

〈综述与评论〉

## 自然环境下拉曼光谱遥测技术及其应用进展

郭一新, 金伟其, 何玉青, 赵曼

(北京理工大学 光电学院 光电成像技术与系统教育部重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 拉曼光谱遥测技术主要用于在安全距离之下对一些危险品、违禁品、变质食品等进行现场快速检测。早期拉曼光谱遥测技术大多采用可见光或近红外激光拉曼光谱技术, 为了避免环境光影响, 常在实验室或夜间进行。近年来, 因日盲紫外激光的拉曼光谱检测具有共振效应强、不受环境光干扰、人眼相对安全等诸多特性逐渐开始被广泛应用。本文在分析自然环境下远程拉曼光谱遥测技术基础原理上, 归纳了国内外可见光或近红外激光拉曼光谱遥测技术和国内外紫外激光拉曼光谱遥测技术的研究进展和现状, 分析了远程紫外激光拉曼光谱应用在反恐、禁毒和食品安全等领域的优势, 最后总结了自然环境下拉曼光谱遥测技术的研究难点和发展趋势。

**关键词:** 日盲紫外; 拉曼光谱; 遥测技术; 自然环境

中图分类号: TP3 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2022)06-0543-17

## Remote Raman Spectroscopy in Natural Environments

GUO Yixin, JIN Weiqi, HE Yuqing, ZHAO Man

(MOE Key Laboratory of Optoelectronic Imaging Technology and System, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Remote Raman spectroscopy is used primarily for on-site rapid detection of dangerous goods, contraband, and deteriorated food from a safe distance. Early applications of remote Raman spectroscopy used visible or near-infrared lasers to excite the Raman spectrum. Such experiments were often conducted in the laboratory or at night, to avoid the influence of environmental light. Recently, solar-blind ultraviolet Raman spectroscopy has been widely used because of its advantages compared to visible or near-infrared approaches. Their advantages include a strong resonance effect, lack of interference from ambient light, and relative safety for the human eye. This study reviews the development of remote visible or near-infrared and ultraviolet Raman spectroscopy based on the analysis of the basic principles in natural environments. The advantages of remote ultraviolet Raman spectroscopy in the fields of anti-terrorism, drug control, and food safety are highlighted. The current challenges and development trends in remote Raman spectroscopy in natural environments are summarized.

**Key words:** solar-blind ultraviolet, Raman spectroscopy, remote detection, natural environment

## 0 引言

在现代战场、工业生产、社会安全以及日常生活中存在诸多危险品探测需求, 如现代战场的生化毒剂/爆炸物, 工业生产过程的危险气体/化学品泄漏, 社会安全领域各种重要场合(机场、车站、会场等)爆炸物/有毒物品, 以及日常生活中过期变质物体/有毒

食品等探测急需有效的新型探测技术和仪器, 虽然目前已发展了各类 X 射线安检仪、危险气体泄漏探测仪、基于离子迁移光谱的爆炸物检测仪、THz 安检仪等新型安检技术, 但对于一些危险品(爆炸物、生化毒剂、工业危险品泄漏)、变质食品的现场检测仍然缺乏在安全距离以外有效的检测手段和设备。特别是当今世界范围内恐怖袭击活动的蔓延以及各类工业

收稿日期: 2019-07-03; 修订日期: 2022-05-30.

作者简介: 郭一新(1994-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为光电检测技术与仪器研究、拉曼光谱技术与仪器、光电图像处理, E-mail: guoyixin94@gmail.com.

通信作者: 金伟其(1961-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事夜视与红外技术、光电图像处理、光电检测与仪器的研究, E-mail: jinwq@bit.edu.cn.

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0800904).

危险品生产、运输、储存和应用范围的拓展,及时有效的检测方法和仪器更成为国内外高度重视的课题之一。

拉曼光谱学是一种基于激光与物质相互作用的非弹性光散射(即入射激光的能量/频率发生改变)无损光谱探测方法<sup>[1-2]</sup>。通过检测被测分子体系特定的拉曼光谱(即拉曼指纹图谱)<sup>[3]</sup>,可对样品进行快速、可重复的非接触无损检测和定量分析,具有检测时间短,样品用量小,结果准确等特点,被广泛应用于化学、物理学、生物学、医学及工农业生产等各个领域。虽然近年来共焦拉曼光谱显微成像<sup>[4]</sup>、表面增强拉曼光谱学(surface-enhanced Raman scattering, SERS)<sup>[5]</sup>已成为目前拉曼光谱研究中活跃的一个方向,可提高拉曼光谱检测灵敏度,但这些拉曼光谱检测方法或主要用于近场检测,或需对样品进行预处理,难以适应在昼间室外自然环境和室内照明环境下的非合作目标(爆炸物、毒品/易制毒化学品、工业危险气体等)非接触无损检测需要。

远程拉曼光谱检测技术始于20世纪60年代<sup>[6-7]</sup>,最初用于检测二氧化硫、氮气和氧气气体<sup>[7-9]</sup>,之后被用于检测各种化学物质。受到激光及其探测器技术的限制,目前常见拉曼光谱的激发光源是近红外和可见光波段激光,其拉曼光谱不仅与荧光光谱混叠,使得探测信噪比和灵敏度降低,影响对物质的准确辨别,而且被检样品需避开环境光影响,只能在实验室或检测暗盒中进行测量。由于在同等条件下,紫外拉曼信号强于可见光或近红外光,且由于臭氧层的存在,地面环境中的紫外光干扰明显低于可见光和近红外光<sup>[10-11]</sup>,因此,随着近年来紫外激光及成像器件的发展,紫外拉曼技术成为人们追求的方向,出现了利用193~355 nm紫外激光探测微量物质的远程紫外拉曼光谱系统。目前文献中紫外拉曼光谱检测系统对信号最强的特氟龙等物质的最远探测距离可达533 m<sup>[10]</sup>,然而这需要较大的紫外光源能量和较长的积分时间,难以满足安全使用的要求。

本文归纳国内外自然环境下拉曼光谱遥测技术与系统应用研究进展,分析了技术难点及发展趋势。

### 1 国内外可见光拉曼光谱遥测技术及其应用的典型进展

国外1990年之前已开发出远距离拉曼光谱检测实验系统,用于大气测量达几公里,但这些仪器需要大功率激光器和大型望远镜(直径甚至达36 in)进行光收集,故系统或是静止的,或承载在大型交通工具上<sup>[12]</sup>。1992年美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室

Angel等人报告了便携拉曼光谱检测系统(如图1),可测量一系列固体和液体样品,分别使用488 nm和809 nm激光在6.3 m和16.7 m距离位置检测物质的收集时间为60~120 s<sup>[13]</sup>。

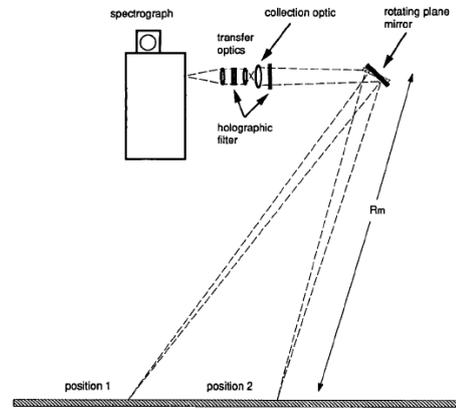
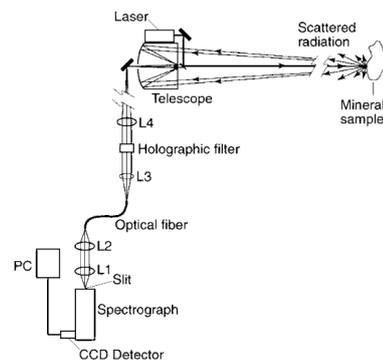


图1 早期拉曼系统示意图(激光器/中继光路未画)

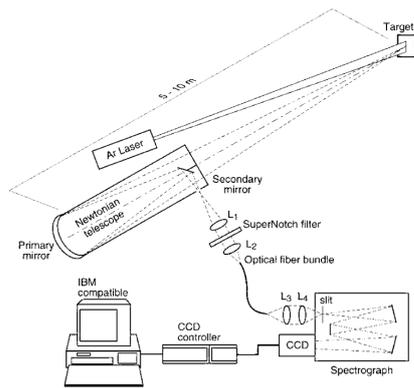
Fig.1 Schematic diagram of early Raman system (The laser and associated optics are not shown)

夏威夷大学是最早开始研究拉曼光谱遥测技术并取得诸多成果的单位之一,在2002年初Sharma等人就设计了针对5 in的行星着陆器的两个远距离检测地表矿物的望远型拉曼光谱样机,使用马卡望远镜和一个小型牛顿望远镜(4 in直径)光学接收器,以及连续波(continuous wave, CW) Ar-离子和倍频Nd:YAG(532 nm)脉冲(20 Hz)激光器作为测量岩石和矿物的远程拉曼光谱的激发源(如图2),能够测量距离4.5~66 m处的矿物拉曼光谱<sup>[14-15]</sup>。2004年夏威夷大学改进开发了新的同轴模式光路探测系统,可进行同轴和异轴切换,并可在昼夜几秒时间内测量距离10~65 m的矿物拉曼光谱;异轴模式的测量距离超过30 m,同轴模式可观察到更长的距离(0.1~120 m)<sup>[16]</sup>。2005年末设计出一种探测距离为10 m的单脉冲快速远程拉曼光谱仪(如图3),减少了系统功耗和尺寸,有效地去除了背景噪声(使用了诸如10点二项式平滑法<sup>[17]</sup>等一些处理算法)。



(a) 远程脉冲激光拉曼光谱系统示意图

(a) Remote pulsed laser Raman system



(b) 远程连续激光拉曼光谱系统示意图

(b) Remote continuous laser Raman system

图2 早期的远程拉曼系统结构设计图

Fig.2 Schematic diagram of early remote Raman system

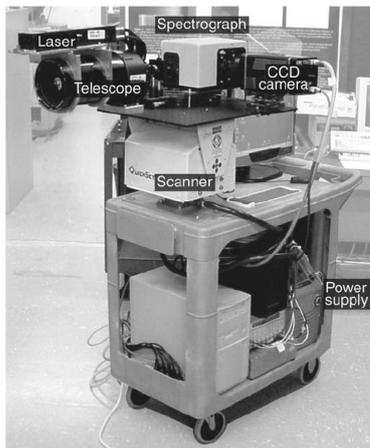


图3 夏威夷大学车载远程拉曼光谱检测设备

Fig.3 Photograph of the actual remote Raman system on a trolley made by University of Hawaii

2004 年美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室 Carter 等人联合南卡罗来纳大学和夏威夷大学研制了用于行星地矿测量的中等距离(例如 $<20\text{m}$ )小型可移动拉曼光谱检测系统<sup>[18]</sup>,提出了基于 AOTF(声光可调谐滤波器)的脉冲激光激发远程单点测量的光纤耦合拉曼光谱系统(如图4),基于 AOTF 的连续激光激发和基于 AOTF 的脉冲激光激发的远程拉曼成像系统。AOTF 的光谱范围从  $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ , 光谱分辨率约  $40\ \text{cm}^{-1}$ , 可在整个可见光谱范围内不需移动部件而进行快速调整。这种设备虽因宽的光谱带宽导致较低分辨率,但具有较高的传输速率。2005 年在前期研究基础上,发明了由 Nd:YAG( $532\ \text{nm}$ )脉冲激光( $10\ \text{Hz}$ )结合有门控增强 CCD 的爆炸物小型远程拉曼光谱探测系统<sup>[19]</sup>,曝光时间  $100\ \text{s}$  时,可探测到距离为  $27\sim 50\ \text{m}$  硅胶中含量百万分之一的三硝基甲苯(trNT)、黑索金(RDX)、PETN 等单质炸药;激光

功率、曝光时间、探测距离和爆炸物种类等都影响系统的响应灵敏度。

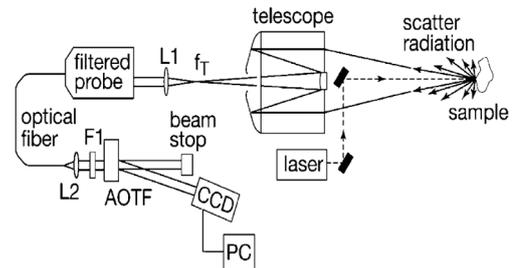
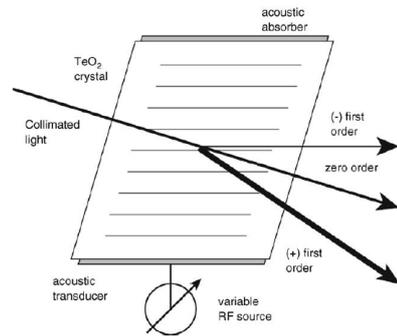


图4 AOTF 和基于 AOTF 的脉冲激光激发远程单点测量拉曼光谱系统

Fig.4  $\text{TeO}_2$  non-collinear AOTF and schematic diagrams of single-point, fiber-coupled, stand-off, pulsed Raman AOTF-based systems

2009 年瑞典防御研究机构 Anna 等人使用  $532\ \text{nm}$  激光拉曼光谱技术对  $20$ 、 $30$  和  $55\ \text{m}$  距离处过氧化三丙酮(TATP)和硝基苯(NB)等炸药进行了多种环境条件下(雨、雪、晴天)的探测,研究结果显示拉曼光谱探测对天气变化不敏感<sup>[20]</sup>。

2009 年以色列巴伊兰大学 Fleger 等人研究了窄门控拉曼光谱用于检测爆炸物的拉曼信号<sup>[21]</sup>,通常通过其本征或背景发光进行筛选表明,与  $10\ \text{ns}$  门宽相比,  $500\ \text{ps}$  选通门宽的拉曼/发光比提高了  $2\sim 10$  倍。在某些情况下,它能够将门控的发光抑制与绿色激发的拉曼信号识别能力结合起来。

2010 年美国夏威夷大学 Sharma 等人利用自制便携式远程拉曼光谱仪对  $10\sim 50\ \text{m}$  距离的冰、干冰及含水硫酸钙、硫酸亚铁等矿物进行了拉曼光谱探测,并使用远程拉曼光谱仪探测了  $1.5\ \text{m}$  外模拟金星高二氧化碳高温环境下的含水和无水硫酸盐、碳酸盐和硅酸盐矿物,得到了多种矿物的指纹拉曼光谱<sup>[22]</sup>。

2010 年美国波多黎各大学 Ramirez-Cedeno 等人采用远程  $488\ \text{nm}$  激光拉曼光谱技术在  $22$  英尺(约  $6\ \text{m}$ ) 距离上探测透明玻璃瓶或塑料瓶容器中的危险液体物质,并研究了容器类型和颜色对探测能力的影响<sup>[23]</sup>。

2010年以色列罗德岛大学 Anna 等人研究了炸药防区外从散装到痕量的拉曼光谱检测实验<sup>[24]</sup>，进行了远程拉曼探测、共振拉曼探测和拉曼成像仪3种方法的对比。其中远程拉曼探测系统（如图5）采用二倍频 Nd:YAG 激光器，脉宽 4 ns，波长 532 nm，单脉冲能量 320 mJ。测量距离 470 m 时，样品为装有硝基甲烷（NM）1000 mL 和硝酸铵（AN）500 mL 的玻璃瓶。探测距离 200 m 时，透过双层玻璃检测营房里凳子上的 2 g 三过氧化三丙酮（TATP）（如图6）。

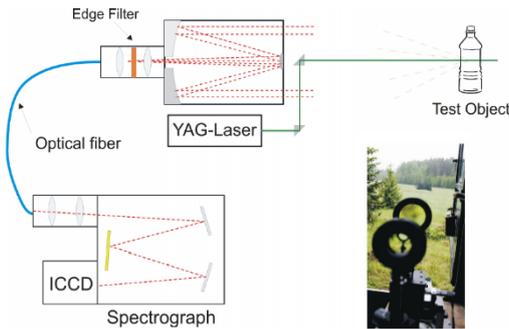


图5 远程拉曼系统结构示意图

Fig.5 Experimental setup used for standoff Raman detection

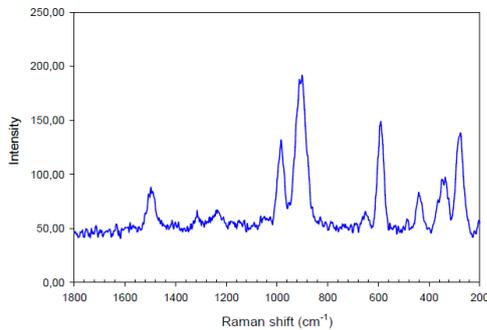


图6 200 m 营房里 2g TATP 探测结果

Fig.6 Raman spectra of 2g TATP in the barrack, obtained from 200 m distance through the window

2011年西班牙天体生物学中心 Rull 等人使用 532 nm 激光的便携式远程拉曼光谱仪对北极冰川中冰山和冰墙在不同状态下冰的结构进行了原位探测，探测距离在 10~120 m 之间<sup>[25]</sup>，仪器原理及外形如图7所示。

2014年韩国国防发展局国防先进技术研究所 Chung 等人利用 532 nm 激光拉曼技术（如图8）在 54 m 远距离上成功探测并辨认出了 11 种具有爆炸性或化工厂常用的危险化学液体或固体颗粒材料，在 10 m 探测距离上最小可探测奥托金炸药的重量为 6 mg<sup>[26]</sup>。

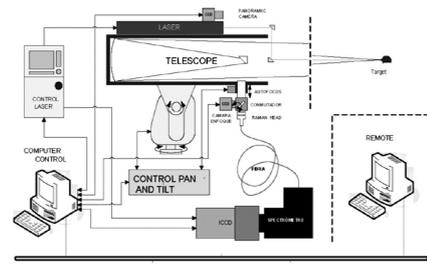


图7 远程便携式拉曼光谱仪结构及北极现场

Fig.7 Structure of remote portable Raman spectrometer in arctic site

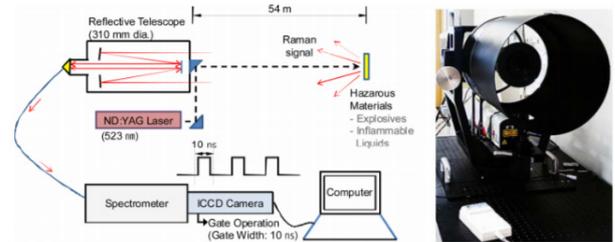


图8 系统原理图和实验室原型远程拉曼系统

Fig.8 Schematic diagram and laboratory prototype of remote Raman system

2017年印度德里激光科学技术中心 Kamal 等人使用时间门控拉曼光谱法对 50 cm 处不同浓度的土壤和沙子预混的硝基芳香化合物、对硝基苯甲酸（PNBA）进行检测，采用灵敏的 ICCD 探测器捕获高背景噪声下的弱拉曼信号，在混有浓度为 5% 对硝基苯甲酸的砂土中检测到较高信噪比信号。该系统使用 Nd:YAG 脉冲激光（532 nm，脉冲持续时间 8 ns，最高重频 10 Hz），实验使用 50 mJ 脉冲能量激发，系统如图9所示<sup>[27]</sup>。

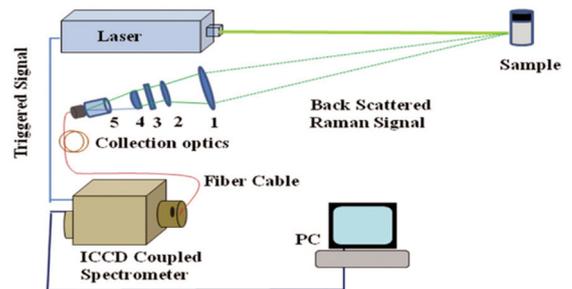


图9 时间门控拉曼技术原理图

Fig.9 Schematic diagram of time-gated Raman technology

2018年法国奥尔良大学 Guimbretière 等人提出了 532 nm 连续激光远程拉曼光谱系统, 在 2~5 m 内检测索尔法塔拉陨石坑(弗雷格拉斯菲尔德, 意大利) 喷气活动中硫的活动, 如图 10。发现通过 $\beta$ -硫的斯托克斯/反斯托克斯线可估计局部温度。同时, 不确定度为  $\pm 10\text{ K}$ <sup>[28]</sup>。

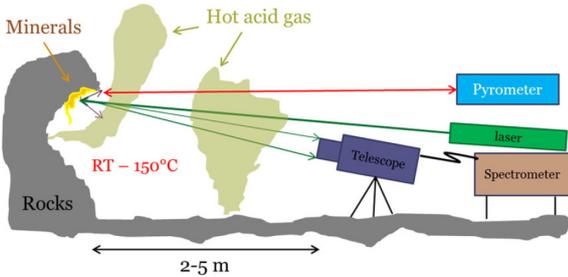


图 10 检测火山喷气远程拉曼系统结构示意图

Fig.10 Schematic diagram of remote Raman system for detecting volcanic jet

2019年德国航空航天中心 Kubitzka 等人提出了一种使用在火星等外星上的连续激光器激发的远程拉曼概念模型, 连续激光器激发相比传统脉冲激光器激发具有更低的成本、更简单的结构, 而且原位激发可以一定程度抑制自然光。他们使用了功率 28 mW 的波长 532 nm 的 Nd:YAG 激光器进行基础实验, 能鉴别 20 cm 远的硫酸盐、硅等天然样本<sup>[29]</sup>。

2019年夏威夷大学 Anupam 等人基于一种简单的双组分方法, 该方法的两个组成部分是: ①一个利用 76 mm 直径收集光学器件的小型光谱系统和②一个靠近目标的小型远程透镜。它有助于在白天以 3 mJ/脉冲获得 246 m 距离目标的远程 Raman 和 LIBS 光谱, 设备示意图如图 11 所示。其方法大大提高了远程化学检测紧凑的低功率激光拉曼和 LIBS 系统的检测能力。利用直径为 203 mm 的望远镜远程拉曼系统和 532 nm 的 100 mJ/脉冲激光器, 在白天从 430 m 远处采集各种材料的高信噪比拉曼光谱, 探测时间为 1~10 s<sup>[30]</sup>。

2019年夏威夷大学 Egan 等人研制了一种新型的空间外差拉曼光谱仪(SHRS), 由固定的 $\lambda/10$ 镜代替衍射光栅, 这样探测器会记录更多的光子, 不会出现未使用衍射级, 自由光谱范围(波长覆盖)加倍, 而光谱分辨率减半。实验设备如图 12 所示。该系统结构紧凑, 能探测 19 m 处的矿物、有机物和生物标志物<sup>[31]</sup>。



图 11 用于远程化学分析的双组分系统, 在目标附近使用了紧凑远程 Raman+LIBS 系统和远距聚焦透镜(L)。 (a)用于分析垂直表面目标和(b)结合折叠镜(M)用于分析地面化学品目标

Fig.11 A two-component system for remote chemical analysis, which uses a compact remote Raman+LIBS system and a remote focusing lens (L) near the target. (a) For analyzing vertical surface targets and (b) combined with folding mirror (M) for analyzing ground chemical targets

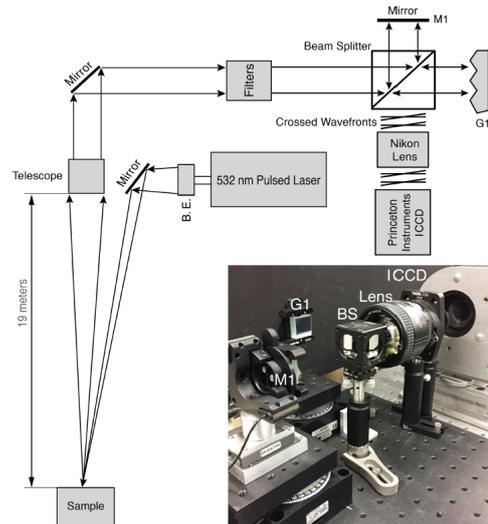


图 12 新型空间外差拉曼光谱仪系统示意图

Fig.12 Schematic diagram of the new Raman spatial heterodyne spectrometer

2019年奥地利化学技术与工程研究所 Gasser 等人报道了一种直接成像的高光谱拉曼成像仪, 名为 HSRI, 利用散焦激光束照射样品的大面积区域, 拉曼散射光作为光谱快照从整个视场中一次收集, 通过液晶可调滤波器过滤以选择特定的拉曼位移, 系统示意图如图 13。在 15 m 的距离外进行测量时, HSRI 显示出优越的光谱分辨率和信噪比, 同时在目标处激光功率密度降低了 277 倍的情况下, 比帧扫描成像方法得到的视场增加了一倍多。此外, 输出的高光谱图像数据可以使用顶点成分分析(Vertex Component Analysis, VCA)等最先进的化学计量学算法进行处理, 以获得显示目标化学成分简单确定性假彩色图像<sup>[32]</sup>。

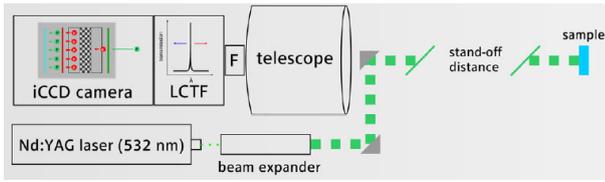


图 13 高光谱远程拉曼成像结构示意图

Fig.13 Schematic diagram of hyperspectral long-range Raman imaging

2019年夏威夷大学 Anupam 等人设计了一个超远程拉曼系统,在夏威夷阳光明媚的下午对 1752 m 处的各种固体和液体化学物质进行了快速远程探测。拉曼系统使用直径为 203.2 mm 的望远镜(Meade LX-200R Advanced Ritchey-Chretien,  $f/10$ )耦合直径为 76 mm 的中心反射镜。该系统采用 532 nm、10 ns 脉宽的 Nd:YAG 激光器,提供能量为 100 mJ/脉冲,频率为 15 Hz 的激光。用 10×扩束器将激光束对准远处的目标。采用 Kaiser 光学系统  $f/1.8$  全息光谱仪和热电制冷 ICCD 探测器(PI-IMAX, 普林斯顿仪器公司)作为拉曼光谱仪。分光计前采集镜头直接使用 50 mm,  $f/1.8$  尼康相机镜头,如图 14 所示。这种可检测千米目标范围目标的远程拉曼系统可用于火山气体、甲烷包合物冰山或火冰、有毒气体云和有毒废物、爆炸物和危险化学品的化学探测<sup>[33]</sup>。

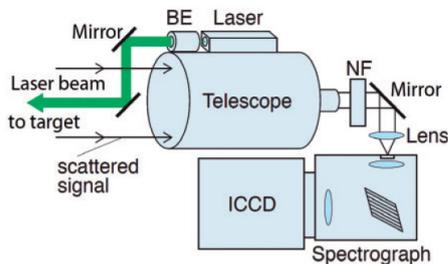


图 14 超远程拉曼检测系统示意图

Fig. 14 Schematic diagram of super-remote Raman detection system

2020年夏威夷大学 Sandford 等人使用一个紧凑的便携式远程拉曼系统,由一个 532 nm (Nd:YAG) 脉冲激光器组成,一个 3 in 直径的透镜、一个小型光谱仪和一个微型像增强电荷耦合器件(mini-ICCD)组成,该系统能够在自然光照条件下从 122 m 的远处探测到水(H<sub>2</sub>O)、水冰(H<sub>2</sub>O-ice)、二氧化碳冰、含水矿物、有机物、硝酸盐和一种氨基酸。系统示意图和实物图如图 15 所示。这也是目前具有最远探测能力的紧凑远程拉曼检测系统。这种独特紧凑的便携式远程拉曼系统的开发适用于一系列太阳系探测任务,包括用于海洋世界和月球探测的固定着陆器,因为它们能够明确探测指示生命的化合物以及人类进一步

探索所需的资源<sup>[34]</sup>。

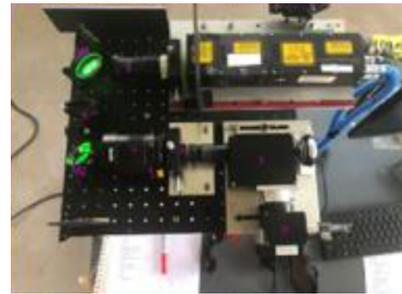
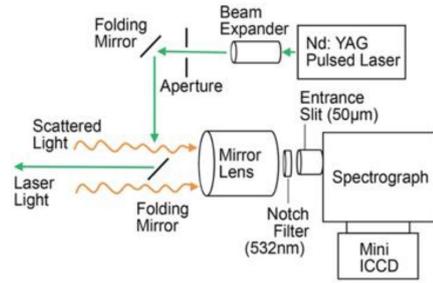


图 15 拉曼检测系统结构示意图和系统实物图

Fig.15 Schematic diagram of Raman detection system and photograph of the system

目前国内市场已有多种国外拉曼光谱仪产品销售,自研的拉曼光谱检测仪器也有很好的进展。

2008年中北大学刘鑫等人<sup>[35]</sup>分析了微型远程拉曼在 1~10 m 深空进行物质探测的应用前景,结果分析表明远程拉曼的测试距离与激光功率、曝光时间及被测物质的空间立体角基本成正比,提出了远程拉曼光谱仪的设计构想,但并未搭建实验系统。

十二五期间,中国公安部第一研究所郝风龙等人研究了用于毒品及其易制毒化学品的拉曼光谱检测仪器(如图 16)<sup>[36]</sup>,采用近红外 785 nm 激光,最高激光功率 500 mW (线性可调)、拉曼探头聚焦光斑 ≤ 2 mm,工作距离为 6 mm。仪器可在不直接接触样品条件下,透过玻璃、塑封袋、饮料瓶等透明、半透明容器进行检测;此外,采用移动式拉曼探头设计可进行不规则样品检测。通过与全国易制毒化学品管控系统通信,同时实现易制毒化学品快速识别与易制毒化学品运输单真伪核验,目前该仪器已可检测去甲麻黄碱、黄樟油精、盐酸麻黄碱、伪麻黄碱等易制毒化学品,开始进入小批量试制阶段。

2015年,中科院西安光机所张丹等人<sup>[37]</sup>对于用于火星表面物质探测的远程 532 nm 拉曼光谱仪卡塞格林望远系统进行了设计,采用小波变换和多项式拟合算法对拉曼光谱进行预处理,去除拉曼光谱原始信号的随机噪声和荧光背景。



图 16 公安部一所的拉曼光谱检测仪

Fig.16 Raman spectrometer of First Research Institute of the Ministry of Public Security

2016年中国安徽光机所张莉等人<sup>[38]</sup>设计并建立了近同轴可见光远距离拉曼光谱探测实验装置(如图17),采用5ns脉宽532nm激光器,对硝酸盐固体样品进行了距离为2~10m的拉曼光谱测量,研究了拉曼信号强度与激发光功率、探测距离、样品浓度及样品表面方向之间的关系;设计搭建了532nm连续激光器远程空间外差拉曼光谱探测实验平台<sup>[39]</sup>,获取了10m处部分无机固体样品、有机样品及天然矿物的拉曼散射信号,对系统信噪比进行了估计。

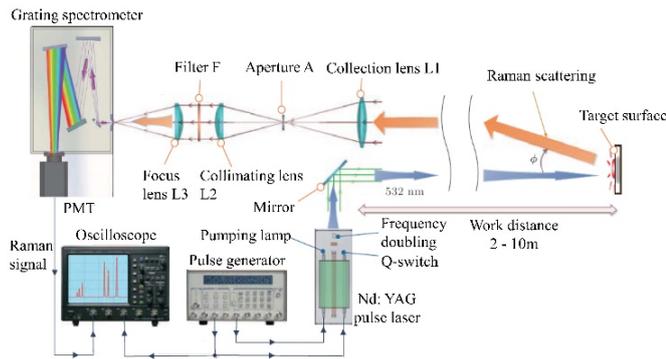


图 17 可见光远距离拉曼光谱探测系统

Fig.17 Remote Raman system using visible laser

卓立汉光公司开发了多款拉曼光谱仪产品,图18为手持拉曼光谱仪 Finder Edge,采用近红外785nm激光,可用于毒品、易制毒化学品的现场检测。检测样品需制成液体或粉末放入检测瓶放在检测头进行检测。

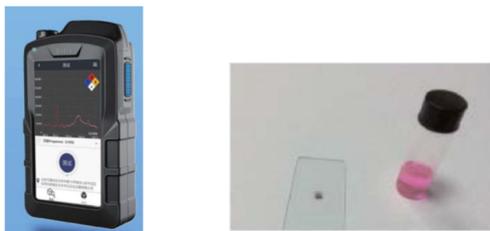


图 18 卓立汉光手持式拉曼光谱仪

Fig.18 Hand-held Raman spectrometer produced by Beijing ZOLIX Instruments Company

2017年北京信息科技大学姚齐峰等人<sup>[40]</sup>利用532nm脉冲激光拉曼光谱系统在实验室对3m距离处

硝酸盐和高氯酸盐进行了检测。

## 2 紫外拉曼光谱遥测技术及其应用研究进展

### 2.1 紫外拉曼光谱遥测技术的优势

在远距离拉曼检测技术方面,早期大多采用可见光或近红外激光拉曼光谱技术在实验室或夜间进行(避免环境光影响),如532nm、671nm、785nm、1064nm等,激光器功率根据距离选择100~500mW不等或更高。近年来采用日盲紫外激光的拉曼光谱检测逐渐受到人们的关注。相较于可见光和近红外拉曼光谱,紫外拉曼光谱具有优势:

1) 紫外拉曼光散射强度高:拉曼光强 $I_R$ 与入射激光频率 $\nu_0$ 的四次方成正比<sup>[10]</sup>:

$$I_R = \frac{2^4 \pi^3}{45 \times 3^2 c^4} \times \frac{h I_L N (\nu_0 - \nu)^4}{\mu \nu (1 - e^{-h\nu/KT})} [45(\alpha_a')^2 + 7(\gamma_a')^2] \quad (1)$$

式中: $c$ 为光速; $h$ 为普朗克常数; $I_L$ 为激发光强度; $N$ 为散射分子数; $\nu$ 为分子振动频率; $\nu_0$ 为激光频率; $\mu$ 为振动原子的折合质量; $K$ 为玻尔兹曼常数; $T$ 为绝对温度; $\alpha_a$ 为极化率张量的平均值不变量; $\gamma_a$ 为极化率张量的有向性不变量。

在获得相同拉曼信号条件下,紫外拉曼光谱比可见光和近红外需要激光功率更小。

2) 易于荧光光谱分离:激光照射会产生拉曼光和荧光,通常拉曼光谱约有 $200 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼位移,荧光光谱则在 $280 \sim 370 \text{ nm}$ 较强。采用波长较短的紫外激光激发可望在光谱上形成拉曼和荧光光谱的分离<sup>[41-42]</sup>,有利于拉曼光谱的分析。当激光波长在 $250 \text{ nm}$ 以下时,荧光光谱在紫外区域和 $400 \text{ nm}$ 之间,拉曼光谱可与荧光光谱彻底分离<sup>[43]</sup>(如图19)。

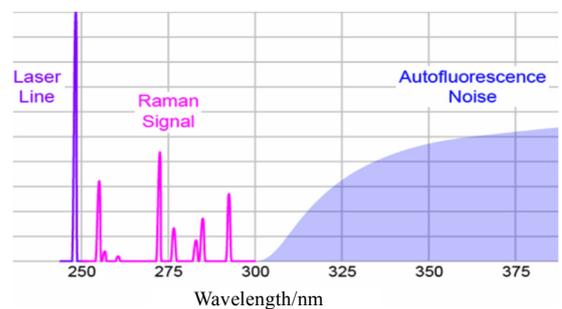


图 19 拉曼与荧光光谱(Laser Line为激光发射源)

Fig.19 Raman response and fluorescence spectrum (Laser Line is the response of the laser source)

3) 受环境干扰影响小:由于阳光和周围其它光源的干扰,近红外和可见光拉曼光谱检测须将物体取样放测试盒或在夜间进行;日盲紫外波段由于大气臭氧层的吸收散射,地面辐射几乎绝迹,且生活用光源的紫外成分很低,因此,日盲紫外激光拉曼光谱检测

受周围环境杂散光影响很小,可在白天外场自然环境下遥测拉曼光谱<sup>[11,13]</sup>。

4) 人眼安全性高: 从人眼安全性考虑, 紫外激光要比可见光和近红外激光的人眼最大允许曝光量 (Max. Permitted Exposure, MPE) 要大的多<sup>[44-46]</sup>, 即紫外拉曼光谱相对可见光和近红外激光对人眼相对安全。

5) 对爆炸性材料具有特别的拉曼共振效应: 据报道对于某些工业危险气体如烷烃类气体、氯气及氯化物和爆炸物如硝基类等, 这些物质在紫外区域有较好的拉曼活性, 一些特殊键位的振动截面得到增强, 容易产生拉曼共振效应从而提高拉曼光谱强度。

从许多爆炸材料的光热光谱来看, 紫外辐射较近红外和可见光波段的致热量低, 相对更适合对爆炸物类的检测。

以上特性表明, 日盲紫外拉曼光谱检测适合外场自然环境下远距离遥测, 在诸如爆炸物、毒品以及食品和药品安全等的非接触无损检测方面具有广泛的应用前景。

## 2.2 紫外拉曼光谱遥测技术研究进展

1999年布鲁克海文国家实验室 Wu Ming 等人研制了一种独立可移动的 266 nm 紫外拉曼雷达系统 (如图 20)<sup>[10]</sup>, 是最先研制出紫外拉曼光谱遥测技术的研究团体之一, 采用同轴系统能够稳定地对 533 m 处的气体和气溶胶以及固体和液体进行检测并识别。实验结果中, 根据拉曼返回的强度, 对 500 g/m<sup>2</sup> 的常见溶剂的液体的泄漏探测识别距离达到 1.5 km。

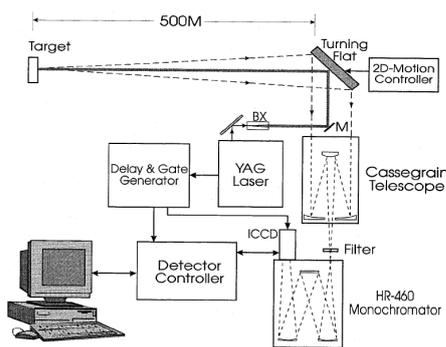


图 20 早期 266 nm 紫外远程拉曼系统结构示意图

Fig.20 Schematic diagram of early remote UV(266 nm) Raman system

2004年夏威夷大学 Sharma 等人设计了用于火星表面物质探测的集成拉曼和 LIF 远程探测系统, 探测距离达 100 米。因为荧光强度比的拉曼散射强度高出几个数量级, 系统的 LIF 部分能测量远达 5 km 外的矿石样品<sup>[47]</sup>。

2008年以色列 Laser Detect Systems (LDS) 公司

Gaft 等人开发了用于在 30 m 的距离范围内探测和鉴定爆炸品或者材料表面爆炸品残留的远程紫外门控选通拉曼光谱系统, 使用了从近红外到深紫外的不同波长脉冲激光器作为激励源, 实验结果发现利用 266 nm 激光器激发的拉曼光谱比利用 532 nm 激光器强度高出 100~200 倍, 更容易实现远距离遥测<sup>[48]</sup>。

2011年美国海军水面作战中心 Crane 部门和俄亥俄州 EYZtek 公司联合设计了远程人眼安全的紫外拉曼光谱仪原型<sup>[43]</sup> (如图 21), 论证了其在大于 20m 距离上对室内位置未知的 3 cm×3 cm 硝酸钾痕量进行扫描探测的能力, 但未完成室外目标检测。

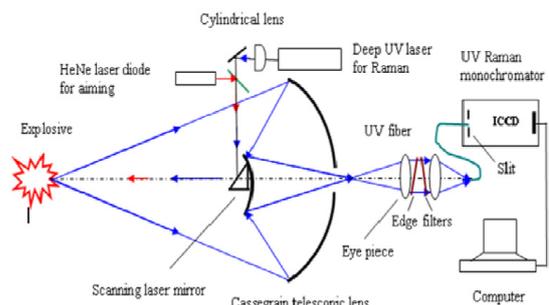


图 21 紫外拉曼光谱检测系统原理及实验原型

Fig.21 Schematic diagram and prototype of remote UV Raman system

2013年美国 WVHTC 基金会的 Yellampalle 和 Lemoff 两人<sup>[49]</sup>提出了从固体混合物中检测出爆炸物残留拉曼光谱信号的新技术 (如图 22)。利用 238 nm 深紫外共振拉曼光谱方法 (DUVRRS) 测量光学量级厚度 (不透明) 材料的拉曼散射强度, 即拉曼反照率 (Raman Albedo); 设计了基于乙腈 918 cm<sup>-1</sup> 参考段和基于特氟龙散射两种实验方法, 校正拉曼光谱仪获得拉曼反照率; 利用拉曼反照率这种新的特征指标代替传统的拉曼强度, 能更好地从混合物中探测出目标物质。

2014年美国国防高级研究计划局 (DARPA) 启动了一项研究“战术有效的拉曼紫外激光光源” (LUSTER)<sup>[50]</sup>。DARPA 的目标是: 新紫外激光器的

体积不超过目前激光器的 1/300, 同时效率提高 10 倍; 同时通过研究此种新型激光器, 开发出一种可单兵携带、结构小巧、性能可靠的 220~240nm 深紫外拉曼光谱仪器, 探测一定距离外的气溶胶。

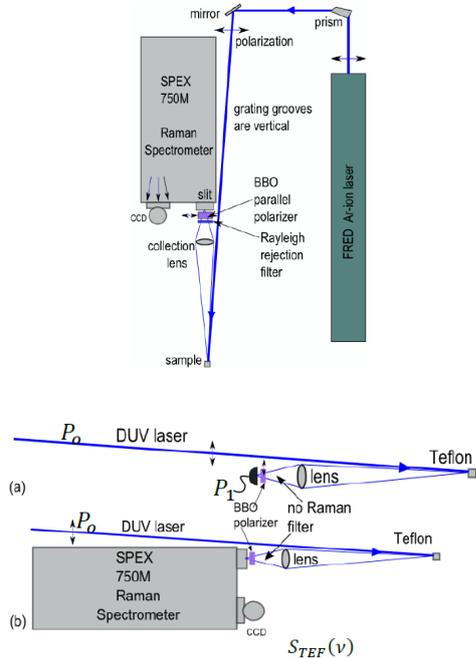


图 22 测量爆炸物拉曼光谱实验装置及通过特氟龙散射获取拉曼反照率方法

Fig.22 Experimental setup and approach for measurement of Raman Albedo using characterized laser return from Teflon surface

2014 年英国雷尼绍公司位于日本的光谱产品部门 Kozu 等人<sup>[51]</sup>将深紫外拉曼光谱用于评价类金刚石 (DLC), 采用 266 nm 激光 (10 mW) 激励探测 sp3 键拉曼特征峰和 sp2(C-H)键拉曼特征峰, 然后通过不同温度下 sp3 或 sp2 拉曼强度推测其成键数量, 通过经验法可评价样品与哪种非晶体碳类似。

2014 年加拿大国家航天局空间技术科学实验室的 Skulinova 和 Lefebvre 等人<sup>[52]</sup>在 Mars 探索木卫二和土卫二是否曾经具备宜居环境的探测仪器研究中, 利用时间分辨的远程拉曼光谱仪在 6 m 的距离下成功检测了纯有机物、矿物基质和矿物质中混合的有机物。其采用 355 nm 激发源 (100 Hz 激光器在 5~6 ns 持续时间的脉冲产生 13 mW 的平均功率) 和门控 ICCD 作为探测器, 能够获得清晰的拉曼光谱, 识别选定的样品。

2014 年瑞典国防研究局基于芬兰 VTT 技术研究中心由 Glimtoft 等人开发的紫外法布里-珀罗干涉仪 (UV-FPI) 构建了在紫外光范围内工作的对人眼安全的远程多光谱成像拉曼系统 (如图 23)<sup>[45]</sup>, 系统由

1 kHz 平均输出功率为 1.5 W 的 355 nm 波长 Nd:YAG 激光器、200 mm 焦距的 Schmidt-Cassegrain 望远镜, UV-FPI 滤波器和用于信号选通和检测的 ICCD 相机组成。能够在 10 m 距离 < 60 s 的测量中, 识别直径小于 300 μm 的单一硝酸铵 (AN) 颗粒。

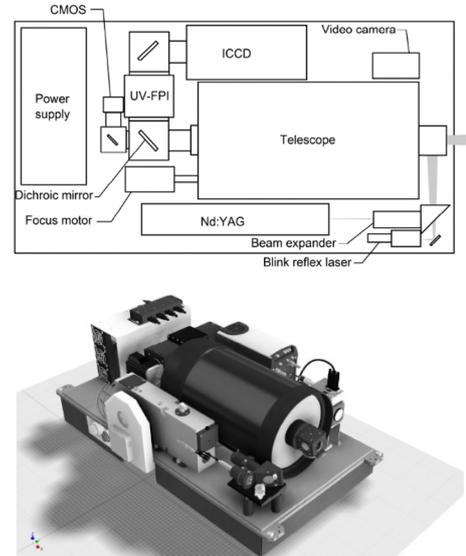
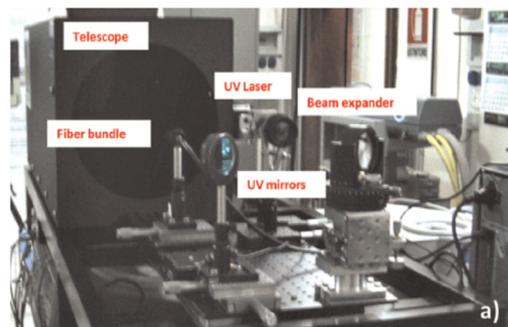


图 23 紫外成像拉曼系统原理图和原型系统

Fig.23 Schematic diagram and prototype of the UV standoff Raman imaging system

2015 年欧洲核能机构 ENEA 位于意大利的诊断和计量实验室的 Salvatore 等人研制从恐怖分子指纹残留物中远程检测出高能爆炸物残留 (PETN、TNT、硝酸尿素 UN 和硝酸铵 AN 等) 的 RADEX 紫外拉曼光谱系统<sup>[53]</sup>, 有效探测距离 6~10 m。实验装置及原理如图 24 所示, 采用 266 nm 波长 Nd:YAG 脉冲激光 (脉宽 8 ns, 20 Hz, 单脉冲能量 3 mJ/cm<sup>2</sup>), 结合牛顿望远镜、Czerny-Turner 光谱仪、低噪声 CCD 和光纤耦合系统, 对样品进行拉曼信号采集。采集信号通过初期算法处理去除噪声和荧光干扰, 通过 PCA 算法提取光谱特征集, 并用 ROC 曲线算法进行决策识别, 可检测到浓度为 100 μg/cm<sup>2</sup> 的 AN。



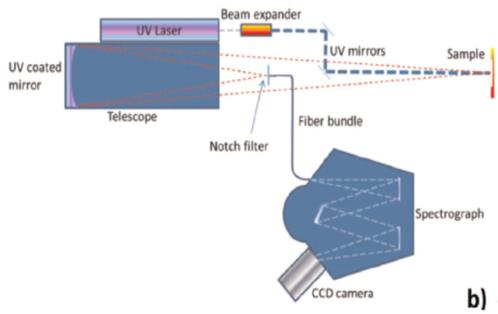
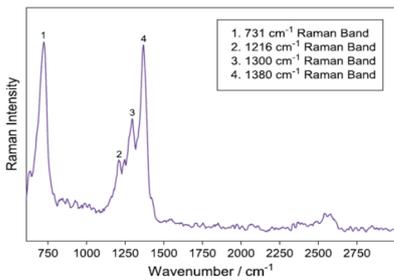


图 24 远程深紫外拉曼设备(a)及其结构示意图(b)

Fig.24 (a) The standoff Raman apparatus. (b)Sketch of the whole device

2015 年澳大利亚昆士兰理工大学 Carroll 等人针对爆炸物恐怖袭击,急需能够安全部署在现场的快速远程爆炸检测方法,但拉曼光谱激光辐射对眼睛或皮肤安全的问题,研究了用于现场爆炸物远程探测的眼睛安全紫外防区外拉曼光谱(如图 25)<sup>[46]</sup>。拉曼光谱仪采用 266 nm Nd:YAG 脉冲激光器,重频 10 Hz,脉宽 5 ns,单脉冲 0.9 mJ,光束直径 20 mm。在积分时间 1 s 条件下,研究了对 30 cm 处特氟龙检测时的光斑直径、单脉冲能量大小与探测距离关系。结果表明,安全紫外脉冲能量可比等效的安全可见光脉冲能量大 3 个数量级以上。对应 266 nm 紫外线下获得的拉曼信号增加 16 倍,人眼安全的 266 nm 激光拉曼系统探测范围比同等人眼安全 532 nm 激光系统大 131 倍。用 266 nm 发射直径 100 mm, 23.5 mJ 的纳秒脉冲激光检测特氟龙的最大距离为 42 m。



Beam diameter (mm)	Max eye-safe pulse energy (mJ)	Max detection range (m)
7	0.12	3
10	0.24	4.2
20	0.94	8.5
50	5.89	21
100	23.5	42

图 25 30 cm 远的特氟龙紫外拉曼光谱及人眼安全检测距离  
Fig.25 Raman spectra of Teflon collected from 30 cm away and eye-safe detection range

2016 年,意大利欧洲核能机构 ENEA 和弗劳恩霍夫化学研究所的 Chirico, Roberto 等研究了利用人眼安全紫外拉曼光谱近距离探测含能材料痕迹<sup>[54]</sup>,研

制了一种符合国际眼睛安全条例的新型近距离高能物质拉曼光谱探测装置(如图 26),用于机场、地铁或火车站等公共场所的人员检查。允许将设备作为一个独立设备部署或者作为由多个传感器组成更复杂的警报系统架构。以聚酰胺为基体,每次使用 3 mJ/cm<sup>2</sup> 的单脉冲激光,可在 6.4 m 距离检测表面密度范围为 100~1000 g/cm<sup>2</sup> 的硝酸铵(AN)、2-甲基-1,3,5-三硝基苯(TNT)、3-硝基氧基-2,2-双(硝基甲基)丙基]硝酸盐(PETN)和硝酸脲(UN)的,其中 AN 检测极限为 289 g/cm<sup>2</sup>。其中对表面密度 100~400 g/cm<sup>2</sup> 的 AN 和 UN 的检测的真阳性率>82%,为最高的,而对 400~1000 g/cm<sup>2</sup> 的 TNT 和 PETN 的检测的真阳性率为 17~70%。

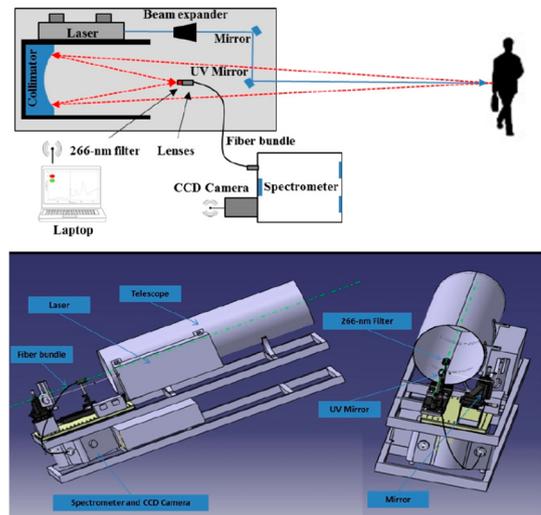
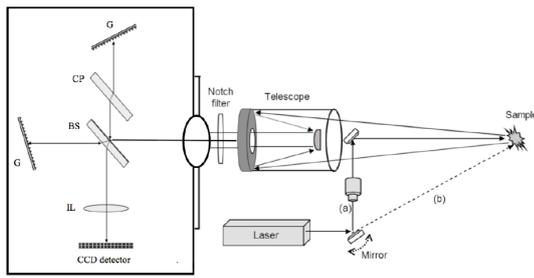


图 26 新型近距离高能物质拉曼光谱探测装置

Fig.26 A new Raman-based apparatus for proximal detection of energetic materials on people

2016 年美国夏威夷大学 Lamsal 等人设计了用于行星表面勘探的小型空间外差拉曼光谱仪(SHRS)(如图 27)<sup>[55-56]</sup>,其基于干涉仪实现傅里叶变换,体积更小,分辨率不依赖狭缝大小,保证了高的光通量。SHRS 干涉仪由一个石英板分束镜和两个光栅构成,干涉条纹形成于光栅平面成像到门控 ICCD 探测器。系统使用 266 nm 激光器,脉宽为 4 ns,重频 10 Hz,单次脉冲强度 10.3 mJ,激光照射角度为 30°,探测距离可达到 18 m。

2016 年美国佛罗里达州拉戈市阿拉凯防御系统公司 Hopkins 等人研究了便携式深紫外(Deep Ultraviolet, DUV)拉曼防区外探测<sup>[57]</sup>(如图 28),采用 262 nm 四倍钕掺杂的氟化钪锂(Nd: YLF)激光器,脉冲宽度<10 ns,重频可变,激光单脉冲强度 3 mJ/cm<sup>2</sup>。该设备可探测 1~10 m 的目标。



BS = Beam splitter; G = grating; IL = Imaging lens

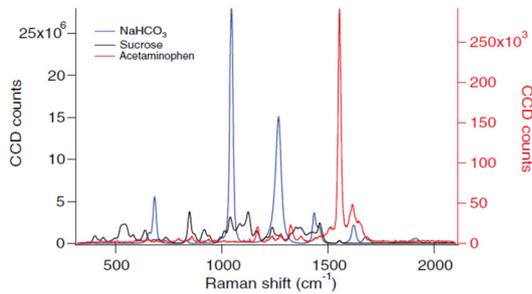
图 27 远程空间外差拉曼光谱仪, 平面分束镜和补偿镜(左)与望远系统相连(右)

Fig.27 Schematic of the SHRS with plate beamsplitter and compensator plate (left), coupled to a telescope (right)



(a) 便携拉曼系统装备

(a) Portable Raman system equipment



(b) 3 m 处蓝色 NaHCO<sub>3</sub>, 黑色蔗糖, 红色对乙酰氨基酚

(b) The 3 m data for NaHCO<sub>3</sub> (blue), sucrose (black), and acetaminophen (red).

图 28 便携式深紫外 (DUV) 远程拉曼探测仪及其检测结果

Fig.28 Portable stand-off deep-UV(DUP) Raman spectrometer and Raman detecting results

2017 年美国阿肯色州立大学 Hufziger 等人构建了一个深紫外拉曼隔离宽场成像光谱仪(如图 29)<sup>[58]</sup>。使用连续脉冲(CW) 4.3 mW 的 229 nm 激光做发射源在 2.3 m 的距离上对 10~1000 mg/cm<sup>2</sup> 的覆盖在铝衬底上的 PETN (季戊四醇四硝酸酯) 和 AN (硝酸铵) 进行成像, 观察到了样品表面的紫外拉曼图像, 这些图像描绘了爆炸物的沉积形态及在化学上的区别。在这些实验条件下 PETN 和 AN 均匀覆盖在衬底表面时的检测极限为 ±1 mg/cm<sup>2</sup>。

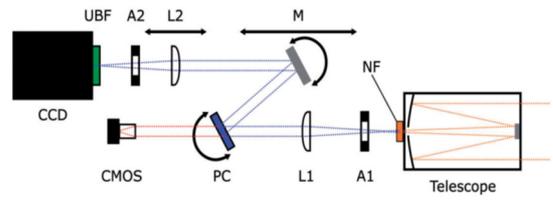


图 29 深紫外拉曼隔离宽场成像光谱仪

Fig.29 Schematic of the stand-off deep UV hyperspectral Raman imaging spectrometer

2018 年美国亚利桑那州立大学地球与空间探索学院的 Svetlana 等人利用 266 nm 激光门控技术远程采集月球和火星岩石中干酪根的荧光和拉曼信号<sup>[59]</sup>。发现紫外拉曼光谱和紫外门控荧光信号相结合能更好地用于快速发现和识别干酪根, 增强了干酪根检测可作为识别复杂自然样品潜在生物信号的可信度。

2019 年印度德里 DRDO 激光科技中心 Gulati 等人研究了基于门控紫外拉曼光谱的爆炸物实时检测方法<sup>[60]</sup>, 研制了一种基于门控拉曼光谱的车载爆炸物检测系统(如图 30), 采用 3 倍频 Nd:YAG 脉冲激光器(355 nm, 脉宽 6 ns, 重频 10 Hz), 200 mm 口径反射式望远镜采集散射拉曼信号, 门控 ICCD 记录拉曼光谱信号, 基于 LabVIEW 的材料实时数据采集与分析软件。在实验室能探测出爆炸物和简易爆炸材料的距离为 5~30 m。

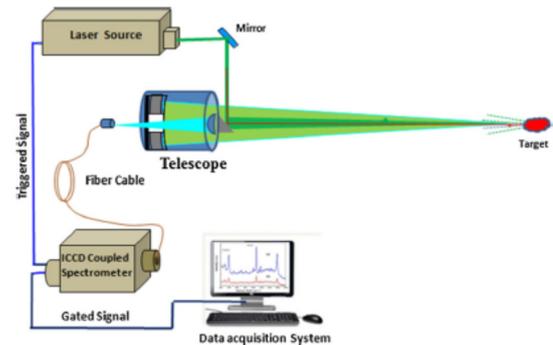


图 30 基于门控拉曼光谱的爆炸物检测系统

Fig.30 Schematic of time-gated stand-off detection system for detecting explosive materials

2021 年德国大气传播与效应/技术物理研究所 Cantu 等人为了研究表面炸药残留, 优化了带有短脉冲系统的远程紫外拉曼光谱实验装置<sup>[61]</sup>。在 60 cm 检测距离确定了 RDX (C-4 爆炸剂) 的检测极限(激光能量和化合物浓度), 在 3 mJ/pulse 的激光脉冲下能检测 RDX 的最低浓度是 4.4 μg, 并确定提高脉冲能量至 5 mJ/pulse、优化激光穿透深度和优化光学元件等会获得更好的结果。

2021 年德国航空航天中心物理研究所 Emanuela

和 Frank 研究出一种用于远程检测危险气体氯气的深紫外拉曼光谱系统<sup>[62]</sup>, 检测距离为 60 cm。其使用不同波长的激光器 (224, 233, 244, 248, 257, 266, 355 nm) 来检测氯气拉曼光谱信号, 发现在 224 nm 波长的拉曼信号最好, 而当波长达到 355 nm 时就无法再检测到信号。

近年来, 我国在紫外拉曼光谱检测技术方面取得研究进展。中国科学院大连化学物理研究所研制了紫外共振拉曼三联光谱仪<sup>[63-64]</sup>, 与北京卓立汉光仪器有限公司共同进行产品转化。紫外共振拉曼三联光谱仪 (如图 31) 组成主要是: 激光器部分: 紫外或可见光激光器, 紫外可调谐窄线宽激光器; 光谱仪部分: 三联单色仪+高灵敏度科学级 CCD; 信号采集部分: 高效率光谱采集组件。但系统整体体积仍较大, 不便于携带。

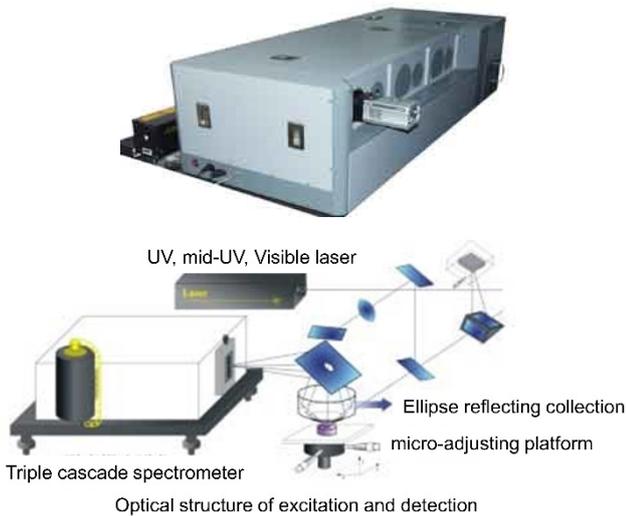


图 31 紫外共振拉曼三联光谱仪及其组成

Fig.31 Appearance and schematic of UV Raman triple cascade spectrometer

2016 年深圳大学王祺等人设计了激光诱导击穿光谱 (LIBS) 与拉曼系统结合的远程探测系统<sup>[65]</sup>, 同时检测物质的原子发射光谱和分子拉曼光谱。设计了基于实验室光学平台的 3 m 远 355 nm/532 nm 激光光谱探测系统以及 15 m 远 532 nm 激光光谱检测系统 (如图 32), 实现了矿物质等成分的检测。

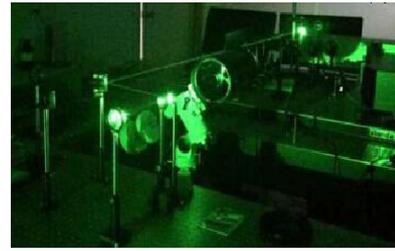


图 32 远程物质 LIBS 与拉曼探测实验平台

Fig.32 Remote LIBS and Raman detection experimental platform

2020 年华中科技大学武汉光电实验室 Zhang Wen 等人<sup>[66]</sup>利用物质处于等离子体时拉曼散射强度会比常态下增强数百万倍的原理, 将 LIBS 系统和拉曼系统相结合获得拉曼光谱 (如图 33)。其采用两套激发系统, 由高能量的 Nd:YAG 激光器聚焦烧蚀样本产生等离子体和 LIBS 光谱, 再利用 306.4 nm 可调谐激光器激发硫样本拉曼光谱, 但未实现远程检测。

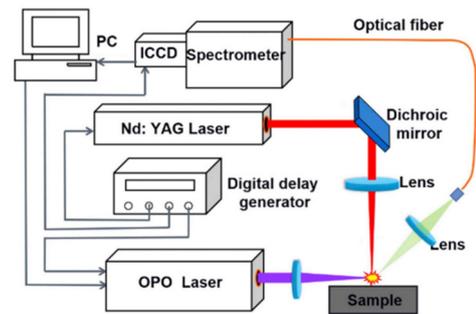


图 33 LIBS+拉曼光谱仪系统示意图

Fig.33 Schematic diagram of LIBS+Raman spectrometer system

2021 年中国科学院物理研究所和中国科技大学的 Si Ganshang 等人在实验室建立了紧凑的近端紫外拉曼光谱设备 (如图 34)<sup>[67]</sup>, 采用高重复频率 266 nm 紫外激光器, 伽利略透射望远镜和定制的紫外高灵敏度光纤光谱仪检测拉曼光谱信号, 具有结构紧凑、风冷、能量低等优点, 可在 1000 mm 处检测典型的危险化学品 (二氯甲烷、无水乙醇、硝酸钾)。实验结果表明, 当光谱仪的曝光时间为 15 ms (满足人眼安全条件) 时, 可检测到清晰的危险化学品拉曼信号。

北京理工大学在 2016 年国家重点科技计划项目的支持下, 针对毒品查缉和吸毒管控的迫切需要, 研究紫外拉曼光谱检测技术及典型毒品紫外拉曼光谱特征, 研制了可见光、荧光和拉曼三通道紫外拉曼光谱检测仪原理样机 (如图 35), 实现对典型毒品样品的非接触紫外拉曼光谱检测, 可对自然环境下的物品进行非接触检测; 并根据 266 紫外拉曼光谱与荧光光谱的特点, 研究了一种自动识别目标点位置的分段

线性拟合方法,能够更准确地提取谷点与基线点位置,有效分离和自动识别拉曼光谱,为公安现场毒品查缉提供新型技术手段和仪器。

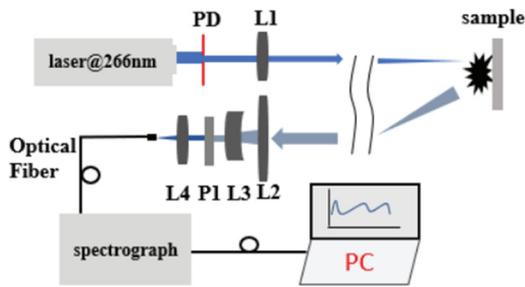


图 34 紧凑型近端紫外拉曼光谱仪示意图

Fig.34 Schematic diagram of compact near-field ultraviolet Raman spectrometer

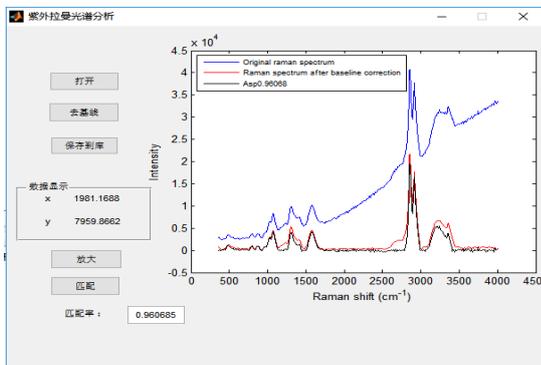
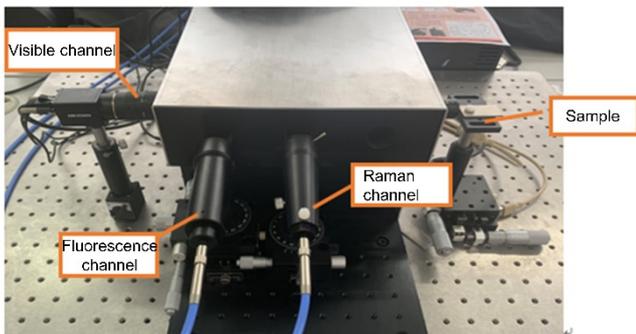


图 35 三通道紫外拉曼光谱检测仪及其拉曼光谱

Fig.35 Three-channel UV Raman spectrometer and the Raman spectrum showing on the software

### 3 紫外拉曼光谱遥测技术发展趋势

紫外拉曼散射信号极弱,实检环境也存在各种干扰,而且远距离遥测时间问题更为明显,提高紫外拉曼光谱遥测的作用距离、灵敏度和检测物品种类成为主要的追求目标。许多研究尝试了借助较新颖的技术来拓展紫外拉曼光谱遥测技术,例如孔径编码<sup>[28, 68]</sup>、宽场高光谱成像<sup>[63]</sup>、双激发波长共振拉曼技术<sup>[69]</sup>和表面增强拉曼光谱技术等。但对于战场生化毒剂、爆炸

物、毒品和工业危险气体泄漏等外场非接触遥测应用,被测物品往往属于非合作目标,新技术难以有效实施,因此,目前的研究需要加强以下方面:

#### 1) 高灵敏度紫外拉曼光谱遥测技术

实现远距离遥测不仅需要高灵敏度的光谱探测器,而且需要克服由于紫外激光路径散射的影响。基于像增强器或光电倍增管的增强光谱仪、低 Jitter 大功率紫外脉冲激光器及其控制技术、大口径光学系统、距离门控增强技术等均是有效的技术手段。

基于门控的选通方法是目前最有效的拉曼光谱遥测手段。理论上通过数百皮秒级门控可有效地抑制荧光干扰和背景干扰,但由于窄门宽又会降低拉曼信号强度。所以高灵敏度低噪声的增强探测器是关键。在科研级的 ICCD/ICMOS 整机市场,国外已经十分成熟,常见的品牌如英国 Andor,德国 PCO、LaVision,日本滨松等,都推出了高性能的 ICCD/ICMOS 整机设备。而国内 ICCD/ICMOS 没有形成产业,大部分都是科研院所采用市购的像增强器和 CCD/CMOS 自行耦合,自研门控脉冲和读出电路。紫外增强成像仪/光谱仪是 ICCD/ICMOS 的应用拓展技术,国内更是少见科研级产品。

同时稳定的门控特别需要低 Jitter 大功率紫外脉冲激光器配合,目前国内大功率紫外脉冲激光器 Jitter 难以控制在外控 1 ns 以下,研究发展低 Jitter 大功率紫外脉冲激光器是进一步发展拉曼门控遥测的关键。

#### 2) 紫外光学材料的研究

由于紫外波长较短,容易引起散射效应而产生大量的杂散光,因此,需要慎重考虑紫外光学系统的结构形式和光学材料。针对紫外光学系统结构,采用反射式结构会对反射镜的面型精度和装调提出很高的要求,而采用透射式结构容易实现较大的视场、结构小型化和良好的像质,因此透射式结构成为紫外探测系统的主要光学形式。针对光学材料,普通光学玻璃透射波长一般在 350~2400 nm 之间,不能在紫外波段完全透射,因此,普通光学玻璃不能应用在日盲紫外光学系统中。在工程上,日盲紫外波段可选用的透射光学元件以光学晶体材料为主,考虑到材料的耐辐照性能、理化性能和加工性能,实际设计可用的材料仅有氟化钙、氟化镁和熔石英 3 种。紫外光学材料的选择余地很小且材料色散系数差别较小,给紫外光学系统的色差校正带来了很大的困难。同时在紫外波段光学镀膜材料也存在一定难度,也会直接影响日盲紫外滤光片性能,此外,透/反紫外的光学/镀膜材料由

于其技术要求高,价格也较高,这也大大增加了研发成本。

### 3) 结合人工智能的光谱处理与辨识技术

对于目前常见的 266 nm 紫外激光器,其紫外拉曼与荧光光谱部分重叠,且信噪比较低,因此,光谱分离、降噪和增强方法是拉曼光谱检测预处理的必要环节。此外,目前被检物品的辨别也是当前研究的重要方向,特别是一些毒品和爆炸物往往为混合物,其拉曼光谱的辨别更为复杂。现今人工智能、大数据、深度学习等方法发展迅速,紫外拉曼光谱遥测系统引进相应的光谱处理与特征识别方法,可望实现对一些违禁物品的自动检测与识别;未来甚至可以在公共场所定点密集布置,通过云端与大数据共享实现对携带危险物品人员的实时跟踪。

### 4) 新型小型化仪器的研究

小型化是拉曼光谱遥测系统发展的重要趋势。虽然目前的可见光和红外波段的远程拉曼光谱设备的尺寸已有明显的减小,但紫外波段的设备受诸多零件和仪器部件尺寸影响,仍难以实现小型便携化,未来小型化元器件(新型滤光装置,如可调式或超级陷波过滤器)和激光器新型材料的引入是激光器、采集系统以及制冷部件小型化实现的方向。

对于炸药和毒品等化学危险品的检测,由于被检物质的方位未知,需要紫外拉曼光谱仪具备快速扫描和分析的能力。现在大多研究都是直接对准被检物质进行检测,而忽略空间扫描过程;并且针对的大都实验室场景,不能够真正解决现实复杂场景下物品的检测问题。为此可在拉曼光谱检测系统上增加可见光成像模块及云台等机械转动设备,实现对实地场景的扫描检测。

## 4 结束语

目前国内在可见光或近红外波段的拉曼光谱检测技术与装备方面已取得重要的突破,但在适合外场自然环境下的紫外拉曼光谱检测技术方面仍然进展不大,难以适应反恐、防灾和食品安全检测等的应用需求。

本文分析了国内外紫外拉曼光谱遥测技术发展和应用的现状,总结了紫外拉曼光谱遥测技术发展需要研究解决的关键技术,对于紫外拉曼光谱遥测技术及其应用发展具有实际意义。

### 参考文献:

[1] Guozhen W. *Raman Spectroscopy: An Intensity Approach*[M]. Beijing: Science Press, 2016.

[2] Colthup N. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.

[3] 肖新月,余振喜. *化学药品对照品图谱集: 红外、拉曼、紫外光谱*[M]. 北京: 中国医学科技出版社, 2014.

XIAO Xinyue, YU Zhenxi. *Atlas of Chemical Reference Substances: Infrared, Raman and UV Spectra*[M]. Beijing: The Medicine Science and Technology Press of China, 2014.

[4] Okuno M, Hamaguchi H. Multifocus confocal Raman microspectroscopy for fast multimode vibrational imaging of living cells[J]. *Optics Letters*, 2012, **35**(24): 4096-4098.

[5] Schlücker S, Kiefer W. Surface enhanced Raman spectroscopy: analytical, biophysical and life science applications[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **401**(8): 2329-2330.

[6] Cooney J. Satellite observations using Raman component of laser backscatter[C]//*Proceedings of the Symposium on Electromagnetic Sensing of the Earth from Satellites*, New York: Polytechnic Institute of Brooklyn Press, 1967, 1-10.

[7] Leonared D A. Observation of Raman scattering from the atmosphere using a pulsed nitrogen ultraviolet laser[J]. *Nature*, 1967, **216**(5111): 142-143.

[8] Hirschfeld T. Range independence of signal in variable focus remote Raman spectrometry[J]. *Applied Optics*, 1974, **13**(6): 1435-1437.

[9] Raymond M. *Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1984.

[10] Wu M, Ray M, Fung K H, et al. Stand-off detection of chemicals by UV Raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**(6): 800-806.

[11] Ray M D, Sedlacek A J, WU M. Ultraviolet mini-Raman lidar for stand-off, in situ identification of chemical surface contaminants[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, **71**(9): 3485-3489.

[12] Wallin S, Pettersson A, Östmark H, et al. Laser-based stand-off detection of explosives: a critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, **395**(2): 259-274.

[13] Angel S M, Kulp T J, Vess T M. Remote-Raman spectroscopy at intermediate ranges using low-power cw lasers[J]. *Applied Spectroscopy*, 1992, **46**(7): 1085-1091.

[14] Sharma S K, Angel S M, Ghosh M, et al. Remote pulsed laser Raman spectroscopy system for mineral analysis on planetary surfaces to 66 meters[J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, **56**(6): 699-705.

[15] Sharma S K, Lucey P G, Ghosh M, et al. Stand-off Raman spectroscopic detection of minerals on planetary surfaces[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2003, **59**(10): 2391-2407.

[16] Misra A K, Sharma S K, Chio C H, et al. Pulsed remote Raman system

- for daytime measurements of mineral spectra[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**(10): 2281-2287.
- [17] Misra A K, Sharma S K, Lucey P G. Remote Raman spectroscopic detection of minerals and organics under illuminated conditions from a distance of 10 m using a single 532 nm laser pulse[J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, **60**(2): 223-228.
- [18] Carter J C, Scaffidi J, Burnett S, et al. Stand-off Raman detection using dispersive and tunable filter based systems[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**(10): 2288-2298.
- [19] Carter J C, Angel S M, Lawrence-Snyder M, et al. Stand-off detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument[J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, **59**(6): 769-775.
- [20] Pettersson A, Johansson I, Wallin S, et al. Near Real-Time stand-off detection of explosives in a realistic outdoor environment at 55 m distance[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2009, **34**(4): 297-306.
- [21] Flegler Y, Nagli L, Gaft M, et al. Narrow gated Raman and luminescence of explosives[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(9): 979-983.
- [22] Sharma S K, Misra A K, Clegg S M, et al. Time-resolved remote Raman study of minerals under supercritical CO<sub>2</sub> and high temperatures relevant to Venus exploration[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, **368**(1922): 3167-3191.
- [23] Ramirez-Cedeno M L, Ortiz-Rivera W, Pacheco-Londono L C, et al. Remote detection of hazardous liquids concealed in glass and plastic containers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2010, **10**(3): 693-698.
- [24] Pettersson A, Wallin S, Östmark H, et al. Explosives stand-off detection using Raman spectroscopy: from bulk towards trace detection [C]//*Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XV*, 2010: 7664: 76641K.
- [25] Rull F, Vegas A, Sansano A, et al. Analysis of arctic ices by remote Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, **80**(1): 148-155.
- [26] Chung J H, Cho S G. Nanosecond gated Raman spectroscopy for stand-off detection of hazardous materials[J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2014, **35**(12): 3547-3552.
- [27] Gulati K K, Gambhir V, Reddy M N. Detection of nitro-aromatic compound in soil and sand using time gated Raman spectroscopy[J]. *Defence Science Journal*, 2017, **67**(5): 588-591.
- [28] Guimbretière, G, Duraipandian S, Ricci T. Field remote stokes/anti-stokes Raman characterization of sulfur in hydrothermal vents[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, **49**: 1385-1394.
- [29] Kubitz S, Schröder S, Rammelkamp K, et al. Evaluation of close-up remote cw-Raman spectroscopy for in-situ planetary exploration [C]//*50th Lunar and Planetary Science Conference*, 2019, **2132**: 2421-2425.
- [30] Misra A K, Acosta-Maeda T E, Porter J N, et al. A two components approach for long range remote Raman and laser-induced breakdown (LIBS) spectroscopy using low laser pulse energy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, **73**(3): 320-328.
- [31] Egan M J, Acosta - Maeda T E, Angel S M, et al. One-mirror, one-grating spatial heterodyne spectrometer for remote-sensing Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, **51**: 1794-1801.
- [32] Gasser C, González-Cabrera M, Ayora - Cañada M J, et al. Comparing mapping and direct hyperspectral imaging in stand-off Raman spectroscopy for remote material identification[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, **50**: 1034-1043.
- [33] Misra A K, Acosta-Maeda T E, Porter J N, et al. Remote Raman detection of chemicals from 1752 m during afternoon daylight[J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, **74**(2): 233-240.
- [34] Sandford M W, Misra A K, Acosta-Maeda T E, et al. Detecting minerals and organics relevant to planetary exploration using a compact portable remote Raman system at 122 meters[J]. *Applied Spectroscopy*, 2021, **75**(3): 299-306.
- [35] 刘鑫, 薛晨阳, 熊继军, 等. 微型远程拉曼在深空探测中应用的可行性研究[C]//*工程科技 II 辑*, 2008: 187-191.  
LIU Xin, XUE Chenyang, XIONG Jijun, et al. Feasibility study of micro remote Raman system for deep space detection[C]//*Engineering Technology Part II*, 2008: 187-191.
- [36] 郝凤龙, 姜玲玲, 于海辉, 等. 基于拉曼光谱技术的毒品检测仪器研究[J]. *国外电子测量技术*, 2016, **35**(12): 40-43.  
HAO F, JIANG L, YU H, et al. Research on drug detecting instrument based on raman spectroscopy[J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2016, **35**(12): 40-43.
- [37] 张丹. 用于火星表面物质探测的拉曼光谱技术研究[D]. 西安: 中科院研究生院西安光机所, 2015.  
ZHANG D. Study of Raman Spectrum Technique for Material Detection on Mars Surface[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [38] 张莉, 郑海洋, 王颖萍, 等. 远距离探测拉曼光谱特性[J]. *物理学报*, 2016, **65**(5): 134-143.  
ZHANG L, ZHENG H Y, WANG Y P, et al. Remote Raman spectra characteristics[J]. *Acta Phys. Sin*, 2016, **65**(5): 134-143.
- [39] 胡广晓, 熊伟, 罗海燕, 等. 用于远程探测的空间外差拉曼光谱技术研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(12): 3951-3957.  
HU G X, XIONG W, LUO H Y, et al. The research of spatial heterodyne

- Raman spectroscopy with standoff detection[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, **36**(12): 3951-3957.
- [40] 姚齐峰, 王帅, 娄小平, 等. 基于远程拉曼光谱的物质检测研究[J]. *工具技术*, 2017, **51**(9): 135-138.
- YAO Q F, WANG S, LOU X P, et al. Stand-off Raman spectrum detection for explosive materials[J]. *Tool Engineering*, 2017, **51**(9): 135-138.
- [41] McCain S T, Guenther B D, Brady D J, et al. Coded-aperture Raman imaging for standoff explosive detection[C]//*Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XIII*, 2012, **8358**: 83580Q.
- [42] Chirico R, Almagiva S, Botti S, et al. Stand-off detection of traces of explosives and precursors on fabrics by UV Raman spectroscopy[C]//*Optics and Photonics for Counterterrorism, Crime Fighting, and Defence VIII*, 2012, **8546**: 8546: 283-287.
- [43] Fulton J. Remote detection of explosives using Raman spectroscopy[C]//*Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XII*, 2011, **8018**(1): 413-413.
- [44] Almagiva S, Angelni F, Chirico R, et al. Eye-safe UV Raman spectroscopy for remote detection of explosives and their precursors in fingerprint concentration[C]//*Optics and Photonics for Counterterrorism, Crime Fighting, and Defence X; and Optical Materials and Biomaterials in Security and Defence Systems Technology XI*, 2014, **9253**: 925303.
- [45] Glimtoft M, Bååth P, Saari H, et al. Towards eye-safe standoff Raman imaging systems[C]//*Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XIX*, 2014, **9072**: 907210.
- [46] Carroll J A, Izake E L, Cletus B, et al. Eye-safe UV stand-off Raman spectroscopy for the ranged detection of explosives in the field[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, **46**(3): 333-338.
- [47] Sharma S K, Ismail S, Angel S M, et al. Remote Raman and laser-induced fluorescence (RLIF) emission instrument for detection of mineral, organic, and biogenic materials on Mars to 100 meters radial distance[C]//*Instruments, Science, and Methods for Geospace and Planetary Remote Sensing*, 2004, **5660**: 128-138.
- [48] Gaft M, Nagli L. UV gated Raman spectroscopy for standoff detection of explosives[J]. *Optical Materials*, 2008, **30**(11): 1739-1746.
- [49] Yellampalle B, Lemoff B E. Raman albedo and deep-UV resonance Raman signatures of explosives[C]//*Active and Passive Signatures IV*, 2013, **8734**: 87340G.
- [50] 中国国防科技信息中心. 美拟研发小型高效紫外激光器用于生化探测 [N/OL]. [2014-03-06]. 中国新闻网, <http://www.chinanews.com/mil/2014/03-06/5916245.shtml>.  
China Defense Science and Technology Information Center. U.S. intends to develop a small high-efficiency ultraviolet laser for biochemical detection[N/OL]. [2014-03-06]. China News, <http://www.chinanews.com/mil/2014/03-06/5916245.shtml>.
- [51] Kozu T, Yamaguchi M, Kawaguchi M, et al. Evaluating of diamond like carbon using deep UV Raman spectroscopy[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2013, **157**(1): 147-156.
- [52] Skulinova M, Lefebvre C, Sobron P, et al. Time-resolved stand-off UV-Raman spectroscopy for planetary exploration[J]. *Planetary and Space Science*, 2014, **92**: 88-100.
- [53] Almagiva S, Chirico R, Nuvoli M, et al. A new eye-safe UV Raman spectrometer for the remote detection of energetic materials in fingerprint concentrations: characterization by PCA and ROC analyzes[J]. *Talanta*, 2015, **144**(8): 420.
- [54] Chirico R, Almagiva S, Colao F, et al. Proximal detection of traces of energetic materials with an eye-safe UV Raman prototype developed for civil applications[J]. *Sensors*, 2016, **16**(1): 8.
- [55] Lamsal N, Barnett P, Angel S M, et al. Remote UV Raman spectroscopy for planetary exploration using a miniature spatial heterodyne Raman spectrometer[C]//*Lunar and Planetary Science Conference*, 2016: 1500-1510.
- [56] Lamsal N, Sharma S K, Acosta T E, et al. Ultraviolet stand-off Raman measurements using a gated spatial heterodyne Raman spectrometer[J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, **70**(4): 666-675.
- [57] Hopkins A J, Cooper J L, Profeta L T M, et al. Portable deep-ultraviolet (DUV) Raman for standoff detection[J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, **70**(5): 861-873.
- [58] Hufziger K T, Bykov S V, Asher S A. Ultraviolet Raman wide-field hyperspectral imaging spectrometer for standoff trace explosive detection[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, **71**(2): 173-185.
- [59] Shkolyar S, Eshelman E J, Farmer J D, et al. Detecting kerogen as a biosignature using colocated UV time-gated Raman and fluorescence spectroscopy[J]. *Astrobiology*, 2018, **18**(4): 431-453.
- [60] Gulati K K, Gulia S, Kumar N, et al. Real-time stand-off detection of improvised explosive materials using time-gated UV-Raman spectroscopy[J]. *Pramana*, 2019, **92**(2): 1-5.
- [61] Cantu L, Gallo E, Duschek F. Remote Raman scattering detection of explosives[C]//*ODAS (ONERA-DLR Aerospace Symposium)-MOTAR (Measurement and Optical Techniques for Aerospace Research)*, 2021: (DOI:<https://elib.dlr.de/141626/>).[https://www.researchgate.net/publication/351072675\\_REMOTE\\_RAMAN\\_SCATTERING\\_DETECTION\\_OF\\_EXPLOSIVES](https://www.researchgate.net/publication/351072675_REMOTE_RAMAN_SCATTERING_DETECTION_OF_EXPLOSIVES).
- [62] Gallo E, Duschek F. Deep-UV remote Raman detection of chlorine[C]//*OSA Optical Sensors and Sensing Congress*, 2021: DOI: <https://elib.dlr.de/143249/>.

- [63] 卓立汉光. 紫外共振拉曼光谱系统—UV Raman100[EB/OL]. 仪器信息网, <http://www.instrument.com.cn/netshow/SH100487/C95891.htm>, 2018.
- Zolix Instruments CO., LTD. Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy System—UV Raman100[EB/OL]. Instrument, <http://www.instrument.com.cn/netshow/SH100487/C95891.htm>, 2018.
- [64] 黄保坤, 安虹宇, 范峰滔. 小型紫外拉曼光谱仪[J]. *光散射学报*, 2017, **29**(4): 348-353.
- HUANG B K, AN H Y, FAN F T. Mini UV Raman spectrometer[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2017, **29**(4): 348-353.
- [65] 王祺. 激光诱导击穿光谱和拉曼光谱远程探测系统研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
- WANG Q. Study of Combined Remote Laser Induced Breakdown Spectroscopy And Raman Spectroscopy Detection System[D]. Shenzhen: Shenzhen University. 2016.
- [66] ZHANG W, ZHOU R, LIU K, et al. Sulfur determination in laser-induced breakdown spectroscopy combined with resonance Raman scattering[J]. *Talanta*, 2020, **216**: 120968-120976.
- [67] SI G, FANGY, LIU J, et al. A new eye-safe compact UV-Raman spectroscopy setup for the proximal detection of hazardous chemicals[C]//*AOPC 2021: Optical Spectroscopy and Imaging*, 2021, **12064**: 99-105.
- [68] Hagen N, Brady D J. Coded-aperture DUV spectrometer for stand-off Raman spectroscopy[C]//*Next-Generation Spectroscopic Technologies II*, 2009, **7319**: 73190D.
- [69] Yellampalle B, Martin R, Witt K, et al. Performance comparison of single and dual-excitation-wavelength resonance-Raman explosives detectors[C]//*Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XVIII*, 2017, **10183**: 101830E.