光纤光谱仪的多样化组装及应用 ——介绍一个仪器分析实验

刘莎莎, 李会香, 樊惠芝, 雷杰*

复旦大学化学系, 上海 200433

摘要: 介绍了一个本科生的仪器分析实验——光纤光谱仪的多样化组装及应用。利用光源、光纤和电荷耦合器件检测器等部件, 组装出紫外-可见光谱仪、分子荧光光谱仪、近红外光谱仪、拉曼光谱仪和激光诱导荧光光谱仪。通过本实验, 不仅能够拓展传统光学实验的内容, 而且可以通过自己动手组装仪器, 培养学生的专业实践能力和知识应用能力。

关键词: 仪器分析实验; 光导纤维; CCD检测器; 组装; 应用

中图分类号: G64; O6

Diversified Assembly and Application of Optical Fiber Spectrometer: An Instrumental Analysis Experiment

Shasha Liu, Huixiang Li, Huizhi Fan, Jie Lei *

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China.

Abstract: An instrumental analysis experiment “Diversified assembly and application of optic fiber spectrometer” is recommended for undergraduates. UV-Vis spectrometer, molecular fluorescence spectrometer, near-infrared spectrometer, Raman spectrometer, and laser-induced fluorescence spectrometer can be assembled using light source, fiber, and charge-coupled devices detector, etc. Through the practice of this experiment, the traditional optical experiment is extended. It is helpful for students to cultivate the professional skills and abilities comprehensively by hands-on assembling the optical instruments.

Key Words: Instrumental analysis experiment; Fiber; CCD detector; Assembly; Application

光学分析法是分析化学中最经典的分析方法之一, 同时也是其他很多仪器分析方法的重要组成部分, 比如高效液相色谱最常用的检测器就是光学检测器, 新兴发展的一些电化学分析法也引入了光学检测。但是, 目前商品化的光学仪器都是高度集成化的, 限制了学生在器件功能和仪器内部结构等方面的学习; 同时商品化仪器专门化程度比较高, 比如荧光光谱仪和紫外-可见分光光度计的光路设计就完全不同, 不能混用。

随着光纤和电荷耦合器件(charge-coupled devices, CCD)等技术的发展和應用, 光学分析法形式更加多样化。在本科生实验教学中引入这些技术, 不仅有助于加深学生对传统光学分析法的认识, 同时可以使得学生接触到一些实验教学中不常用的仪器和方法, 如激光诱导荧光光谱、拉曼光谱等; 通过学生自己组装仪器, 还可以进一步培养学生综合运用所学知识的能力和科研探索能力等。

本科实验教学研究, 尚缺少关于光纤光谱仪组装的报道, 为此我们设计了光纤光谱仪的多样

收稿: 2019-06-21; 录用: 2019-08-03; 网络发表: 2019-08-23

*通讯作者, Email: jielei@fudan.edu.cn

基金资助: 复旦大学 2019 年度第二批教学研究与改革实践项目(2019A011)

化组装的教学实验, 介绍如下。

1 实验目的

掌握 CCD 检测器、光纤和光源的使用方法和基本原理, 并能用其组装各种光学仪器。通过所组装的仪器能进行具体的实际应用。

2 实验原理

光学分析法是建立在电磁辐射与物质相互作用基础上, 利用电磁辐射为“探针”来探测物质性质、含量和结构的方法。电磁辐射照射到物体表面, 同物质相互作用后, 辐射可能被透射、折射、反射、干涉、衍射、吸收、发射或散射等。当辐射与物质相互作用时, 物质内部发生量子化的能级跃迁, 通过测量辐射的波长和强度而建立起来的分析方法称为光谱法, 如发射光谱法、吸收光谱法、拉曼光谱法等^[1]。

紫外-可见分光光度法是指在 200–780 nm 光谱区域内, 通过测量物质分子或离子吸收光辐射强度的大小来测量物质含量的一种方法。

分子荧光光谱法是一种建立在光致发光现象基础上的分子发光分析方法。当物质分子吸收紫外及可见光区电磁辐射后, 它的电子由基态跃迁至激发态, 如果处于激发态的分子以电磁辐射的形式释放这部分能量而回到基态, 则称为光致发光, 最常见的两种光致发光现象为荧光和磷光。

红外光谱法是建立在分子吸收红外辐射基础上的分析方法。红外吸收是分子振动、转动能级跃迁的结果。可按波长范围将红外光谱法分为近红外、中红外和远红外三种, 过去人们仅把中红外光谱称作红外光谱, 仪器分析实验课上学生接触到的也多是这种方法。近红外光谱技术在农业、石化等领域应用广泛, 水果中的糖分、农畜产品中的水分等都有专用近红外分析仪^[2]。

拉曼光谱法是基于印度科学家拉曼所发现的拉曼散射效应, 对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面的信息。最初由于使用的光源强度不高, 产生的拉曼效应太弱, 使得拉曼光谱的应用研究落后于红外光谱。从 20 世纪 60 年代起, 随着引入激光光源, 拉曼光谱技术得到了迅速的发展^[1]。

绝大多数高校的本科生仪器分析实验课上均开设有紫外-可见分光光度法和分子荧光光谱法的相关实验, 但是目前较少涉及到激光诱导荧光光谱法、近红外光谱法和拉曼光谱法的相关实验^[3–6]。

一般的光学仪器中都使用光电检测器, 把辐射能转换成电信号输出。光电检测器可以分为光子检测器和热检测器两大类型。光子检测器主要有光电倍增管、光敏电阻、硅二极管、电荷耦合器件等。本实验所用的 CCD 属于阵列型光电检测器, 是用一种高感光度的半导体材料(例如: Si、InGaAs 等)制成, 能够储存和转移电荷, 形成电信号, 然后通过模数转换器将电信号转换成数字信号, 数字信号经过压缩处理经 USB 接口传到电脑上就形成所采集的图像。所谓阵列型检测器是指有许多功能独立的微型探测器排列在一起的探测器系统。微型探测器成一维排列, 称为线阵; 成二维排列, 称为面阵。这类检测器的最大特点是具有空间分辨能力, 即可同时测量光强的空间分布; 响应时间快速, 探测灵敏度高, 已在现代高性能光谱仪器中得到应用^[1]。

光导纤维(光纤)是由纤芯、包层及保护层组成。纤芯是由普通玻璃、石英、塑料等透光材料制成的圆柱体, 直径约为几十微米。外面包层涂覆材料折射率略低于纤芯, 包层外径为 100–200 μm 。最外层为金属或塑料保护层, 以增加光纤机械强度^[1]。

3 仪器和试剂

3.1 主要仪器

光源, 大功率卤素光源 iDH2000H-HP (适用波段 350–2500 nm)。氘卤二合一光源 iDH2000-BSC (适用波段 215–2500 nm)。激光光源: 532 激光器(激光波长 532 nm, 配制 RP71 拉曼光谱探头, 适用

波段 $150\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$, 工作距离 7.5 mm , 激发波长 532 nm 。

线阵 CCD 检测器, E820 (适用波段: $380\text{--}960\text{ nm}$, 波长间隔 0.19 nm , 狭缝宽度 $25\text{ }\mu\text{m}$, 分辨率 $0.70\text{ nm @ }546.08\text{ nm}$, 信噪比 $300:1$); NIR1700 (适用波段: $881\text{--}1722\text{ nm}$, 波长间隔 3.13 nm , 狭缝宽度 $25\text{ }\mu\text{m}$, 分辨率 $4.83\text{ nm @ }1128.71\text{ nm}$, 信噪比 $10000:1$)。

面阵 CCD 检测器, PG2000-Pro-EX (适用波段: $200\text{--}1100\text{ nm}$, 波长间隔 0.44 nm , 狭缝宽度 $10\text{ }\mu\text{m}$, 分辨率 $1.05\text{ nm @ }546.08\text{ nm}$, 信噪比 $450:1$); PG2000-Pro-532 (适用波段: $532\text{--}733\text{ nm}$, 波长间隔 0.09 nm , 狭缝宽度 $10\text{ }\mu\text{m}$, 分辨率 $0.29\text{ nm @ }626.32\text{ nm}$, 信噪比 $450:1$)。

光纤若干, 例如: FIB-600-L(1.0 m)-DUV (适用波段 $200\text{--}1100\text{ nm}$, 芯径 $600\text{ }\mu\text{m}$, 长度 1 m , 芯数[1]1 芯-[2]1 芯, 接口[1]SMA905-[2]SMA905), FIB-600-L(1.0 m)-NIR (适用波段 $360\text{--}2500\text{ nm}$, 芯径 $600\text{ }\mu\text{m}$, 长度 1 m , 芯数[1]1 芯-[2]1 芯, 接口[1]SMA905-[2]SMA905)等。

样品支架若干, 例如: R4 比色皿光谱测量支架(光纤接口 SMA905, 适配 10 mm 光程标准比色皿, 带 2 组准直镜)、R4-RM 比色皿拉曼光谱测量支架等。以上仪器均采购于上海复享仪器设备有限公司。

3.2 主要试剂

四氯化碳(分析纯), 罗丹明 B (分析纯), 无水乙醇(分析纯)。

4 实验步骤

4.1 紫外-可见分光光度计和荧光光谱仪的组装及应用

紫外-可见分光光度计可以通过氘卤二合一光源 iDH2000-BSC、FIB-600-L(1.0 m)-DUV、R4 比色皿光谱测量支架和 PG2000-Pro-EX CCD 检测器组装, 具体实物图见图 1。通过该装置可以进行“化妆品中的紫外吸收剂的定性分析”实验, 还可开设“邻二氮菲分光光度法测定铁”等经典的教学实验^[3], 由于是单光束系统, 所以需要对参比溶液和试样溶液进行分别扫描, 可以在与检测器配套的 Morpho 光谱仪控制软件上进行空白扣除等操作(下同)。

荧光光谱是通过垂直于入射光的角度来进行检测的, 所以荧光光谱仪的组装可在上述紫外-可见分光光度计的基础上进行改良, 只要将 E820 CCD 检测器设置在垂直于入射光的方向即可, 具体实物图见图 1。通过该装置结合滤光片可以开设实验“食品中核黄素(维生素 B₂)的测定”^[3]。

另外根据光谱信号的强弱, 还可以将 PG2000-Pro-EX 和 E820 进行互换。

图 1 紫外-可见(分子荧光)光纤光谱仪实验装置实物图

4.2 激光诱导荧光光谱仪的组装及应用

在图 1 的基础上将 iDH2000-BSC 光源替换成 532 激光器, 在垂直于入射光方向安装检测器 PG2000-Pro-EX, 即可组装成激光诱导荧光的装置。

通过该装置, 入射激光波长为 532 nm, 扫描浓度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 乙醇溶液的荧光发射光谱(图 2A), 固定荧光波长为 566 nm, 进行罗丹明 B 的定量检测, 可以获得如下的标准曲线(图 2B)。图 2A 中左侧比色皿中为罗丹明 B 溶液本身的红色, 右侧比色皿中为经过 532 nm 激光激发后罗丹明 B 的颜色, 学生可以很直观地看到激光诱导荧光的效果。

图 2 罗丹明 B 的荧光光谱和标准曲线

电子版为彩图

4.3 拉曼光谱仪的组装及应用

采用 532 激光器、RP71 拉曼光谱探头和 PG-2000-Pro-532 检测器, 外加比色皿和拉曼光谱测量支架, 即可获得拉曼光谱仪。图 3 为在该装置上获得的四氯化碳的拉曼光谱, 该谱线即为四氯化碳的 Stokes 线^[7]。还可以采用该方法进行无机盐溶液的定量^[8], 或者是结合化学计量学的方法, 对翡翠等进行模式识别^[9]。

图 3 四氯化碳的拉曼光谱

4.4 近红外光谱仪的组装及应用

通过大功率卤素光源 iDH2000H-HP、FIB-600-L(1.0 m)-NIR 和 NIR1700 检测器等, 可以组装近红外光谱仪。与中红外光(普通的红外光谱仪所用)相比, 近红外光可以较深地穿透样品, 因此对不透

明的液体样品、固体样品均可直接测定,而不必破坏其原有成分,也不必进行稀释等处理。图4为在所组装的近红外光谱仪上所测得的三种水果皮的近红外光谱的原始谱图。如果学生有兴趣,可以进一步结合化学计量学知识,将所得谱图进行预处理,再结合主成分分析等方法建立不同水果的鉴别模型^[10]。

图4 三种水果皮的近红外光谱

在以上仪器组装的基础上,还可以配置固体试样池支架、积分球透射光谱测量支架和积分球反射光谱测量支架等,做固体漫反射等拓展实验。

5 实验注意事项

- (1) 需要注意光纤和对应光源的匹配。
- (2) 注意激光光源的使用安全。
- (3) 组装拉曼光谱仪时,入射光和散射光的光纤探头不可接反。

6 思考题

- (1) 设计实验,验证本实验组装的仪器装置与同类型商品化仪器所得实验结果之间是否存在显著性差异。
- (2) 试着用本实验中提供的光源、光纤和 CCD 检测器等结合原子吸收和原子发射等商品化仪器,组装对应的原子光谱类光纤光谱仪。
- (3) 研读一篇采用了光纤光谱仪的论文(可以参考本文的参考文献),有针对性地阐述光纤光谱仪的优点。

7 实验效果

本实验为开放实验,学生可以自主选择是否参加该实验。通过自己动手组装实验仪器,并进行仪器的拓展应用,可以使学生更好地理解实验方法和仪器原理等。实验所需时间比较灵活,可以允许学生在其他仪器分析实验的空闲时间来自行探索,还可以将仪器分析实验中开设的大部分光学实验体系的样品直接在自己组装的光学仪器上测量,将商品化仪器和光纤光谱仪进行比较。由于具有上述灵活多样、独特的实验教学模式,实验开设五年来,参与学生对实验给予了较高的评价,大大提升了学生对仪器分析实验的理解、兴趣和动手能力。复旦大学化学系和材料科学系有多个课题组的科研成果中都有光纤光谱仪的具体应用^[11-13],学生表示该实验的开设对自己理解这类论文有较大的帮助,部分学生认为该实验的开设缩短了自己进入相关课题组的适应时间。

参 考 文 献

- [1] 吴性良, 孔继烈. 分析化学原理. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 陆婉珍. 近红外光谱仪器. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] 吴性良, 朱万森. 仪器分析实验. 第2版. 上海: 复旦大学出版社, 2008.
- [4] 张剑荣, 余晓冬, 屠一锋, 方惠群. 仪器分析实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2009.
- [5] 北京大学化学与分子工程学院分析化学教学组. 基础分析化学实验. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2010.
- [6] 中国科学技术大学化学与材料科学学院实验中心. 仪器分析实验. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2011.
- [7] 武汉大学. 分析化学(下册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 265.
- [8] 肖寒霜, 朱仲良, 王晓岗, 许新华, 胡惠康. 实验室科学, **2014**, 17 (3), 13.
- [9] 顾丽凤, 王志恒, 张云, 朱仲良. 分析实验室, **2013**, 32 (12), 22.
- [10] 魏远隆, 尹昌海, 陈贵平, 黄洁, 张维冰, 杜一平. 光谱学与光谱分析, **2013**, 33 (11), 3024.
- [11] Xu, M.; Da, P. M.; Wu, H. Y.; Zhao, D. Y.; Zheng, G. F. *Nano Lett.* **2012**, 12, 1503.
- [12] Zhu, X. J.; Feng, W.; Chang, J.; Tan, Y. W.; Li, J. C.; Chen, M.; Sun, Y.; Li, F. Y. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10437.
- [13] Qin, L.; Gu, W.; Wei, J.; Yu, Y. L. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1704941.