

石英管增强拉曼光纤探头粉末样品探测

司赶上^{1,2}, 刘家祥¹, 李振钢^{1,2}, 宁志强^{1,2}, 方勇华^{1,2*}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所

环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 拉曼光谱技术以其多组分同时探测、分子指纹特性等优点被广泛应用于多个领域,但其较低探测灵敏度严重限制了此技术的进一步发展。为了提高拉曼光谱技术粉末样品原位分析能力,提出了一种基于石英管增强的高灵敏度拉曼光纤探头。探头采取内镀金属空芯光纤用于光信号的传输,有效减小了背景信号对拉曼光谱的影响;探头底端采用石英管设计,增大采样体积和收集效率,提高了拉曼光谱的探测灵敏度。理论分析了石英管拉曼光谱技术可提高粉末样品的探测灵敏度,详细介绍了探头的设计和实现,进一步评估探头的性能,结果表明:相较于球透镜拉曼探头,拉曼信号强度(NaHCO_3)增强 2.92 倍。为模拟实际应用场景,采用光纤拉曼探头成功获得了容器中不同深度粉末样品(Na_2SO_4 和 NaHCO_3)的拉曼光谱信息。文中设计的石英管增强拉曼探头具有外径尺寸小(外径仅为 2 mm)、灵敏度高等优点,可对深层次粉末样品进行探测,为现场粉末样品原位分析提供了一种新途径。

关键词: 拉曼光谱; 光纤探头; 石英管; 粉末探测; 信号增强

中图分类号: O433 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20220187

Quartz tube enhanced Raman fiber probe for powder detection

Si Ganshang^{1,2}, Liu Jiexiang¹, Li Zhengang^{1,2}, Ning Zhiqiang^{1,2}, Fang Yonghua^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of

Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Raman spectroscopy has been widely used in many fields due to its advantages of multi-component simultaneous detection and molecular fingerprinting characteristics, but its low detection sensitivity severely limits the further development. In order to improve the in-situ analysis capability of powder samples by Raman spectroscopy, a high-sensitivity optical fiber Raman probe based on quartz tube enhancement is proposed. The metal-coated hollow-core fiber is used for optical signal transmission, which effectively reduces the influence of background signal on Raman spectrum. The bottom of the probe is designed with a quartz tube, which increases the sampling volume and collection efficiency, it improves the detection sensitivity of Raman spectrum. Firstly, theoretical analysis of quartz tube Raman spectroscopy can improve the detection sensitivity of powder samples. Secondly, the design and implementation of the probe are introduced in detail. Lastly, the performance of the probe is further evaluated. The results show that the Raman signal intensity (NaHCO_3) increased by a factor of

收稿日期:2022-03-16; 修订日期:2022-04-24

基金项目:国家自然科学基金(61875207);安徽省杰出青年科学基金(1908085J23)

作者简介:司赶上,男,博士生,主要从事拉曼光谱探测技术方面的研究。

导师(通讯作者)简介:方勇华,男,研究员,博士生导师,博士,主要从事光电信息探测技术、光机电一体化技术等方面的研究。

2.92 compared with the spherical lens Raman probe. In order to simulate practical application scenarios, the Raman spectral information of powder samples (Na_2SO_4 and NaHCO_3) at different depths in the container is successfully obtained by using the fiber Raman probe. The quartz tube-enhanced Raman probe designed in this paper has the advantages of small outer diameter (only 2 mm) and high sensitivity. It can detect deep powder samples and provide a new way for in-situ analysis of powder samples on site.

Key words: Raman spectroscopy; fiber probe; quartz tube; powder detection; signal enhancement

0 引言

拉曼光谱作为一种“分子指纹”技术,被广泛应用于环境检测、食品药品安全检测、危化品探测等诸多领域^[1-6]。近年来,随着激光器、探测器及光纤技术的迅速发展,光纤拉曼光谱探头技术以其原位、非接触、检测周期短、多组分同时探测等优点已成功用于多种检测场景^[7-8]。Shu Chi 等人发展了一种亚毫米拉曼探头对活体组织和生物样本进行探测分析,并采用背景扣除算法实现了生物组织的测量^[9]。Milenko K 等人基于负曲率光纤设计了一种拉曼探头,文中对比了顶端为平顶和球透镜在探测效率上的区别,并对葡萄糖溶液进行探测分析^[10]。Yerolatsitis S 等人基于负曲率空芯光纤耦合的方式发展一种低背景拉曼探头结合差分拉曼光谱技术获得了人体肺组织的拉曼光谱信息^[11]。Michael A. Short 采用 27 根收集光纤 (100 μm) 包围激发光纤的结构来减少背景信号提高光谱探测的灵敏度,用于人体肺癌的原位检测^[12]。Wang J 等人研究了不同倾斜角度的光纤端面对收集效率的影响,并开发出一款用于体内上皮组织的拉曼光谱探头^[13]。F Jaillon 等人进行透镜顶端管路分析,对比了三种不同结构拉曼光纤探头的收集效率: 未经处理、斜面处理和加入球透镜^[14]。

基于上述分析,光纤探头顶端设计和传输光纤的选择很大程度影响着拉曼光谱的探测效率。对于拉曼探头顶端设计,目前常见的两种方法是增加透镜和光纤端面倾斜切割。在探头前增加球透镜加工工艺简单,激发与收集区域重合,收集效率相对较高。光纤端面倾斜切割对工艺要求较高,激发与收集区域重叠较小,收集效率相对较弱。拉曼探头中传输光纤一般采用两种设计: 不同光纤激发和收集、同光纤激发和收集,较于前者设计,后者结构简单。光纤类型主要有传统石英光纤和中空光纤,中空光纤具有结构简单不产生拉曼光谱背景信号的优点。

粉末样品的准确分析在危化品检测、药物分析、工业生产等方面具有重要的意义。采用顶端为球透镜或斜面光纤的方式对深层次粉末进行原位探测时,透镜或光纤会与粉末密切接触,导致探测效率降低。为进一步发展高灵敏度拉曼光谱粉末样品原位测量技术,文中设计了一种低背景、高灵敏度拉曼光纤探头。探头底端采用石英管设计,提高了光谱探测的灵敏度;采用内镀金属空芯光纤用于传输激光和拉曼信号光,有效减少背景信号对拉曼光谱的影响。文中介绍了石英管增强拉曼光谱技术原理,对比分析了不同光纤在拉曼光谱探测中的效果,详细阐述了拉曼探头的设计与实现,与传统球透镜探头对比,评估了该探头的性能,最后模拟实际应用场景对不同深度的粉末进行了探测。

1 石英管增强拉曼光谱原理

B.Schrader 和 G.Bergmann 等人基于 Kubelka-Munk 理论在一维近似情况下分析了光与浑浊介质相互作用^[15],并推导出激光反射 (I_R) 与透射强度 (I_T),拉曼透射与反射强度与样品散射系数 (r)、吸收系数 (a)、厚度 (d) 等因素之间的关系,如图 1 所示。

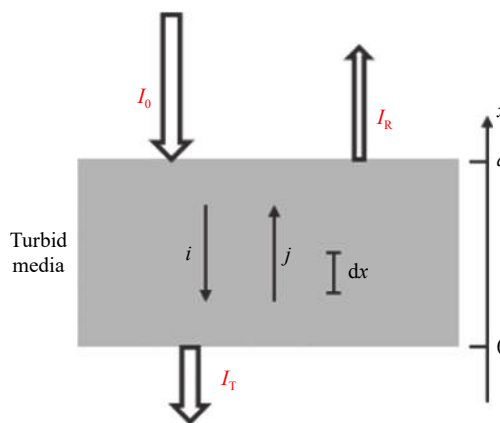


图 1 光与浑浊介质相互作用的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the interaction between light and turbid medium

$$di = -(r+a)idx + rjdx \quad (1)$$

$$dj = -(r+a)jdx + ridx \quad (2)$$

$$k^2 = 2ra + a^2 \quad (3)$$

$$I_T = I_0 \frac{k}{(a+r)\sinh kd + k \cosh kd} \quad (4)$$

$$I_R = I_0 \frac{r \sinh kd}{(a+r)\sinh kd + k \cosh kd} \quad (5)$$

令激光强度 $I_0 = 1$, 样品吸收系数 $a = 0.001$, 样品散射系数 $r = 10 \text{ cm}^{-1}$, 代入公式 (4) 和 (5) 可得出透射及反射光强随样品厚度 d 的变化情况, 如图 2 所示。

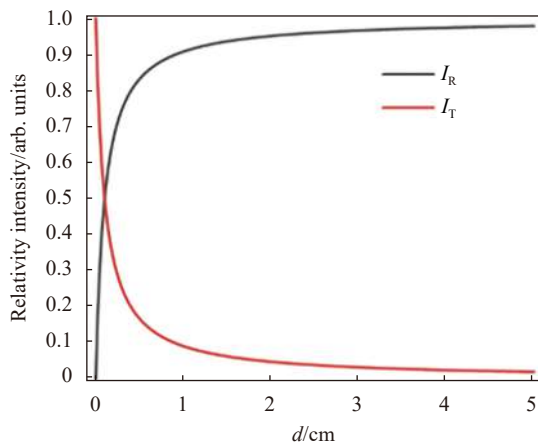


图 2 透射与反射光强随样品厚度变化

Fig.2 Transmitted and reflected light intensity varies with sample thickness

激光作用样品时,除了产生与入射光频率相同的弹性散射光以外,还有频率分量与入射光不同的非弹性散射即拉曼信号。关于激光作用样品产生拉曼信号强度可由公式 (6) 表示:

$$I_i = k\Omega \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} n_i V I_0 \quad (6)$$

式中: I_i 为拉曼信号强度; k 为样品散射系数; Ω 为收集立体角, V 为激光与样品相互作用体积; $\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}$ 为样品的微分散射截面, n_i 为样品粒子数密度, I_0 为激发光强。通过公式 (6) 可以看出,通过增加激发光强、有效作用体积,增大收集立体角等手段可提高拉曼光谱的探测灵敏度。

为了解决传统拉曼探头粉末样品探测中存在采样体积小、灵敏度低的问题,在探头顶端引入石英管(如图 3 所示)。光束通过传输光纤耦合至石英管中,

与粉末样品相互作用产生拉曼信号。探头顶端的石英管一方面可增加光束与粉末样品的有效作用体积,另外可减少粉末对拉曼系统收集视场遮挡。综上所述,在传统拉曼光谱探头中引入石英管可提高拉曼光谱技术对粉末样品的探测灵敏度。

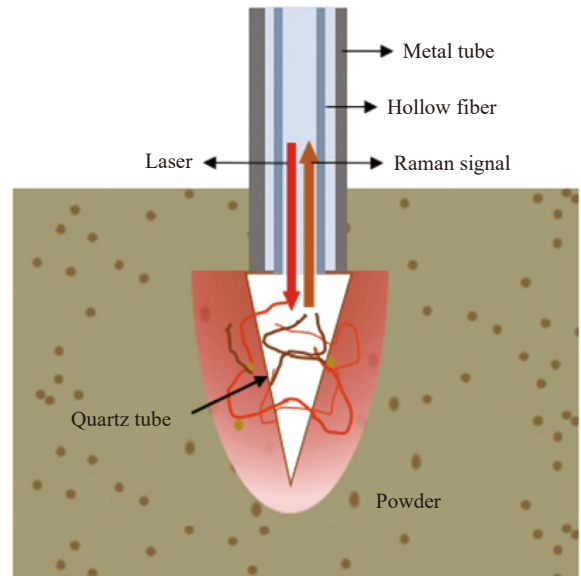


图 3 石英管增强拉曼光纤探头样品探测

Fig.3 Sample detection using quartz tube enhanced Raman fiber probe

2 探头设计与实验装置搭建

2.1 锥形石英管设计

光纤探头底端采用石英管设计可提高光与样品的相互作用体积,提高光谱探测的灵敏度。关于石英玻璃,其二氧化硅含量高达 99.99%,光学性能优于其他材料玻璃,在 200~1000 nm 波长范围内具有高透射率,如图 4 所示。此外,石英管还具有优异的物理性能,包括耐高温性和良好的化学稳定性。

为了便于探头深入粉末内部,通过熔融拉锥技术制作如图 5 所示的锥形石英管。石英管的尺寸影响着光谱的收集效率,如图 5(a) 所示,内镀金属芯光纤的接收角为 2θ ,石英管宽度为 w ,长度为 l ,激光经空心光纤耦合至粉末与其相互作用产生拉曼信号,经空心光纤收集耦合至拉曼光谱中。

通过公式 (6) 可以看出,随着激光与样品相互作用体积 V 增加,即 l 或 w 增加,拉曼信号强度变大。综合考虑拉曼探头外径、探头装配难易程度、信号收集效率、探头刚性等因素,锥形石英管尺寸定制为:底面圆

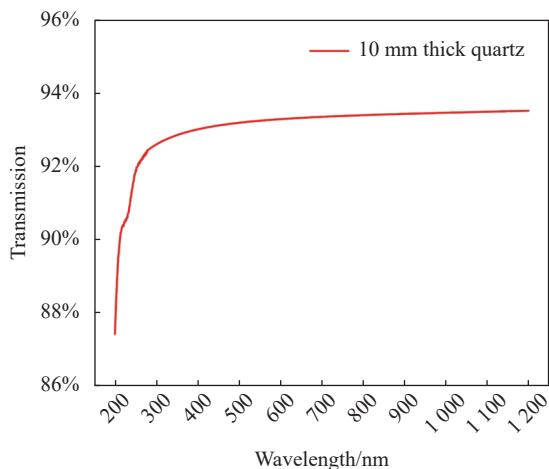


图 4 石英玻璃透过率曲线图

Fig.4 Transmittance curves of quartz glass

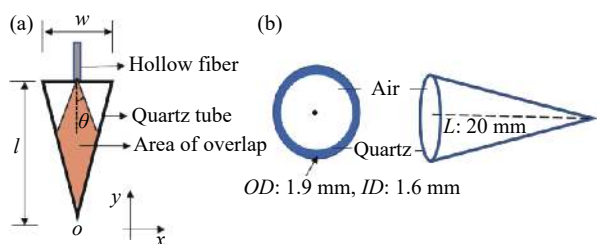


图 5 锥形石英管结构

Fig.5 Structure of tapered quartz tube

外径 OD (outer diameter) 为 1.9 mm, 内径 ID (internal diameter) 为 1.6 mm, 长度 L (length) 为 20 mm。

2.2 光纤选择

拉曼探头中光纤的主要作用是传输光信号, 激光耦合进入光纤并传播至粉末样品中, 激发样品产生拉曼信号, 信号将由光纤收集传播至光谱收集装置。金属银膜对 785 nm 的激励光及其拉曼信号光都具有较高的反射率, 内镀金属银空芯光纤可作为 785 nm 拉曼光谱的传输光纤使用, 传输损耗较小。光在内镀金属空芯光纤中衰减系数与内径的立方成反比^[16], 因此, 探头中选择芯径较大的空芯光纤, 内径 530 μm , 外径 700 μm , 光纤结构如图 6 所示。

为了对比内镀金属空芯光纤和多模石英光纤(北京飞博思达科技有限公司)对拉曼光谱探测效果的影响, 选取芯层直径 400 μm 的多模石英光纤和内镀银膜空芯光纤进行实验。采用拉曼光谱实验装置对两种不同光纤的光谱背景进行采集, 探测器曝光时间为 1 s, 所获结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出: 两种光纤的光谱背景相差较

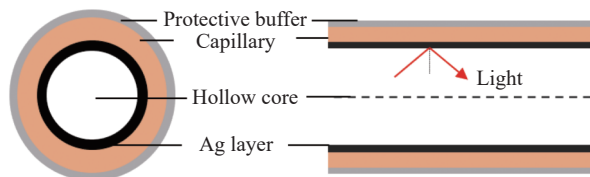


图 6 内镀金属空芯光纤

Fig.6 Metal-coated hollow core fiber

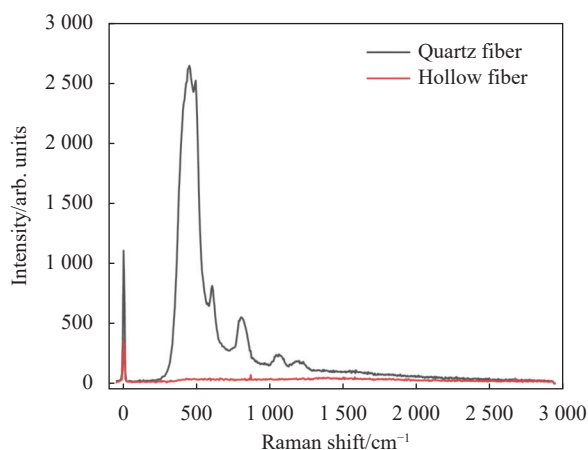


图 7 不同光纤光谱背景对比图

Fig.7 Comparison diagram of spectral backgrounds of different fibers

大, 内镀金属空芯光纤具有较小的背景信号。传统多模石英光纤由于其材料是石英及掺杂其他杂质, 所以具有较高的背景(范围: 0~1500 cm^{-1}), 其背景信号强度约为空芯光纤的两个数量级。因此, 内镀金属空芯光纤在拉曼光谱系统的光路传导上优势明显, 文中设计的探头选择背景较小内镀金属空芯光纤作为信号传输光纤。由于内镀金属空芯光纤内表面镀银膜, 光传输损耗较低, 光纤长度对探头性能影响较小, 便于实验操作, 空芯光纤长度选用 20 cm。

2.3 探头设计与实现

基于石英管增强拉曼光谱探头主要由三部分组成: 内镀金属空芯光纤、金属管、锥形空芯石英管, 如图 8(a) 所示。内镀金属空芯光纤外径 700 μm , 内径 530 μm , 长度 20 cm, 主要用于光信号的传输。金属管材质为不锈钢, 具有较好的硬度, 其作用是对光纤进行封装, 外径 2 mm, 内径 1 mm, 为了方便实验操作, 长度选为 10 cm。探头底端为锥形空芯石英管, 底面圆外径为 1.9 mm, 内径 1.6 mm, 长度 20 mm, 厚度为 0.15 mm。锥形石英管、空芯光纤与金属管之间通过 UV 胶进行固定。该探头的优点在于: 外径小仅为 2 mm, 结构简单, 使用灵活方便。

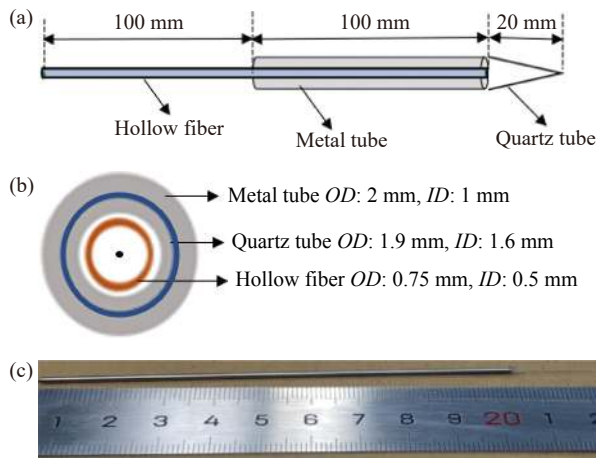


图 8 石英管增强光纤拉曼探头。(a) 探头设计示意图; (b) 探头切面示意图; (c) 探头实物图

Fig.8 Quartz tube enhanced fiber Raman probe. (a) Schematic diagram of probe design; (b) Schematic diagram of probe section; (c) Physical of Raman probe

2.4 装置搭建

基于 785 nm 拉曼光谱装置在实验室搭建了粉末样品检测装置,如图 9 所示,激光器发出 785 nm 激光经过光纤、反射镜、透镜耦合至光纤拉曼探头,即经内镀金属空芯光纤,由空芯光纤传输至石英管,并与粉末样品发生相互作用产生拉曼信号,拉曼信号由空芯光纤收集并传输至收集装置中,经滤光片滤除瑞利散射后由光纤传输至光谱仪进行探测。该装置中激光器的功率为 238 mW ($L2$ 焦点处),光束在耦合和传输过程能力损失,实测空芯光纤底端处激光功率为 110 mW,激光焦距约为 7.5 mm,探测器为高性能光谱

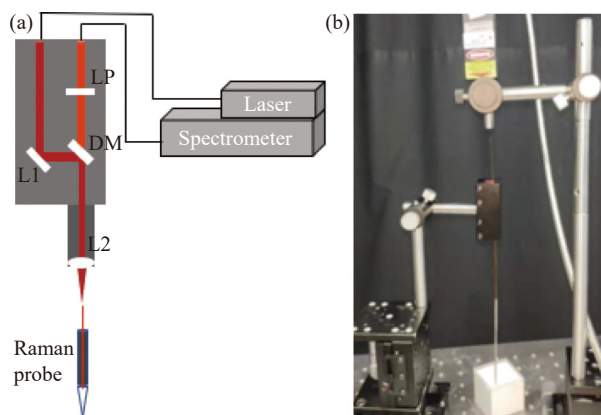


图 9 拉曼光谱探测装置。(a) 原理图; (b) 实物图

Fig.9 Raman spectroscopy experiment setup. (a) Schematic diagram; (b) Physical diagram

仪 QEPro (美国海洋光学公司), 光谱仪的分辨率为 0.91 nm, 有效探测范围为: 0~3 000 cm^{-1} 。

3 拉曼探头性能评估

3.1 信号增强效果对比

为了评估石英管增强拉曼光纤探头的探测效果,与球透镜拉曼光纤探头(探头顶端采取微球透镜取代石英管,球透镜半径为 1 mm)进行对比,两组探头除顶端不同外,其余结构均相同。采用两种探头对小苏打粉末进行探测,将探头完全浸于置于粉末中,如图 10(a) 所示。保持两组实验参数不变,即激光功率一致,探测器曝光时间均为 1 s, 所获原始光谱经偏最小二乘基线校正处理,并截取两组光谱信号出现的范围 (950~1 150 cm^{-1}), 实验结果如图 10(b) 所示。

从图 10(b) 可以看出,两个探头均可探测到位于 1 045 cm^{-1} (C-OH 伸缩振动) 处的碳酸氢根拉曼特征峰。文中设计的石英管增强拉曼光纤探头探测到小

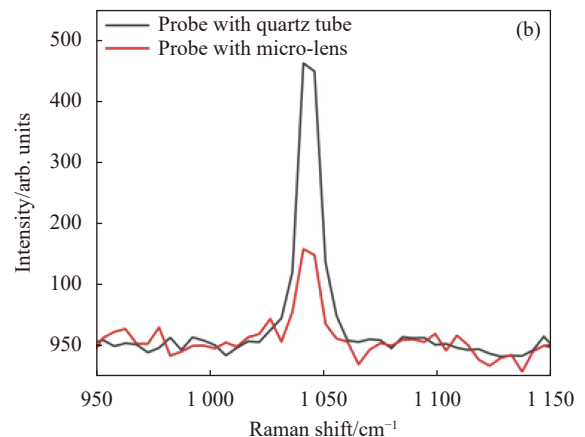
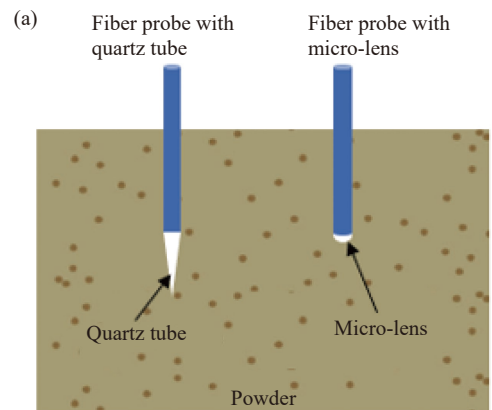


图 10 不同探头粉末探测。(a) 示意图; (b) 实验结果

Fig.10 Powder detection with different probes. (a) Schematic diagram; (b) Experimental results

苏打粉末拉曼信号强度明显高于传统球透镜拉曼光谱所测样品的信号强度。球透镜所测样品拉曼信号强度为 159 arb.units, 而石英管增强拉曼光纤探头探测小苏打样品的拉曼信号强度为 464 arb.units, 约为球透镜拉曼光纤探头测得样品信号强度的 2.92 倍。此结果说明, 相较于传统球透镜拉曼探头测量方法, 新型的拉曼光谱探头可提高粉末样品的拉曼信号强度, 增强倍数约为 2.92。

3.2 深层次粉末探测

为了验证文中设计的探头在实际应用中是否可行, 以及对粉末样品进行原位探测的能力, 对不同深度的小苏打 (NaHCO_3 , $\geq 99\%$) 和硫酸钠粉末 (Na_2SO_4 , $\geq 99\%$) 进行了分析。将硫酸钠和小苏打两种粉末样品置于试管中, 共分为三层, 顶层为硫酸钠粉末, 中间层为小苏打粉末, 最底层为硫酸钠粉末, 每层厚度均

为 3 cm, 如图 11(a) 所示。采用石英管增强拉曼光谱探头对不同深度的粉末进行探测, 探头顶端位置距容器底端分别为 0.5 cm、3.5 cm 和 6.5 cm, 共采集三组数据。探测器曝光时间为 1 s, 截取拉曼光谱出现的区域 ($500\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), 结果如图 11 所示。

从结果可以看出, 石英管增强拉曼光谱探头可探测到不同层次的粉末光谱信息, 成功探测到试管顶层 (探头距试管底端 6.5 cm) 与低层 (探头距试管底端 0.5 cm) 的硫酸根位于 992 cm^{-1} (SO 对称伸缩振动) 处的拉曼光谱特征峰, 以及位于中间层 (探头距试管底端 6.5 cm) 小苏打粉末位于 689 cm^{-1} 、 1045 cm^{-1} 和 1275 cm^{-1} 处的拉曼特征峰。该结果表明, 文中设计的新型拉曼探头可对不同深度的粉末进行探测, 且获得较高信噪比的拉曼光谱信号。另外, 设计的拉曼光纤光谱探头外径仅为 2 mm, 使用灵活方便。

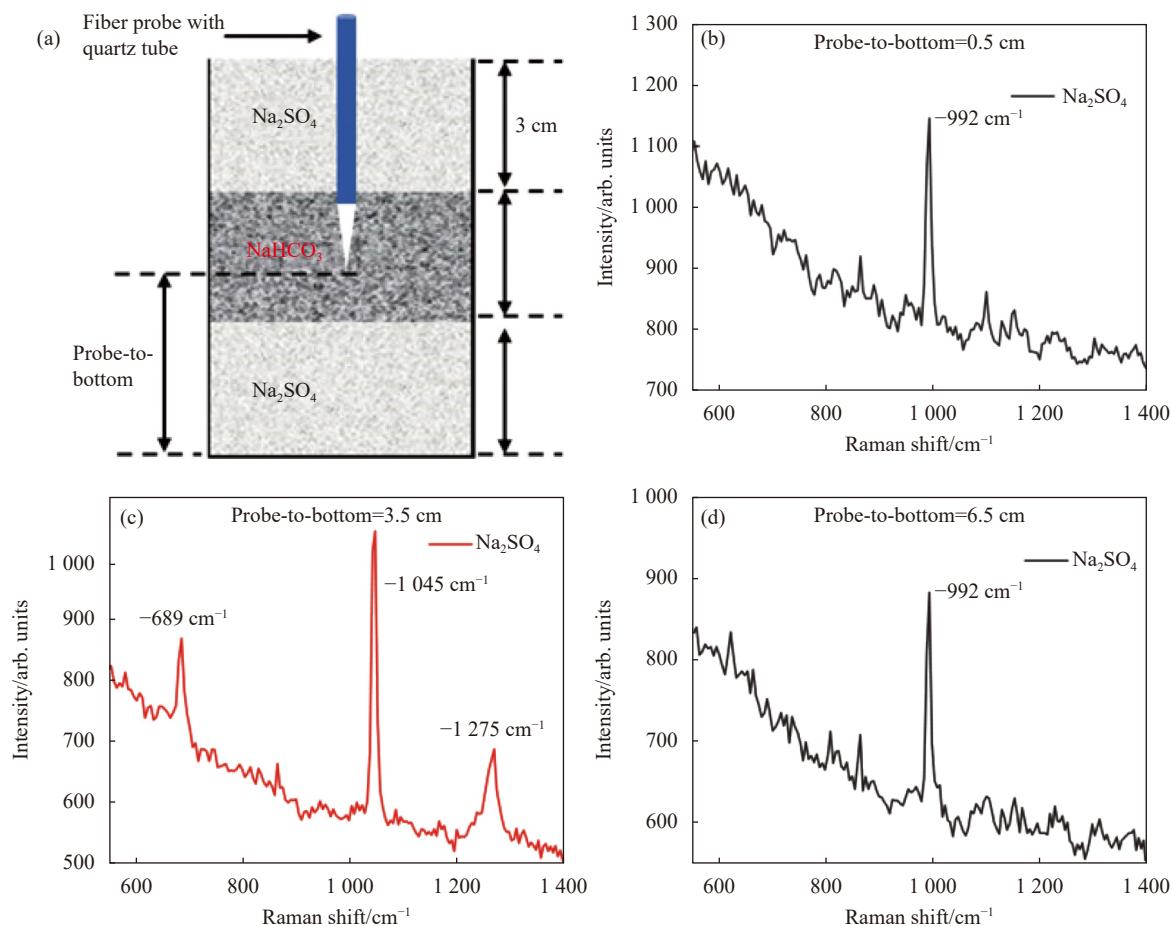


图 11 不同深度粉末样品的探测示意图及结果。(a) 实验装置示意图; (b) 探头距试管底端 0.5 cm 处的探测结果; (c) 探头距试管底端 3.5 cm 处的探测结果; (d) 探头距试管底端 6.5 cm 处的探测结果

Fig.11 Experimental setup and results of powder samples detection at different depths. (a) Experimental setup; (b) Probe-to-bottom=0.5 cm; (c) Probe-to-bottom=3.5 cm; (d) Probe-to-bottom=6.5 cm

4 结 论

为进一步发展拉曼光纤探头粉末样品原位检测技术,文中报道了一种基于石英管增强的高灵敏度拉曼探头。探头底端采用石英管提高了粉末样品的拉曼光谱探测灵敏度,并且采用背景干扰较小的内镀膜空芯光纤用于信号的传输,探头外径仅为 2 mm,使用灵活方便。理论分析了石英管增强拉曼光谱技术,详细介绍了探头的设计和实现,并开展粉末样品探测实验,结果表明:相较于传统拉曼探头,小苏打粉末样品的信号强度提高 2.92 倍,最后采用文中设计的探头对不同深度的粉末进行了探测,成功获得了不同深度的硫酸钠和小苏打的拉曼光谱信息。

文中设计的石英管增强拉曼光谱探头具有对粉末样品进行原位探测的潜力,在现场危化品检测,尤其对埋藏在深层次的可疑粉末探测具有重要的意义。另外,该探头可推广到移频激发拉曼、拉曼荧光联合等光谱技术中。但是,在实际应用中,目前的探头结构尚存在一些问题,如探头长期使用锥形石英管可能会被磨损,下一步将对结构进行优化,如设计一种可快速更换石英管的拉曼光纤探头。

参考文献:

- [1] Zhang Feng, Guo Jinjia, Liu Chunhao, et al. Development of an underwater combined Raman-fluorescence detection system and preliminary test [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(6): 0606006. (in Chinese)
- [2] Chen Li, Li Danyang, Yang Feng, et al. Fabrication of array flexible paper-based SERS microarray for bacterial detection [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(1): 110-118. (in Chinese)
- [3] He Yuqing, Wei Shuaiying, Guo Yixin, et al. Research progress of remote detection with ultraviolet Raman spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(6): 1249-1259. (in Chinese)
- [4] Lv Jiaming. Quantitative detection of rivaroxaban based on far-IR absorbance spectroscopy and Raman spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2021, 50(2): 20210038. (in Chinese)
- [5] Zhang Xu, Yu Mingxin, Zhu Lianqing, et al. Raman mineral recognition method based on all-optical diffraction deep neural network [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(10): 20200221. (in Chinese)
- [6] Hou Xiangyu, Qiu Teng. Defects- and interface-enhanced Raman scattering in low-dimensional optoelectronic materials [J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 170-181. (in Chinese)
- [7] Liu Qingsheng, Guo Jinjia, Yang Dewang, et al. A compact underwater Raman spectroscopy system with high sensitivity [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(1): 8-13. (in Chinese)
- [8] Xu Hao, Zhu Yongkang, Lu Yanfei, et al. Development and biomedical application of raman probe [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(11): 110005. (in Chinese)
- [9] Shu Chi, Zheng Wei, Wang Zhuo, et al. Development and characterization of a disposable submillimeter fiber optic Raman needle probe for enhancing real-time in vivo deep tissue and biofluids Raman measurements [J]. *Optics Letters*, 2021, 46(20): 5197-5200.
- [10] Milenko K, Yerolatsitis S, Aksnes A, et al. Micro-lensed negative-curvature fibre probe for Raman spectroscopy [J]. *Sensors*, 2021, 21(24): 8434.
- [11] Yerolatsitis S, Kufcsák A, Ehrlich K, et al. Sub millimetre flexible fibre probe for background and fluorescence free Raman spectroscopy [J]. *J Biophotonics*, 2021, 14(10): e202000488.
- [12] Short M A, Lam S, McWilliams A, et al. Development and preliminary results of an endoscopic Raman probe for potential in vivo diagnosis of lung cancers [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(7): 711-713.
- [13] Wang Jianfeng, Bergholt M S, Zheng Wei, et al. Development of a beveled fiber-optic confocal Raman probe for enhancing in vivo epithelial tissue Raman measurements at endoscopy [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(13): 2321-2323.
- [14] Jaillon F, Zheng Wei, Huang Zhiwei. Beveled fiber-optic probe couples a ball lens for improving depth-resolved fluorescence measurements of layered tissue: Monte Carlo simulations [J]. *Physics in Medicine & Biology*, 2008, 53(4): 937-951.
- [15] Matousek P. Enhancement of laser radiation coupled into turbid media by using a unidirectional mirror [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2008, 25(7): 1223-1230.
- [16] Nubling R K, Harrington J A. Launch conditions and mode coupling in hollow-glass waveguides [J]. *Optical Engineering*, 1998, 37(9): 2454-2458.