

用于表面增强拉曼光谱（SERS）应用的拉曼仪器

简介

近年来，由于人们对环境安全、食品安全和国土安全等领域的痕量检测的兴趣不断上升，表面增强拉曼光谱（SERS）引起了大量的关注。在 2000 年和 2011 年之间，全世界的 SERS 论文数量已经从大约 3000 篇跃升至 25000 篇[1]。SERS 技术的发展是由于克服拉曼光谱的低检测限的技术障碍的需要，以及对爆炸性化合物、化学残留物和生物医学诊断等微量级检测的需要。

人们普遍认为，表面增强机制主要是金属颗粒中质子的集体振荡与入射光场之间的电磁共振，或通过与金属表面耦合后的分子极化增加而产生的化学增强[2]。随着纳米技术的发展，SERS 技术已经进入了一个时代，SERS 芯片在基底上使用高度控制的纳米结构，如金或银等金属制成。还有一种类型的 SERS 是基于使用银或金颗粒的胶体溶液。

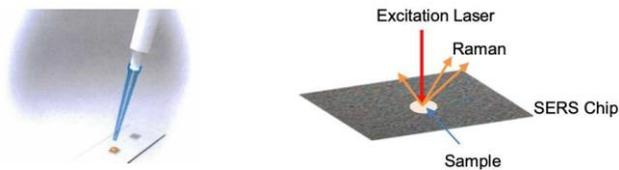


图 1. 使用 SERS 芯片进行拉曼测量

用于 SERS 的拉曼仪器

对于对特定 SERS 应用感兴趣的 SERS 研究者或 SERS 的终端用户来说，他们的实验或技术平台的核心须要是一个拉曼装置，它既能提供可靠的实验室级别的性能，并且价格合理，便于携带，使他们能够解决现实世界的问题。组件拉曼系统允许 SERS 扩展到各种应用。

由于 SERS 基底的面积很小（约 $5 \times 5 \text{mm}^2$ ），在此区域只能沉积一小滴样品溶液，因此能准确地将激光聚焦在样品表面是对拉曼仪器的一个基本要求。虽然台式的显微拉曼系统可满足这一要求，但这种仪器不能移动的确确实阻碍了 SERS 研究者将他们的技术转移到，诸如生产线、现场测试或打算进行 SERS 分析的诊断地点的环境。而台式微型拉曼的高成本限制了 SERS 的实际应用。

模块化系统可为用户提供配置采样方法的灵活性，以更好地解决他们的采样需求。单独的激光器、采样探头和探测器组件，允许灵活地优化系统的尺寸、重量和功耗。由于系统的安全性，能在激光等级为 1 级的外壳内配备视频显微镜采样附件的系统是 SERS 分析的理想条件。对于基于溶液的 SERS，如果直接通过比色皿支架中的溶液小瓶进行测量（其同时也是一个封闭的系统），也可以保证操作者的安全。

SERS 系统的每个组件都可以通过优化以获得更佳性能。下面的章节详细介绍了用模块化系统进行 SERS 测量的理想条件。

高信噪比，检测限更低

B&W Tek 模块化光谱仪的特点是具有 TE 冷却到 -2°C 的薄型背照式 CCD 探测器。与量子效率为 50% 的传统前照式 CCD 相比，薄型背照式 CCD 的量子效率可达到 90%。当拉

曼现象的效率很低 (10^{-8})，将 CCD 探测器的电子噪声相对于拉曼信号来说控制在非常低的水平就非常重要了。而 TE 制冷 CCD 可有效地降低噪声：当设备温度每降低 7°C ，暗电流噪声就减少一半。拉曼系统中的制冷探测器可允许长达 30 分钟的积分时间。这大大突破了检测限，使如 SERS 等低光照度的应用变得可行。并且使用 785 纳米的激光波长也可减少荧光信号。

高分辨率可从样品中分辨出基底

对于一些 SERS 芯片，会有来自空白 SERS 表面固有的拉曼峰。当来自样品材料的拉曼峰与来自空白 SERS 基底的峰相邻时，能将样品的拉曼峰能与 SERS 基底的峰分开就十分关键。拉曼系统的光谱分辨率为 4.5cm^{-1} ，这为区分两个位置非常接近的峰提供了足够的分辨能力。图 2 的例子显示了两个位置紧密的峰，其中一个峰 (641cm^{-1}) 与空白 SERS 有关，另一个峰 (625cm^{-1}) 与被 SERS 增强的样品溶液有关。

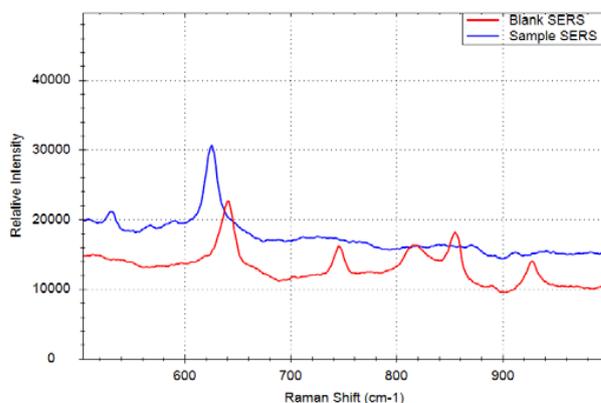


图 2. 空白 SERS 表面（红色）和 SERS 上样品材料的拉曼光谱图

小的激光束尺寸和准确的聚焦控制

由于 SERS 芯片的尺寸通常非常小，因此需要小的激光束尺寸和准确的激光聚焦控制。本配置中使用的 BAC151 视频显微镜取样附件在使用不同倍率的物镜时，可提供从 $26\mu\text{m}$ 到 $420\mu\text{m}$ 的激光束尺寸。表 1 显示了当物镜倍率从 5X 到 80X 变化时的激光束大小和工作距离。

表 1.与 BAC151 视频显微镜一起使用的各种物镜的激光光斑大小和工作距离

物镜 放大倍数	工作距离(mm)	激光光斑尺寸 (μm)
5 X	26.1	420
10 X	20.2	210
20 X	8.81	105
40 X	3.98	52
50 X	3.68	42
80 X	1.25	26

激光安全和阻挡环境光的干扰

由于许多类型的 SERS 芯片在激发激光束照射到 SERS 表面时，会产生镜面反射光，因此有必要有一个能屏蔽反射激光束的外壳，同时也可阻挡环境光的干扰。为此，BAC152 提供了一个 1 级激光器外壳，以保证激光器的安全和对环境光的必要阻挡。

结论

一个将 1 级激光器外壳 BAC152 和可内置 BAC151 视频显微镜采样附件相结合的拉曼系统，可为 SERS 应用提供一个理想的设置。该装置不仅提供了高信噪比以达到更高检测限，也提供了高分辨率以解决峰值问题，而且还提供了小而可调节的激光束尺寸以及准确的聚焦控制。最后，但不是最不重要的一点，1 级激光器外壳提供了必要的激光安全的同时也消除了环境光干扰。

参考文献

1. B. Sharma, R. R. Frontiera, A.I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, *Materials Today*, JAN-FEB 2012, Vol 15, Number 1-2。
2. S. Botti, S. Almaviva, L. Cantarini, A. Palucci, A. Puiu and A. Rufoloni, *J. Raman Spectroscopy*, 2013, 44, 463–468。

Analytes:	Caffeine, nicotine, other stimulants Pesticides Illicit Substances Vaccines, enzymes, biopharmaceuticals
Matrix:	Beverages Clinical samples Explosives Illicit substances – narcotics, explosives, residues Pharmaceutical solutions Water
Method:	Raman Spectroscopy
Industry:	Biochemistry Chemical Defense & Security Food & Beverage Pharmaceutical R&D (Academia)