

拉曼光谱技术在公共安全领域的应用

吕晖, 路强, 周蓬

(中国人民解放军 78668 部队 四川成都 610203)

摘要: 拉曼光谱技术凭借检测快速、灵敏度高、无破坏性等众多优点, 特别适用于危害物质的分析检测。本文简要介绍了拉曼光谱产生的基本原理及其在分析检测中的优越性, 详细阐述表面增强拉曼散射以及提高检测灵敏度的机理, 着重介绍了拉曼光谱技术在食品安全、毒品、爆炸物以及生化战剂检测等公共安全领域的研究和应用情况。

关键词: 拉曼光谱 表面增强拉曼散射 检测 公共安全

0 引言

印度物理学家拉曼于 1928 年首先发现了拉曼散射效应, 当单色光照射至物质上, 物质分子发生散射现象, 出现与人射光频率不同的散射光, 所形成的光谱称拉曼光谱。但是由于拉曼光相对微弱, 其应用受到了极大的限制。1960 年激光器的问世有力推动了拉曼散射的研究及其应用。近年来, 在激光技术和纳米科技迅猛发展的带动下, 拉曼光谱技术的探索也取得了显著成效, 在物质结构分析以及物质定性、定量分析方面得到快速发展。本文主要介绍拉曼光谱技术的原理基础、特点以及在食品安全、毒品、爆炸物以及生化战剂等公共安全领域的研究和应用情况。

1 拉曼光谱产生的基本原理

拉曼散射是光照射到物质上发生的非弹性散射所产生的。单色光束的入射光光子与分子相互作用时可发生弹性碰撞和非弹性碰撞。在弹性碰撞过程中, 光子与分子间没有能量交换, 光子只改变运动方向而不改变频率, 这种散射过程称为瑞利散射。而在非弹性碰撞过程中, 光子与分子之间发生能量交换, 光子不仅仅改变运动方向, 同时光子的一部分能量传递给分子, 或者分子的振动和转动能量传递给光子, 从而改变了光子的频率, 这种散射过程称为拉曼散射。拉曼散射分为斯托克斯散射和反斯托克斯散射, 通常的拉曼实验检测到的是斯托克斯散射。拉曼散射光和瑞利光的频率之差值称为拉曼位移。拉曼位移就是分子振动或转动频率, 它与入射线频率无关, 而与分子结构有关。每一种物质有自己的特征拉曼光谱, 拉曼谱线的数目、位移值的大小和谱带的强度等都与物质分子振动和转动能级有关。

2 拉曼光谱的特点

2.1 拉曼光谱的优越性

拉曼光谱具有的诸多优越性使其在分析检测领域占据重要地位。拉曼效应普遍存在于一切分子中, 无论是气态, 液态和固态, 检测范围非常广泛; 拉曼光谱利用光与物质之间的相互作用进行分析, 对被测样品没有破坏, 实现无损伤检测, 而且对于样品制备没有特殊要求; 对于样品数量要求比较少, 可以是毫克甚至微克的数量级; 由于水分子的不对称性, 在拉曼光谱上没有伸缩振动频率带, 水的拉曼光谱极弱, 特别适合水溶液体系的检测; 拉曼散射的强度通常与散射物质的浓度成线性关系, 为样品的定量分析提供理论依据。

拉曼光谱产生的原理和机制都与红外光谱不同, 但它提供的结构信息却是类似的, 都是关于分子内部各种简正振动频率及有关振动能级的情况, 从而可以用来鉴定分子中存在的官能团。分子偶极矩变化是红外光谱产生的原因, 而拉曼光谱是分子极化率变化诱导产生的, 它的谱线强度取决于相应的简正振动过程中极化率的变化的大小。在分子结构分析中, 拉曼光谱与红外光谱是相互补充的。因此, 一些在红外光谱仪无法检测的信息在拉曼光谱能很好地表现出来。

2.2 表面增强拉曼散射

由于拉曼光谱收集到的散射信号相对较弱, 限制其使用范围, 因此, 需要提高拉曼光谱的信号强度来

改善灵敏度。随着人们对拉曼光谱技术研究的不断深入,提出了一些新的拉曼分析技术及方法,如傅里叶变换拉曼光谱技术、共振拉曼光谱技术、共焦显微拉曼光谱技术、高温拉曼光谱技术、表面增强拉曼光谱技术等等,用以弥补拉曼光谱自身的缺陷。其中,表面增强拉曼散射光谱技术(Surface-enhanced Raman scattering, SERS)是解决灵敏度问题的有效手段。

1974年, Fleischmann 等人发现吸附在粗糙化的银电极表面的吡啶分子具有巨大的拉曼散射现象,加之活性载体表面选择吸附分子对荧光发射的抑制,使激光拉曼光谱分析的信噪比大大提高,这种表面增强效应被称为表面增强拉曼散射。表面增强拉曼散射彻底改变了拉曼光谱法灵敏度低的缺陷,使其成为难得的单分子分析技术。表面增强的机理有化学增强和电磁增强两种解释。化学增强从原子间的电子迁移进行解释。一般认为增强机理在于电磁增强,具有纳米结构的稀有金属表面受到光的激发,产生局部表面等离子共振,当物质处于产生这种共振的电磁场内时,物质分子就会发生偶极变化,从而使得拉曼散射增强,强度可提高 10^6 倍以上。

3 拉曼光谱在公共安全领域的应用

3.1 食品安全检测

拉曼光谱具有准确快速、重现性好、样品前处理简单、紧凑便携、适用广泛等特点,目前已经在非法添加物、超范围使用添加剂(如食品中的合成色素等)、果蔬中农药残留、掺假等检测中发挥着积极作用。

随着三聚氰胺毒奶粉、瘦肉精猪肉、柠檬黄馒头等一系列食品安全事件的发生,一些经营者因受到经济利益的驱使而违法使用化学添加剂的行为已经严重威胁到消费者的生命安全。拉曼光谱作为一种无损、快速检测技术,在食品质量安全的快速检测过程中发挥了重要作用。赵宇翔等采用便携式拉曼检测仪,结合表面增强的拉曼散射技术,对牛奶中可能含有的三聚氰胺进行检测分析,结果表明三聚氰胺在 708cm^{-1} ~ 714cm^{-1} 处有特征峰,检测限可达 2.0mg/L ; 常见牛奶中的尿素亚硝酸钠等共存物均不干扰检测,且重现性良好,样品前处理简单,检测时间短,成本低,设备操作相对简捷,适用于牛奶收购、运输过程中只聚氰胺的快速测定。顾振华等将 SERS 和便携式拉曼光谱仪相结合,实现了对孔雀石绿的定性及半定量快速测定,且常见化合物尿素、亚硝酸盐以及零售环节所用海水晶等物质对测定方法无干扰。检测过程中对每个样品的检测时间从样品制备到结果显示一般只需 3min ,该方法用于动物类食品或制品中残留孔雀石绿的检测将是非常有意义的。肖怡琳等用显微拉曼光谱仪测试了七种市售农药,其中四种拉曼光谱显示有很强的分子振动谱,据此很容易地区分它们。另外三种农药在 514.5nm 激光的激发下显示出很强的荧光光谱峰,这些峰的形状、位置、强度均不同,也可区分开来。Armenta 等分别采用了傅里叶红外光谱法和拉曼光谱法对异菌脉进行了检测,发现傅里叶红外光谱法和拉曼法的检测结果 R_2 都大于 0.99 ,可用于农药异菌脉的无损检测。周小芳等用激发波长为 1064nm 的近红外傅立叶变换拉曼光谱仪对几种水果表面上的农药进行了测试,与可见光激光相比,克服了 541.5nm 激发下的光荧光干扰,结果表明拉曼光谱能够同时显示出水果和农药的特征谱,可以分辨是否有残留农药附着在水果表面。

3.2 毒品检测

表面增强拉曼检测方法采用纳米技术使原有的光谱强度提高了 $4\sim 10$ 个数量级,在痕量化学物质快速检测方面显示出巨大的潜力。

陈安宇等应用欧普图垂斯公司研发的便携式表面增强拉曼检测系统(Ram Tracer TM),对 29 例吸毒人员的唾液样本进行了检测,并与正常人唾液的拉曼光谱进行了比对分析,发现吸毒者唾液的拉曼光谱在 1030cm^{-1} ,具有明显的特异性,从而提示可以通过对唾液的拉曼光谱分析,在人群中筛查出吸毒者,为进行吸毒人员快速筛查提供了一种可行的新方法。最近发现有人将可卡因溶于酒精藏匿在机场和港口进行转运,在这种情况下,常规安检很难检查到可卡因;然而,利用拉曼光谱可以无需将样品从容器中取出,直接检测到可卡因,实现原位无损检测。A.D.Burnet 等利用两台便携式激发波长为 785nm 的拉曼光谱仪和一台激发波长为 1064nm 的实验室用拉曼光谱仪,对分别装在常用于走私的几种不同颜色容器中的不同浓度的可卡因酒精溶液进行检测分析,发现在大多数容器中的检测限为 $6\%(\text{w/v})$ 。绿色玻璃瓶在 785nm 有较强的荧

光效应,但选择 1064nm 的激发光可有效去除荧光效应。结果证明拉曼光谱技术能够检测到不同颜色酒精溶液以及不同颜色玻璃或者塑料容器中的可卡因溶液,对溶于朗姆酒中可卡因的检出限为 8%(w/v)。

3.3 爆炸物检测

爆炸活动现已成为恐怖袭击的主要手段,针对爆炸可疑物和爆炸残余物的探测分析技术不断发展,拉曼光谱技术以其成熟的理论基础及自身优良的性能,成为炸药“指纹”探测中一种重要的分析手段。

美国军方科研机构正在研究基于拉曼效应的生化传感器,用来探测威胁社会安全的爆炸物装置,这也直接促进了拉曼光谱技术在更多反恐军事方面的应用。美军陆航导弹研发工程中心和阿拉巴马大学合作研究用来直接探测识别各种形式的爆炸残留物拉曼光谱设备,该系统可以探测到恐怖分子使用的火箭发射器的尾气。这两所科研机构还研制成功了高灵敏度拉曼光谱传感器和探测器,且均能探测到极其微量的物质痕迹,用来分辨袭击的目标位置和爆炸物质的当量及类型。根据这组研究团队最新的研究成果报道,已利用表面增强拉曼光谱技术成功探测出来了不同浓度下的多种爆炸物成分。这项技术不仅可以用于探测炸药等爆炸物的成分,而且能够检测出汽油等其他危险携带物。上述研究成果已在防范恐怖爆炸袭击、甄别爆炸后的残留物质、确定恐怖袭击时火箭发射筒位置以及调查追踪犯罪嫌疑人等诸多方面的发挥重要作用。

3.4 生化战剂检测

生化武器在现代战争中有着不可忽视的震慑力,一旦发生生化毒剂泄露情况,便携式拉曼光谱仪、拉曼探测器都可以快速高效地对污染物进行检测,不仅可以得出生物物的成分,还可以测出有害物质含量。特别是在遭遇生化武器袭击时,能快速高效的检测出毒剂的种类和含量尤其重要,进而可以采取行之有效的防护措施,使污染和人员伤害程度降至最低。由于液体和空气中有毒物质污染分子具有不同的拉曼散射波长,因此只要测出拉曼散射光的波长及其强度,就能确定出水中中和大气中存在的毒剂污染成分及其浓度。

一些结构对称的气体分子在红外光谱中看不到,只能用拉曼光谱去研究。拉曼光谱灵敏度高,取样方便,而且分析速度快,一次便可测出毒气污染的各种成分及其含量。利用激光激励照射发生拉曼散射,接收望远镜自背向接收散射信号,经分光后,用示波器或电子计算机对数据进行分析,就能测出样品的成分,其准确度和效率极高,足以快速应对生化战争中生化武器。

Intevac 有限公司的一个子公司正在为美国国防部研制先进拉曼光谱系统,系统主要应用包括利用表面增强拉曼技术为军事活动探测有毒物质和病原体。利用其快速探测危险品的能力,探测器可在数秒内探测到威胁生命的危险物质,士兵装备这种先进的高性能拉曼系统可使他们更加安全,从而迅速采取对抗措施并立即部署战场,有效提高部队生存能力。这种精密的军用危险品识别系统不仅可增强战场中人员安全性,它在民用领域也有着重要的应用。在化学品意外泄漏时,可利用此系统进行快速物质识别,有针对性的实施补救措施,减少污染对人体及自然生态环境的破坏性。美国 EIC 实验室研制了一种可在野外部署使用的表面增强拉曼光谱仪,以电化学氧化还原法制备的金箔为底物,30s 内对氰根离子和甲磷酸的检测限可达 ppb 级,对活体细菌的检测限达到 150cfu/ml 以下,并且可以区分活体细菌和死体细菌。美国实时分析仪器公司与美国陆军合作,研究表面增强拉曼光谱法在化学战剂检测领域的初步应用。研究对象既有 G 类、V 类和 H 类化学战剂,也有模拟剂和水解产物,考察了银胶填充毛细管和含银胶玻璃小瓶样品制备方法、PH 值对检测效果的影响、底物制备对检测结果一致性的影响。研究表明,该技术最大优势是检测速度快,样品制备简单,能够给出化学战剂的分子特征谱图。美国橡树岭国家实验室结合基于银纳米的表面增强底物,对生物战剂和化学战剂的检测限分别为 ppm 和 pg 级,建立了战剂模拟剂谱图,可用于生化战剂的快速筛查。

4 结束语

拉曼光谱技术以其成熟的理论基础和自身优良的特性成为公共安全领域的一种有效检测手段。目前,拉曼光谱技术正朝着高精度、便携化的趋势不断发展。可以预见,拉曼光谱技术势必在未来的公共安全领域发挥越来越重要的作用。

参考文献:

- [1]朱自莹,顾仁敖,陆天虹等.拉曼光谱在化学中的应用[M].沈阳:东北大学出版社,1998.12-15
- [2]张延会,吴良平,孙真荣.拉曼光谱技术应用进展[J].化学教学,2006,4:32-35.
- [3]黄海平,田英芬,何尚锦等.拉曼光谱在分子中的应用新进展[J].热固性树脂,2001,16(3):38-44
- [4]田国辉,陈亚杰,冯清茂.拉曼光谱的发展及应用[J].化学工程师,2008,148(1):8-14.
- [5]蔡建刚.拉曼光谱技术在炸药探测中的应用[J].中国人民公安大学学报(自然科学版),2012,71(1):65-71
- [6]任斌,田中群.表面增强拉曼光谱的研究进展[J].综述与专论,2004,(5):1-13
- [7]吴征铠.拉曼光谱的发现和最近的发展[J].光谱学与光谱分析,1983,3(2):65-71