布拉格光栅也可由光纤布拉格光栅(FBG)替代,相应地需要加入光纤。Cleanlaze的相关参数见表1所示。

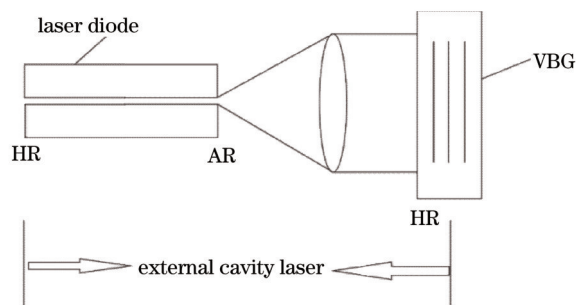


图2 外腔式激光器原理图

Fig.2 Principle of the external cavity laser

表1 CleanLaze 相关参数

Table 1 Parameters of CleanLaze

Wavelength	785 nm, 808 nm, 830 nm, 976nm
Linewidth	Typical<0.2 nm;(narrowband <0.03 nm)
Stability	TE cooled, small temperature shift (< 3 % p-p over 8 h)
Noise (RMS)	<0.5%
Life	>10000 h
Power	50 mW~4 W (for different wavelengths)

2.2 拉曼光纤探头

拉曼探头包含激光传导聚焦、拉曼光收集以及滤波作用。激光器输出的激光由光纤导入并聚焦,使之作用于样品。这样可以得到足够的光能量,激发出拉曼信号。收集拉曼信号,滤去瑞利散射,并将其导入后端光谱仪。

总体来说,拉曼探头需要满足下列要求:

- 1) 激光窄带滤波,使得激光线宽小;
- 2) 激光聚焦,光斑小,使输入功率尽量低,功率密度足够高;
- 3) 对拉曼信号收集效率高;
- 4) 对瑞利信号阻挡;
- 5) 结构简单,紧凑。

比较常见的探头设计为直角光路,激光发射与收集部分共路,这样可以收集到激发点的信号。并且直角光路可以使输入输出光纤在同一端。在聚焦一端,往往引进金属长筒,便于探入液体或比较深的物质进行鉴定。商品化的探头如图3(a)所示。

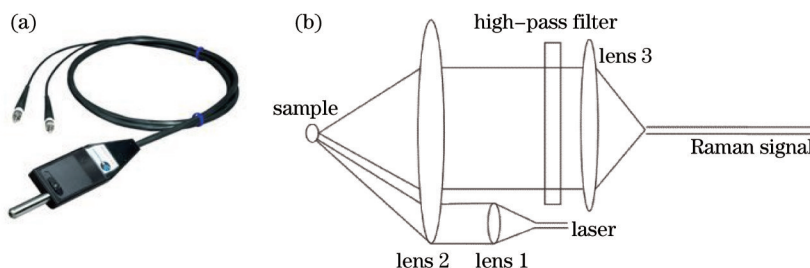


图3 (a) 商品化的探头;(b) 光源偏轴聚焦示意图

Fig.3 (a) Commercial optical fiber probe; (b) diagrammatic sketch of a kind of probe

但同时,这一光路也有其缺点。拉曼光的特点是向空间四处发散,这一设计的接收角显然是较小的,这就必然需要更大的激发能量,以激发更多的拉曼信号。文献[12]中提及光源偏轴设计,如图3(b)所示,采用大透镜进行拉曼光的接收,但此种设计探头结构大。也有的设计方案增加了反光构造,对前向散射的拉曼光进行反射收集,但由于光路耦合效率差,实际提升效果也不大。因此,如何进一步提高拉曼收集效率,仍然是光路设计的一大问题。中国科学院长春光学精密机械与物理研究所设计了搭配小型单色仪的探头系统^[13],通过加入非球面镜以及采用摄远结构,提高了数值孔径,同时减小了探头总长度。

2.3 小型化光谱仪

光谱仪主要包括入射狭缝、分光系统、接收系统等。经狭缝的拉曼信号,进入分光系统,分光元件通常为棱镜或光栅,一般采用车尔尼特纳(C-T)分光光路结构。空间分开的光谱信号由线阵或面阵 CCD 接收,经处理后传递给计算机进行存储、显示及分析。

分光系统是进入探测器的前置系统,此系统将拉曼信号各频率分开。一般的分光系统包括入射狭缝、准直镜和光栅。准直镜的作用是将入射光准直成一束平行光入射到光栅上。光栅则起到色散的作用。光栅的选取直接决定了光谱仪的分辨率以及测量范围,因此光栅的选取显得尤为重要。光栅主要有两种:机刻光栅和全息光栅。机刻光栅反射率和灵敏度高,而全息光栅杂散光小。对于同等条件下,刻线密度越大,光栅的光学分辨率越高,因此选择时应根据具体需要而定。此外,对于透射光路而言,采用体相位光栅能够做到相同的效果。为了使结构更为紧凑,一些光谱仪也将分光和成像作用整合,即采用全息凹面光栅。

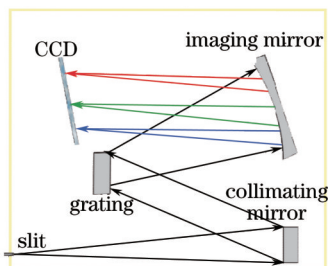


图4 C-T结构反射式分光系统示意

Fig.4 Sketch of the C-T structure

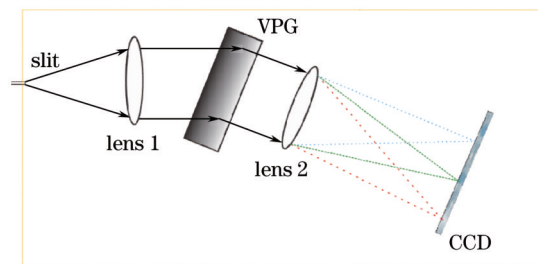


图5 折射式分光结构示意图

Fig.5 Sketch of the transmission structure

经过光栅分光后,由成像镜将其在会聚在探测器件 CCD 上。由于 CCD 输出信号对温度比较敏感,而拉曼光谱测量需要较长的积分时间,可用制冷装置将 CCD 控制在恒定的低温。这样既可以降低热噪声,又可以减小信号漂移。通过 CCD 收集,将信号输入到计算机,通过相应的软件设计,可以得到拉曼光谱。

3 国内外便携式拉曼光谱仪性能技术指标评述

搜集整理了国内外 16 个主要厂家的 31 种不同型号的便携式拉曼光谱仪资料,这些资料来源于各家企业或经销商的网站以及部分技术性指标类文件。

国外的厂家及型号主要有 BaySpec 的 Agility 系列、RamSpec 系列、SuperGamut 系列,EnSpectr 的 R 系列,Enwave Optronics 的 EZRaman、LabRaman、ProRaman 系列,Horiba 的 HE 系列,DeltaNu 的 Inspector、ReporteR、Advantage 系列,PerkinElmer 的 Raman IdentiCheck, Smiths Detection 的 RespondeR RCL, Thermo fisher 的 Tru、FirstDefender 系列,B&W Tek 的 I-Raman、MiniRaman 系列, Renishaw 的 Ra100, OceanOptics 的 Pinpointer、Accuman 等。国内的产品主要有上海复享的 K 系列,苏州欧普图斯的 Ram-Tracer 系列,烟台富耐立 FNLY 系列等。

1) 激光器。虽然拉曼位移与激发光波长无关,而实际常用的波长为 532 nm 或 785 nm,通常厂家都会配备不同的激光器供用户定制,有些厂家还在同一机器上配有两种波长的激光。BaySpec、DeltaNu 等公司一些型号的光谱仪配有 1064 nm 激光可供选择,大大降低荧光背景。部分厂家还支持用户自定的激光波长进行定制。在功率和线宽方面,785 nm 的多模激光功率在 0~500 mW 可调,典型半峰全宽(FWHM)线宽小于 0.2 nm,窄线宽的激光功率一般在 80~100 mW。而 532 nm 激光功率在 0~50 mW 可调,典型 FWHM 线宽 0.1 nm,良好的线宽可以提升总体仪器的光谱质量。

2) 灵敏度和分辨率。狭缝宽度决定实际进入光谱仪的光通量,影响灵敏度,同时也决定了分辨率的极限,因此,比较不同仪器的分辨率的同时还应该比较其灵敏度。受限于便携式仪器体积的要求,便携式拉曼光谱仪的分辨率一般为 5~13 cm^{-1} (FWHM),B&W TEK 的 i-Raman-785 H 系列,由于采用了 20 μm 狭缝,在 912 nm 处分辨率可以达到 3.5 cm^{-1} ;BaySpec 的 RamSpecHR 采用 3 块 VPG 光栅,使得分辨率从 10~15 cm^{-1} 提高至 4~5 cm^{-1} 。测量光谱波数范围由激光、光栅和光谱仪结构参数等共同决定。

3) 积分时间。大多数光谱仪均选用索尼 SONY、东芝 TOSHIBA、滨松 HAMAMATSU 等生产的线阵或面

阵 CCD。采用面阵 CCD 可以加大对竖直方向光的收集,采用 Binning 像元合并技术(Binning 技术)可以提高整机灵敏度和信噪比,同时降低达到同一强度信号所需的积分时间。CCD 的热噪声会对积分时间产生约束,恒温制冷型的 CCD 可以很好地解决这一问题。通过二级 TE 制冷,部分便携式光谱仪甚至可在低于环境温度 60 °C 时工作。搭载制冷型 CCD 的光谱仪积分时间甚至可以达到 15 min 以上。

目前,国内便携式拉曼光谱仪市场仍由进口产品所垄断。而同时国内也出现了性能不错的光谱仪生产厂家,如苏州的欧普图斯、上海的复享科技等。欧普图斯的 Ramantrace 系列,分辨率小于 8 cm^{-1} 。一些高校也自行研制了科研使用的便携式拉曼光谱仪,浙江大学研制了 RS-1 拉曼光谱仪^[14],并研究了相关算法软件进行信号预处理;苏州大学采用全息平场凹面光栅将分光和成像整合^[15],替代了 C-T 结构,简化了仪器结构。

4 便携式拉曼光谱仪器技术进展

近年来,对于拉曼光微弱难以检测的问题,人们不断开发新的技术手段,主要有虚拟狭缝技术、表面增强拉曼芯片等。

4.1 高通量虚拟狭缝技术

光谱仪的分辨率取决于狭缝的宽度,狭缝越宽,分辨率越低;而与此同时,光谱仪的灵敏度也与狭缝相关,狭缝越宽,光通量越大,灵敏度越高。通常狭缝宽度取 20~200 μm ,高度为 1 mm 以内。通常分辨率和灵敏度是一对矛盾的指标,如何同时提高分辨率和灵敏度,一直是各研究小组的追求目标。具体的做法主要有两种,一种是将多光纤排列成狭缝;另一种做法是采用高通量虚拟狭缝(HTVS)技术^[16]。

通常采用单股光纤导光,如图 6(a)所示,光斑为圆形,只有狭缝宽度的光可以进入光谱仪,从而造成了光能量的损失。如果采用多股光纤,并将多股光纤排列为狭缝形状,如图 6(b)所示,这就使得光谱仪的光通量提升,灵敏度也得以提高,在一定程度上解决了灵敏度与分辨率的矛盾。但由于多股光纤的存在,探头拉曼接收端必须也是多股光纤。对于接收端,采用排列成圆形的设计,这样可以将拉曼光聚焦耦合入光纤。而在光纤与光纤间的区域光无法传递,这也就限制了光通量的进一步提高。这一设计可提高光通量 30% 左右。另外,采用这种多股光纤方法获得的光谱分辨率不可能很高,由于狭缝的宽度就是光纤的尺寸大小,将受到光纤孔径的制约,不可能做得太小。

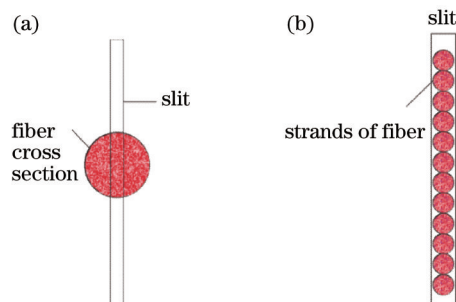


图 6 单股光纤与多股光纤

Fig.6 Single strand of fiber and strands of fiber

相比而言,海洋光学在新产品 Apex 光谱仪中所采用的“高通量虚拟狭缝”技术更好地解决了灵敏度与分辨率之间的矛盾。该技术将收集到的拉曼光进行准直、压缩、分割再合并,最后得到所需的宽度。而实际这种技术也正如其“虚拟”一词所形容,并没有用到传统意义上的狭缝。

高通量虚拟狭缝技术,其原理如图 7 所示。图 7(a) 是传统光谱仪所用狭缝,致使光通量大大减少;图 7(b) 通过压缩分割整形的技术,得到狭长的“虚拟狭缝”。由图 7 可知,通过虚拟狭缝技术,光通量几乎没有损失。并且,其灵敏度与光通量的矛盾得以解决,灵敏度仅与分割时的宽度有关。对于该技术,显然一维压缩是简单的,可以通过两块柱面镜实现。难点在于怎样实现光束的分割与整形。

图 8 所示是一种实现分割整形的光路。通过两平面镜平行交错,将准直过的光斑按一定角度射入,可在后端得到整形后的狭缝。

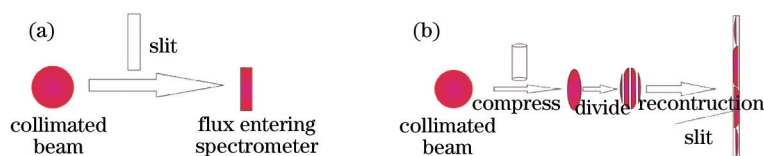


图7 高通量虚拟狭缝技术原理

Fig.7 HTVS technical principle

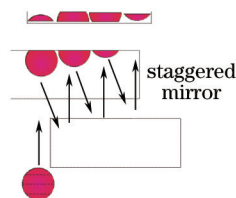


图8 一种分割整形思路

Fig.8 An idea of division and reformation

4.2 表面增强拉曼技术

Fleischmann 等^[17]于1974年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。这种增强效应约为6个数量级,被称为表面增强拉曼(SERS)效应^[18]。这些年来关于SERS效应的研究已有大量报道,杜克大学的Yan等^[19]使用便携式拉曼光谱仪研究了枯草芽孢杆菌、欧文氏菌和苏云金芽孢杆菌等生化样本的SERS拉曼光谱,取得了痕量的优质光谱。苏永波等^[20]结合便携式拉曼光谱仪与自制纳米银溶胶得到了金黄色葡萄球菌、变形杆菌、大肠杆菌的表面增强拉曼光谱。

商品化方面, Renishaw 公司所生产的 Klarite 芯片^[21]正是基于表面增强拉曼技术。该芯片采用了离子束刻蚀技术在硅基底上镀金,形成周期有序的倒金字塔结构。由于金属界面在外界电磁场下的表面等离子波的形成,电磁场的强度增大了,从而使拉曼效应得到增强^[22]。Klarite 芯片具有较好的拉曼活性、稳定性以及重复性;成熟的半导体工艺也使得大规模生产更为容易。将表面增强拉曼技术与便携式拉曼光谱仪结合,有望得到痕量物质的检测结果,同时可以降低成本,对光学元件的要求也可以适当降低。

国内,欧普图斯(苏州)公司自主研发了纳米技术模块 NanoDog^[23],其中包含表面增强试剂以及芯片。通过简单的样品前处理,可实现对食品中非法添加剂的现场检测。该模块已经搭载于 RamTracer 系列便携式拉曼光谱仪中,并通过了技术成果鉴定。此外, Li 等^[24]提出了一种原创的方法——壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)。在样品表面覆盖一层“聪明粉尘”,可适用于任何的基底材料,极大地拓宽了拉曼光谱的适用性。

5 结 论

拉曼光谱仪,特别是便携式拉曼光谱仪,市场需求正不断扩大,应用范围也在逐步扩展。鉴于国内外研发时间相差不多,国内厂家完全有机遇提高产品性能,达到甚至超越目前国际水平。结合新技术,拓宽解决矛盾的新思路,研发生产稳定性更好、适应性更强、便携性更好的新产品将是国内厂家面临的问题。从目前发展来看,测量的现场化、实时化是一大方向,小型化是必然趋势,模块化配置使结合需求自助搭配成为可能,操作软件和光谱数据处理软件的研发可以使仪器更加智能化和程序化,网络与信息技术的结合及其在仪器中的应用将给便携式拉曼光谱仪带来深远的影响,随着高灵敏、高分辨光谱技术研究的突破和应用,将进一步扩大便携式拉曼光谱仪的应用领域。

参 考 文 献

- 1 Raman C V, Krishnan K S. A new type of secondary radiation[J]. Nature, 1928, 121(3048): 501-502.
- 2 Keresztury G. Raman spectroscopy: theory[J]. Handbook of vibrational spectroscopy, 2002. 71-87.
- 3 Luo Ya, Liu Yan, Hu Qianqian, *et al.*. Fast detection of hypoglycemic drugs by portable Raman spectrometer[J]. Journal of Pharmaceutical Practice, 2011, 29(1): 35-37.
- 罗 娅, 柳 艳, 胡茜茜, 等. 便携式拉曼光谱仪用于降糖药品快速检测的研究[J]. 药学实践杂志, 2011, 29(1): 35-37.
- 4 Li Qingbo, Yu Chao, Zhang Qianxuan. Research on Raman spectra quantitative analysis model of ethanol aqueous

- solution based on net analyte signal[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(2): 390–394.
- 李庆波, 于超, 张倩暄. 基于净信号的乙醇含量拉曼光谱分析方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 390–394.
- 5 Chen Ning, Zhang Xiaoxia, Zhang Jianhua, *et al.*. The application of Raman spectroscopy into evidence identification [J]. *Journal of Chinese People's Public Security University (Science and Technology)*, 2009, 2(2): 1–4.
- 陈宁, 张晓霞, 张建华, 等. 拉曼光谱技术及其在物证鉴定中的应用[J]. *中国人民公安大学学报(自然科学版)*, 2009, 2(2): 1–4.
- 6 Yu Yongai, Wu Wei, Zhu Dongyan, *et al.*. Portable Raman spectrometer and Raman spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, 46(8): 85–87.
- 于永爱, 吴维, 朱冬寅, 等. 拉曼光谱技术与便携式拉曼光谱仪[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, 46(8): 85–87.
- 7 Zhang Q, Guo W, Huang Z. Self-assembled film of gold nanoparticles at a air/water interface used as an SERS substrate to detect melamine[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(8): 2147–2151.
- 8 Ye F. Study of mobile Raman spectroscopy for rapid evaluation of deteriorating of art materials under UV irradiation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(9): 2405–2408.
- 9 An Yan, Liu Ying, Sun Qiang, *et al.*. Design and development of the optical system for portable raman spectrometer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330001.
- 安岩, 刘英, 孙强, 等. 便携式拉曼光谱仪的光学系统设计与研制[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0330001.
- 10 RamSpec™- HR High- Resolution 1064 Raman Spectrometer[OL]. <http://www.bayspec.com/spectroscopy/ramspec-high-resolution-1064-raman>.
- 11 Wang S X, Zhou X J. Spectroscopic apparatus using spectrum narrowed and stabilized laser with Bragg grating: U.S. Patent 7,245,369[P]. 2007-7-17.
- 12 Liu Kedian. Design of a portable Raman spectrometer[J]. *Analytical Instrumentation*, 2009, (4): 22–25.
- 刘可滇. 便携式拉曼光谱仪的设计[J]. *分析仪器*, 2009, (4): 22–25.
- 13 An Yan, Sun Qiang, Piao Renguan, *et al.*. Optical system of the probe for a micro- raman spectrometer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(3): 032204.
- 安岩, 孙强, 朴仁官, 等. 用于微型拉曼光谱仪的外光路光学系统[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(3): 032204.
- 14 Chen Yulun. Development of Raman Spectrometer and Its Spectroscopy Pretreatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- 陈玉伦. 拉曼光谱仪的研制及预处理方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- 15 Zhao Yanjiao. Study on the Technology of Spectroscopy Portable Raman[D]. Suzhou: Soochow University, 2004.
- 赵艳皎. 便携式拉曼光谱仪技术的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2004.
- 16 Cenko A T, Meade J T, Hajian A R, *et al.*. Optical slicer for improving the spectral resolution of a dispersive spectrograph: WIPO Patent Application PCT/CA2010/001606[P]. 2010-10-1.
- 17 Fleischmann 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.
- 18 Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977, 84(1): 1–20.
- 19 Yan F, Vo-Dinh T. Surface-enhanced Raman scattering detection of chemical and biological agents using a portable Raman integrated tunable sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 121(1): 61–66.
- 20 Su Yongbo, Si Minzhen, Zhang Deqing, *et al.*. SERS spectroscopy study of three pathogenic bacteria[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(7): 1825–1828.
- 苏永波, 司民真, 张德清, 等. 三种致病性细菌的SERS光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(7): 1825–1828.
- 21 Klarite™-substrates for surface enhanced Raman scattering[OL]<http://www.renishawdiagnostics.com/en/klarite-sers-substrates-17076>.
- 22 Wang Junqiao, Zhu Shuangmei, He Jinna, *et al.*. Surface-enhanced Raman scattering properties of klarite chips[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2012, 24(1): 17–22.
- 王俊俏, 朱双美, 何金娜, 等. 基于 Klarite 芯片的表面增强拉曼散射特性研究[J]. *光散射学报*, 2012, 24(1): 17–22.
- 23 Chen Beibei, Lu Yang, Ma Ning, *et al.*. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy technique to food safety rapid detection[J]. *Guizhou Science*, 2013, 30(6): 24–29.
- 陈蓓蓓, 陆洋, 马宁, 等. 表面增强拉曼光谱技术在食品安全快速检测中的应用[J]. *贵州科学*, 2013, 30(6): 24–29.
- 24 Li J F, Huang Y F, Ding Y, *et al.*. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Nature*, 2010, 464 (7287): 392–395.