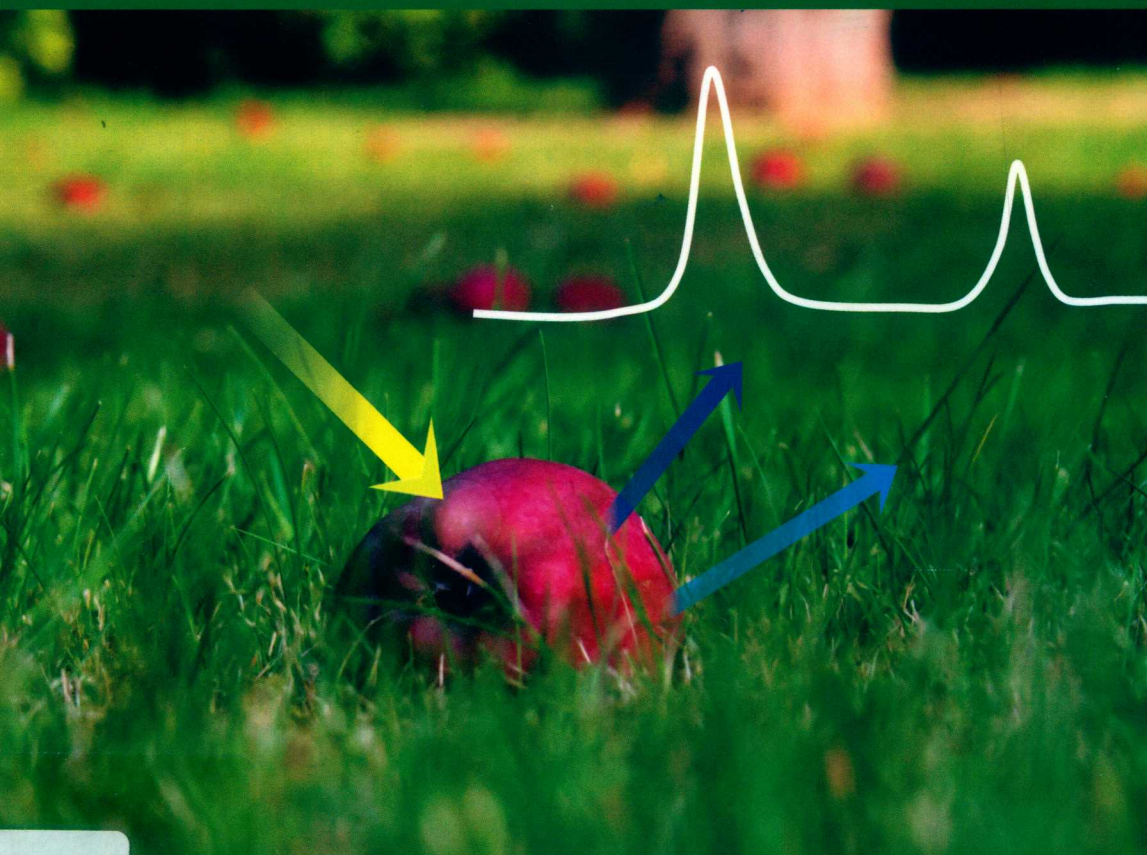


Nondestructive and Rapid Raman Spectral Detection
Technology for Edible Agro-food Quality

食用农产品品质拉曼光谱 无损快速检测技术

彭彦昆 著



科学出版社

Nondestructive and Rapid Raman Spectral Detection
Technology for Edible Agro-food Quality

食用农产品品质拉曼光谱 无损快速检测技术

彭彦昆 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书基于拉曼光谱原理和方法,以大宗食用农产品为对象,以其品质和安全属性为检测指标,凝集了近年来国内外拉曼光谱无损快速检测研究的最新理论和前沿技术,系统地论述了拉曼光谱无损快速检测的最新研究方法、技术和装备、应用状况和发展趋势,反映了作者及其研究团队近年来的主要科研成果。

书中主要内容包括拉曼光学传感器设计、拉曼高光谱成像、拉曼光谱信号处理、拉曼光谱图像解析,以及基于拉曼光谱特征信息的食用农产品品质的预测模型建立方法、农产品品质的无损检测技术及系统装备技术等。本书针对果蔬、肉品、粉状和液态农产品及禽蛋、水产品、蜂产品等不同的检测对象,以理论联系实际为出发点,具体介绍了拉曼光谱在食用农产品检测领域较为成熟的应用技术。

本书可供食用农产品品质安全检测和拉曼光谱技术应用方面的研究人员、食品安全相关领域的研究生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

食用农产品品质拉曼光谱无损快速检测技术/彭彦昆著. —北京:科学出版社, 2019.2

ISBN 978-7-03-059235-4

I. ①食… II. ①彭… III. ①农产品—品质—无损检测 IV. ①S37

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 250721 号

责任编辑:李秀伟 / 责任校对:严娜

责任印制:张伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 2 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2019 年 2 月第一次印刷 印张: 19

字数: 380 000

定价: 158.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

食品品质安全关乎民生,如何精准快速地检测食用农产品的品质成为食品产业链中最重要的课题之一。近年来,食品检测技术发展飞速,尤其是光谱无损检测的发展,推动了食品品质安全检测及监管技术进入到一个崭新的阶段——从传统人工抽样、耗时费力的破坏性检测手段向着快速的、精准的、无损的检测技术方向发展。尤其,作为传统检测方法的补充,拉曼光谱技术较其他光谱技术具有更独特的优势。拉曼光谱是分子对激发光的散射现象,携带物质特定的光谱特征信息,在食品、农产品安全及生物医学、化工、医药、环保等领域得到了广泛应用,而本书则针对食用农产品品质检测方面系统介绍拉曼光谱技术。

本书基于拉曼光学原理和方法,以大宗食用农产品为对象,以其品质和安全属性为检测指标,凝集和论述了国内外拉曼光谱无损检测研究的最新理论和前沿技术,包括拉曼光学传感器设计、拉曼高光谱成像、拉曼光谱信号处理、拉曼光谱图像解析,以及基于拉曼光谱信息的食用农产品品质的预测模型建立方法、农产品品质的无损检测技术及系统装备技术等。根据农产品的不同种类和品质安全指标,采用的拉曼光学检测技术也不同。本书针对果蔬、肉品、粉状和液态农产品及禽蛋、水产品、蜂产品等不同的检测对象,结合大量的实例,按章分门别类详细阐述了国内外拉曼光谱无损检测的最新研究方法、技术和装备、应用状况和发展趋势,反映了作者及其研究团队近年来的重要科研成果与经验总结。

全书共分 8 章,第 1 章为绪论,介绍了拉曼光谱检测的基本理论方法;第 2 章主要介绍拉曼光谱检测技术的构成、拉曼光谱数据的解析方法等;第 3 章介绍了果蔬品质安全的拉曼光谱检测方法和技术;第 4 章介绍了肉品品质安全的拉曼光谱检测方法和技术;第 5 章介绍了粉状农产品掺伪的拉曼光谱检测方法和技术;第 6 章介绍了液态农产品品质安全的拉曼光谱检测方法和技术;第 7 章介绍了禽蛋、水产品、蜂产品等其他农产品品质安全的检测方法和技术;第 8 章列举了拉曼光谱检测技术在水果农药残留、肉品品质、粉末类农产品品质方面的应用实例。

本书作者一直从事农畜产品/食品质量安全和农业生产智能装备领域的研究,特别是利用可见/近红外、高光谱/多光谱成像、拉曼光谱及成像等高新技术致力于水果、蔬菜、畜产品、种子和粮食品质及安全的无损快速检测技术及装备研究。书中涉及的内容主要反映了 2007 年以来作者及其研究团队承担国家和省部级科研项目取得的成果,主要有国家自然科学基金、国家 863 计划、公益性行业(农业)

科研专项、国家科技支撑计划、国家重点研发计划项目、北京市自然科学基金等。作者通过在拉曼光谱数据分析、拉曼光谱检测手段、拉曼光谱检测装置系统等方面多年的不断研究积累，加之指导的 Sagar Dhakal、赵娟、翟晨 3 名博士生和多名硕士生多年连续的关于农产品品质拉曼无损快速检测的研究探索，形成了较完善的系统方法和实用技术。在多年的探索和实践不断地与同领域的研究者交流学习，使作者产生了编写此书以系统介绍拉曼光谱基本理论方法在食用农产品检测方面新技术的想法。

本书作者都是直接参与相关科研课题研究的重要技术骨干，其中第 1 章由彭彦昆编写，第 2 章由赵芳编写，第 3 章由李延编写，第 4 章由王文秀编写，第 5 章由郑晓春编写，第 6 章由孙宏伟和杨清华编写，第 7 章由李龙和马营编写，第 8 章由李延和魏文松编写，全书由彭彦昆负责策划、组稿、统稿、修订和审定。

在本书出版之际，衷心感谢在食用农产品拉曼光谱无损快速检测研究与实践过程中给予我们指导以及与我们合作的各位专家和学者。特别需要感谢的是，美国农业部农业研究机构（USDA-ARS）的 Kuanglin Chao 研究员、Jianwei Qin 研究员在多年的合作中给予的重要指导和帮助。感谢研究团队的李永玉副教授、汤修映教授、江发潮教授的密切合作。由衷地感谢科学出版社及责任编辑对本书的出版付出的辛劳和心血。

本书可供农产品品质安全检测研发人员和管理人员参考使用。作者期待本书能起到抛砖引玉的作用，使读者对农产品拉曼光谱技术有所了解，有益于读者系统掌握农产品光学无损检测技术，全面了解农产品品质无损检测现状，提升农产品拉曼光谱无损检测实用技术及装置的创新研发技能。

在编著过程中，我们力求全面、准确地呈现食用农产品拉曼光谱检测前沿技术，但是由于水平所限，疏漏在所难免，恳请各位读者批评指正，敬请各位专家不吝赐教。

作 者

2018 年 11 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 拉曼光谱的发展历程	1
1.2 拉曼光谱的理论	2
1.3 拉曼光谱的特点	4
1.4 拉曼光谱检测机理	6
1.4.1 定量分析	6
1.4.2 定性分析	7
1.5 拉曼光谱技术的应用	8
1.6 农产品拉曼光谱检测的发展趋势	9
参考文献	11
第 2 章 拉曼光谱检测技术的特征	13
2.1 拉曼光谱技术分类	13
2.1.1 激光共振拉曼光谱技术	13
2.1.2 傅里叶变换拉曼光谱技术	14
2.1.3 显微拉曼光谱技术	15
2.1.4 表面增强拉曼光谱技术	16
2.1.5 拉曼光谱成像技术	18
2.2 拉曼光谱技术硬件系统构成	19
2.2.1 光源	19
2.2.2 光谱仪	20
2.2.3 检测器	21
2.3 农产品品质拉曼特征及提取	23
2.3.1 基于 Voigt 函数的光谱解析	23
2.3.2 基于 IHM 算法的光谱解析	24
2.3.3 基于光谱解析的特征提取	25
2.4 拉曼光谱数据解析方法	26

2.4.1	预处理	26
2.4.2	预测模型建立	32
2.4.3	模型评价指标	36
	参考文献	37
第3章	果蔬品质安全的拉曼光谱检测	41
3.1	果蔬拉曼光谱检测的现状	41
3.1.1	果蔬品质参数检测现状	41
3.1.2	果蔬安全参数检测现状	42
3.2	品质参数检测	44
3.2.1	内部品质检测	44
3.2.2	外部品质检测	49
3.3	安全参数检测	52
3.3.1	水果农药残留检测	54
3.3.2	蔬菜农药残留检测	76
	参考文献	92
第4章	肉品品质安全的拉曼光谱检测	96
4.1	肉品评价参数及研究现状	96
4.1.1	品质参数	97
4.1.2	安全参数	99
4.1.3	鉴别分析	101
4.2	肉品品质参数拉曼光谱检测	101
4.2.1	食用品质拉曼光谱检测	102
4.2.2	营养品质拉曼光谱检测	109
4.2.3	加工品质拉曼光谱检测	112
4.3	肉品安全参数拉曼光谱检测	114
4.3.1	微生物含量检测	114
4.3.2	有毒有害添加物残留检测	117
4.4	肉品鉴别分析的拉曼光谱检测	133
	参考文献	136
第5章	粉状农产品掺伪的拉曼光谱检测	139
5.1	粉状农产品检测研究现状	139
5.1.1	小麦粉检测研究现状	139

5.1.2	奶粉检测研究现状	141
5.1.3	调味品检测研究现状	142
5.2	小麦粉中添加物拉曼检测	144
5.2.1	过氧化苯甲酰	144
5.2.2	抗坏血酸	148
5.2.3	过氧化苯甲酰及抗坏血酸混合	150
5.3	奶粉中添加物拉曼检测	152
5.3.1	奶粉掺假检测	153
5.3.2	有害物质检测	158
5.4	调味品中添加物拉曼检测	169
5.4.1	苏丹红	169
5.4.2	罗丹明	172
5.4.3	酸性橙 II 和碱性橙 II	175
	参考文献	177
第 6 章	液态农产品品质安全的拉曼光谱检测	179
6.1	液态农产品检测研究现状	179
6.2	食用油	180
6.2.1	成分检测	181
6.2.2	种类鉴别	184
6.2.3	品质检测	185
6.2.4	真伪掺假鉴别	189
6.3	牛奶	191
6.3.1	成分检测	192
6.3.2	非法添加物检测	195
6.4	酒类	197
6.4.1	真假酒鉴别	197
6.4.2	酒成分及品质检测	201
6.4.3	有害添加物检测	207
6.5	饮料	210
6.5.1	成分检测	210
6.5.2	添加剂检测	210

参考文献	219
第7章 其他农产品品质安全检测	226
7.1 禽蛋品质的拉曼光谱检测	226
7.1.1 禽蛋拉曼光谱检测的现状	226
7.1.2 禽蛋中有害残留物检测	228
7.1.3 禽蛋种类鉴别	238
7.2 水产品品质的拉曼光谱检测	243
7.2.1 水产品中禁用药物的拉曼光谱检测	243
7.2.2 水产品中抗生素的拉曼光谱检测	244
7.3 蜂产品品质的拉曼光谱检测	247
7.3.1 蜂蜜中果糖和葡萄糖含量的检测	247
7.3.2 蜂蜜中有害残留物的检测	250
7.3.3 掺假蜂蜜的检测	252
7.3.4 蜂蜜种类的鉴别	252
7.4 茶叶品质的拉曼光谱检测	254
7.4.1 茶叶中有害残留物检测	254
7.4.2 茶叶中有害添加物检测	258
7.4.3 茶氨酸含量的拉曼光谱检测	261
7.4.4 茶叶种类的鉴别	262
参考文献	266
第8章 拉曼光谱检测系统的构成与应用	270
8.1 拉曼光谱检测系统的构成	270
8.1.1 硬件组成	271
8.1.2 实时检测分析软件	272
8.1.3 分析预测模型	273
8.2 水果农药残留的拉曼光谱检测系统	273
8.2.1 系统构成与工作过程	273
8.2.2 系统特点与性能	275
8.2.3 系统应用场合	275
8.3 肉品品质的拉曼光谱检测系统	276
8.3.1 肉品激光拉曼光谱检测系统	276

8.3.2 肉品便携式拉曼光谱传感器系统	278
8.4 粉末类农畜产品的拉曼光谱检测系统	282
8.4.1 系统构成与工作过程	283
8.4.2 系统特点与性能	284
8.4.3 系统应用场合	286
参考文献	286
附录 1 拉曼光谱化学键归属表	289
附录 2 典型农药的特征拉曼波数	290
附录 3 典型兽药的特征拉曼波数	291

第 1 章 绪 论

拉曼光谱技术是 20 世纪 20 年代逐步发展起来的一项技术, 由于具有无损、信息丰富、无须样品制备等优点, 被广大科研人员所重视, 并进行了长期有效的研究, 在食品安全、生物、制药、反恐、材料、地质、半导体、环境监测等众多领域得到了越来越广泛的应用, 目前已发展成为一项非常成熟的技术。

1.1 拉曼光谱的发展历程

Smekal 等^[1]于 1923 年最早提出了光的非弹性散射理论, 即当光通过某一介质时, 由于两者的相互作用, 散射出的光的频率发生变化, 相位也出现随机改变。Raman 等^[2]于 1928 年利用汞弧灯的 435.83 nm 绿光照射四氯化碳溶液, 观察其散射光, 首次发现了光的非弹性散射现象的存在, 从实验上证实了 Smekal 的理论。人们命名这种非弹性散射为拉曼散射, 以此来纪念 Raman 的贡献。

1928 年拉曼散射效应被发现以后, 拉曼效应的研究受到了广泛的追捧, 逐渐形成了一项新的技术——拉曼光谱分析技术。由于拉曼散射光经过了物质的调制, 携带了物质的结构信息, 所以可以利用物质的拉曼光谱来研究物质结构。尽管拉曼光谱的获取在实验技术上存在着诸多困难, 如拉曼散射光强度很弱, 约为入射光强的 $1/10^6$, 人们难以观察到微弱的拉曼散射信号, 对于高阶的拉曼散射信号更是难以探测, 激发光源的能量较低, 所需曝光时间长, 样品用量大, 且要求样品无色、无荧光、无尘埃等, 但与当时刚刚发展起来的红外光谱分析技术相比, 拉曼光谱分析技术更加方便易行, 因此 1928~1940 年拉曼光谱分析技术成为研究物质结构的主要手段。

20 世纪 40~60 年代, 由于拉曼散射效应实验条件的诸多限制, 拉曼效应信号太弱, 并且要求被测样品的体积必须足够大、无色、无尘埃、无荧光等, 制约了拉曼光谱的发展。同时红外光谱技术取得了长足的进步, 市场上出现了用于红外光谱分析的商业化仪器, 使得拉曼光谱分析技术的发展进入低谷。直到 1960 年, 激光技术的发展使拉曼技术得以复兴。激光束由于具有高亮度、方向性和偏振性等优点, 成为拉曼光谱的理想光源。加上高分辨率、低杂色光的双联或三联光栅单色仪, 以及高灵敏度的光电接收系统的应用, 使拉曼光谱技术得以快速的发展。20 世纪 70 年代以后, 随着显微拉曼光谱技术的发展, 拉曼光谱技术已经可以对微米量级的样品进行分析。

1974 年, Fleischmann 等第一次在实验中发现了表面增强拉曼效应, 拉开了增强拉曼技术研究的大幕, 而后相继出现了共振增强拉曼光谱技术、针尖增强拉曼光谱技术等增强拉曼技术, 大大地提高了拉曼光谱的检测灵敏度。20 世纪 80 年代以后, 纤维光学探针被引入拉曼光谱技术, 使得拉曼光谱的远程测量成为可能。这个时期拉曼光谱分析技术被广泛应用于工业生产中的远程控制及检测。90 年代以后, 出现了傅里叶变换拉曼光谱技术, 傅里叶变换拉曼光谱仪可以显著降低甚至消除样品的荧光背景, 提高光谱信噪比。电荷耦合元件 (charge-coupled device, CCD) 探测器技术不断成熟, CCD 探测器的引入使得拉曼光谱的测量时间大大减少, 拉曼光谱仪的实时性显著提高。21 世纪以来, 随着光学技术及工艺的不断进步, 光学元器件的质量不断提高, 光谱仪器的性能也不断提升。

1.2 拉曼光谱的理论

当一束光照射到固体、液体、气体等物质表面时, 光分子与物质分子之间会发生反应, 大部分的光被所照射的物质吸收、透过或反射, 小部分的光则被物质散射。在光散射现象中, 如图 1-1 所示, 当一束频率为 ν_0 的单色光 (如激光) 照射到待测物分子上, 大部分光子与分子之间不发生能量交换, 仅改变传播方向, 而不改变其频率, 这种碰撞被称为弹性碰撞, 这种现象被称为瑞利散射 (Rayleigh scattering)^[3,4], 占总散射光强度的 $10^{-6} \sim 10^{-10}$ 。例如, 晴朗的天空呈现蔚蓝色便是由于瑞利散射。另一部分光子与分子之间发生能量交换, 使光子不仅改变运动方向, 频率也发生改变, 这种碰撞被称为非弹性碰撞^[5,6]。发生非弹性碰撞的光子吸收或释放能量后会改变原有的波动频率和方向, 并抑制或激发待测分子振动, 这种能反映分子转动、振动信息的非弹性散射被称为拉曼散射。其中, 反斯托克斯 (Anti-Stokes) 散射是光子吸收能量后传播频率增加, 而斯托克斯 (Stokes) 散射则是释放能量后波动频率下降^[7]。对于任何物质, 受单色光激发的反斯托克斯效应总是伴随着斯托克斯效应产生或消失, 其波峰位置的相对频移量相同。

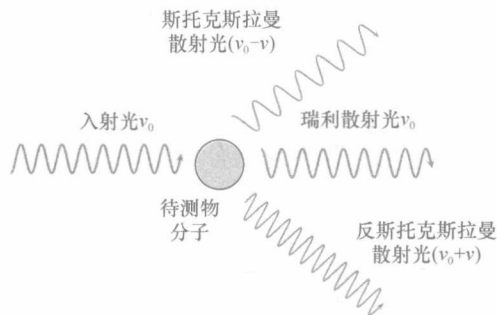


图 1-1 光与物质作用^[8]

由玻尔兹曼 (Boltzmann) 定律可知, 处于振动基态的光子数要远大于处于激发态的光子数, 因此斯托克斯散射要远大于反斯托克斯散射。其强度比如公式 (1-1) 所示。

$$\frac{I_{\text{Anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0 + \nu} \right)^4 \exp\left(\frac{-h\nu}{KT}\right) \tag{1-1}$$

式中, ν_0 为激发光的频率; ν 为散射光的频率; h 、 K 分别为普朗克 (Planck)、玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。因此, 当激发光频率和绝对温度恒定时, 相对波数越大, 其对应位置产生的两种散射比 (Stokes/Anti-Stokes 散射) 也就越大。

根据量子理论, 分子运动是遵循量子规律的, 通常使用能级的概念来代表分子系统, 认为分子基团是在各个能级上运动的, 当入射光照射到样品上时, 样品吸收入射光到达一个很高的虚态, 然后再从这个虚态跃迁到实际的各个分子能级上。如果分子回落到一个较高的能级, 发出的光子的能量小于入射光子, 这就是斯托克斯拉曼散射 (Stokes Raman scattering); 如果分子回落到一个较低的能级, 发出的光子的能量大于入射光子, 这种现象则被称为反斯托克斯拉曼散射 (Anti-Stokes Raman scattering) [9]。瑞利、斯托克斯和反斯托克斯拉曼散射过程分子能级跃迁示意图如图 1-2 (a) 所示。其中, E_0 为基态, E_1 为振动激发态, $E_0 + h\nu_0$ 、 $E_1 + h\nu_0$ 为激发虚态。斯托克斯和反斯托克斯线与瑞利线之间的频率差分别为式 (1-2) 和式 (1-3)。

$$\nu_0 - (\nu_0 - \nu) = \nu \tag{1-2}$$

$$\nu_0 - (\nu_0 + \nu) = -\nu \tag{1-3}$$

两者其数值相等, 符号相反, 说明拉曼谱线对称地分布在瑞利线的两侧, 如图 1-2 (b) 所示。根据玻尔兹曼定律, 常温下处于基态 $E_0=0$ 的分子数比处于激发态 $E_1=1$ 的分子数多, 遵守玻尔兹曼分布, 因此斯托克斯线的强度 (I_s) 远大于反斯托克斯线的强度 (I_{as}), 在拉曼光谱分析中, 通常测定斯托克斯散射线。

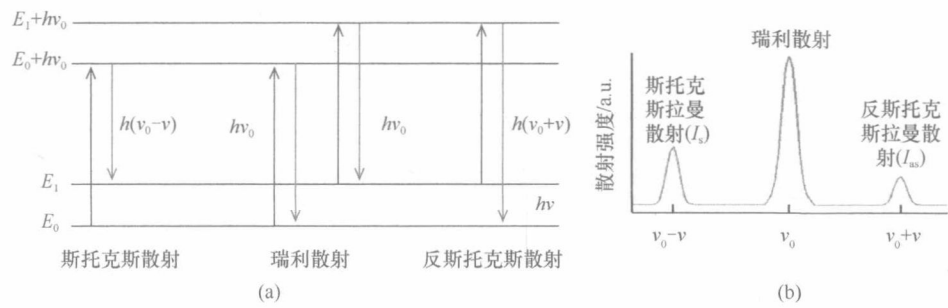


图 1-2 拉曼光谱原理示意图

(a) 拉曼散射过程能级跃迁; (b) 拉曼散射和瑞利散射的关系

拉曼位移通常用相对瑞利线的位移表示其数值, 瑞利线的位置为零点, 位移为正数的是斯托克斯位移。对于发荧光的分子, 有时用反斯托克斯位移。

通常将拉曼散射强度相对波长的函数图称为拉曼光谱图。纵坐标是散射强度，可用任意单位表示；横坐标是拉曼位移（Raman shift），即拉曼散射光频率与激发光频率之差取绝对值，是非弹性散射最主要的特征量，单位是波数，即 cm^{-1} 。拉曼光谱主要有 5 个特征参数，即频移、强度、偏振、峰宽及峰强。拉曼散射是待测物质固有的物理特性，通过对光谱特征信息的提取和分析可精确地获得物质组成。

频移位移的大小和方向及强度变化与基团所处的化学环境有关，即反映了分子的张力或应力状态。拉曼频移是拉曼散射光相对于入射光的频移量，频移是介质内部的结构所决定的，取决于分子振动能级的分布，与激光光源的种类、功率、激发线无关，因此具有特征性。不同的分子有不同的振动能级，反映了特定能级的变化，它以光谱的形式被记录和采集下来。据此可以判断出分子中含有的化学键或基团，从而获得分子的指纹图谱信息达到检测的目的。拉曼强度与键的本质和物质的浓度有关。因此，拉曼光谱具有定性、定量检测物质成分的潜力^[10]。

1.3 拉曼光谱的特点

就分析测试而言，拉曼光谱和红外光谱相配合使用可以更加全面地研究分子的振动状态，提供更多的分子结构方面的信息，但它们的发生机制是不一样的。拉曼光谱是分子对激发光的散射，而红外光谱则是分子对红外光的吸收，但两者均是研究分子振动的重要手段，同属分子光谱。一般来讲，分子的非对称性振动和极性基团的振动，都会引起分子偶极距的变化，因而这类振动是红外活性的；而分子对称性振动和非极性基团振动，会使分子变形，极化率随之变化，具有拉曼活性。因此，同原子的非极性键的振动，如 C—C、S—S、N—N 键等，对称性骨架振动，均可从拉曼光谱中获得丰富的信息。而不同原子的极性键，如 C=O、C—H、N—H 和 O—H 等，在红外光谱上有反映。相反，分子对称骨架振动在红外光谱上几乎看不到。可见，拉曼光谱和红外光谱是相互补充的^[11, 12]。为了便于理解，表 1-1 列出了拉曼光谱和红外光谱的对比。

表 1-1 拉曼光谱和红外光谱的对比

	拉曼光谱	红外光谱
相互关系	(1) 给定基团的红外吸收波数与拉曼位移完全相同，两者均在红外光区，都反映分子的结构信息 (2) 拉曼位移相当于红外吸收频率。红外光中能得到的信息在拉曼中也会出现。两者为互补关系	
产生机理	电子云分布瞬间极化产生诱导偶极	振动引起偶极矩或电荷分布变化
入射光	可见光	红外光
检测光	可见光的散射	红外光的吸收
谱带范围	40~4000 cm^{-1}	400~4000 cm^{-1}

续表

拉曼光谱		红外光谱
水	可作溶剂	不能作为溶剂
样品测试装置	玻璃毛细管作样品池	不能用玻璃仪器
制样	固体样品可以直接检测	需要研磨制成溴化钾片
解析要素	拉曼光谱也同样有三要素，此外，还有退偏振比	解析三要素（峰位、峰强、峰形）
信号	非极性基团谱带强（S—S、C—C、N—N）	极性基团谱带强（C=O、C—Cl）
检测定位	容易表征碳链振动	较容易测定链上的取代基

随着测定分析技术和仪器设备的日益完善，拉曼光谱的应用范围越来越广泛。其操作简便、样品无须预处理和可在水溶液环境下测定等优势会更加明显，灵敏度不断提高，应用价值也会更加重要。由于拉曼光谱是光的散射现象，所以对待测样品的透明度和状态并无特殊要求。因为水的拉曼散射较弱，所以拉曼光谱法适用于测试水溶液体样品。此外，如果激发光是单色光，拉曼光谱可以用玻璃作光学材料。现代拉曼光谱仪所用的激发光源一般为单色性极好的激光，这样可以较大地增强拉曼效应。通常来说，拉曼光谱具有以下特点。

（1）快速、无损、无污染，谱峰特征性强

采用多通道检测器大幅提高了拉曼光谱的测量速度，使实时检测成为可能。拉曼分析通常是非破坏性的，并且不要求做样品预处理，无须样品制备、不破坏样品、不产生污染。拉曼谱峰丰富而尖锐，重叠谱带较少，适合于数据库搜索、差异分析及定量研究，使其在食品、农产品及材料、化工、高分子、医药、环保等领域得到了广泛应用^[13]。拉曼散射的强度通常与散射物质的浓度呈线性的关系，这为样品的定量分析提供了有效手段。

（2）测量方式灵活

对于待测样品的形态没有特定的要求，无论是固体、液体、气体，都能进行测量。由于待测样品无须预处理，而且拉曼激光可透过容器、薄膜照射样品产生信号，能实现非侵入式检查。激光聚焦部位通常在毫米级别，因此只需少量样品就能测量。通过显微拉曼技术可将激光进一步聚焦，来研究更小面积的样品。

（3）水溶液分析、低浓度检测

水的红外吸收峰较强，因此红外光谱不适用于水溶液的分析。水分子化学键的不对称性，使其在拉曼光谱中的信号极其微弱^[14]。因此，拉曼光谱是研究水溶液的理想工具。拉曼光谱技术灵敏度高，有着很低的检测限，一般可达 10^{-3} g/L。近几年的研究表明，运用 CCD 技术，结合拉曼光谱的高灵敏特性，采用共振表面增强拉曼光谱技术，可获得超高灵敏度的检测限，可达 $\mu\text{g/L}$ 、 pg 或 fmol ，检测下限直逼单分子。

(4) 不受单色光源频率的限制

拉曼光谱的频移不受单色光源频率的限制，因此单色光源的频率可以根据样品而有所选择，而近红外光谱的光源不能随意调换。拉曼散射光可以在紫外和可见光波段进行测量，由于紫外光和可见光能量很强，因此在此波段进行测量比红外光波段更容易且效果更好。

(5) 稳定的系统结构、可远距离在线分析

利用拉曼激光光纤技术开发的便携式拉曼光谱仪，采用无动件设计方式，具有良好的稳定性与可靠性。拉曼光谱仪使用方便，维护工作量少。借助长达数百米、信号传输率高的石英光纤，可使激光器、检测器等核心器件远离测量样品，使拉曼分析技术适用于恶劣工况与危险环境。

与此同时，拉曼光谱也有一些缺点。例如，不同振动峰重叠和拉曼散射强度容易受光学系统参数等因素的影响，产生的荧光现象对傅里叶变换拉曼光谱分析形成干扰；在进行傅里叶变换光谱分析时，常出现非线性的问题；任何一物质的引入都会给被测物体系带来某种程度的污染，由此可能产生一些误差，会对分析的结果产生一定的影响。

1.4 拉曼光谱检测机理

分析拉曼光谱的目标是探测有关样品的某些信息。这些要探测的信息主要包括元素、成分、分子取向、结晶状态及应力和应变状态。它们隐含在拉曼光谱各拉曼峰的高度、宽度、面积、位置（频移）和形状中。分析内容通常有三部分：确定拉曼光谱中含有待测信息的部分光谱；将有用的拉曼信号从光谱的其他部分（噪声）中分离出来；确立将拉曼信号与样品信息相联系的数学关系（或化学计量关系）。

1.4.1 定量分析

应用拉曼光谱技术做定量分析的基础是测得的分析物拉曼峰强度与分析物浓度间有线性比例关系。也就是说，分析物的拉曼峰面积（或峰强度）与分析物浓度间的关系曲线是直线，这种曲线被称为标定曲线。通常对标定曲线应用最小二乘方程拟合以建立数学预测模型，据此从拉曼峰面积（或峰强度）预测得到分析物浓度。

影响拉曼峰面积或峰强度的原因不只有分析物浓度还有其他因素。例如，样品的透明程度和插入收集光系统的薄膜。所以，几乎所有拉曼定量分析在建立标定曲线之前都使用某种类型的内标，以修正这些因素对拉曼峰面积或高度的影响。

有时候,当分析物浓度变化时,样品中所有成分的浓度也发生变化。这种情况下,可使用样品所有成分的总和作为内标。内标法和外标法的概念容易混淆,所谓内标法是指在样品中不加入任何其他基准物,只以样品溶剂中某些稳定的波峰作为标准进行的测定。而外标法则是指在样品中加入一定的基准物,以基准物的特征峰作为标准进行的测定。外标法一般用于校正纵坐标的测定误差,也就是用于分析仪器的校准,而横坐标的误差,一般仅为波数的十分之几,因此在内标法中是将样品的波峰与参考波峰的比值作为校正依据的,这就是内标法和外标法的主要功能^[15]。它们的应用范围不同,必须正确加以运用。

分析物拉曼峰有时会与其他拉曼峰相重叠。所测定的分析物拉曼峰面积就可能包含了其他峰面积的全部或一部分。如果分析物浓度变化时,其他拉曼峰的形状和面积不发生变化,那么它们对分析物拉曼峰面积的贡献是不变的。最终的标定曲线就仍然呈线性,分析物浓度的测定可照常进行。若其他峰的面积或高度发生变化,它们对分析物峰面积的贡献就不是常量,标定曲线就失去了其标定功能。

有几种方法可减除其他拉曼峰对所测分析物拉曼峰面积的影响。峰高度测量对部分峰重叠的敏感性比峰面积测量要小。若分析物峰形状不随浓度变化而变化,其峰面积就正比于峰高度,这样峰高度相对于被分析物浓度的标定曲线是线性的,可用于分析待测物浓度。虽然峰高度标定对峰重叠引起的偏差比较不敏感,但其精确度较低,这是因为对峰高度所测量的光子数比峰面积要少得多。拉曼光谱的数学调匀可使峰高测定含有更多的光子。在最好的调匀情况下,调匀峰的高度测量能基本上等效于峰面积的测量^[16]。

多元材料的性质通常由组成成分的联合影响决定。这类材料的拉曼光谱可能包含有这些性质的信息,但是只对个别峰的测量是不够的,即使这个峰在光谱中是独立的,不与其他峰有任何交叠。为了测定某些感兴趣的性质,综合考虑一些峰的峰面积、形状或频移是需要的。

1.4.2 定性分析

对于同一物质,若用不同频率的入射光照射,所产生的拉曼散射频率也不同,但是其拉曼位移始终是一个确定值,这就是拉曼光谱表征物质结构和定性鉴定的主要依据。定性分析可以用人工测定,也可用光谱数据库搜索测定。用拉曼光谱进行样品鉴别的人工测定如同进行侦查工作,必须将从拉曼光谱得到的某些线索与样品的其他资料相联系。拉曼峰位置表明某种基团的存在,相对峰高表明样品中不同基团的相对数量,基团峰位置的偏移则可能来源于近旁基团的影响或某种类型的异构化。红外吸收光谱常用来与拉曼光谱相对比,一旦对样品鉴别有了确定的设想,通常分析人员会找到这种材料或类似材料的确切拉曼光谱,以便做进一步证实^[17]。