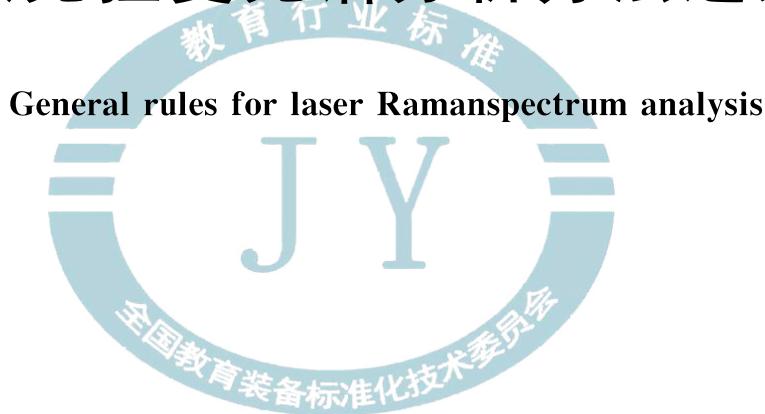




中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0573—2020
代替 JY/T 025—1996

激光拉曼光谱分析方法通则



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	3
5 校准用器具及材料	3
5.1 基本要求	3
5.2 原子谱线灯	4
5.3 标准物质	4
6 仪器环境	4
7 仪器	4
7.1 组成框图及工作原理	4
7.2 仪器各部件的常见参数和规格	5
7.3 检定或校准	5
8 试样的制备	5
8.1 气体试样	5
8.2 液体试样	5
8.3 固体试样	6
8.4 生物医学试样	6
8.5 需高、低温条件检测的试样	6
9 分析测试	6
9.1 制样	6
9.2 仪器校准	6
9.3 工作条件的选择	6
9.4 检测	9
9.5 定性分析	9
9.6 定量分析	9
9.7 结果报告	10
10 安全、维护注意事项	10
10.1 使用激光的安全注意事项	10
10.2 激光器的维护	10
10.3 防尘、防潮要求	10
附录 A (资料性附录) 色散型显微拉曼光谱仪主要组成部分的若干参量	12
参考文献	19



前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 JY/T 002—1996《激光喇曼光谱分析方法通则》，与 JY/T 002—1996 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 修改了标准名称及标准内容中“Raman”中文译名，“喇曼”改为“拉曼”；
- 修改了标准的适用范围(见第 1 章,1996 年版的第 1 章)；
- 更新了规范性引用文件(见第 2 章,1996 年版的第 2 章)；
- 删除了有关“波长”、“杂散光”、“激光的激发波长”和“激光功率”的术语和定义(见 1996 年版的 3.1、3.5、3.10、3.11)；
- 修改了有关“拉曼位移”的术语和定义(见 3.4,1996 年版的 3.3)；
- 修改了有关“分辨率”的术语和定义(见 3.12,1996 年版的 3.6)；
- 修改了有关“波数精度”的定义,术语修改为“波数测量准确度”(见 3.13,1996 年版的 3.7)；
- 修改了“波数重复性”的定义,术语修改为“波数测量精密度”(见 3.14,1996 年版的 3.8)；
- 增加了有关“拉曼散射”、“瑞利散射”、“斯托克斯线(带)、反斯托克斯线(带)”、“简正振动”、“振动-转动拉曼散射”、“转动拉曼散射”、“激光伴线”、“色散率”和“宇宙针刺线”的术语及定义(见第 3 章)；
- 简写了“方法原理”部分的内容,删除了其中的量子理论(见第 5 章,1996 年版第 5 章)；
- 补充了“试剂与材料”部分的内容,标题改为“校准用器具及材料”(见第 5 章,1996 年版第 5 章)；
- 增加了“仪器环境”部分(见第 6 章)；
- 修改了“双联、三联式大拉曼光谱仪组成框图”为“色散型激光拉曼光谱仪组成框图”(见 7.1,1996 年版的第 6 章)；
- 修改了“主要技术指标”(见 1996 年版的 6.2 表 1)为“色散型显微拉曼光谱仪各部件常见参数和规格”(见 7.2 表 2)；
- 调整、补充了“试样与试样制备”的内容(见第 8 章,1996 年版的第 7 章),标题改为“试样的制备”；
- 调整、补充了分析测试内容(见第 9 章,1996 年版的第 8 章)；
- 删除了“拉曼散射的经典理论”(见 1996 年版的附录 A)；
- 修改了“拉曼光谱仪主要组成部分若干参量”(见 1996 年版的附录 B)中的内容,作为附录 A(见附录 A)；
- 删除了“拉曼光谱定量分析”(见 1996 年版的附录 C),其主要内容补充到正文“分析测试”部分,对定量分析方法的公式做了简化处理(见 9.6)。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本标准起草单位:武汉理工大学、中国科学技术大学、四川大学、北京服装学院、北京师范大学。

本标准主要起草人:薛理辉、左健、田云飞、龚䶮、吴正龙、祁琰媛。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——JY/T 002—1996。



激光拉曼光谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了用色散型显微激光拉曼光谱仪检测物质拉曼光谱的方法原理、校准用器具及材料、仪器环境、仪器、试样的制备、分析测试,以及安全、维护注意事项。

本标准适用于色散法激光拉曼光谱的常规分析。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 13962 光学仪器术语

JJF 1001—2011 通用计量术语及定义

JJF 1544—2015 拉曼光谱仪校准规范(Calibration Specification for Raman Spectrometers)

ASTM E131-05 分子光谱学相关标准术语(Standard Terminology Relating to Molecular Spectroscopy)

ASTM E1683-02(Reapproved 2014) 扫描型拉曼光谱仪性能测试的标准实施规范(Standard Practice for Testing the Performance of Scanning Raman Spectrometer)

ASTM E1840-96(Reapproved 2014) 光谱仪校准用拉曼位移标准的标准指南(Standard Guide for Raman Shift Standards for Spectrometer Calibration)

JIS K0137:2010 拉曼光谱分析通则(ラマン分光分析通則)

3 术语和定义

GB/T 13962、JJF 1001—2011、JJF 1544—2015、ASTM E 131-05、JIS K0137:2010 规定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

拉曼散射 Raman scattering

物质与入射单色光相互作用有能量交换,可同时产生反映物质振/转动量子化能级及玻尔兹曼(Boltzmann)分布特征的、峰位对称分布于入射线两侧的散射谱线(带)的一种非弹性散射现象。

注: 单色光照射在物质上,产生同时包含有斯托克斯和反斯托克斯散射光的非弹性散射光的光谱,称拉曼光谱。拉曼光谱以拉曼散射效应的发现人—印度物理学家拉曼(C.V.Raman,1888—1970)—来命名。

[ASTM E 131-05, Raman Spectrum]

3.2

瑞利散射 Rayleigh scattering

物质与入射单色光相互作用没有能量交换,产生与入射光能量相同的谱线的一种弹性散射现象。

3.3

斯托克斯线(带)和反斯托克斯线(带) Stokes line(band) & anti-Stokes line(band)

在拉曼散射所产生的对称分布于入射线两侧的散射谱线(带)中,强度较高而能量比入射线小的称为斯托克斯线(带),强度较低而能量比入射线大的称为反斯托克斯线(带)

注：反斯托克斯线(带)的强度随着拉曼位移的增加而迅速减弱。

[ASTM E 131-05, Stokes line(band), anti-Stokes line(band)]

3.4

拉曼位移 Raman shift

拉曼谱线(带)与入射线的能量差,常用拉曼散射谱线(带)的中心峰位的波数减去入射光波数的差值表示。单位为 cm^{-1} 。

注：拉曼位移为正值的为斯托克斯线(带),负值的为反斯托克斯线(带),通常只检测斯托克斯线(带)。

[ASTM E 131-05, Raman shift]

3.5

波数 wavenumber

波长的倒数,即每厘米内包含的波长数目。单位为 cm^{-1} 。

3.6

拉曼散射强度 intensity of Raman scattering

量度拉曼散射光强弱的物理量。在特定检测条件下,可用某拉曼散射谱线(带)的峰高或峰面积,即绝对强度来计量;一般都采用相对强度,即拉曼谱峰与一参照拉曼谱峰的绝对强度之比来表示。

[JJF 1544—2015, 3.6]

3.7

简正振动 normal vibration

物质结构基元(晶体原胞,或气体、溶液中的分子)中的基本振动模式之一。简正振动具有独立的量子化能级结构,振动时结构基元的质心不变,整体不转动,所有原子都作同相运动,即都在同一瞬间通过各自的平衡位置或达到其最大位移。

注 1: 简正振动又称简正振动模式或简正模,可用一个单一的质量加权坐标(坐标的变化量与结构基元中各原子的质量有关)来表示,这种坐标称简正坐标,简正坐标变化时结构基元作简正振动。

注 2: 简正振动过程中结构基元若有极化度的变化,能产生拉曼散射,即有拉曼活性。

3.8

振动-转动拉曼散射 vibrational-rotational Raman scattering

能级跃迁发生在分子的两个振-转能级之间的拉曼散射。

[JIS K0137:2010, 3.5]

注: 振动-转动拉曼散射一般只发生在气体或液体物质中。

3.9

转动拉曼散射 rotational Raman scattering

能级跃迁发生在分子的两个转动能级之间的拉曼散射。

[JIS K0137:2010, 3.6]

注: 纯转动拉曼散射只能在气体物质中观察到。

3.10

激光伴线 laser satellite line

激光谐振腔中发射的、激光线以外的较弱谱线。

3.11

色散率 dispersion

光谱在空间分离的程度,常以阵列探测器中的单个像元所覆盖的波数宽度来表示。单位为 $\text{cm}^{-1}/\text{像元}$ 。

3.12

分辨率 resolution

两条刚能分辨光谱线(带)的波数差 $\Delta\bar{\nu}$,或波数差 $\Delta\bar{\nu}$ 与谱线(带)的波数平均值 $\bar{\nu}$ 之比 $\Delta\bar{\nu}/\bar{\nu}$ 。应用

中常以仪器实测某波数原子谱线的半高宽表示。单位为 cm^{-1} 。

注：分辨率与光栅的总条数、衍射级次、焦长、狭缝宽度和检测谱区等有关。

[JJF 1544—2015, 3.8; ASTM E 131-05, resolving power, resolution]

3.13

波数测量准确度 wavenumber measurement accuracy

波数的检测值与真值间的一致程度，也称波数准确度(wavenumber accuracy)。

注：概念“波数测量准确度”不是一个量，不给出有数字的量值。当检测误差较小时就说该检测是较准确的。

[JJF 1001—2011, 5.8]

3.14

波数测量精密度 wavenumber measurement precision

在规定条件下，波数重复检测值间的一致程度，也称波数精密度(wavenumber precision)。

注：波数精密度通常用不精密度程度以数字形式表示，如在规定检测条件下的标准偏差、方差或变差系数。

[JJF 1001—2011, 5.10]

3.15

90°散射配置 90° scattering geometry

与入射光传播方向呈 90° 夹角的散射光检测配置。

3.16

180°背向散射配置 180° backscattering geometry

与入射光传播方向呈 180° 夹角，即与入射光反向的散射光检测配置。

3.17

0°前向散射配置 0° forward geometry

收集的散射光的传播方向与入射光传播方向一致的检测配置。

3.18

退偏与退偏比 depolarization & depolarization ratio

物质结构基元的不对称振动使入射偏振光的偏振方向发生改变的现象，称为退偏。用检偏器分别检测与入射光偏振面垂直方向和平行方向的拉曼散射峰的强度 I_{\perp} 和 I_{\parallel} ，两者之比 $\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$ 称为退偏比。

[JIS K0137:2010, 3.10]

3.19

宇宙针刺线 cosmic ray spike

宇宙中的高能粒子流、光谱仪周边材料发射的 α 射线或 γ 射线，作用到阵列探测器个别像元上所产生的尖锐信号线。

4 方法原理

一束单色激光照射在物质上，由于物质结构基元具有不同的简正模及其能级分布特征，因而产生不同的拉曼光谱。先测出各种已知纯物质的拉曼光谱，再将未知物质的拉曼光谱与之一一对照，若与某已知纯物质的拉曼光谱相吻合，就可认为是该已知物质，这称为拉曼光谱定性分析；而混合物拉曼光谱中各谱峰的相对强度与混合物中各纯物质的含量成正比，在具有内标的条件下也可利用拉曼谱峰的相对强度检测物质的含量，这称为拉曼光谱定量分析。

5 校准用器具及材料

5.1 基本要求

对校准用器具及材料的基本要求是：化学、物理性质稳定，无毒无害；尽可能使用有证标准器具、标准

物质或标准试样。

5.2 原子谱线灯

原子谱线灯常见的主要有汞灯、氘灯、氩灯、氪灯和氖灯等。可选择检测一条较强原子谱线的半高宽来评价谱仪相应峰位的分辨率,还可以选测多条分别处于不同谱区的原子谱线,对分光器件或检测器进行非线性校正。

[ASTM E1683-02(Reapproved 2014), Fig.4]

5.3 标准物质

常用于拉曼光谱仪峰位校正或谱仪检测性能评价的标准物质如表 1 所示。

表 1 用于拉曼光谱仪峰位校正或检测性能评价的标准物质及其峰位

标准物质	标准峰位(cm^{-1})及相对强度(%)	标准峰位来源
单晶硅片	520.7±0.50(100), 1 449.0(<1)	硫磺校正实测谱
金刚石	1 332.0±0.50(100)	硫磺校正实测谱
硫磺	26.9, 50.0, 85.1±2.6(17), 153.8±0.50(38), 219.1±0.57(100), 473.2±0.49(36)	ASTM E1840-96(2014)
左旋胱氨酸	14.6, 9.5	ASTM E1683-02(2014)
聚苯乙烯	1 001.4±00.54(100), 1 602.3±0.73(28), 3 054.3±1.36(32)	ASTM E1840-96(2014)

注 1: 用于色散型拉曼光谱仪峰位校正或检测性能评价的标准物质不限于以上物质。

注 2: 单晶硅片常用(111)或(100)面检测,(111)面的峰强不受取向影响,而(100)面的峰强与方向有关。

6 仪器环境

应符合以下条件:

- a) 环境温度:15 °C~25 °C;
- b) 相对湿度: $\leqslant 60\%$;
- c) 供电电源:220 V±22 V, 50 Hz±1 Hz;
- d) 无强电磁场干扰、无明显振动、无强气流、无腐蚀性气体的暗室。

7 仪器

7.1 组成框图及工作原理

色散型拉曼光谱仪主要包括:激光器、激光伴线滤光器/片、试样台、瑞利线滤光片、分光系统和光电检测器等六大部分。

图 1 是色散型拉曼光谱仪的组成框图,工作原理如下:

- a) 激光器发出的激光经滤光器/片滤除激光伴线后再经整形聚焦于试样表面;
- b) 试样受激光激发产生瑞利散射光和拉曼散射光;
- c) 散射光经聚集后传输至瑞利线滤光片,其中的瑞利散射光被滤除后剩下拉曼散射光进入分光系统;

- d) 分光系统中的光栅将不同波长的拉曼散射光从光栅各狭缝的不同角度散开,利用透镜或凹面镜将不同波长的散射光聚焦至透镜或凹面镜焦平面的不同位置上,形成按平面分布的拉曼光谱线(带);
- e) 光电探测器在透镜或凹面镜的焦平面上检测拉曼光谱信号。



图 1 色散型激光拉曼光谱仪组成框图

注: 色散型显微拉曼光谱仪各个组成部分的详细信息参见附录 A。

7.2 仪器各部件的常见参数和规格

色散型拉曼光谱仪的综合性能取决于其各个组成部分的性能,色散型显微拉曼光谱仪各部件的常见参数和规格如表 2 所示。

7.3 检定或校准

仪器在投入使用前,应采用检定或校准等方式,对检测分析结果的准确性或有效性有显著影响的设备,包括用于测量环境条件等辅助测量设备有计划地实施检定或校准,以确认其是否满足检测分析的要求。检定或校准应按有关检定规程、校准规范或校准方法进行。

表 2 色散型显微拉曼光谱仪各部件常见参数和规格

部件名称	激光器/nm	物镜	瑞利线滤光片	光栅 lines/mm	光电检测器
常见参数和 规格	244.0, 325.0, 455.0, 457.9, 488.0, 514.5, 532.0, 632.8, 785.0, 830.0, 1 064.0	放大倍数: 5×, 10×, 20×, 40×, 50×, 100×。 数值孔径 NA: 0.12~1.25。 工作距离: 0.15 mm~17 mm	带阻滤波片(可同 时检测斯托克斯 谱和反斯托克斯 谱); 边通滤波片(只能 检测斯托克斯 谱)。	600, 1 200, 1 800, 2 400, 3 600	类型:CCD, EMCCD。 规格: 576×398 像元, 1 024×256 像元, 1 340×100 像元。 像元宽度: 13 μm~30 μm

注: 色散型显微拉曼光谱仪各部件不限于以上参数和规格。

8 试样的制备

8.1 气体试样

一般通过加压装置将待测气体充入气体池中,气压高低应根据气体池的说明书确定。

8.2 液体试样

普通液体试样可装入毛细管或液体试样池中检测;对易挥发或有腐蚀性的试样,应将其装入毛细管

中或液体试样池内密封后检测；易光解或光敏试样应装入旋转池中并利用旋转试样架检测。

8.3 固体试样

在空气中不发生物理化学变化的试样：块状试样可直接放在载玻片上检测，粉末试样宜压平后检测。在空气中易氧化、碳酸化、吸水，或释放有毒、腐蚀性气体等物理、化学反应的固体试样，宜装入毛细管或透明石英玻璃容器中密封后检测。易光解或光敏固体试样检测前要用低功率密度激光试测后选择合适检测条件，必要时装入旋转池中利用旋转试样架检测。

8.4 生物医学试样

生物医学试样以体液、软组织或活体为主，一般都含有水。对易产生荧光的生物医学试样，有条件应选择不同波长的激光来避开或降低荧光干扰；对易分解损坏的生物医学试样，应通过降低激光功率密度如散焦，或减少在一固定点的照射时间如旋转样品来避免。

8.5 需高、低温条件检测的试样

用于高、低温检测的试样应置于专门的试样架中，通过精确控温装置来检测光谱。高温检测应通冷却水冷却，以免热辐射损坏周围的光学元件。

9 分析测试

9.1 制样

应根据试样的理化特性和检测要求，参照第8章选择合适的样品架和制样方法。

9.2 仪器校准

启动拉曼光谱仪后应检查光路的准直情况。准直的激光照射在平整的试样（如硅片）上，激光光斑呈中心对称形状，当上下移动试样台或改变物镜和试样之间的间距时，光斑会均匀发散或聚拢。仪器的校准物质参照第5章选择，若峰位有偏离，应进行校正。

9.3 工作条件的选择

9.3.1 狹缝宽度或共焦孔径大小的选择

狹缝宽度或共焦孔径大小影响光通量和谱仪的分辨率。狹缝宽度或共焦孔径小，光通量低，分辨率高。应根据检测要求和光电探测器对光强的承受能力等来选择狹缝宽度或共焦孔径。

9.3.2 激光功率密度的选择

对不易光解、热解或拉曼信号弱的试样，可用较强的激光并聚焦在试样的表面检测。对未知试样，应有一个预检测步骤，否则试样有可能在激光聚焦在其表面的一瞬间就被破坏。预检测时，首先应大幅度降低激光功率密度，然后再慢慢升高，并采用快速采谱方式动态监测光谱的重现性，最后选择合适的激光功率密度检测光谱。

9.3.3 CCD 曝光时间和累积次数的选择

CCD 曝光时间和累积次数应根据谱峰的强弱或信噪比的高低而定。若预扫描谱中谱峰强弱相差很大，为避免强峰“冲顶”、弱峰无信号，正式采谱时曝光时间要短、累积次数要多。对光敏或热敏试样，若不具备旋转池检测条件，应降低激光功率密度并不断变换检测点，每个检测点以单次快速扫描方式取谱，最

后累加起来。

9.3.4 激发光波长的选择

对易产生荧光的试样,特别是含三价稀土离子试样,要用改变激光波长的方式来减弱、消除或识别拉曼光谱中的荧光峰。含 Eu^{3+} 稀土试样,如 EuF_3 在 632.8 nm 激光激发下,其拉曼光谱如图 2a)所示,图中 400 cm^{-1} 附近出现了几个带 * 号谱峰;若改用 514.5 nm 激光激发,这些带 * 号谱峰将移到 4000 cm^{-1} 附近,如图 2b)所示,移动的距离刚好等于两种激发光的波数差 3632.4 cm^{-1} ,说明图 2a)中带 * 号谱峰属于荧光峰。含其他三价稀土离子试样在拉曼光谱中可能出现的峰位参见文献[1-2]。

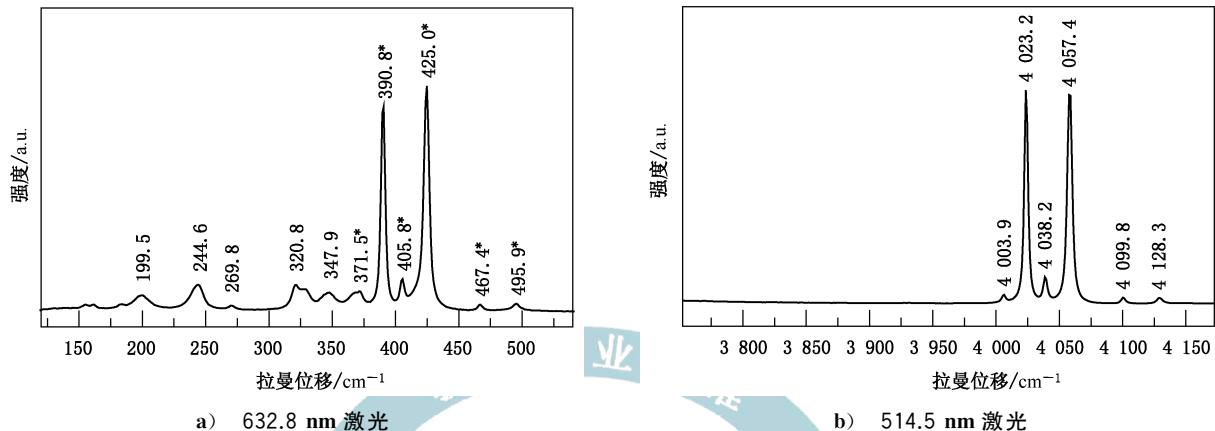


图 2 EuF_3 拉曼光谱图中光致发光峰的识别

9.3.5 取谱方式的选择

阵列式探测器谱仪检测时有静态取谱和动态取谱两种方式,应根据检测要求选择。静态取谱时光栅不转动,谱图质量不受光栅机械精度的影响,分辨率高;动态取谱时光栅不断转动,光谱分辨率受光栅转动时机械精度的影响。图 3 为静、动态取谱结果对比图,可见动态谱的分辨率较差。

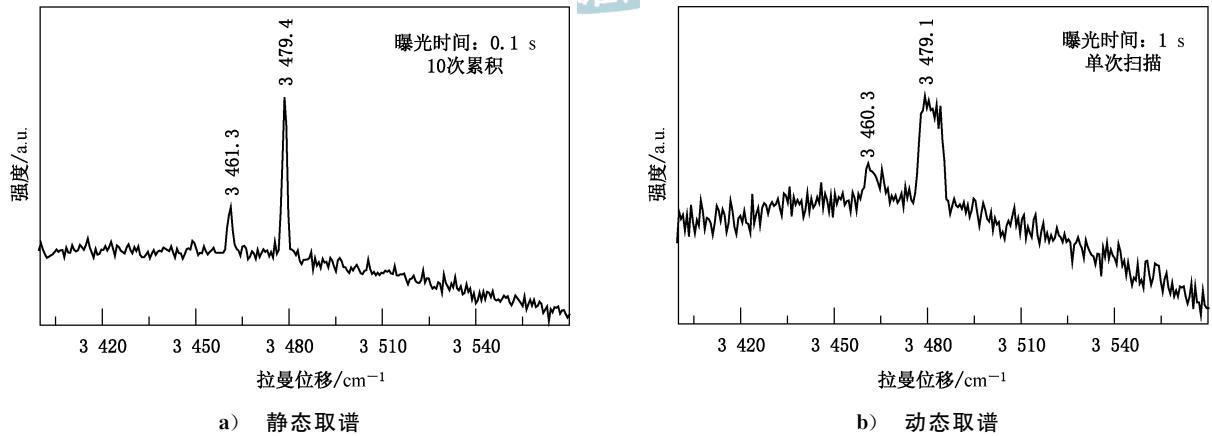


图 3 普通日光灯中的汞原子在 632.8 nm 拉曼谱区发射线的静、动取谱结果对比图

9.3.6 斯托克斯和反斯托克斯谱区的选择

拉曼光谱的检测一般都在斯托克斯谱区扫描取谱,但含三价稀土离子试样的斯托克斯谱区中经常出现荧光峰,应注意识别。因为反斯托克斯谱区很少出现荧光峰,若不具备变换激光波长检测、识别荧光峰的条件,可利用反斯托克斯谱获得正确的拉曼光谱。含 Er^{3+} 化合物,如 Er_2O_3 , 514.5 nm 激发光的斯托

克斯谱中基本都是发光谱峰,真正的拉曼光谱出现在反斯托克斯谱中,如图 4 所示。

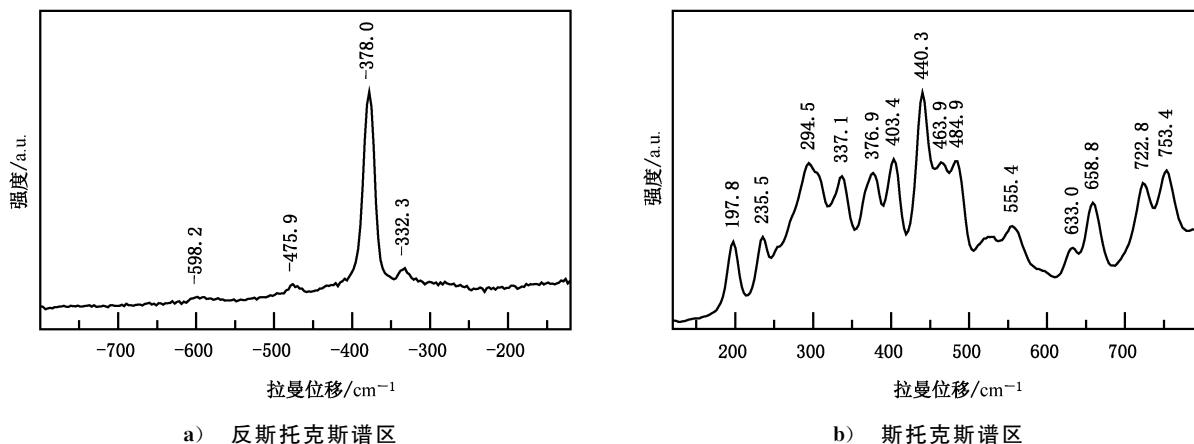


图 4 Er_2O_3 试样在 514.5 nm 激光激发下不同谱区的拉曼光谱

9.3.7 实验室光照条件的选择

实验室周边日光灯中的汞线很容易被拉曼光谱仪检测到,应注意排除。图 5 列出两个主要拉曼谱区出现的汞线,其中 514.5 nm 谱区的 1122.0 cm^{-1} 和 632.8 nm 谱区的 1136.0 cm^{-1} 谱线的位置相近,易误判为拉曼谱峰;而 632.8 nm 谱区 3500.0 cm^{-1} 附近的谱线,也易误判为羟基($-\text{OH}$)或氢氧根($\text{OH}-$)的拉曼谱峰(参见图 3)。

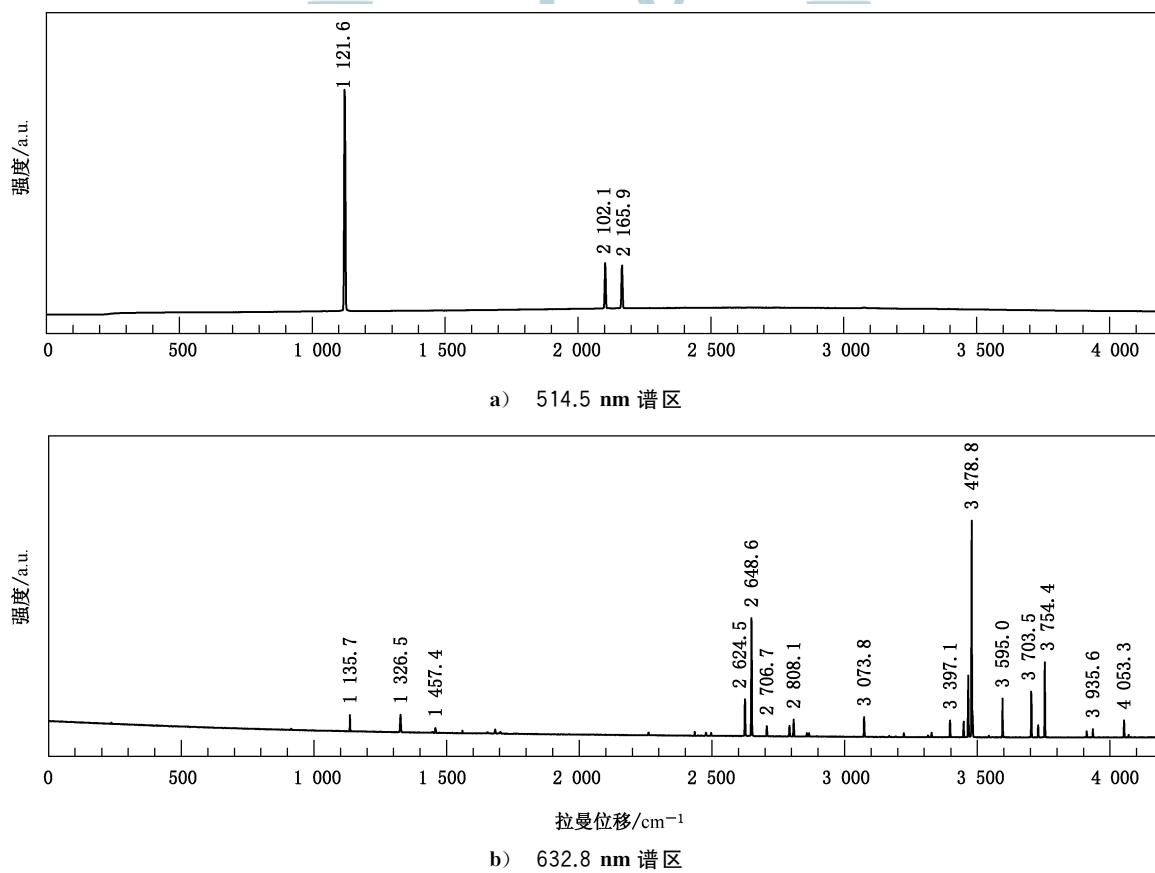


图 5 日光灯中的汞原子在不同波长拉曼检测谱区内的发射光谱图

9.4 检测

9.4.1 检测目标的选择

对不透明试样,用显微样品台上的反射照明光确定检测点;对检测目标不在表面的透明试样,用显微样品台下的透射照明光确定检测点。对拉曼成像检测的试样,先用低倍物镜确定成像区,检测时再换成高倍物镜,可提高拉曼成像的空间分辨率。

9.4.2 预扫描与峰强的调节

应保证光谱仪处于光路准直、波数位置已校准的正常工作状态。应先用快速扫描方式获得宽范围谱,再根据谱峰的强弱以及检测要求选择合适的狭缝/针孔宽度、光栅规格和激光功率密度。为了提高谱图的质量,正式采谱前,应对激光进行聚焦优化,方法是:采用静态取谱模式,将中心位置设定在最强峰位上,仔细调节试样的上下位置或试样与物镜之间的距离,使中心峰位的强度最高。

9.4.3 参数设定和检测

对单点检测,参照9.3设定工作条件,并根据检测要求和试样情况选择检测条件。对拉曼成像检测,先根据单点检测结果来选择合适的工作参数,如采集时间、光栅规格、共焦针孔等,再根据成像方式设置步长、曝光时间等,最后完成检测。

9.4.4 数据处理

数据处理前应妥善保存原始数据。原始谱图中可能出现一些杂线,如宇宙射线、激光伴线或日光灯汞线等,应正确识别并予以剔除。若拉曼信号弱、谱峰的信噪比低,对谱图可适当进行平滑处理,但易引起谱图失真,要谨慎使用,一般应通过优化实验条件来改善谱图质量。

9.4.5 检测后试样和仪器的检查

检测后应检查试样有否损伤(光解、热解、脱落或变性等)或检测结果是否有异常,以确定检测结果的可靠性。

9.5 定性分析

9.5.1 定性分析原理

拉曼光谱是物质成分与微观结构的反映。不同成分与结构的物质具有不同的特征拉曼光谱,混合物的拉曼光谱是各纯物质拉曼光谱的线性叠加谱,据此可对试样进行定性分析。

9.5.2 纯化合物或单质的定性分析

对照已知标准物质的拉曼光谱,在允许的误差范围内若试样的拉曼光谱与标准谱吻合,就可认为试样的主要成分或物相与标准物质的相同。

9.5.3 晶体结构分析

拉曼光谱可区别成分相同、晶体结构不同的物相。但现有拉曼标准数据库中有的只有成分而没有晶体结构信息^[3-5],分析时应予以注意。

9.6 定量分析

9.6.1 定量分析原理

拉曼光谱的定量分析基于下式进行:

式中：

I —— 拉曼特征峰强度;

C——试样中待测物质的含量：

k —— 比例系数。

具体定量分析可参照化学分析中常用的标准加入法和校准曲线法进行。

9.6.2 拉曼光谱定量分析的特点

- a) 含量相同的不同物质在相同的检测条件下拉曼散射峰强度可以相差很大,有些甚至相差几个数量级;
 - b) 显微拉曼法作用在样品上的激光束斑大小只有几个微米,样品的均匀性、偏振性、密度、激光聚集情况等对定量分析结果影响较大。式(1)较适用于溶液相和气相散射体系,基本适用于固相体系中的玻璃或均匀微颗粒混合物,不适用于具有不规则形状和不均匀成分与结构的复杂体系。

9.7 结果报告

9.7.1 基本信息

结果报告中可包括：委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、制样方法、检测方法（依据标准）、检测结果、检测人、校核人、批准人、检测日期等。必要和可行时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

9.7.2 分析结果的表述

结果报告中应附有实测拉曼光谱图/拉曼成像图。对于定性分析,应将实验图谱与匹配的标准光谱对比列出,或给出标准光谱/数据的出处;对于拉曼成像分析,应说明图像的衬度原理,如基于何种信号成像,图像上明暗或色彩差异的成因等;对于定量分析,应说明定量分析所采用的方法,分析结果应给出相对误差。

10 安全、维护注意事项

10.1 使用激光的安全注意事项

- 10.1.1 激光是一种强光,易对人眼、皮肤等造成伤害或对试样造成破坏,实验时应严格执行安全规则。
 - 10.1.2 应避免激光直接照射人体,更不得射入眼睛。
 - 10.1.3 检测可能产生毒害性挥发气体或易燃、易爆的试样时,应采取适当的防护措施,以免发生危险。

10.2 激光器的维护

- 10.2.1 拉曼光谱仪上使用的激光器有多种类型,应按操作说明书,正确操作和维护。
 - 10.2.2 一般风冷激光器在正常停止激光输出后其散热风扇还会继续运转,应等到风扇自动停转后再关闭主电源开关。
 - 10.2.3 遇突然停电,应等到激光器自然冷却后再开机工作,以免损坏激光器。

10.3 防尘、防潮要求

- 10.3.1 拉曼光谱仪是一种精密的光学仪器,在日常维护和使用中应重点做好防尘、防潮工作。

10.3.2 一般灰尘吸附在光学元件上后,会使谱仪的通光效率下降,应控制实验室空气中的灰尘含量。

10.3.3 导电灰尘吸附在各种电路板上后,会造成短路现象。在检测可能产生导电灰尘的试样,如检测石墨、碳纤维等试样时,应严格控制导电灰尘的散发。

10.3.4 水汽影响拉曼光谱仪中各种光学元件特别是带阻滤波器的使用寿命,应配备去湿机控制湿度,带阻滤波器要放在干燥器中保存,随用随装。

注:本标准未提出使用此标准过程所碰到的其他安全问题,使用时也应作好必要的安全措施。



附录 A (资料性附录)

色散型显微拉曼光谱仪主要组成部分的若干参量

A.1 激光器

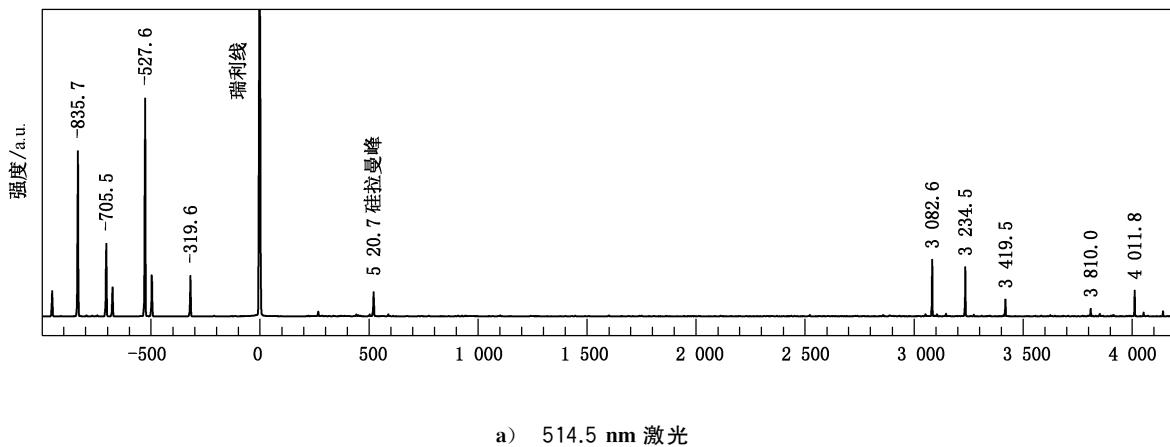
拉曼散射的强度非常弱,约为激发光强度的 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 数量级,必须使用较高强度的激光来激发。拉曼光谱仪对激发光的要求是连续、单色、单模、强度高且稳定性好。常用的激光波长有:紫外波段的244.0 nm(氩离子488.0 nm倍频激光器)和325.0 nm(氦-镉激光器)等,可见波段的455.0 nm(半导体激光器)、457.9 nm(氩离子激光器)、488.0 nm(氩离子激光器)、514.5 nm(氩离子激光器)、532.0 nm(掺钕钇铝石榴石1 064 nm倍频激光器)和632.8 nm(氦-氖激光器)等,近红外波段的785.0 nm(半导体激光器)、830.0 nm(半导体激光器)和1 064.0 nm(掺钕钇铝石榴石激光器)等。

拉曼散射光的强度与激光波长的四次方成反比,不同波长的激光影响试样的检测深度。短波长激发光散射强,检测的主要试样的表层信息;长波长激发光散射弱,可以探测到离试样表面稍深的内部区域。

A.2 激光伴线及其滤光器/片

从激光器谐振腔发射出来的激光,含有大量未被放大增强的原子发射谱线或等离子线,若不加以滤除,部分伴线将会出现在拉曼光谱图中。图A.1a)和图A.1b)分别为采用未滤除伴线的514.5 nm和632.8 nm激光激发单晶硅片的谱图,图中除了位于 520.7 cm^{-1} 处硅的拉曼峰外,还存在大量尖锐伴线。

激光伴线可采用带通滤波片或分光棱镜来滤除,以保证作用在试样上的激光为单色光。低功率气体激光多采用带通滤波片(band-pass filter)过滤,而高功率的固体激光则多采用分光棱镜过滤。带通滤波片只允许特定波长的激光透过,而伴线则被反射或吸收。带通滤波片存在老化现象,若在拉曼光谱的固定位置经常出现尖锐谱峰,很可能就是由未被完全滤除的激光伴线造成的。



图A.1 单晶硅片在未滤除等离子线的激光激发下的拉曼光谱

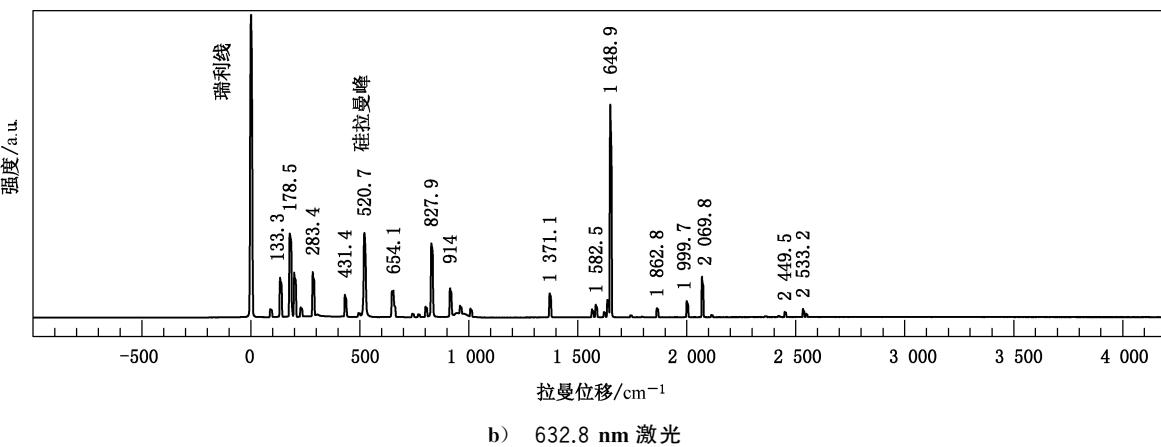


图 A.1 (续)

A.3 试样台

A.3.1 显微试样台

对显微试样台的基本要求是 X、Y、Z 方向三维可调,以方便对试样的定位和检测。有的显微试样台的三个方向采用计算机自动控制,可对试样的线、面或纵深方向进行自动扫描。显微试样台还包括照明系统和观察系统:照明系统有透射照明和反射照明两种;观察系统配有单筒或双筒目镜,有的还配有 CCD 相机,可对试样的检测点拍照保存。

A.3.2 聚光系统

试样台上的聚光系统由各种物镜组成,它们的作用一是将激光聚焦到试样上,二是收集从试样出来的散射光。物镜的性能主要取决于数值孔径 NA、工作距离 WD(焦距)和放大倍数。物镜的数值孔径越大,收集立体角也越大,越有利于散射光的收集。使用物镜的一般原则是:低放大倍数、低数值孔径、长工作距离的物镜用于对试样的粗略定位,而高放大倍数、高数值孔径的物镜用于对检测点的精确定位和检测。对试样来源比较复杂,如经常有凹凸不平的坚硬试样或可能对物镜有污染的试样,建议使用高数值孔径的长焦物镜进行检测,以免调节不慎时损伤镜头。

A.3.3 共焦系统

有共焦显微系统的激光拉曼光谱仪,检测时先用透镜将激光束会聚在光源的针孔光阑上,形成“点光源”,点光源发出的锥形光束通过显微镜物镜聚焦在试样上,形成“检测点”;显微镜物镜收焦其孔径角内的锥形散射光,成像于像平面,像平面上放置另一针孔光阑,称“共焦针孔”。这样,“点光源”、“检测点”与“共焦针孔”构成共焦(共轭)系统。这种共焦系统可以消除来自试样离焦区域(out-of-focus-regions)的杂散光,具有空间滤波功能,从而保证进入探测器的散射光基本上是激光采样焦点中的信号。

A.4 拉曼光谱成像技术

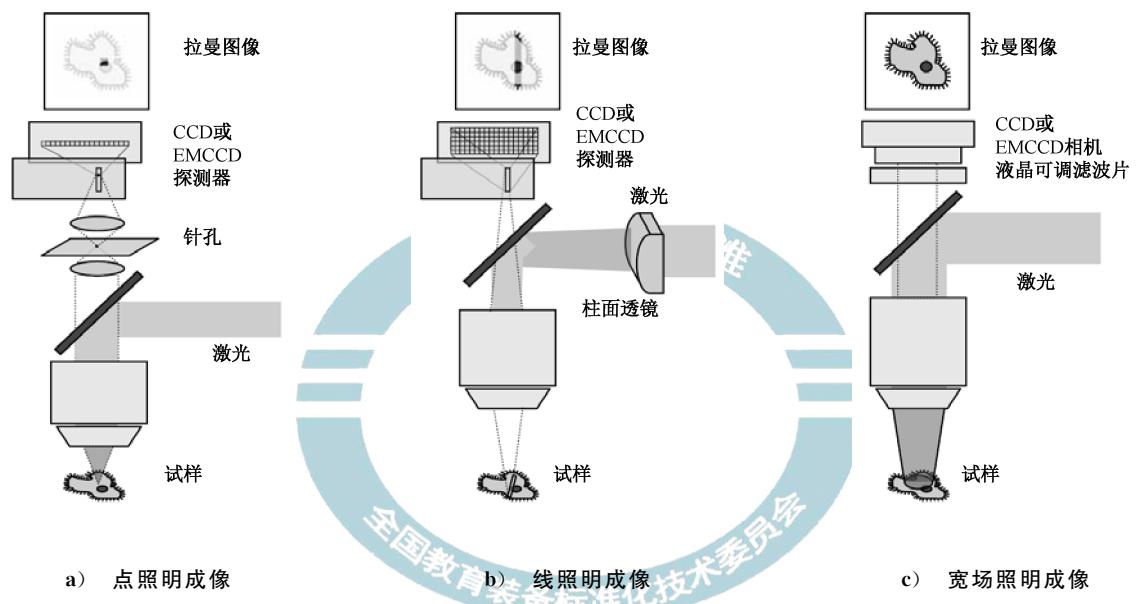
A.4.1 拉曼成像技术及其作用

拉曼光谱成像技术,主要是指通过程序控制试样或激光焦点的移动间隔,检测并建立“物点”拉曼特征峰的参数(峰位、峰强、峰宽等)与“物点”空间分布之间关系的一类技术。拉曼光谱成像目前主要有点

成像、线成像、宽场照明整体成像、近场扫描拉曼成像和针尖增强拉曼成像等几种技术,用于构造试样中的物质成分、含量、内应力等空间分布的图像。

A.4.2 点成像

点成像的特点是点聚焦(point focusing)并逐点扫描成像(point-by-point mapping),如图A.2a)所示。点成像通过程序控制点成像间隔,从试样上选取一系列的检测点,物镜将激光聚焦在这些检测点上,采集各“物点”的拉曼光谱,通过各“物点”拉曼特征峰的参数(峰位、峰强、峰宽等)生成试样选区物质成分或物质某种特性分布的图像。点成像的优点是每“物点”的拉曼光谱都被存储,信息量大,空间分辨率高;缺点是逐点移动检测,相对于同样质量的线成像和宽场照明整体成像用时长,很难做到小步长的“精密”采谱,图像多呈“马赛克”形。



图A.2 拉曼光谱成像模式中的点成像、线成像和宽场照明成像示意图

A.4.3 线成像

线成像的特点是线聚焦(line focusing)并逐线扫描(line-by-line scanning)成像,如图A.2b)所示,利用柱面透镜或通过反射镜的快速摆动将激光聚焦成一条线,充分利用阵列式探测器的全部二维像元,一次检测一条“物线”上几百个“物点”的拉曼信号,并通过程序控制激光聚焦线的移动间隔,测得试样选区上所有“物点”的拉曼特征信息并成像。线成像与点成像相比,成像时间大大缩短。

A.4.4 宽场照明成像

宽场照明成像(wide-field illumination imaging)又称全局(global)照明整体成像,如图A.2c)所示。宽场照明成像是通过扩束器将激光扩束后照在试样上的一个较大的区域,利用可调滤波器直接对该宽场区域的拉曼散射光进行整体成像。可调滤波器最早采用干涉滤光片,通过改变倾角来调节光频通带;现多采用光声可调滤波片(AOTF-acousto optic tunable filter)或液晶可调滤波片(LCTF-liquid crystal tunable filter)自动调节光频通带。宽场照明成像的优点是只需一次曝光就能捕获图像,能快速获得试样上较大区域的拉曼图像;缺点是只能对应单个波长范围,易受荧光干扰,而且没有拉曼谱图,信息不完整,如检测炭质试样无法实现碳峰的D/G比计算等;此外还有可能因扩束不均匀导致信号强弱分布不均。

匀等。

A.4.5 近场扫描拉曼成像

近场扫描拉曼成像(scanning near-field Raman imaging)，将激光耦合到一个尖端直径 $25\text{ nm}\sim100\text{ nm}$ 的有孔尖针中，激光从有孔针尖(孔径约 10 nm)透过射到试样上，针尖在距试样表面约 10 nm 高度做非接触式扫描，针尖反馈系统根据散射光信号的强弱不断调整针尖的高度，利用透射法或反射法收集拉曼信号并成像。近场扫描拉曼成像技术的优点是可获得分辨率优于光学显微镜分辨极限的拉曼图像；缺点是从针尖小孔透出的激光太弱，很难激发出能被有效检测的散射信号。若结合共振拉曼光谱技术或表面增强拉曼光谱技术，则有望提高近场扫描拉曼成像技术的实用性。

A.4.6 针尖增强拉曼成像

针尖增强拉曼(tip-enhanced Raman scattering)成像，是通过将合适的激光耦合到相应贵金属原子力显微镜探针上，针尖在距离试样表面小于 10 nm 的位置进行扫描。针尖附近会产生增强磁场，也称为增强热点，从而增强试样表面的近场信号。针尖反馈系统根据针尖与试样表面相互作用的信号强弱不断调整针尖高度，利用反射或透射的方法收集拉曼信号并成像。针尖增强拉曼成像技术的优点是可获得分辨率小于 10 nm 的拉曼像，缺点是对仪器的稳定性和可操作性要求较高。

A.5 瑞利线滤光片

A.5.1 瑞利线滤光片的作用

瑞利滤光片的作用是阻止瑞利散射光，而允许拉曼散射光通过。不同的拉曼光谱仪其滤光片的安装位置略有不同，有的处于入射光路和散射光路的交叉处，有的在纯散射光路中。若滤光片安置于入射光路和散射光路的交叉处，则除了具有滤除瑞利线的功能外，还有反射激光的作用。

A.5.2 带阻滤波片

又称陷波滤波片(notch filter)，其滤光方式是阻止瑞利散射光而允许拉曼散射光透过。如白炽灯光透过 632.8 nm 带阻滤波片， 632.8 nm 中心波长附近窄区的透射率很低，而窄区两边的透过率很高。

A.5.3 边通滤波片

边通滤波片(edge filter)又称边带滤波片、边缘滤波片或截阻滤波片，其滤波方式是阻止瑞利散射光及比瑞利散射光波长短的一边的光，而允许另一边的光透过。如白炽灯光透过一种 632.8 nm 边通滤波片，小于 640.0 nm 波长的光被阻挡。边通滤波片在拉曼光谱仪中只允许斯托克斯散射光通过，不能检测瑞利线及反斯托克斯谱区的拉曼光谱。

A.6 退偏比检测系统

拉曼光谱仪退偏比检测系统一般由半波片和水平检偏器构成。半波片用于改变偏振光的偏振方向：转动 θ 角，可使偏振光的偏振方向转动 2θ 角。在退偏检测系统中，半波片安装在水平检偏器之前，半波片设成固定的 45° 转角，可使偏振光的偏振方向改变 90° 。检测退偏比时，先检测水平方向的偏振谱强度 $I_{//}$ ，然后使用半波片，将散射光的偏振方向转动 90° ，再测得垂直方向的偏振谱强度 I_{\perp} ，各峰的 $I_{\perp}/I_{//}$ 便是相关振动模式的退偏比 ρ 。采用半波片和水平检偏器配合的方式检测退偏比，可有效避免因光栅和反射镜的偏振效应带来的退偏比检测误差问题。检测拉曼谱峰的退偏比，可以确定相关简正模的对称性。

如检测四氯化碳的偏振拉曼光谱,其 459.0 cm^{-1} 处谱峰的退偏比 $\rho_{459.0} \approx 0.007$,而 217.4 cm^{-1} 和 314.0 cm^{-1} 谱峰的退偏比约等于 0.75,说明 459.0 cm^{-1} 谱峰对应的是 CCl_4 的对称简正模,而 217.4 cm^{-1} 和 314.0 cm^{-1} 谱峰则对应各向异性简正模。

A.7 分光系统

A.7.1 分光系统的作用

分光系统是将散射光按波长分开以实现光谱检测的光学部件。分光系统的优劣影响拉曼光谱仪的光谱分辨率、灵敏度等指标。

A.7.2 透射式分光系统

透射式分光系统用准直透镜将拉曼散射光变成平行光束投射到色散元件上,不同波长光的衍射角度不同,聚光透镜将各波长光束聚焦,在焦平面上形成各波长的单色狭缝像,再经光电探测器探测获得拉曼光谱。由于不同波长光的焦点位置不同,聚光透镜一般都存在色差,如果光谱范围较大,这种色差会引起光谱畸变。为了避免或减小光谱畸变,不同的波段需选用相应配套的透镜。

A.7.3 Czerny-Turner 全反射式分光系统

Czerny-Turner 全反射式分光系统使用凹面反射镜聚光,色差小,适用光谱范围宽,从紫外到近红外波段,都无需更换光学元件。

A.7.4 色散元件

拉曼光谱仪的色散元件多使用反射式平面或凹面全息闪耀光栅。在可见波段一般用低密度光栅,如 600 lines/mm 或 $1\,800\text{ lines/mm}$ 光栅,而在紫外波段因为色散率低,多使用高密度光栅,如 $3\,600\text{ lines/mm}$ 光栅。

A.7.5 色散率、分辨率与 CCD 像元之间的关系

色散率与分辨率是拉曼光谱仪的两个重要性能指标,前者用于表示波长不同的谱线在空间分离的程度,而后者则用来描述谱仪分辨相邻谱线的能力。理论上,光栅拉曼光谱仪的色散率与光栅本身的大小无关,而与光栅的衍射角、光栅的刻线间距和聚光镜到探测器之间的距离即焦长有关。衍射角愈大、刻线间距愈小或焦长愈长,色散率就愈大。但衍射角愈大,像散就愈严重;焦长愈长,谱线的强度就愈弱。

光栅的分辨率与狭缝宽度成反比,与衍射级次(对于拉曼信号来说,通常取一级衍射谱)、光栅的总刻线数成正比。对刻线密度相同的光栅,光栅宽度愈大,则分辨率也愈大;若谱仪采集光谱时,只使用光栅的一部分,则分辨率要相应地减少。分辨率的选择还应考虑对谱图质量的负面影响,如狭缝缩小后,光通量急剧下降,谱图质量降低。实测分辨率受光路准直情况、阵列式探测器像元面积、衍射角大小、成像像差和光学元器件的品质等因素的影响,一般很难达到理论分辨率的水平。

对于以阵列光电器件如 CCD 作为探测器的拉曼光谱仪,色散率最直观的表示方法是以单个像元所覆盖的波数宽度来表示,单位为 $\text{cm}^{-1}/\text{像元}$ 。像元所覆盖的波数宽度越小,光谱就会被分得越开,即色散率高。CCD 检测一个谱峰,至少需要三个像元,其半高宽约为 1.5 个像元,即不管谱仪的理论分辨率有多高,实测最高分辨率都只能达到色散率的 1.5 倍。因此要提高实测分辨率,必须让光谱分散得开一些即色散率高一些。否则即使理论分辨率再高,若两条本已分开的谱峰落在一个像元或相邻的两个像元上,也不可能分辨出来。如同早期拉曼光谱仪照相底板中的卤化银粒子的粗细决定光谱仪的实测分辨率一样,拉曼光谱仪上阵列式探测器像元的大小也决定了谱仪的最高实测分辨率,像元越小,最高实测分辨率

就越能接近理论分辨率。

分辨率的高低与峰形的变化情况如图 A.3a)所示。两个重叠在一起,难以分辨开来的谱峰,当光谱分辨率提高时,每个峰都以各自的峰位为中心逐渐变窄,最后形成完全分开的、清晰可辨的两个峰。色散率对峰形的影响如图 A.3b)所示,色散率越高,谱峰就散得越开,谱峰在探测器上的分布范围也就越宽。图 A.3b)中的两个峰,当谱仪的色散率较低时,两个峰落在相邻的像元上,无法分辨;当提高色散率,两个谱峰散开,落在了六个像元上,从而得以分辨开来。不过,若两个谱峰的间距小于仪器的光谱分辨率时,无论如何增加谱仪的色散率,都难以分开相邻的两个峰,如图 A.3c)所示。

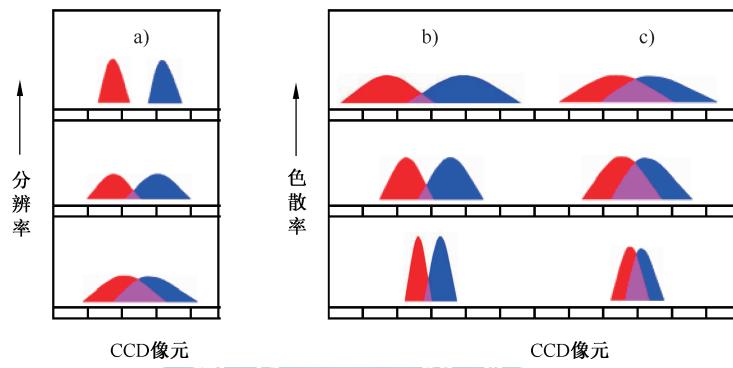


图 A.3 光谱仪的分辨率、色散率与 CCD 像元之间关系示意图

A.8 光电探测器

A.8.1 PMT

PMT 即光电倍增管(photomultiplier tube),具有灵敏度高,反应速度快、适用光谱范围宽等特点。PMT 的缺点是单点检测,采集一张宽范围、高质量的拉曼光谱图需要较长时间。

A.8.2 CCD

CCD 阵列式光电探测器,即电荷耦合器件(charge coupled device),检测速度快,但 CCD 在不同波长的响应均匀性以及在低波长区的响应效率都比 PMT 的差。

CCD 检测器检测的拉曼光谱,有时高、低谱区拉曼峰的强度差别很大,如聚苯乙烯的 785.0 nm 激光实测谱的高波数谱区偏低(图 A.4a)),而 532.0nm 激光实测谱的高波数谱区偏高(图 A.4c))。为了解决这个问题,有些新型谱仪增加了对拉曼光谱信号强度的校正功能,最常见的是使用标准白光光源(如标准卤钨灯)进行校正。拉曼光谱仪首先记录下标准白光的“响应”光谱,将“响应”光谱与标准白光光源的“源”光谱进行比较,获得不同峰位“源”强度与“响应”强度之比,再用这个比例因子对实测拉曼谱进行校正。图 A.4b)就是利用标准白光光谱校正后,所得到的正常的聚苯乙烯的拉曼光谱。

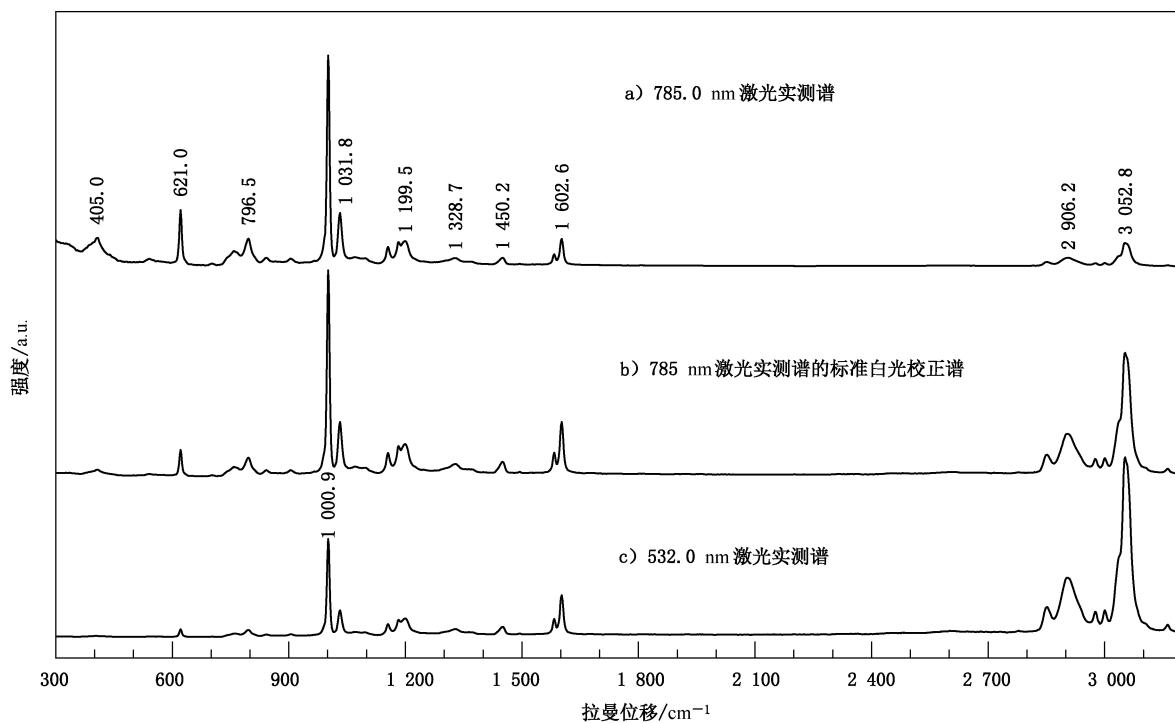


图 A.4 不同激光普通 CCD 实测及白光校正的聚苯乙烯拉曼光谱

A.8.3 EMCCD

EMCCD 是电子倍增电荷耦合器件(electron multiplying charge coupled device)的简称。不同于普通 CCD,EMCCD 在读出寄存器后面增加了一个高压电子增益寄存器,可使电子在转移过程中发生“撞击离子化”效应,产生新的电子,从而实现对电子信号的放大。EMCCD 将普通 CCD 技术与多道 PMT 技术的优点有机地融合在一起,对信号放大的倍数远远超过对噪声的放大倍数,使信噪比得到显著改善。

参 考 文 献

- [1] Dieke G H,Crosswhite H M.The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths.Applied Optics,1963,2(7):675~686
 - [2] Wegh R T,Meijerink A,Lamminmäki R J,et al.Extending Dieke's Diagram.J.Luminescence,2000,87-89:1002~1004
 - [3] Sadtler Research Laboratories, Inc.Standard Raman Spectra,1976
 - [4] 杨南如 岳文海,无机非金属材料图谱手册,武汉:武汉理工大学出版社,2000.11
 - [5] 韩景仪 郭立鹤等,矿物拉曼光谱图集,北京:地质出版社,2016.9
-

