

应用篇

刑侦鉴定

珠宝玉石

纺织

药品

管制品

材料

石油

环境检测

地质



石墨烯层数

在材料分析方面，拉曼光谱可以分析超导体、半导体、陶瓷等固体材料。石墨烯等二维材料质量、层数等研究。例如，利用拉曼技术分析半导体的组成物质、外延层质量、混晶组分和载流子浓度等。在纳米材料方面，拉曼光谱可以实现对纳米材料的分子结构、键态特征分析。在晶格与薄膜材料方面，通过拉曼光谱分析技术可以实现对应变层应力、晶格内部化学键、晶格畸变、结晶程度、相变的情况的表征。

石墨烯在微纳电子器件、光电检测与转换材料、结构和功能增强复合材料及储能等广阔的领域得到应用；在半导体产业、光伏产业、锂离子电池、航天、军工、新一代显示器等传统领域和新兴领域都将带来革命性的技术进步，一旦量产必将成为下一个万亿级的产业。拉曼光谱是一种快速无损的表征材料晶体结构、电子能带结构、声子能量色散和电子-声子耦合的重要的技术手段，具有较高的分辨率，是富勒烯、碳纳米管、金刚石研究中受欢迎的表征技术之一，在碳材料的发展历程中起到了至关重要的作用。利用拉曼分析我们可以判断石墨烯层数、堆落方式、边缘结构、张力和掺杂状态等结构和性质。

本文利用 Finder Vista “微曼” 系列激光显微共聚焦拉曼光谱研究了多层石墨烯的拉曼光谱，并基于石墨材料的共振拉曼散射机理指认样品各拉曼峰的物理根源。

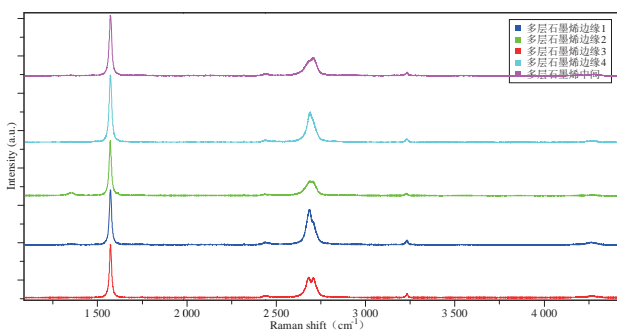
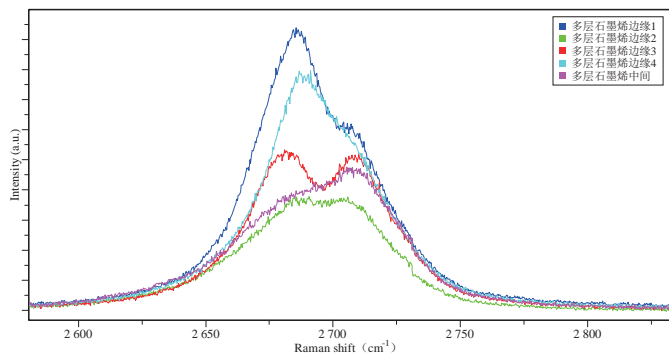
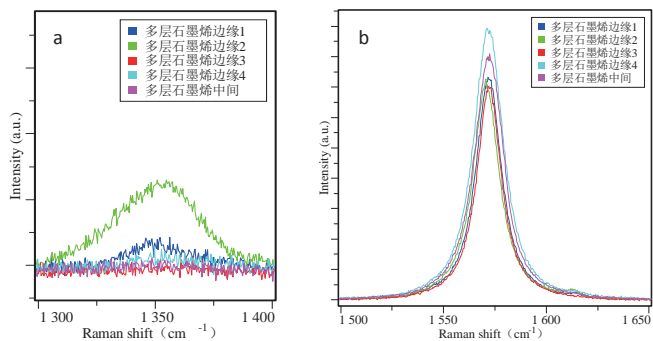


图 4 不同位置石墨烯的拉曼光谱图

从图中可以确定，本次通过 CVD 方法制备的石墨烯的层数是不均匀的，呈现出杂乱无章的状态，中间区域相对于边缘区域层数较少。石墨烯薄膜在边缘存在少量缺陷。

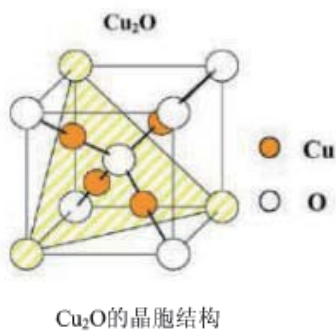
通过对其拉曼光谱进行分析，可以快速准确地确定石墨烯的层数；利用其 D 峰与 G 峰的强度比可以定量研究石墨烯中的缺陷密度。拉曼光谱在石墨烯领域不仅仅止步于判断石墨烯的层数以及缺陷密度，根据石墨烯的晶格结构和双共振拉曼散射过程的跃迁选律，利用石墨烯边缘的 D 峰强度不仅可以判断其边缘手性结构，还可以分析扭转结构。



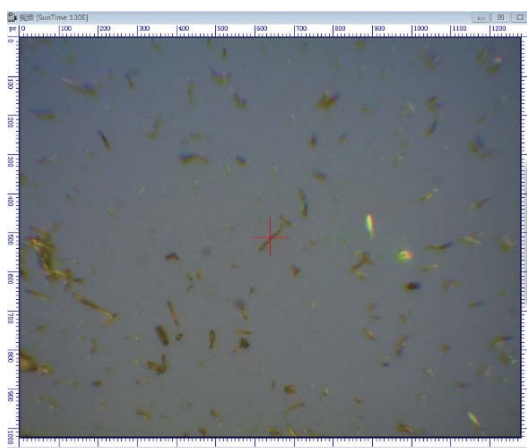
氧化亚铜掺杂

氧化亚铜是一种重要的P型半导体材料，是极具前景的光催化氧化材料。纳米级的 Cu_2O 还具有独特的光学和磁学性质，在光电转换、工业催化和气体传感器等方面也得到了广泛的应用。

拉曼光谱是通过散射光来获得分子振动、转动情况，从而了解分子的结构、对称性、电子环境和分子结合情况，可以了解晶体内部有关化学键、晶化程度、晶格畸变、相变等信息，本文主要利用“Finder Vista”激光显微共聚焦拉曼光谱系统分析掺杂后对氧化亚铜拉曼光谱的影响。

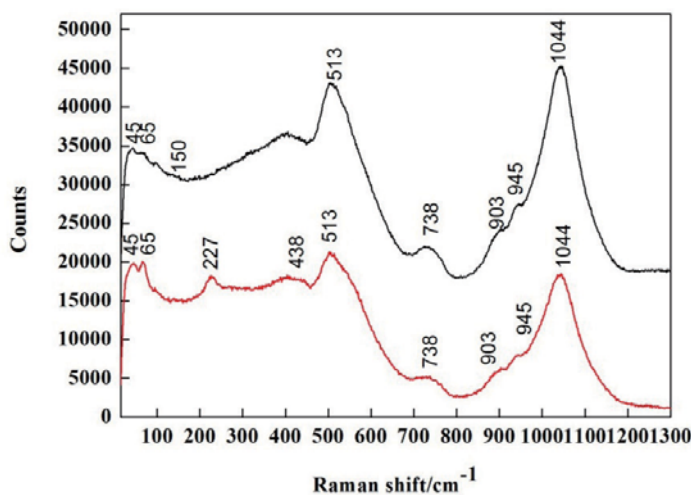


Cu_2O 纳米线的结构如下图所示：



与查阅文献对比分析发现，150、227、513、903 cm^{-1} 为 Cu_2O 纳米线的拉曼特征峰。 ZnO 的拉曼特征峰位于 437cm^{-1} ，通过测试到的 438cm^{-1} 拉曼光谱特征峰可以推测，掺杂Zn元素后，Zn与O元素形成了 ZnO 结构。

与微米级的材料相比，纳米多级氧化亚铜因其微观结构的显著缺陷和宏观结构的表面重构而表现出新颖独特的拉曼光学性质。尺寸变小引起晶体结构变化对晶体内部振动模式的改变影响很大，反映到拉曼光谱体现为振动峰位、峰强和振动峰的个数都发生了变化。本文在氧化亚铜上观察到的现象也可以同样应用到其他典型的氧化物颜料上，如 PbO 、 MnO 等。这些结果为纳米材料具备体相材料所不具备的特殊性质这一结论作出了直观的阐述。



硫化铟

硫化铟 (In_2S_3)^[1] 是一种具有极高潜在利用价值的半导体材料, 可作为 CIGS 薄膜太阳能电池的缓冲层材料, 在光伏与光电器件上有很好的应用前景。内含有大量的 In 空位, 这个特点使掺杂的金属原子容易进入 In 空位并与周围的原子成键, 进而表现出特定的光学、电学及磁学特性。目前, 针对薄膜的研究主要集中在材料的制备以及光电性能测试与分析方面。但对于掺杂改性的研究报道较少。通过拉曼光谱表征掺杂前后薄膜的拉曼特征峰频移情况, 可以对其掺杂机理进行分析与讨论, 阐述掺杂对薄膜晶体结构的影响。

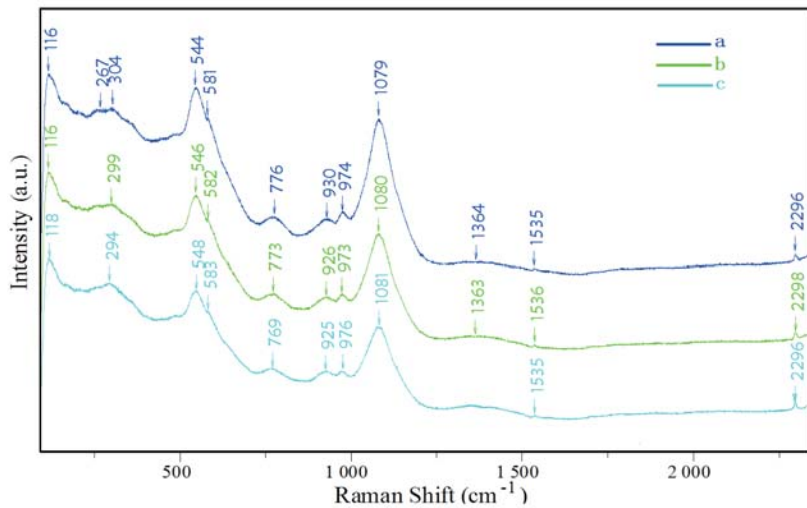


图 硫化铟的拉曼光谱图

通过分析 304 cm^{-1} 、 930 cm^{-1} 处拉曼峰位的红移进一步证实了 Cu 掺杂后薄膜晶粒尺寸增大, 通过缺陷程度的变化证明了 Cu 掺入晶格间隙的掺杂机理。

激光显微共聚焦拉曼光谱技术是一种无损伤、无接触、灵敏度高的检测手段, 通过晶体的拉曼光谱可以了解晶格内部有关化学键、晶格程度、晶格畸变以及相变等信息, 为薄膜在太阳能电池、导电材料、光电器件、催化、传感等领域的应用提供理论指导与实验依据。



环境检测

环境污染物检测

随着社会与经济的发展，环境污染越来越成为困扰着人类健康和制约社会继续发展的严峻问题，多环芳烃类污染物，在环境中具有长期稳定性、可迁徙性以及生物富集性，能干扰生物内分泌系统，损坏生物的神经系统，潜在的致癌作用。表面增强拉曼光谱 (Surface enhanced Raman spectroscopy, SERS) 作为一种强有力的原位分析技术，不仅可以像拉曼光谱一样能够提供分子结构的特征光谱，而且还可以极大地增强被测分子的拉曼信号，从而达到单分子检测。随着激光器技术、光纤技术以及 CCD 检测技术的发展，拉曼光谱仪可以集成为一个小型、快速、简便的检测设备，进而使拉曼光谱仪应用于多环芳烃快速分析领域成为可能。



本论文采用“Finder Vista”显微共聚焦拉曼光谱仪检测不同基底制备工艺对芴的增强效应，为表面增强拉曼光谱技术应用于环境污染物提供一定的理论与试验基础。

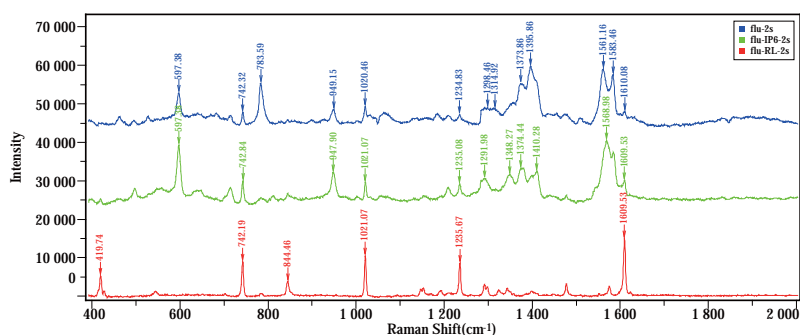


图 1 不同基底修饰方法的芴的拉曼光谱

1. SERS 拉曼可以用于环境污染物痕量分析，并实现微摩尔级别乃至纳摩尔级别检测。通过在样品前处理、色谱与表面增强拉曼光谱多种技术联用有所进展，实现将拉曼分析技术应用于实际环境样品检测的目的。在一定程度上为解决快速灵敏分析持久性污染物的难题提供帮助。

2. 表面增强拉曼光谱可以提供分子水平上的结构信息，并且具有超灵敏、简便和实时检测的特点，因此，有望在 PAHs 这类环境污染物的分析检测领域得到广泛应用。今后 SERS 在环境污染物的研究可望集中从两方面发展，一方面，进一步提高 SERS 基底的重现性，并结合化学计量学的方法，使 SERS 光谱的定性、定量分析更加完善；另一方面，可以与其他分析技术，特别是分离技术联用，如与分子印迹技术结合，对 PAHs 技术进行特异性识别、分离，然后进行 SERS 检测。

粉尘检测

工作场所空气中含有大于 10% 游离二氧化硅的粉尘俗称矽尘，长期接触矽尘会导致矽肺，这已成为我国严重的职业病之一，职业性吸入结晶二氧化硅对人类具有致癌作用。拉曼光谱是分子振动的指纹谱，常作为物质识别的重要依据，便携式拉曼光谱技术的商品化也大大降低了工作成本，使其在一线工作生产中作为粉尘定性、定量的快速检测分析手段成为可能。本文通过拉曼光谱仪定量分析二氧化硅粉尘样品，通过实验证明其在粉尘领域应用的可行性。

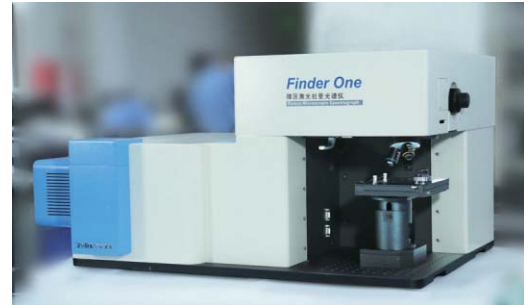


图 1 Finder One 微区激光拉曼光谱仪

根据不同质量比配置的二氧化硅粉末、刚玉混合组分共 5 份，A1-A5 二样化硅粉末含量依次为 20%，40%，60%，80%，99%，刚玉样品 1 份作为对照样品。

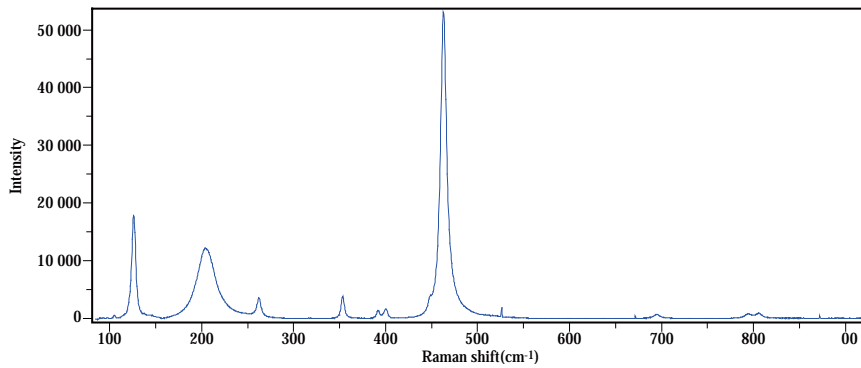


图 2 A5 样品的拉曼光谱图如图

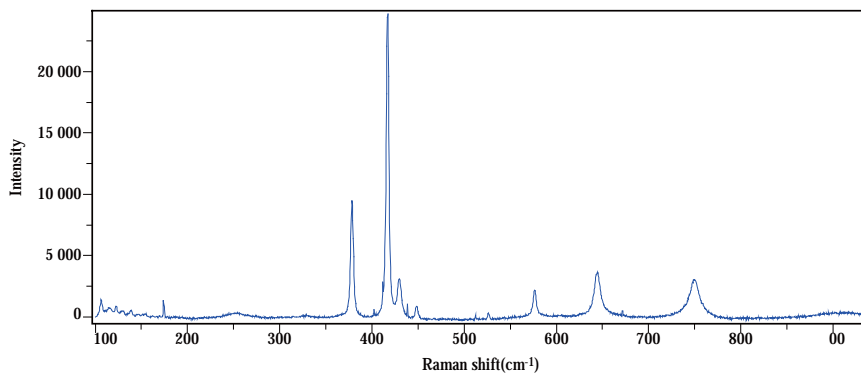


图 3 刚玉样品的拉曼光谱图如图

经试验验证发现，可以通过二氧化硅特征峰（ 465cm^{-1} ），与刚玉样品拉曼特征峰（ 415cm^{-1} ）采取峰面积比法进行定量分析二氧化硅样品的含量

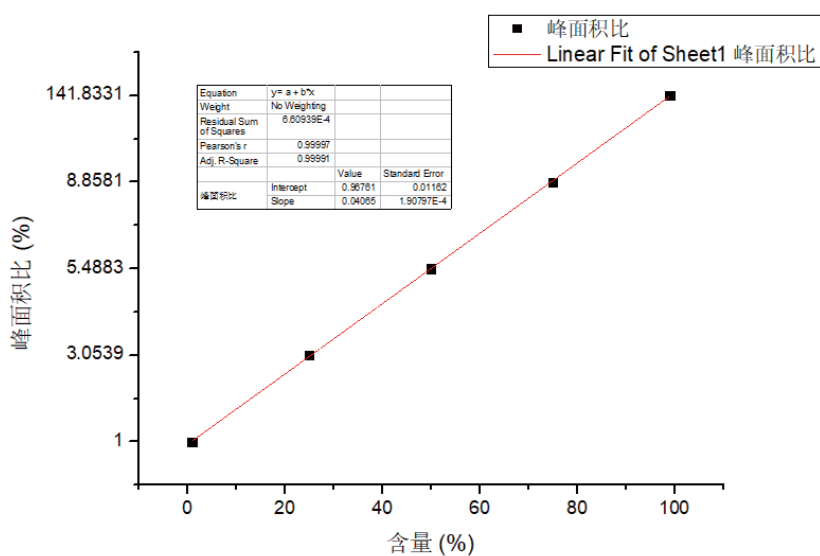


图 4 峰面积比法拟合曲线

从图中可以发现，随着二氧化硅含量的增加，峰面积比呈线性增加，因此，通过建立标准曲线，可以准确、高效的获得粉尘中二氧化硅含量。在各类施工场所中，粉尘中游离二氧化硅的含量如果超标，则可能给接触人员带来不利的影响。拉曼光谱技术可以定量分析二氧化硅含量，便携式拉曼光谱技术的商品化也大大降低了工作成本，使其在一线工作生产中作为粉尘定性、定量的快速检测分析手段成为可能，通过拉曼光谱技术实时、现场监控粉尘中游离二氧化硅含量的测定也就有了重要意义。

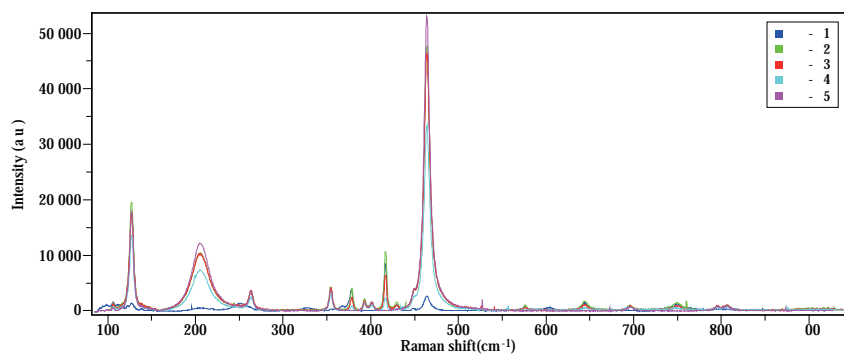


图 5 A5 样品 - 空白样品的拉曼光谱对比图

流体包裹体分析

流体包裹体是地质时代中形成各种矿物、岩石、矿床时被留在其中的地质流体的样品，代表着古流体的形成条件和成分特征，通过对其定性或定量分析可解释地壳乃至地幔中流体参与下的各种地质作用过程，可以得出各种矿床的形成条件和成矿流体特征，及石油天然气的贮藏、迁移、演化资料。此外，通过研究古老海相地层中的流体包裹体，还可以开展关于古海水、古气候等方面的研究。拉曼光谱技术可以直接将激光光束聚焦到所需要的单个包裹体上进行分析，具有无损检测的优势，目前被广泛应用于包裹体的研究

实验样品：1 组融合二氧化硅毛细管技术制备的流体包裹体样本，直径 8-12mm，1 组天然流体包裹体。

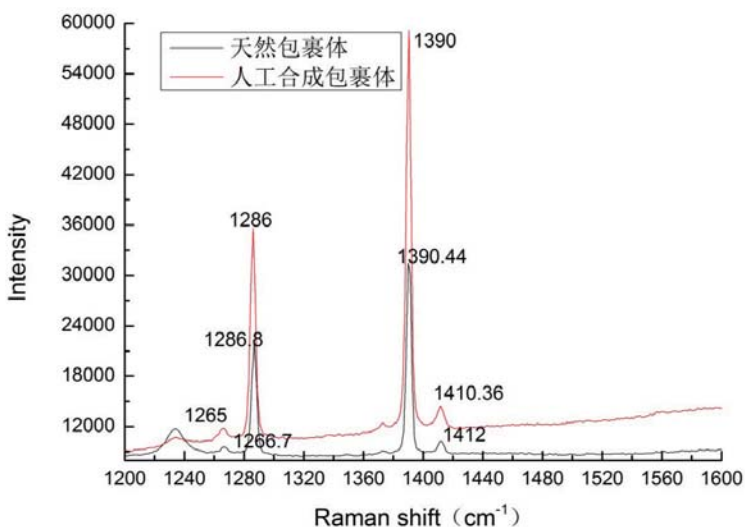


图2 天然包裹体和人工合成包裹体的拉曼光谱图

人工合成包裹体与天然包裹体均有 CO₂ 的费米共振且二者峰位基本相同，峰型一致，两个热峰也能完美展现，这表明人工合成包裹体可以成功作为标样原位分析天然包裹体。人工合成的包裹体能够清晰完善的演绎相变过程及特点，为鉴定天然包裹体的准确观测奠定了基础，二氧化碳人工合成包裹体可以作为标样，作为校验应用与自然界包裹体分析研究的各种仪器和测试方法的标准，并为天然流体包裹体的拉曼光谱检测提供技术上的可行性和实用性。

石油

润滑油定性鉴别

随着国际原油价格飙升，油品的掺假屡见不鲜，不仅损害了消费者利益，更有甚者会危及生命安全，油品质量也越来越受到广泛重视。目前人们主要采用光谱和色谱手段检测油品，光谱检测技术具备便捷、无损检测优势，应用更为广泛。拉曼光谱作为一种强有力的分子结构鉴别手段，用于石油的研究仍起步阶段，但其简便、快捷、准确的技术优势已在油品分析中得到了关注。近年来，随着激光器、探测技术、计算机和化学计量学的进步，拉曼光谱已经可以测定油品中的多种组成和性质，如汽油的辛烷值、烯烃、芳烃、苯和含氧量等。目前对于深色油品的拉曼光谱研究国内外还较少，主要研究集中于轻质油品的研究上，如汽油、柴油、喷气燃料等。



实验样品：

市场采购的标准润滑油样品 1 份、石油醚样品 1 份，混合样品 1 份。

实验仪器：

北京卓立汉光仪器有限公司自主研发的“Finder Insight”便携式拉曼光谱仪

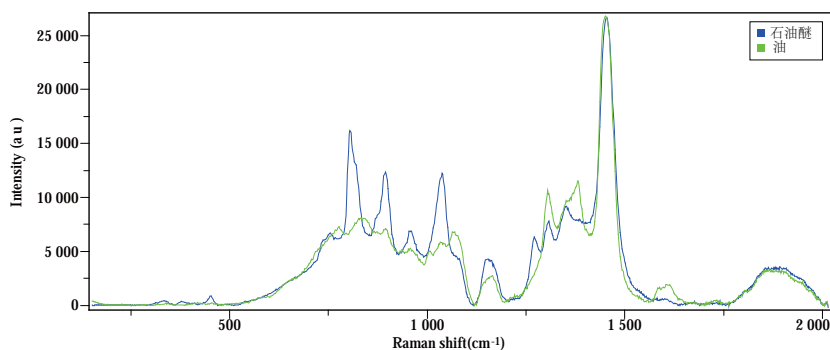


图 2 润滑油、石油醚的拉曼光谱

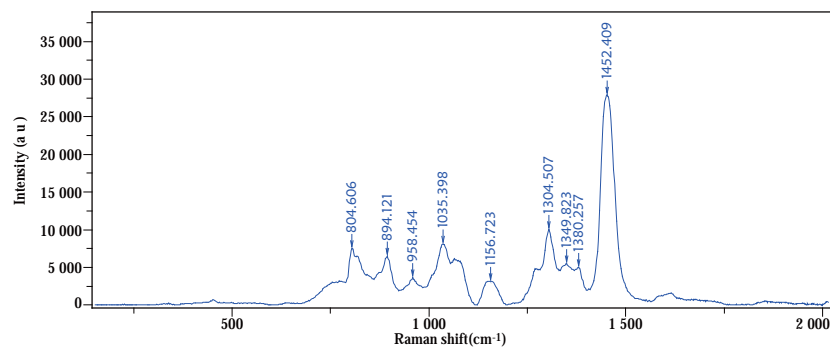


图 3 混合样品的拉曼光谱

本文采用便携式拉曼光谱技术对润滑油进行指纹图谱鉴别，通过检测掺杂石油醚混合油品的拉曼指纹图谱，肯定了拉曼光谱技术对油品的鉴定性能，为润滑油产品拉曼光谱鉴别方法的建立提供实验依据，拉曼光谱技术也将成为质量监督快速高效的现场检测手段。

珠宝玉石

钻石真假鉴定

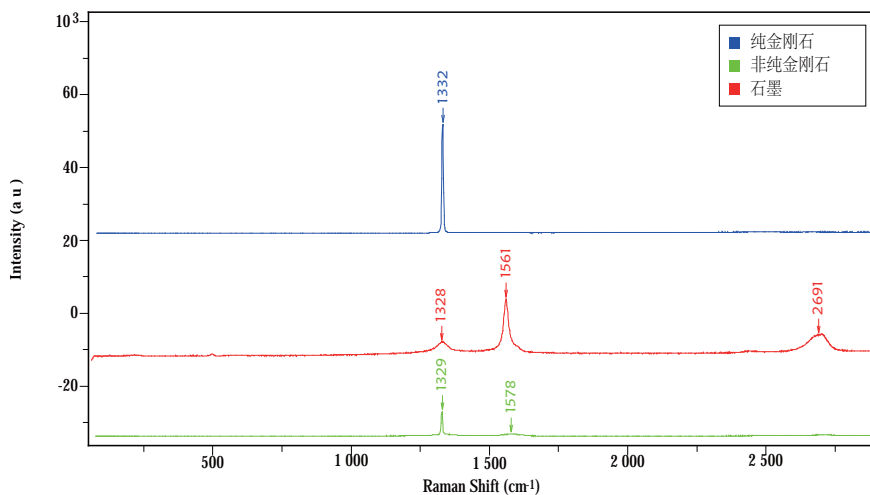
珠宝玉石具有独特的保值价值、艺术价值及收藏价值，市场上各种以次充好造假手段丛生，给宝石的传统鉴定带来较大的困难。显微共聚焦拉曼的微区可达 1-2 μm ，在宝石鉴定中具有明显的优势，能够无损伤地鉴定宝石表面、内部固相、液相和气相包裹体的分子光谱特征，探测宝石中极其微小的杂质、显微内含物和人工掺杂物，对有机物充填处理的各种宝石等能准确测出，且能满足宝石鉴定所必须的无损、快速的要求。

实验

样品：纯金刚石（钻石）、非纯金刚石（人工合成）、石墨样品。

试验设备：显微共聚焦拉曼光谱仪系统 “Finder Vista”

结果分析



通过位于 1332 cm^{-1} 拉曼特征峰判断本次实验的三个样品分别为纯金刚石、石墨以及石墨及金刚石的过渡体，确定了钻石的真假。

随着高新技术的发展，人工合成宝石的工艺越来越成熟，常规的检测与积累的经验已经难以对宝石进行鉴定，显微拉曼光谱技术可相较于传统鉴定方法，其优点是高效、准确、高分辨率、同时是一种无损鉴定。通过拉曼光谱，可以获取各种宝石的光谱，从而得到其具体的信息，最终高效、准确判断出宝石真假以及矿物成分，因此，拉曼光谱必将在宝石鉴定领域大放异彩。

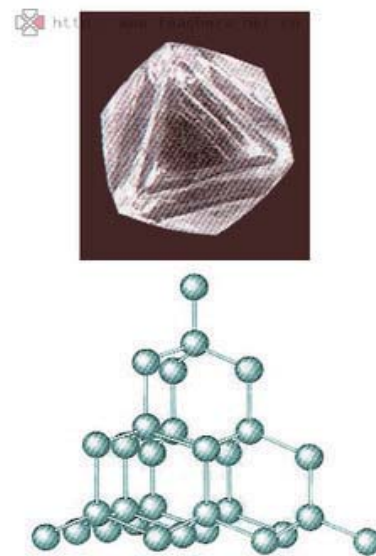


图 1 金刚石及其结构图



红珊瑚鉴定

珊瑚是一种重要的有机宝石，常作为珠宝使用的是贵珊瑚，近年来由于过度开采珊瑚以及全球环境恶化，使得宝石级珊瑚资源逐渐减少，价格急剧上升，因此以前不作为首饰材料的低价钙质珊瑚品种被开发利用，经过优化处理后以宝石级红珊瑚的仿制品出现。由于目前的染色技术较高，通过简单观察不易区分天然色和染色的，尤其是浅粉红色珊瑚。使用化学试剂擦拭样品又有破坏样品的风险，因此急需一种高效、无损伤、准确率高的分析技术对红珊瑚进行鉴别与分析。近期，北京卓立汉光仪器有限公司收集了具有代表性的天然红珊瑚和染色红珊瑚样品，采用拉曼光谱分析技术进行真假鉴别研究。

通过拉曼荧光背景谱，以及位于 1019、1087、1130、1520 cm^{-1} 的拉曼特征峰判断此次检验的深红色红珊瑚为高品质红珊瑚；1085、712、283、155 cm^{-1} 拉曼特征峰表明粉红色红珊瑚是由白色红珊瑚染色而成。

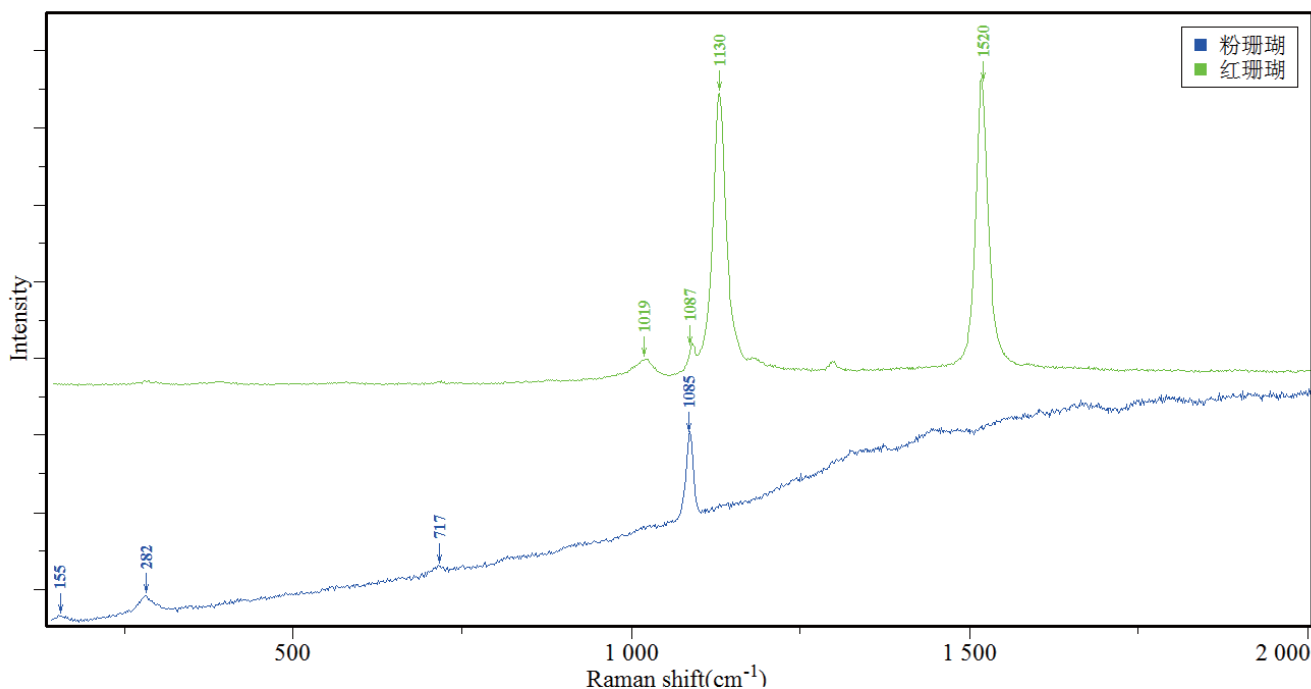
采用显微拉曼光谱技术对市面上流通的红珊瑚、珠宝等材料的测试与鉴定具有极佳的效果，染色红珊瑚与天然红珊瑚的拉曼光谱明显不同，因此，可以通过拉曼光谱分析技术快速、准确、无损伤的将真实红珊瑚和人工染色红珊瑚区分开来。



实验

本次试验选用两种市面购买的深红色和粉色红珊瑚。

设备：“Finder Vista”显微共聚焦拉曼光谱仪系统结果分析



生物医学

细胞定性识别

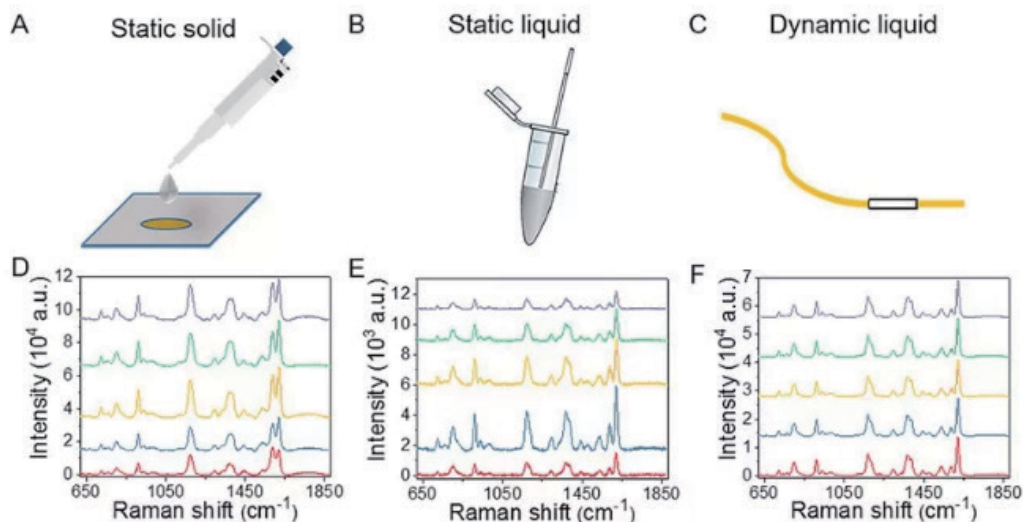
表面增强拉曼光谱 (Surface-enhanced Raman Spectroscopy, SERS) 是指当一些分子被吸附到某些粗糙的金属表面上时, 由于样品表面或近表面的电磁场的增强导致吸附分子的拉曼散射信号比普通拉曼散射 (NRS) 信号大大增强的现象, 现已被证明是一种快捷高效的光谱学检测方法。SERS 具有较高的检测灵敏度, 极易适用于弱信号样品的检测, 但在实际应用中, SERS 技术的重复性和检测限一直难以两全。因此, SERS 技术的重复性与灵敏度一直是科学研究的重点。

研究成果:

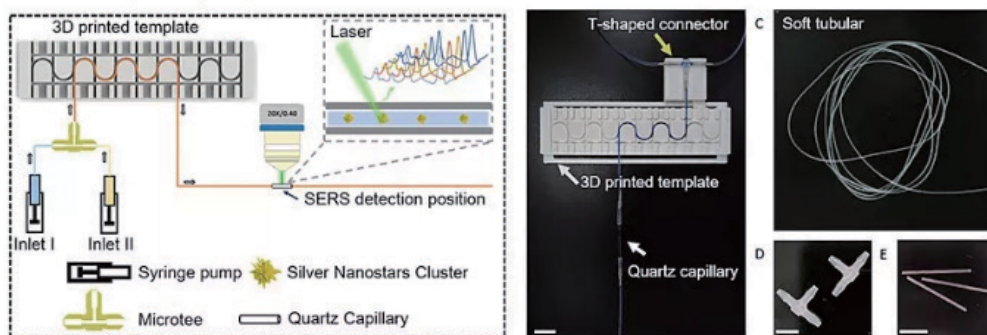
近日, 由西安电子科技大学生命科学技术学院的胡波课题组提出了一种基于软管微流控的动态流体 SERS 平台, 有效解决了目前 SERS 检测中存在的问题, 并将其成功应用于乳腺癌细胞的检测与分类, 该平台有望成为液体环境中无标记细胞检测的强大工具, 并且在细胞学研究、临床诊断和食品安全等方面具有广阔的应用前景。

传统的测试方法与微流控技术的优劣势对比:

传统的 SERS 测量方法有两种: 静态固相及静态液相两种方法。静态固相 SERS 检测由于分析物与纳米颗粒在基底上难以实现均匀混合分布, 往往在同一次检测中难以获得强度均一的光谱信号。而静态液相虽然可以在一定程度上解决分析物与纳米颗粒在空间尺度上的均匀分散问题, 但是由于液体处于静止状态, 存在混合时间不确定、不规则散射、局部加热和光离解等问题, 因此很难保证光谱重现性。此外, 这两种方法还都需要预混合、干燥等预处理步骤, 以及混合时间长等缺点。微流控技术作为快速处理小体积流体的一种技术, 当和 SERS 技术联用组成微流控-SERS 系统时, 能够实现动态流动条件下的 SERS 光谱的连续采集, 在提高 SERS 检测重复性的同时也增加了检测效率。



然而传统的微流控芯片加工制备需要造价高昂的洁净室, 且过程耗时耗力。其他无需洁净室的微流控芯片加工方法仍需昂贵且专业的仪器, 加工精度在一定程度上受到限制。西安电子科技大学团队采用商用、生物相容、透明的微软管嵌入 3D 打印支撑模板中组成的软管微流控 SERS 平台, 能够动态地混合溶液、精确地控制混合时间并且能够用于 SERS 光谱的连续采集。



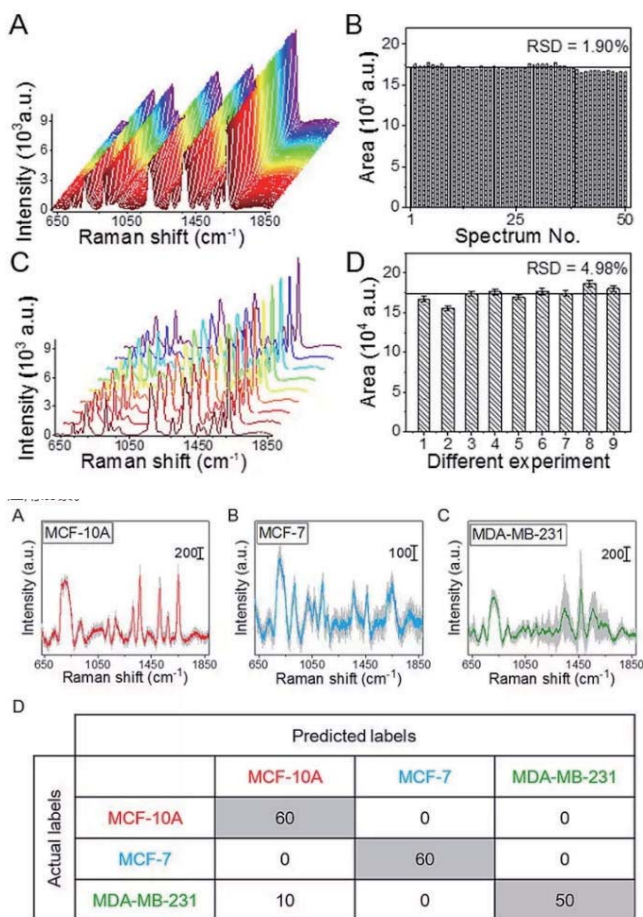
与传统静态固相和静态液相测量方法相比，动态流体 SERS 平台通过对模型分子的表征，分别以 1.90% 和 4.98% 的相对标准偏差展现了良好的稳定性和重复性。

此外，利用该平台采集三种乳腺细胞的拉曼光谱：正常 (MCF-)10A) 乳腺细胞及轻度恶性肿瘤 (MCF-7) 恶性 (MDA-MB-231) 乳腺癌细胞 3 例独立的实验，并结合 K 近邻 (K-NN) 算法的分类鉴定，实现了灵敏度在 83.3% 以上，特异性在 91.6% 以上，准确度为 94.4% 的无标记细胞检测。

基于软管微流控的动态流体 SERS 平台具有加工成本低、制作方法简单等优势，丰富了微流控芯片的加工制备技术。而且可在短时间内采集大量连续流体的 SERS 光谱，具有快速、通用、灵敏、可靠、低成本和不需要预处理的优点。该平台有望成为液体环境中无标记细胞检测的强大工具，并且在细胞学研究、临床诊断和食品安全等方面具有广阔的应用前景。

这一成果近期发表在 *Analytical Chemistry* 上，该文章是西安电子科技大学胡波课题组完成，文章的第一作者是西安电子科技大学硕士研究生续小丁和博士后赵磊。文章链接：<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b01111>

本研究采用的是北京卓立汉光仪器有限公司“Finder One”微区激光拉曼光谱系统，如需了解该产品，欢迎咨询我司。



细胞外分泌物分析

利用显微拉曼光谱和可调式阻性脉冲感应 (TRPS) 组合方法测量细胞外分泌体的尺寸、浓度和种类

简介

细胞会释放囊泡，例如外泌体和微泡。这些由双层磷脂包裹的球状微粒比人体内最小的细胞还要再小 100 倍。

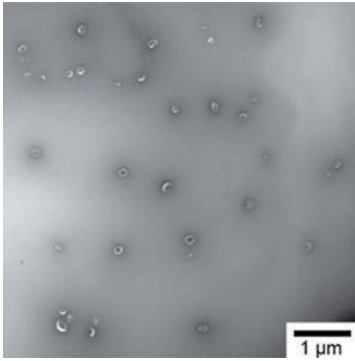


图 1. 人类尿液内囊泡的电镜图像

图 1 显示了投射电镜下人类尿液里的囊泡。由于细胞会把囊泡释放到周围环境和体液中，故血液、唾液和尿液当中都含有大量的细胞产生的囊泡。

细胞利用囊泡来排出废弃物及运输物质，例如把受体和基因信息运输到其他细胞。既然所运输的物质允许囊泡对特定的细胞传输信息，那么囊泡自然在细胞间的通信中扮演了关键的角色。此外，体液中的囊泡，其尺寸，浓度，细胞源及组分会随着疾病而产生变化。比如，血浆中囊泡数量的增加通常与血栓和转移癌症有关。囊泡的功能以及它们在病症期间性质的变化表明了囊泡有很多临床的应用。比如特定种类囊泡数量的剧增可能预示着某种疾病的出现。获得这些信息对病症的诊断和监视治疗效果有着很大的帮助。

此外，囊泡可以用来将药物直接送到患病器官处而又不会被人体的免疫系统清除掉。为了使这些应用成为现实，我们需要一种能对囊泡种类进行鉴别，并对囊泡的尺寸和浓度进行检测的仪器。

方法

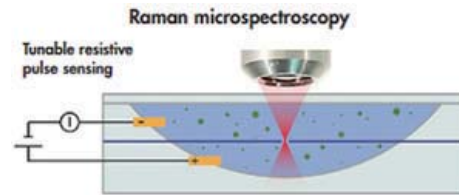


图 2. 可调阻性脉冲感应 (TRPS) 示意图 – 与纤维拉曼光谱混合

为了检测出特定种类囊泡的尺寸和浓度，使用可调阻性脉冲感应 (TRPS) 与纤维拉曼光谱联合测试的方法。图 2 为这种方法的示意图。TRPS 由两种液体单元组成，被一层不导电的绝缘膜隔开。电流通过绝缘膜上的单个小孔流动，小孔直径小于 1μm。电流的变化与囊泡量近似成正比关系。通过在两个液体单元之间施加不同的压力，由压力驱动的液体流动作用比电泳电渗和扩散效应带来的液体流动要更强，因此压力驱动的流动占主要地位。系统由已知尺寸和浓度的液珠进行校正，所以囊泡的计数率就跟囊泡的尺寸和浓度相关了。所以，TRPS 可以用来检测囊泡尺寸的分布和悬浮液内的囊泡浓度。

囊泡通过膜上小孔后，会被 785nm 激光光束的光镊效应俘获。囊泡的斯托克斯拉曼散射被光谱仪收集 (Holospec F/18i, Andor 公司体光栅光谱仪, DU920P-BR-DD, Andor 公司 CCD)，每一种细胞的囊泡都有其特征的拉曼光谱，因而，拉曼光谱很可能也包含了囊泡的细胞源信息。

拉曼光谱法的优势在于：

- 1、可量化；
- 2、无需标记。

相比之下，绝大多数实验室使用荧光抗体标记的方法来鉴定囊泡，这种方法既费事又会引入其他问题，如抗体通常不仅会跟抗原结合，还会跟 Fc 受体结合。

测试结果

我们改进了 TRPS 系统上层液体, (Izon Science Ltd, Christchurch, New Zealand) 使膜孔有了光学延展性。改进之后, 我们评估了 TRPS 检测人体尿液囊泡的尺寸和浓度。之所以选择尿液囊泡, 是因为尿液里含有较高浓度的尿液囊泡, 同时脂蛋白和蛋白质集结的污染程度较小。图 3 显示了用 TRPS 测量的尿液囊泡的尺寸分布以及浓度, 尿液囊泡的浓度随着尺寸的增加而降低, 我们能检测到的最小尺度的尿囊为 100nm 直径

TRPS 的显微扩展使激光可以聚焦到小孔上, 并用光镊的方法俘获单个囊泡, 从而获取单个囊泡的拉曼光谱。图 4 为单血小板源性囊泡的拉曼光谱图。拉曼峰表征了出现在这种囊泡内的特征化学成分。

结论和展望

体液包含源于细胞而存在于细胞外的囊泡, 包含了有用的临床信息。在生理病理学条件下研究这些囊泡的作用, 并将囊泡运用于疾病的生物标记。我们研发了一种新型的 TRPS- 拉曼的联合应用使得我们可以通过 TRPS 检测到百纳米量级的囊泡, 并对单个血小板源性囊泡的拉曼光谱进行了采集, 下一步我们还将这种方法应用去其他种类囊泡的研究。

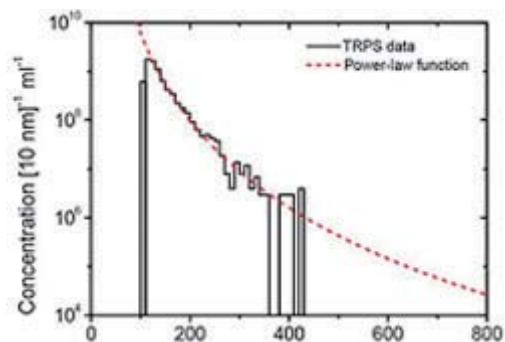


图 3. 尿液囊的尺寸分布以及浓度

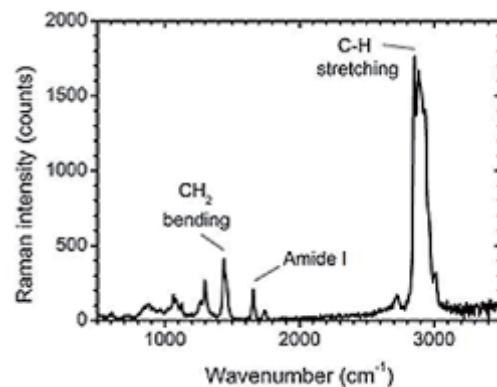


图 4. 单血小板源性囊泡的拉曼光谱图

拉曼峰表征了出现在这种囊泡内的特征化学成分

食药环侦

对乙酰氨基酚鉴定

目前，药品的安全性问题已经成为了人们时刻关注的焦点，保证药品质量对保障广大人民用药的安全、有效和维护人民身体健康有着重要的意义。拉曼光谱是一种简单、灵敏的研究分子结构的重要工具，不仅在药物研究领域具有越来越重要的应用，在医药工业领域也逐渐被认可，已将拉曼光谱技术用于过程监测和过程控制、鉴别药物和药物释放实验以及检测大批量的原料药和单态物质的结晶过程观察等。我们将对乙酰氨基酚的拉曼光谱的理论计算值与实验得到的常规拉曼散射光谱相比，对其光谱性质进行了对比分析，并对其部分振动模式归属进行了指认。

药品：泰诺，酚麻美敏片。

设备：“Finder One”微区激光拉曼光谱仪

对乙酰氨基酚的结构图和拉曼光谱图分别如图 1、2 所示：

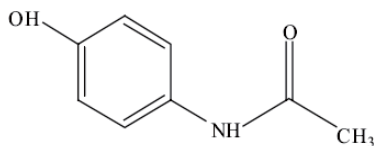


图 1 对乙酰氨基酚结构式

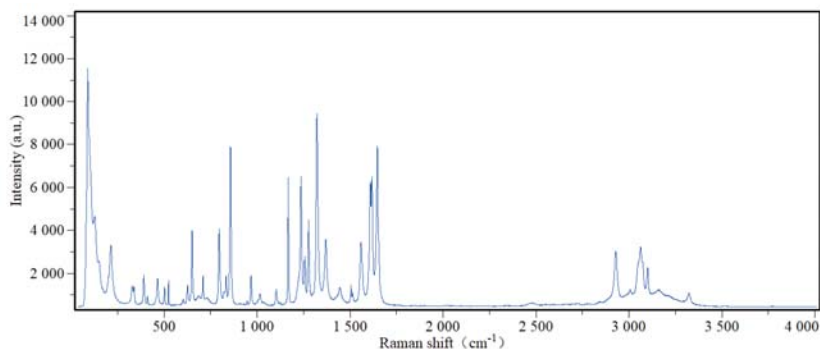


图 2 对乙酰氨基酚的拉曼光谱图

通过查阅文献，确认 468、518、652、860、1105、1169、1238、1279、1650 cm^{-1} 等特征峰为对乙酰氨基酚拉曼特征峰，实验结果与理论值基本相符。2004 年美国药典增加了拉曼光谱法并用于盐酸林可霉素胶囊溶出度的测定，中国药典 2010 版首次增加了拉曼光谱法指导原则，其检测准确快速、无损性、高选择性、分析混合物时不需分离等特点使之在药物分析领域具有更为广阔的发展前景。

刑侦鉴定

笔迹鉴定

随着市场经济的不断发展和人们法律意识的不断提高,涉及经济合同的案件越来越多,其中包括油墨的鉴定、笔迹的添加和涂改、公章印文的真伪、喷墨和激光打印字迹的鉴定、笔画先后顺序及朱墨时序的鉴定等。由于刑侦鉴定检材有限,且有重要的证据价值,以往采用的鉴定技术和方法,有的对文件物证造成一定损坏,寻找一种快速、准确、无损的检验方法显得尤为重要。而拉曼光谱技术不仅可以实现对检材的零破坏,并且能够快速、有效检出字迹的异同点,从而鉴定不同的笔迹,在司法文书鉴定中取得了令人满意的结果,鉴定结果可以为法庭诉讼提供科学依据。卓立汉光仪器有限公司针对刑侦学中的典型问题提供合适的解决方案。

鉴定方案

采用对比试验方案,检测红、蓝、黑3组颜色的笔迹。实验采用不同厂家、品牌、型号的签字笔。实验仪器 Finder Vista “微曼”系列激光显微共聚焦拉曼光谱仪

表 1 不同型号、不同品牌中性笔实验设计方案

	笔迹编号	型号	品牌
实验一(黑色)	黑1号样	GP-1212	晨光
	黑2号样	A4501	
	黑3号样	AGP13902	
实验二(红色)	红1号样	GP-1212	晨光
	红2号样	GP-1280	真彩
	红3号样	0221B	
实验二(蓝色)	蓝1号样	GP-1212	晨光
	蓝2号样	GP-1280	以恒
	蓝1号样		

在法庭科学领域,物证检验要求尽量无损检材,与其它分析技术相比,拉曼光谱技术最大的优势在于其非破坏性和几乎无需样品制备,适合对未知固体、液体进行快速无损分析,因此该技术在物证鉴定方面的应用越来越广泛。

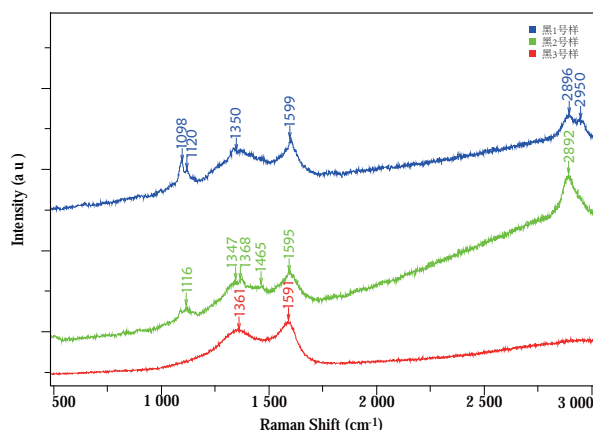


图 1 黑色中性笔拉曼光谱图

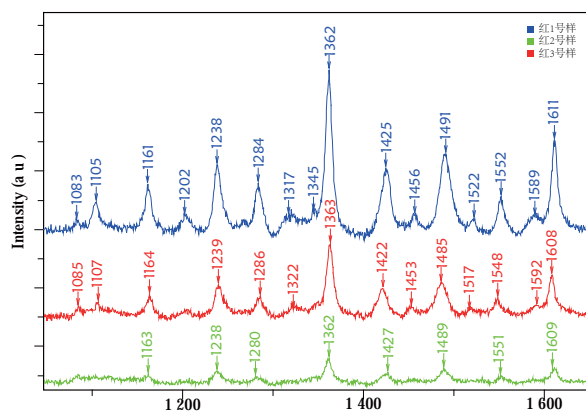


图 2 红色中性笔拉曼光谱图

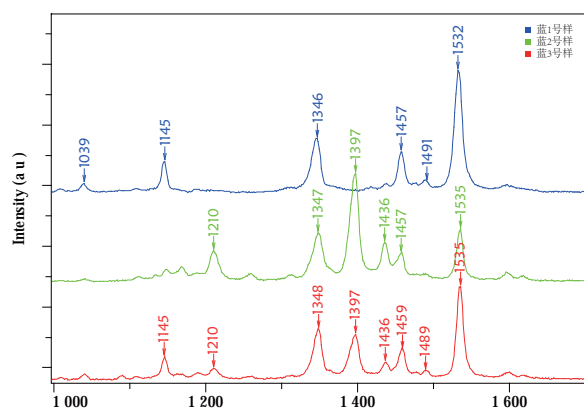


图 3 蓝色中性笔拉曼光谱图

纺织

纤维二级结构分析

本公司利用拉曼光谱表征了变异山羊绒纤维的蛋白质二级结构，取得了优异的结果。四种变异山羊绒纤维的蛋白质氨基酸含量，如酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸的含量整体上随着羊毛、两型毛、二细毛、羊绒纤维的顺序而增加，说明绒纤维的蛋白质的含量要高于毛纤维，这也是绒纤维具有更加优异的手感与理化功能的原因之一。 α 螺旋构象也呈现相似特征。这也是从理论上证明了绒纤维的手感、光泽、拉伸等性能要优于毛纤维。通过拉曼光谱对变异山羊绒纤维的为进一步探究变异山羊绒纤维的拉伸、染色、防缩等性能以及后加工整理技术提供一定的判断依据。

实验仪器

样品：4种变异山羊绒纤维；试验设备：北京卓立汉光仪器有限公司研制的“Finder Vista”显微共聚焦拉曼光谱仪系统

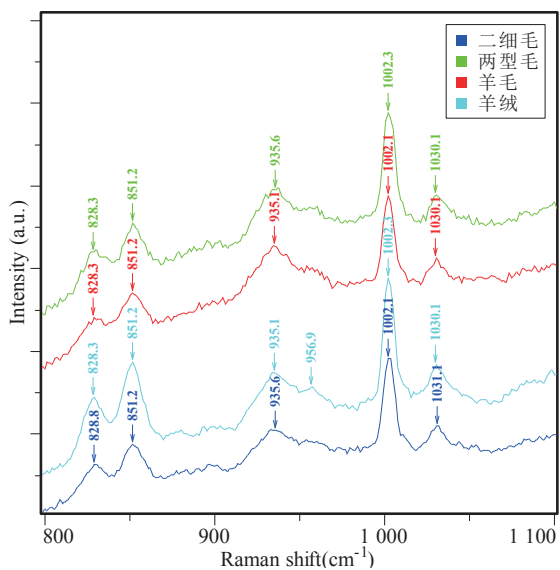


图 四种变异山羊绒纤维的拉曼光谱图

拉曼光谱在纺织纤维的应用方向：

- 纤维界面和机体结构的测定、分子链规整度和取向度变化的测定、高分子结构、羊绒和羊毛分子结构研究复合材料的界面和基体结构的测定；
- 再生蚕丝制备过程中，分子链规整度和取向度变化的测定；
- 丝素经酶处理后，高分子结构的变化研究以及羊绒和羊毛分子结构研究。
- 鉴别天然绿色棉和染色棉；
- 研究聚丙烯、羊毛、聚酯和一些天然纤维的鉴别方法；
- 染色纤维中染料的分析，以及比较红外光谱与拉曼光谱对染色纤维区分的效果。

表 变异山羊绒纤维峰面积归一化强度

特征峰	羊毛	两型毛	二细毛	羊绒
828	0.395824	0.408907	0.431843	0.489311
851	0.738972	0.759791	0.772707	0.780282
935	0.763442	0.738708	0.551208	0.594393
1002	0.59859	0.494667	0.514251	0.721202
1031	0.454458	0.462764	0.486181	0.540878

管制品

毒品检测

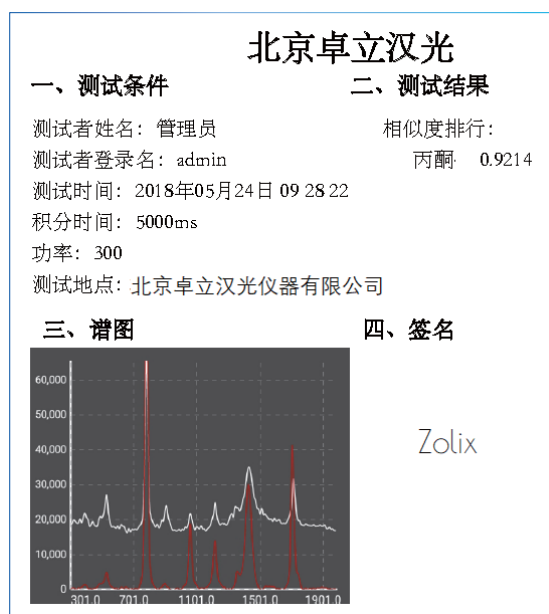


随着公共安全形势的日益严峻和恐怖袭击事件的增多，毒品、易制毒品、有毒化学品、危险爆炸物等对人民群众的危害日益严重，这也制约着我国经济、社会稳定、人民健康等方面的发展。在 2011-2015 年间，全国缴获毒品数量增长近 5 倍，吸毒人员呈上升趋势，随着毒品问题日益严重，加强禁毒已经刻不容缓。基于拉曼光谱技术的手持式毒品检测仪器能够现场无损、快速、准确鉴定物品给出物质化学成分信息，已得到公安部的普遍关注。

手持式拉曼光谱仪可以实现物质定量及定性检测，具有灵敏度高、准确度高、稳定性好、快速便捷、非接触无损伤检测等优势，可用于以下几个方面的检测：

- 用于边防缉毒检测，对过往车辆、人员携带疑似毒品、制毒易制品、危险化学品、爆炸物等，现场快速检测。
- 用于机场、火车站、海关等部门对危险化学品及毒品、爆炸物快速识别
- 用于武警、公安等缉毒部门，对嫌疑人员、车辆，目标建筑物等毒品、易制毒品、危险化学品进行现场和源头快速筛查

基于手持式拉曼光谱仪具有现场快速识别的优势，本次选择了易制毒 - 丙酮作为测试物，量取 2ml 丙酮试剂与透明玻璃瓶中，并置于液体样品池内检测，检测结果如图 2 所示：



从图中可以看出，Finder Edge 可以检测丙酮不存在误报，谱峰清晰便于识别。通过对其进行 20 次重复试验，均未出现漏报及误报情况，仪器性能稳定，准确度高，可以满足禁毒现场快速识别和缉查的需求。手持式拉曼光谱仪的分子信息采集、谱峰识别、数据库比对等功能可实现快速检测危险品目的，对公共安全及应急处置技术发展具有重要意义。

拉曼光谱法检验热敏纸的研究

热敏纸是指一种表面涂有热敏涂料，经热能激励而产生高分辨率的文字或图像的信息记录纸 [1]。随着社会的发展，热敏纸作为传递信息的记录纸应用十分广泛，在案发现场也常常能提取到热敏纸。目前，检验热敏纸的方法主要有红外光谱法 [2]、扫描电镜 / 能谱法 [3] 和高效液相色谱法等 [4]。拉曼光谱法具有非接触性、非破坏性、测试时间短、无需样品制备且样品用量少等特点，在法庭科学领域中已得到广泛的应用 [5、6]。热敏纸有一个特性，即热敏纸上的字迹会随着时间的推移而逐渐消退，而热敏纸中的填料成分相对稳定，不易受到外界干扰。因此，可以利用拉曼光谱法对热敏纸样品中的填料进行分析。本实验采用拉曼光谱法，对热敏纸样品进行检验分析，取得了较好的实验结果。

实验仪器及条件

“FinderVista”显微共聚焦激光拉曼光谱仪（北京卓立汉光仪器有限公司）；

结果与讨论

热敏纸中常用填料的拉曼光谱分析

在热敏纸的生产过程中，生产厂家为了提高产品性能、降低生产成本，通常会根据不同的生产工艺以及产品的不同用途，添加不同种类和配比的填料。热敏纸中常用填料的有碳酸钙、滑石粉、高岭土和二氧化硅等。常见填料的拉曼光谱图如图 1 所示，特征拉曼光谱中的峰位见表 1[7]。热敏纸作为一种特殊的纸张，其主要成分是纤维素，因此，在分析过程中，只需要考虑热敏纸中无机填料的拉曼特征峰。

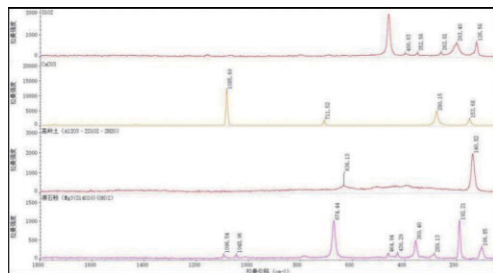


图 1. 热敏纸中常用填料的拉曼特征峰

拉曼光谱法检验热敏纸样品的分析

将热敏纸样品的光谱图与常用填料的光谱图进行比对分析，确定样品中所含填料的种类。通过对 70 个热敏纸样品的拉曼光谱图进行分析（忽略宇宙射线的干扰），根据热敏纸中所用填料种类的不同，可将样品分为 14 类。

- | | | |
|-----------------------------|---------------------|------------------|
| 第 1 类样品中含有高岭土、碳酸钙、滑石粉和二氧化硅； | 第 6 类样品中含有碳酸钙和二氧化硅； | 第 11 类样品中只含有滑石粉； |
| 第 2 类样品中含有碳酸钙、滑石粉和二氧化硅； | 第 7 类样品中含有碳酸钙和滑石粉； | 第 12 类样品中只含有碳酸钙； |
| 第 3 类样品中含有高岭土、滑石粉和二氧化硅； | 第 8 类样品中含有高岭土和二氧化硅； | 第 13 类样品中只含有高岭土； |
| 第 4 类样品中含有高岭土、碳酸钙和滑石粉； | 第 9 类样品中含有高岭土和滑石粉； | 第 14 类样品不含填料。 |
| 第 5 类样品中含有高岭土、碳酸钙和二氧化硅； | 第 10 类样品中含有高岭土和碳酸钙； | |

对同一类的样品，可根据其相对峰高比的不同加以区分。以第 12 类样品（图 2）为例，第 12 类有 10 个样品，可根据 232cm^{-1} 和 369cm^{-1} 处拉曼特征峰的相对峰高比进行区分（结果见表 2）。

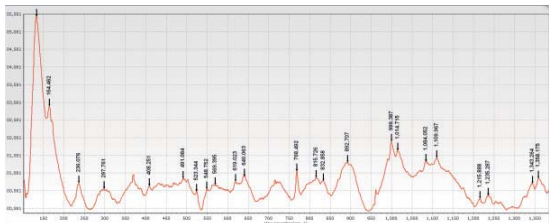


图 2. 第 12 类样品的拉曼特征峰

结论

本文通过显微共聚焦激光拉曼光谱仪对 70 个热敏纸样品进行了检验分析，首先根据热敏纸中填料的不同对样品进行分类；其次利用相对峰高比的不同对每一类热敏纸的样品进一步加以区分。该方法简便快捷、结果准确可靠，检材用量小且无损检材，可用于分析案件现场中提取到的热敏纸物证。

手帕纸鉴定

引言

手帕纸包装袋使用具有广泛性，其包装袋残片被遗留在案件现场的概率较大，弄清手帕纸的种属来源，能够提供使用人身份及活动路线信息，对案件推动具有重要作用。现场残留包装袋往往受环境因素影响，仅余部分残片，给追溯手帕纸的来源、品牌，实现检验分类设置了障碍，亟待开展进一步检验分析。

手帕纸由于生产厂家，合成工艺、商品化助剂添加及生产设备选取都存在一定偏差，不同品种的手帕纸塑料包装袋有不同物理及化学特征，这些差异均会使拉曼散射强度有所差异。因此采用拉曼光谱法可以有效的区分手帕纸外包装，从而为实际现场塑料物证检验提供了充分参考。

研究成果

近期，中国公安大学姜红教授团队基于 Matlab 进行拉曼数据预处理及相似度分析，结合 K 均值聚类法 (K-means) 对收集到的不同手帕纸小包装袋样本进行建模分析，可以获得合适的初始凝聚点数 K，实现了手帕纸的区分检验。

手帕纸外包装袋为塑料，以树脂为主要原料，以增塑剂、填充剂、润滑剂、着色剂等添加剂为辅助成分通过高压合成的高分子化合物。包装袋主要填料为合成树脂，多为聚乙烯、聚氯乙烯或聚丙烯，常见塑料助剂为 CaCO_3 、滑石粉和 BaSO_4 。通过筛选我们发现依据填料种类可将样本分为三大类（见表 3），第 I 类样品中主要填料为聚乙烯（如图 2），第 II 类样品中主要填料为聚氯乙烯（如图 3），第 III 类样品中主要填料为聚丙烯（如图 4）。

首先基于主成分分析法 (principle component analysis, PCA) 进行数据预处理，以实现数据降维，提升分析准确性，从总体协和方差矩阵出发进行主成分分析。选取分类贡献率大于百分之一的 PC1、PC2、PC3 作为主特征，以待后续验证分析。作为快速聚类法，K 均值聚类法不需预知样本种数，可对 K 值进行迅速演算并反馈样本吻合度，最终筛选出合适 K 值，同时实现样本分类。本次结合 kmeans 函数及 silhouette 函数分别对三大类样品进行进一步分类，数据准确性达 93%。结合 K 均值聚类法，基于已知样本标准数据，可实现对未知样本的快速分类和高效鉴定，分类成功率达 97.14%。

该方法操作简便、精确度高，将计算机软件技术和光谱检测技术相结合，相较于传统的谱图分析法更加快速准确，数据处理效率更高，为实际应用提供了充分参考。对信噪比较高的样本数据也可实现迅速分类，背景容错率好，可在公安实践中对现场不易分类的局部手帕纸外包装袋进行检测分类，为实际办案中划定嫌疑人活动轨迹、侦破案件提供线索，为刑事诉讼提供合法证据。

文章信息：

该成果近期以“拉曼光谱结合 K 均值法检验手帕纸包装袋的研究”为题发表在期刊上，该工作由中国公安大学姜红课题组完成，论文链接：<http://www.cnki.com.cn/Article/CJFDTotol-GSSX201902009.htm>。

本研究采用的是北京卓立汉光仪器有限公司“Finder Insight”激光显微共聚焦拉曼光谱系统，如需了解该产品，欢迎咨询我司。

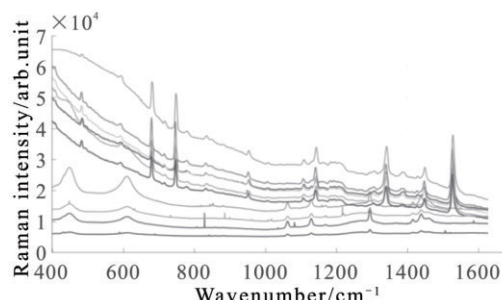


图 2 第 I 类样品的拉曼光谱图

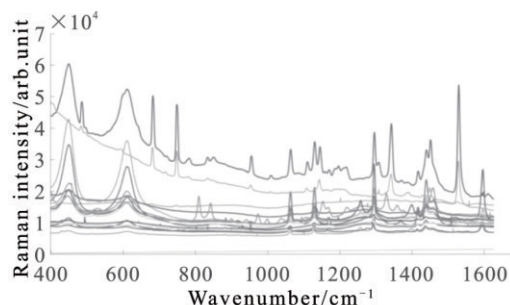


图 3 第 II 类样品的拉曼光谱图

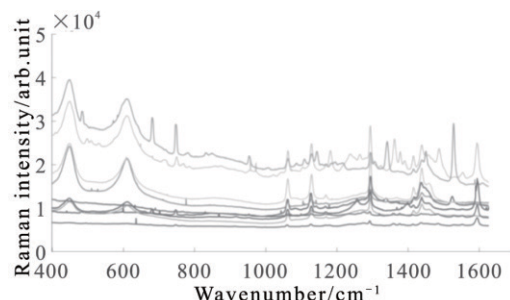


图 4 第 III 类样品的拉曼光谱图

拉曼光谱法检验香烟盒外包装薄膜的研究

引言

随着吸烟人口的不断增长，与香烟有关各类物证出现在刑事案件现场的比例逐步提高，进行香烟品牌和来源的分析，对锁定侦查范围、有效打击犯罪变得尤为重要，现阶段已经对香烟烟蒂、烟灰、烟丝、香烟盒外包装薄膜、烟用内衬纸等进行了多项研究并取得了一定的成果。香烟盒外包装薄膜即卷烟小盒及条盒外包装的一层薄膜，全世界有85%以上的烟盒采用透明包装材料进行包装。因其具有阻隔性、透明性、热封性、机械加工性、透氧透湿率小等特性，能有效防止香烟吸潮霉变，阻止烟草香气外逸，具有良好的阻隔性和保香性。

目前法庭科学中，对香烟盒外包装薄膜的检验方法主要有红外光谱法、小角X射线散射法、差示扫描量热法、X射线荧光光谱法等。拉曼光谱法具有无损、快速、准确、样品不需要前处理等优势，在农业、医药、化学等领域得到了广泛的应用。本实验利用拉曼光谱法，对香烟盒外包装薄膜样品进行检验区分，取得了较好的实验结果。

文章信息：

该成果近期以“拉曼光谱法检验香烟盒外包装薄膜的研究”为题发表在期刊上，该工作由中国公安大学姜红课题组完成，论文链接：<http://shsl.cbpt.cnki.net/WKD/WebPublication/paperDigest.aspx?paperID=99020664-0e1b-43ff-bfa7-cb97b0ec5529>

本研究采用的是北京卓立汉光仪器有限公司拉曼光谱系统，如需了解该产品，欢迎咨询我司。

实验

实验仪器及样品

实验仪器：Finder Vista 显微共聚焦激光拉曼光谱仪（北京卓立汉光仪器有限公司）。

实验条件：532nm 激光器。

实验样品

不同品牌、不同系列的香烟盒外包装薄膜样品 48 个。

实验结果分析

根据拉曼光谱图谱对样品进行分类

首先将样品的拉曼光谱图与聚丙烯拉曼光谱标准图谱（见图3）[10]进行比对。

经比对分析，48 个样品均以聚丙烯为主要成分。根据 2600-1500 cm^{-1} 区域谱峰的不同，可将样品分为 4 类。第 I 类为含有碳碳双键顺反异构的样品，第 II 类为含有炔烃类（C C）的样品，第 III 类为混合类样品，第 IV 类为纯净类样品。

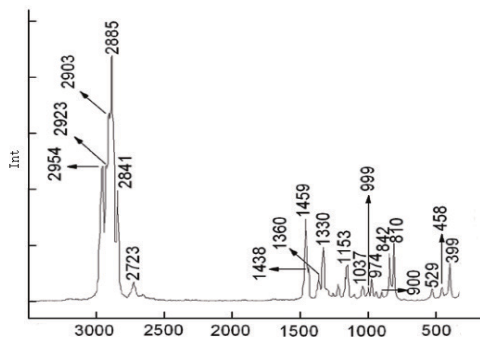
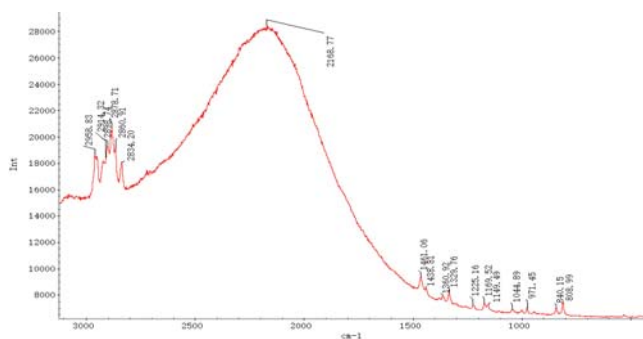


图3 聚丙烯的拉曼光谱标准图谱

第 I 类含有碳碳双键顺反异构的样品

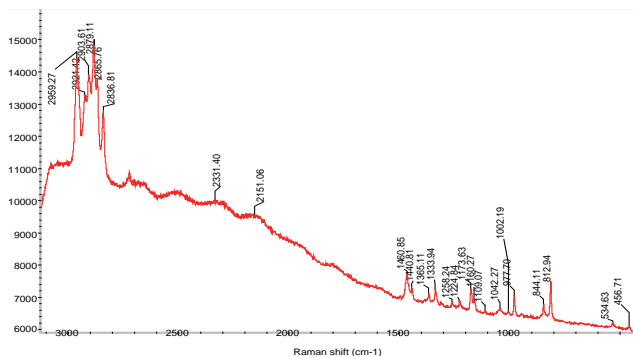
顺反异构体是立体异构的一种，是由于双键相连的两个碳原子不能绕 σ 键轴作相对的自由旋转引起的。在 $2250\text{-}2150\text{cm}^{-1}$ 处出现高强度波峰，此类样品共有 5 个，在样品中所占比例较小。



I 类 23 # 样品的拉曼光谱图

第 III 类混合类样品

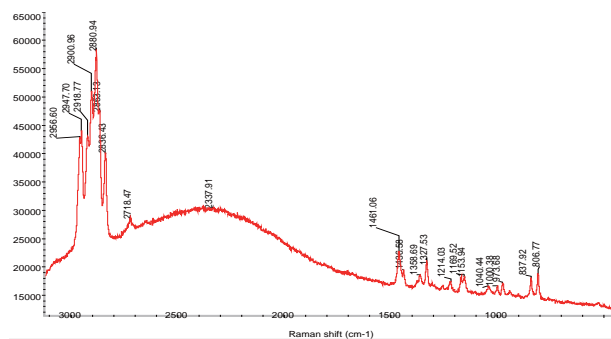
样品中同时具有 $2350\text{-}2250\text{cm}^{-1}$ 和 $2250\text{-}2150\text{cm}^{-1}$ 两个区域的特征峰，此类样品不仅因双向拉伸时温度和速度的差异，形成了碳碳双键，并且由于最后加热工序的不同，导致出现碳碳三键结构。



III 类 28 # 样品的拉曼光谱图

第 II 类含有炔烃类 (C-C) 的样品

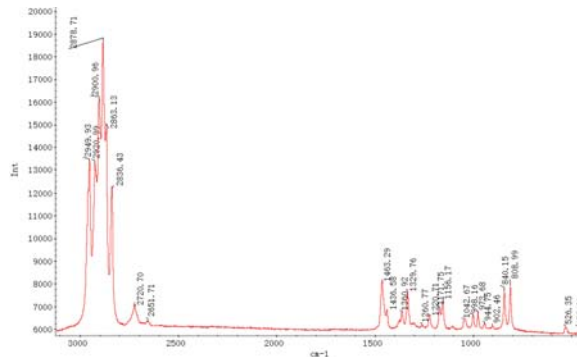
样品在 $2350\text{-}2250\text{cm}^{-1}$ 区域出现高强度特征波峰。在聚丙烯液体结晶的过程中，分子也会自动趋向较稳定的结构，有晶体分子间的排列规律化形成或进而降低晶体物化程度，提高薄膜的光学和力学能力。



II 类 1 # 样品的拉曼光谱图

第 IV 类纯净类样品

样品的拉曼光谱图中除了聚丙烯结构外，几乎不含有多余的碳碳键结构，其波峰与聚丙烯标准峰相似度高。此类样品中聚丙烯含量高，符合此分类条件的香烟样品数量较多、香烟产地范围广，对该类样品进行区分不太容易。



IV 类 2 # 样品的拉曼光谱图

结论

利用拉曼光谱法可以对香烟盒外包装薄膜样品进行检验，该方法简便快速，结果准确可靠，且无损样品。根据拉曼光谱检验结果可以对香烟盒外包装薄膜样品进行分类，为公安机关实际办案提供帮助。