

教学拉曼光谱仪的模块化组装及实验教学应用

叶为春^{1,*}, 杨海朋^{2,*}, 潘婷¹, 范祥花¹, 杨秀佳¹, 王然¹, 马萌萌¹, 徐鑫鑫¹,
张保新¹, 沈永雯¹, 曾智聪^{1,*}

¹兰州大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(兰州大学), 兰州 730000

²深圳大学材料学院, 广东 深圳 518060

摘要: 鉴于拉曼光谱在分析检测上的独特优势, 本文研制一款体积小、成本低、适合拆卸组装的教学型拉曼光谱仪, 以培养学生在化学测量学领域上的拔尖综合能力; 利用自主开发的仪器部件进行模块化设计和组装, 开展具有科学性和趣味性的拉曼光谱检测应用。在理解拉曼光谱技术原理的同时掌握拉曼测试技能, 提升学生的知识综合应用能力、动手能力和创新意识, 帮助学生深入理解科学仪器内在构造、仪器设计和性能优化, 激发学生的仪器创制热情。

关键词: 教学拉曼光谱仪; 模块化组装; 仪器调试; 拉曼检测; 教学应用

中图分类号: G64; O6

Modular Assembly and Educational Application of a Teaching Raman Spectrometer

Weichun Ye^{1,*}, Haipeng Yang^{2,*}, Ting Pan¹, Xianghua Fan¹, Xiujia Yang¹, Ran Wang¹,
Mengmeng Ma¹, Xinxin Xu¹, Baoxin Zhang¹, Yongwen Shen¹, Zhi-Cong Zeng^{1,*}

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Lanzhou University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

² College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, China.

Abstract: Raman spectroscopy offers unique advantages for analytical applications. In this study, a teaching Raman spectrometer was successfully developed to enhance students' comprehensive abilities in the field of chemical measurement science. The instrument is characterized by its compact size, low cost, and modular design, allowing for easy disassembly and reassembly. The self-developed components were designed for modular assembly, and the instrument was used in laboratory teaching to demonstrate Raman spectroscopy applications in both scientific and engaging ways. Through understanding the principles of Raman spectroscopy and mastering testing techniques, students can improve their practical skills, problem-solving abilities, and innovative thinking. This experiment offers students a deeper insight into the internal structure, instrument design, and performance optimization of scientific instruments, and is expected to stimulate their enthusiasm for instrument development.

Key Words: Teaching Raman spectrometer; Modular assembly; Instrument debugging; Raman detection; Educational application

收稿: 2024-09-03; 录用: 2024-10-30; 网络发表: 2024-12-17

*通讯作者, Emails: yewch@lzu.edu.cn (叶为春); yanghp@szu.edu.cn (杨海朋); zengzc@lzu.edu.cn (曾智聪)

基金资助: 兰州大学2023年度教育教学改革研究项目(202317); 基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20232015); 深圳大学教学改革研究项目(2010901); 教育部化学“101计划”——化学测量学实验课程建设项目

拉曼光谱是一种基于分子转动/振动信息的分子光谱,从分子层面识别和区分物质的结构、组成及分子间相互作用,被称为“指纹图谱”^[1]。同时,拉曼光谱对样品检测无需特殊处理,不受水分子干扰,具有检测速度快、样品无损耗、检测成本低等优点,成为分析物质成分与结构的重要方法^[2,3]。近年来,拉曼光谱在生物医学、分子生物学、环境保护、材料学等领域的研究与应用得到了高度关注和强劲发展^[4,5]。

常言说,工欲善其事,必先利其器。拉曼光谱仪是开展拉曼光谱分析教学的关键。然而,科研级拉曼光谱仪价格昂贵、维护成本高,目前仅少数院校如北京大学、厦门大学、吉林大学、兰州大学等有开设拉曼光谱相关的实验课程,而大部分的高等院校还并未开设。同时高昂的价格易致使实验教学中人均台数不足,学生缺乏充足有效的仪器操作训练^[6]。此外,传统仪器实验教学重视仪器的工作原理,而对仪器内部结构和部件往往是“纸上谈兵”,枯燥的抽象原理和复杂的精密结构极大限制了学生对仪器内部构造和原理的学习积极性,因为缺乏必要的训练,化学专业学生对仪器设计和改造的参与度低。

为了让学生在课堂上自主搭建和调试仪器成为可能,笔者借助全国大学生化学实验创新设计大赛,开发出一套可用于学生自行搭建和调试的教学型拉曼光谱仪。本文介绍了拉曼光谱仪的基本构造和模块化设计理念,开展仪器性能参数表征,展示其在分子识别和材料鉴定等方面应用范例,以培养学生的仪器攻关创新能力,增强学生对仪器设备国产化的信心和责任感,尽力满足社会对既懂化学、仪器原理,又懂仪器开发制造的新型复合型人才的迫切需要^[7-9]。

1 仪器结构设计理念及功能特点

1.1 仪器结构设计理念

教学型拉曼光谱仪的设计理念是以实验教学实际需求为导向、以仪器部件结构模块化组装为思路,便于学生自主组装和调试。具体如下:

(1) 保障仪器性能优良和稳定性的同时,简化仪器构造,降低仪器成本,助力拉曼光谱在本科教学中的推广。

(2) 仪器部件结构模块化组装,便于学生自主组装和调试,同时降低仪器的损伤率,保证教学稳定运行。

(3) 仪器内部结构可视化,打破传统的“黑箱子”教学模式。结合自主研发的激光器、光谱仪和光电探测器等核心模块,理解其核心要点、性能影响因素,熟悉仪器从设计、搭建、调试到检测应用的全流程。

(4) 设置护目镜、功率衰减片等安全保护措施,避免激光对学生的伤害,尤其对人眼的损伤。

1.2 仪器总体结构

拉曼散射的基本原理见图1A,与红外吸收和荧光发射不同,当光子被分子散射后,大部分的光子被弹性散射(也称瑞利散射),仅有十亿分之一(10^{-9})的光子发生非弹性散射(能量转移),即散射光的波长与入射波长不同。显微共聚焦拉曼光谱仪主要由显微照明系统、激发光源、拉曼滤光片、谱仪分光系统、光电检测系统和软件界面六大核心模块构成,其总体光路结构如图1B所示,即:1) 输出波长为532 nm的窄线宽激光,依次经过光学快门和功率衰减转盘,通过两反射镜调节后以小角度入射在0度边缘滤光片(edge filter),经反射后进入显微物镜激发样品,产生拉曼信号。2) 背向拉曼散射光原路返回穿过显微物镜和边缘滤光片,经透镜聚焦进入谱仪狭缝,由光栅分光后再次聚焦,最终在电荷耦合器件(CCD, Charge-Coupled Device)探测器上完成光电转换。3) CCD各像素上累积的电荷信号被对应时序电路转移、信号调理后被模数转换器(ADC, Analog-to-Digital Converter)采集,由单片机将数据传送给电脑,上位机软件接收数据并显示拉曼光谱谱图。

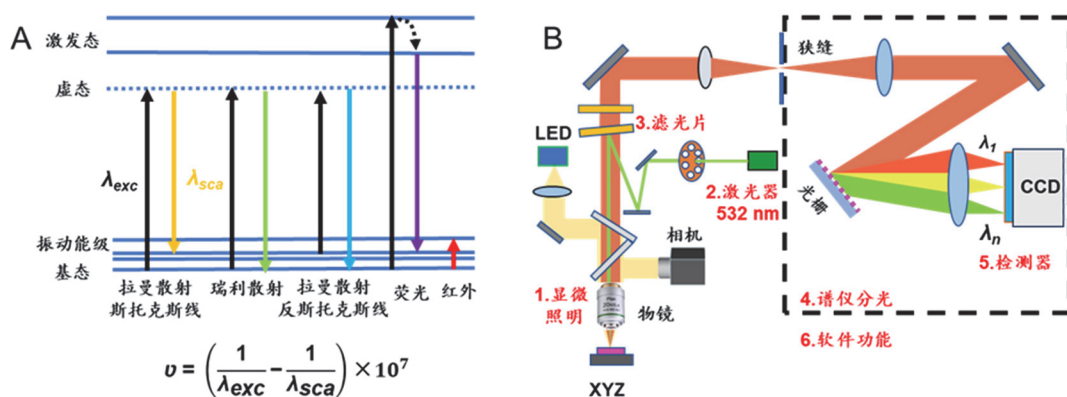


图1 (A) 拉曼光谱基本原理与对应能级图; (B) 拉曼光谱仪核心部件及光路结构

1.3 核心部件的功能特点

该拉曼光谱仪有六大核心模块，其功能特点如下。

(1) 显微照明系统：采用科勒照明，克服了临界照明的缺点，即灯丝的像不落在被检物平面上，实现均匀照明。结合显微照明，有利于实现对微区样品的观测和定位。

(2) 激发光源：即激光器，通过对波长为532 nm的普通激光笔进行改制，结合自制的恒流驱动电路和半导体热电制冷片(TEC, Thermo-Electric Cooler)，实现532 nm激光器。该激光器具有良好的单色性(约0.1 nm窄线宽)、稳定的输出功率(约35 mW)和高性价比。

(3) 拉曼滤光片：采用两片0度边缘滤光片(edge filter)，两片滤光片叠加后的光密度(OD, optical density)值可达12，可有效滤除瑞利线背景；同时确保了优异的低波数性能(约 50 cm^{-1})。

(4) 谱仪分光系统：对拉曼信号进行有效分光，其光通量、光栅刻线、谱仪焦长、光学像差和杂散光水平等都将显著影响谱仪的成像质量和分辨率。

(5) 光电检测系统：线阵CCD探测器通过自主开发的硬件驱动，采用TEC制冷片结合反馈进行控温，采用循环水冷可制冷至 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ (接近科研级仪器水准)，极大降低了暗电流水平对长时间曝光的影响。

(6) 软件界面：下位机采用单片机，结合C语言编程实现温湿度测量、CCD电荷转移时序控制和ADC信号采集。上位机电脑采用LabVIEW图形化编程，实现控制指令发送、数据接收和谱图显示。

2 模块化组装和调试评价

2.1 仪器部件模块化组装

(1) 教师提前完成拉曼光谱仪各部件内部电路的焊接，并确保各模块性能响应正常，确保光学和机械元件齐全。

(2) 由教师实验示教，让学生认识各模块的组成、作用和光路中的位置，熟悉基本的光路、机械和电路调试技能。

(3) 学生按照结构示意图(图1B)对各个模块依次组装，完成样品台固定、白光照明光路、激光激发光路。需要注意滤光片的角度，并确保激光和白光的焦平面重合。

(4) 调节将反射回的信号水平聚焦进入谱仪狭缝，可手动调节狭缝大小。

(5) 观察光栅衍射方向，调节1200刻线光栅的角度；调节透镜(焦距100 mm)位置，使瑞利线、样品的荧光信号或氖灯光谱聚焦在已制冷的线阵CCD (Sony, iLX554)上；切换回拉曼样品，微调狭缝、像面焦点位置等，使拉曼光谱信号最强；设置狭缝开孔(约 $30 \mu\text{m}$)，使其具有良好的共聚焦性能和光谱分辨率。教学拉曼光谱仪的整体实物图如图2A所示；图2B和2C分别为CCD探测器模块和激光器模块的结构示意图。

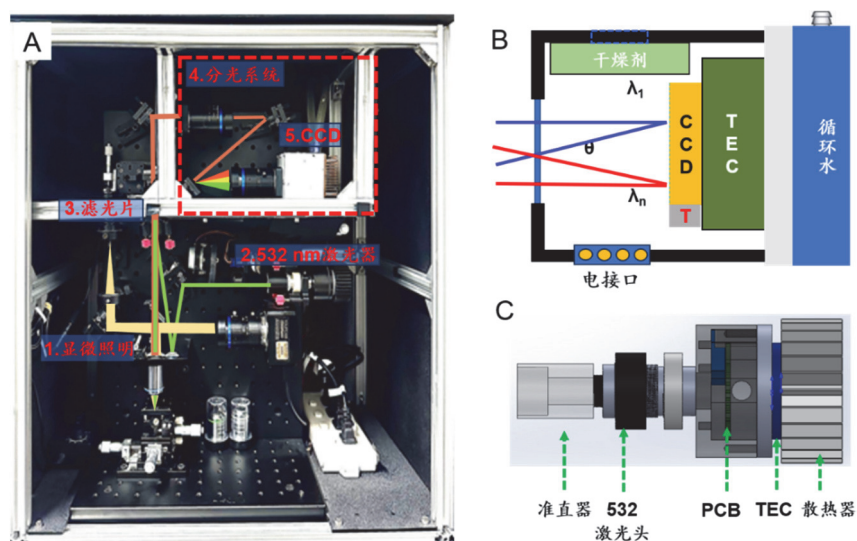


图2 教学拉曼光谱仪展示

(A) 搭建好的拉曼光谱仪实物图; (B) 自制CCD探测器结构示意图; (C) 自制激光器结构示意图

2.2 仪器性能评价

从以下点对搭建好的拉曼仪器进行性能评价, 相关测试结果如图3所示。

(1) 白光成像质量与光斑聚焦性能。

良好的显微照明系统有利于实现对微区样品的观测和定位。图3A为自搭建仪器对硅片表面薄层硫化钼(MoS_2)样品的白光成像及532 nm激光光斑聚焦图, 可见 MoS_2 薄膜边界及表面清晰, 激光光斑均匀, 可以准确定位微区样品, 该结果表明搭建的装置可满足显微观测的测量要求。

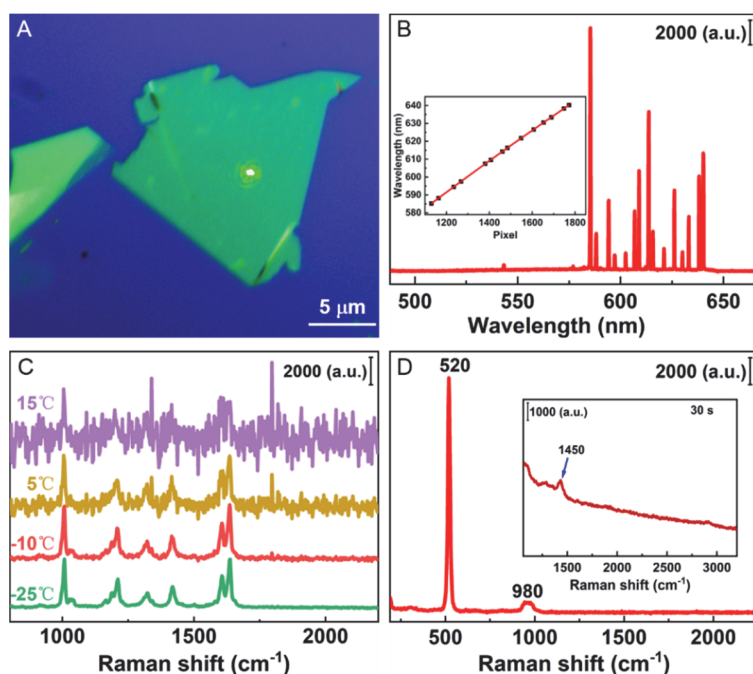


图3 (A) 硅片表面 MoS_2 的白光成像及激光聚焦图; (B) 汞灯的标准光谱, 插图为像素与波长的线性关系图; (C) 不同制冷温度下苯乙烯液体的拉曼光谱图(曝光时间5 s, 20×物镜, 数值孔径(NA, Numerical Aperture) = 0.4, 功率2.5 mW); (D) 硅片的拉曼光谱图(曝光时间1 s, 100×物镜, NA = 0.8, 功率6 mW), 插图为放大的硅片三阶峰(1450 cm^{-1})谱图(仅曝光时间增加至30 s, 其他测试条件不变)

(2) 谱仪波长覆盖范围、光谱分辨率和像素-波长-波数校准的准确性。

优异的谱仪校准是获得波长/波数信息的关键。由于CCD自身仅有像素信息，而要实现像素对波长和波数的校准转换，可参考文献^[10,11]进行计算。图3B插图为像素与波长的线性关系图，结果表明了像素-波长-波数校准的准确性，测得的氙灯的光谱展示了在最优参数配置下，其波长覆盖范围约110 nm，光谱分辨率约0.3 nm/pixel。

(3) 探究制冷温度对谱图质量的影响及表征仪器灵敏度。

由于TEC制冷将增加功耗，对于便携式拉曼光谱仪则需要在电池续航时间和仪器性能之间做出优化，通常便携式拉曼光谱仪的TEC制冷控制在室温。然而，CCD探测器暗电流噪声随温度的增加而显著提高，通常温度每升高6–9 °C则暗电流噪声将翻倍；此外基于长时间曝光的需要，因此亟待需要开发深度制冷的CCD探测器。

学生可自行设置CCD温度，探究暗电流噪声对拉曼谱图质量的影响。图3C为CCD工作温度分别为15 °C、5 °C、-10 °C和-25 °C条件下苯乙烯液体的拉曼光谱图，采谱时间为5 s。结果表明，随着CCD制冷温度的降低，暗电流噪声逐渐降低，在-25 °C下，苯乙烯液体拉曼光谱图的暗电流噪声最小，信噪比最好，可见，对CCD探测器深度制冷是提高拉曼光谱仪性能的重要因素。

拉曼仪器的灵敏度是另一关键的仪器性指标。通过光通量与光学成像质量的设计优化并结合深度制冷，获得了优异的硅片拉曼光谱图(图3D)，图中520 cm^{-1} (一阶峰)、980 cm^{-1} (二阶峰)、1450 cm^{-1} (三阶峰)属于单晶硅的特征峰，插图是三阶峰处的放大图，其信噪比优于10 : 1，达到科研级拉曼仪器的灵敏度，且仪器整体成本低，具有高性价比优势，为本实验教学应用的开展提供了可靠的保障。

3 拉曼光谱的实际检测应用

基于自组装好的拉曼仪器，进一步开展拉曼光谱的分析检测：利用其“指纹谱图”的特性开展样品的鉴别应用以及开展各种实际样品的检测应用。

3.1 样品的鉴别应用

拉曼光谱具有“指纹谱图”的特性，成为分子物质结构的有力鉴别工具。图4A对比了苯甲腈与苯乙烯的拉曼谱图。显然，2250 cm^{-1} 特征峰对应为C≡N基，而1650 cm^{-1} 特征峰则为C=C基，由此可通过相应的特征峰即可简单清晰地鉴别苯甲腈和苯乙烯^[12]。

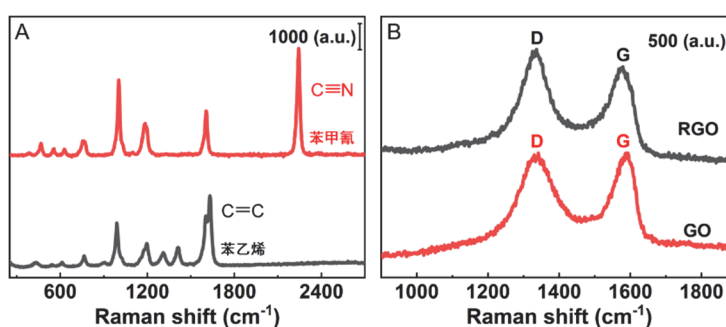


图4 (A) 苯甲腈和苯乙烯的拉曼光谱图；(B) GO和RGO的拉曼光谱图

石墨烯是由单层 sp^2 杂化碳原子构筑成的二维碳材料，具有优异的电学、光学、热学及机械性能，在电子器件、能量存储、催化和复合材料等领域显示出巨大的应用潜力^[13]。当前，批量制备石墨烯的方法是先采用氧化石墨剥离得到氧化石墨烯(GO)，再还原GO以消除GO上的含氧官能团和缺陷，并恢复共轭结构，即得到还原氧化石墨烯(RGO)。GO含有丰富的含氧官能团，而RGO呈现 sp^2 杂化碳原子结构，二者在导热导电性能上有很大的差别，因此，简单快速鉴别GO和RGO成为石墨烯应用必不可少的步骤。图4B显示了GO和RGO的拉曼谱图，无论GO还是RGO均含有两个特征峰(1353 cm^{-1}

和 1601 cm^{-1}), 对应为石墨烯的D峰和G峰。D峰由芳香环中 sp^2 碳原子的呼吸模式产生, D峰强度反映石墨烯的缺陷密度; G峰由碳环和碳链上所有 sp^2 原子对的拉伸振动引起^[14]。通常用D峰与G峰的强度比(I_D/I_G)来衡量碳材料的无序度^[15]。从图4B可以得出, GO和RGO的 I_D/I_G 值分别为0.95和1.14, 这是因为还原后的 I_D/I_G 值显著增大, 其缺陷密度减小, 由此实现了对GO和RGO的鉴别。

3.2 开展实际样品的检测应用

通过挑选不同类型的待检测样品, 如晶体、粉末、溶液, 药物, 玉石和表面增强拉曼(SERS), 以提高学生的显微操作动手能力。这些样品可包括: 硅片、高序石墨(HOPG)、二硫化物等二维材料, 硝酸铵等无机盐, 金刚石、翡翠珍珠等玉石, 聚苯乙烯等塑料, 感冒药片, 对巯基苯甲酸(4-MBA)溶液等。学习对分子的振动峰进行归类, 亦可开展溶液浓度的定量分析。图5为利用搭建的拉曼仪器开展的部分实际样品的测试结果, 从多样的分析物质种类(玉石、药物等)可以看出, 具备物质“指纹”特征的拉曼光谱技术具有巨大的应用前景。

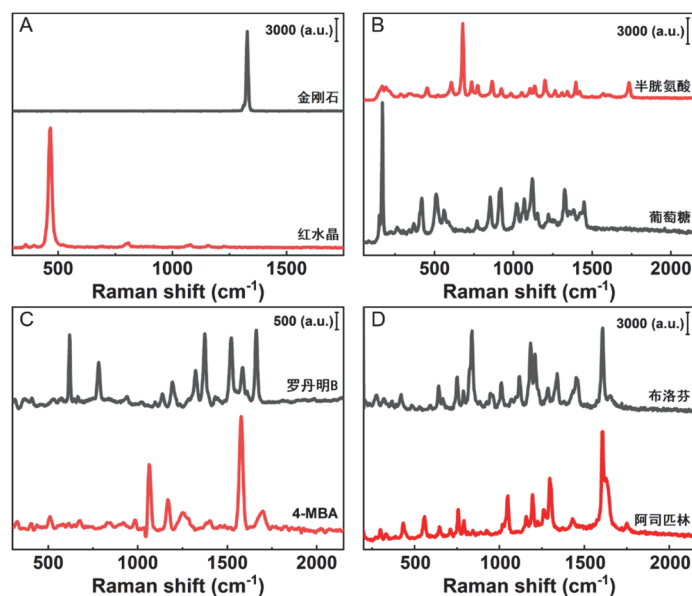


图5 各样品的拉曼光谱图

4 实验注意事项

- (1) 显微共聚焦拉曼光谱仪为精密仪器组件, 尽管为模块化组装, 仍须在教师指导下完成。
- (2) 仪器光路调节遵循各模块依次调试, 锁紧以确保机械稳定性; 先粗调后细调微调, 直至拉曼信号最强, 并确保系统具有良好的共聚焦性能、高的光谱分辨率和准确校准的波长波数信息。
- (3) 光学元件应轻拿轻放, 防尘干燥; 避免手汗、唾沫等对元件的影响。
- (4) 仪器部件组装后须检查各模块连接线正确无误。
- (5) 须做好激光照射对眼睛的防护。拉曼光谱测试过程中应合理控制激光器的激发功率, 避免样品被破坏。
- (6) 激光二极管对静电、温度和过电压、过电流等较为敏感, 易引起不可避免的损伤, 如发光亮度降低, 焊接调试时须细心。

5 教学反馈与教学建议

该实验通过教学型共聚焦拉曼光谱仪的自主搭建及仪器的安装调试、仪器性能评价和应用研究, 加深学生对拉曼光谱基本原理、仪器结构及光学元件的理解, 提高仪器调试和显微拉曼测试的动手

能力,极大激发了学生的学习兴趣和。尤其是,将学习的理论知识和实践相融合,如将大学物理中光栅分光基本原理转化为可用的光谱仪器;通过仪器性能的提升启迪学生的创新意识,树立自主发展国产科学仪器的信心。自2022年,该实验已纳入兰州大学本科化学专业综合化学实验,连续进行了3年教学实践。学生普遍认为:该实验有利于拓宽视野,深入理解仪器结构与原理;掌握的显微拉曼测试技能为今后科研和生产应用打下坚实基础;通过药品、玉石的快速鉴定等体会到拉曼技术的重要性的实验的趣味性。

该课程为综合性本科实验项目,共分为三个阶段。第一阶段为学生学习拉曼光谱基本原理、仪器原理,实验示教,需要2学时;第二阶段为拉曼仪器组装、调试、整机性能表征测试,需要10学时;第三阶段为实际样品检测及数据处理,需要4学时。共16学时。各高校可以根据各自的师资和学生知识背景重新模块化设计实验,增加学科交叉性、趣味性、探索性和综合性。如可自主设计待测样品;自主预习激光器工作原理,进行激光器电路焊接和调试,分析温度对激光器性能的影响,测试激光器输出功率、波长和半峰宽等仪器参数;学习CCD驱动、光谱仪中波长和像素间的精确换算,提升自动化水平等。

6 结语

本实验针对拉曼光谱教学需求,创制出一套体积小、成本低、可自主组装调试的共聚焦显微拉曼光谱仪,开设了教学型拉曼光谱仪的模块化组装、仪器性能表征及其分析应用的教学内容。该实验通过学生对仪器部件搭建和调试,加深了对拉曼光谱仪的组成部件及其工作原理的理解,使得仪器实验教学从“黑箱子”“纸上谈兵”式教学到“玩具组装”“眼见为实”式教学的转变;通过贴近生活和科研应用的拉曼光谱检测的教学设计,体现了教学与科研相辅相成的关系,实现了科研知识、方法与教学内容的有机结合,增强了教学内容的知识性、科学性和趣味性,为提升学生的科研创新能力和仪器研创能力打下基础。

参 考 文 献

- [1] Miller, F. A., Kauffman, G. B., 李雄记. 大学化学, **1992**, *7* (4), 57.
- [2] Tan, L.; Cao, Y.; Yan, J.; Mao, K.; Liu, L.; Wang, X.; Ye, W.; Harris, R. A.; Zhang, H. *Anal. Chim. Acta* **2024**, *1287*, 342047.
- [3] Wang, C.; Xu, X.; Qiu, G.; Ye, W.; Li, Y.; Harris, R. A.; Jiang, C. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 3403.
- [4] Bi, X.; Czajkowsky, D. M.; Shao, Z.; Ye, J. *Nature* **2024**, *628*, 771.
- [5] Jones, R. R.; Hooper, D. C.; Zhang, L.; Wolverson, D.; Valev, V. K. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 231.
- [6] 刘春梅, 朱艳艳, 张斌. 大学化学, **2022**, *37* (2), 2109103.
- [7] 王春霞, 毛兰群, 黄岩谊, 陈拥军. 中国科学: 化学, **2021**, *51* (7), 944.
- [8] Emmanuel, N.; Nair, R. B.; Abraham, B.; Yoosaf, K. *J. Chem. Educ.* **2021**, *98*, 2109.
- [9] 苏海峰, 邓顺柳, 李云凯, 吴迪, 林志敏, 黄晓圳, 梁曼玉, 卢文和, 邱源, 郑兰荪. 大学化学, **2023**, *38* (10), 225.
- [10] Pan, T.; Gao, T.; Fan, X.; Sa, M.; Yang, X.; Xu, J.; Xu, X.; Ma, M.; Wang, R.; Zhang, Y.; *et al. Talanta* **2025**, *281*, 126754.
- [11] Liu, D.; Hennelly, B. M. *Appl. Spectrosc.* **2022**, *76*, 1283.
- [12] 谢劫, 饶之帆, 董聘. 光谱实验室, **2012**, *29* (6), 3672.
- [13] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- [14] Wang, F.; Wang, J.; Shao, L.; Zhao, Y.; Xia X. *Electrochem. Commun.* **2014**, *38*, 82.
- [15] Ye, W.; Yu, J.; Zhou, Y.; Gao, D.; Wang, D.; Wang, C.; Xue, D. *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, *181*, 371.