

远距离物质拉曼光谱探测系统

姚齐峰¹, 王 帅¹, 夏嘉斌^{1,2}, 张 雯¹, 祝连庆^{1,2}

(1. 北京信息科技大学 光电信息与仪器北京市工程研究中心, 北京 100016;

2. 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 为了实现远距离物质的识别检测, 设计和建立了脉冲门控非接触式的拉曼光谱探测系统, 利用强脉冲激光的高能量密度($\sim 10^6$ W)增强被探测物质的拉曼散射信号, 通过大口径透镜系统提高拉曼光收集效率, 同时采用同步延时系统控制 ICCD 的开启和积分时间, 有效地去除背景光和荧光的干扰, 提高信噪比, 从而显著增加拉曼光谱探测距离。初步研究了不同通光口径对探测能力的影响, 以及在 950 mm 的探测距离上获得了清晰的硫元素和纯净水的拉曼光谱信号。

关键词: 拉曼光谱; 光谱探测; 脉冲激光

中图分类号: TH744 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.1103001

Remote Raman spectrum detection system of material

Yao Qifeng¹, Wang Shuai¹, Xia Jiabing^{1,2}, Zhang Wen¹, Zhu Lianqing^{1,2}

(1. Beijing Engineering Research Center of Optoelectronic Information and Instruments, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100016, China;

2. School of Instrument Science and Opto-electronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to realize the recognition and detection of remote material, a non-contact pulse gated Raman detection system was designed and established, by using the high energy density of strong pulsed laser ($\sim 10^6$ W) enhanced the Raman scattering signal from the substances detected, a large aperture lens system was used to improve Raman light collection efficiency, while using synchronous delay system to control the open and integral time of ICCD, the background interference light and fluorescence were removed to improve the signal-to-noise ratio, thus increasing the Raman spectrum detection distance. The influence of different lens aperture was studied, the clear Raman spectra of sulfur elements and water were also obtained at a detection distance of 950 mm.

Key words: Raman spectroscopy; spectrum detection; pulsed laser

收稿日期: 2016-11-05; 修订日期: 2016-11-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2015AA042308); 国家自然科学基金(51675053);

教育部“长江学者与创新团队”发展计划(IRT1212)

作者简介: 姚齐峰(1985-), 男, 讲师, 博士后, 主要从事精密测量技术、微纳光学、光纤传感技术等领域方面的研究。

Email: yaoqifeng@bistu.edu.cn

通讯作者: 祝连庆(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光纤传感与激光器、生物医学检测技术及仪器、精密测量与系统方面的研究。Email: zhulianqing@sina.com

0 引言

拉曼光谱技术可以提供较好的分子“指纹”特征,获得样品的化学结构、相和形态、结晶度以及分子相互作用的详细信息。相比于其他光谱学方法,如激光诱导击穿和红外光谱等,拉曼光谱在物质探测和鉴别方面倍受关注^[1-2]。另外拉曼光谱技术是一种无损的分析技术,在石油化工、材料、生物医学、环境保护、矿物勘探和珠宝鉴定等多个领域^[3-9]得到广泛应用。

为了实现物质非采样和非接触式的探测,如危险品和空间物质探测,针对远程拉曼光谱技术的研究于近年开始逐渐发展^[10-23]。2010年美国波多黎各大学的 Ramirez M L 等^[13]采用远程拉曼光谱技术在 22 ft(1 ft=0.304 8 m)距离上探测透明玻璃瓶或塑料瓶容器中的危险液体物质,并且研究了容器类型和颜色对探测能力的影响。同年美国夏威夷大学的 Sharma S K 等^[14]使用远程拉曼光谱探测 1.5 m 外模拟金星高二氧化碳高温环境下的含水和无水硫酸盐、碳酸盐和硅酸盐矿物,得到了每种矿物的指纹拉曼光谱。2011年英国的 Loeffen P W 等^[15]使用远程拉曼光谱对机场内液体、气溶胶、凝胶进行了筛选。同年西班牙天体生物学中心的 Fernando Rull 等^[17]使用便携式远程拉曼光谱仪对北极冰川中冰山和冰墙在不同状态下的冰结构进行了原位探测,探测距离范围为 10~120 m 之间。2014年韩国国防发展局国防先进技术研究所的 Jin Hyuk Chung 等^[18]在 54 m 远距离上成功探测并辨认出了 11种具有爆炸性或化工厂经常使用的危险化学液体或固体颗粒材料,并且在 10 m 探测距离上最小可探测奥托金炸药的重量为 6 mg。2014年加拿大宇航局的 Skulinova M 等^[19]使用波长为 355 nm 的辐射源进行远程拉曼光谱探测,分析了一些与生命学有关的有机物的样品(β -胡萝卜素、抗坏血酸、硫胺素盐酸盐、L-丙氨酸、L-丝氨酸、胸腺嘧啶)以及碳酸盐(方解石、白云石)、硫酸盐(石膏)、硅酸盐矿物(石英)和天然岩石(一个变质火山岩材料,主要为石英),在 6 m 的距离上获得的样品拉曼光谱,能够清晰识别所选择的样品。

近几年来,欧美等国的航天部门计划将拉曼光谱技术应用在火星探测上^[24-25];2018年欧洲宇航局

(ESA)和美国宇航局(NASA)将发射 Exo Mars,其火星漫游车将携带拉曼光谱仪(Raman Laser Spectrometer,RLS)对火星表面和深层物质进行探测;NASA计划在2020年发射的火星2020科学漫游者(Mars 2020 rover)中携带拉曼光谱仪(The Scanning Habitable Environments with Raman & Luminescence for Organics and Chemicals,SHERLOC),用来在细微级别下探测矿物和有机化合物。从这些发展可以看出,拉曼光谱技术已经开始要用于深空物质探测,而且如何实现小型化,低功耗,防抗震和适应能力强的拉曼光谱仪成为今后研究的重点。

国内主要开展应用于实验室检测的显微拉曼光谱技术的研究。2013年吴斌等^[26]使用拉曼光谱技术研究了少量乙醇分子对纯水中氢键的影响。2014年王仍等^[27]利用拉曼光谱对采用气相外延技术生长金掺 Hg_{1-x}Cd_xTe 薄膜材料进行表征。2015年王昕等^[28]研究了用于拉曼光谱的双波长激光器,并采用差分光谱的算法,有效的抑制荧光对拉曼光谱检测的影响。在远距离拉曼光谱物质探测方面,国内开展研究起步晚,有关远距离拉曼光谱物质探测的文献较为少见。为了研究远距离拉曼光谱探测技术,笔者建立了实验室平台的远距离物质的拉曼光谱探测系统。在建立的平台上,以硫元素为例,研究了透镜口径对探测距离的影响、狭缝尺寸,积分时间等参数与拉曼光谱分辨率的关系。

1 拉曼光谱探测原理

拉曼光谱又称拉曼效应,是起用发现者印度科学家 Raman C V 命名的。

拉曼光谱的基本原理可以用量子散射理论解释:一束定向光与物质的相互作用一般可以分为反射、折射、吸收和散射。当使用波长为 λ ,频率为 ν 的激光照射在样品表面时,会发生散射。这里光的散射可以分为弹性散射和非弹性散射,其中绝大部分的散射光频率与入射激光频率相同,称为瑞利散射光,属于弹性散射;只有微弱的散射光频率发生变化,称为拉曼散射光,属于非弹性散射。可以通过研究拉曼散射来了解分子的结构特性,而这是瑞利散射所不具备的。

从能级理论方面对拉曼散射做出解释,如图 1

所示。分子的能级是由其各个原子相互作用耦合得来的,图中 E_0 为基态,而 $E_0+h\Delta v$ 为振动能级,能量 Δv 表示的是分子中某个化学键的振动能量。能量 $h\nu$ 的光子与分子相互作用时,处于基态的分子吸收能量 $h\nu$,跃迁至一个虚态,也就是不稳定态。很快地,又向低能级发生跃迁,跃迁回到原来的基态,释放出能量为 $h\nu$ 光子的,叫做瑞利散射;跃迁未回到原来基态能级的,而是回到振动能级上,释放出能量 $h\nu\pm h\Delta v$ 光子的,叫做拉曼散射。拉曼散射分为斯托克斯散射和反斯托克斯散射两种,其中释放出 $h\nu-h\Delta v$ 光子的散射叫做斯托克斯散射,而释放出 $h\nu+h\Delta v$ 光子的散射叫做反斯托克斯散射^[29]。

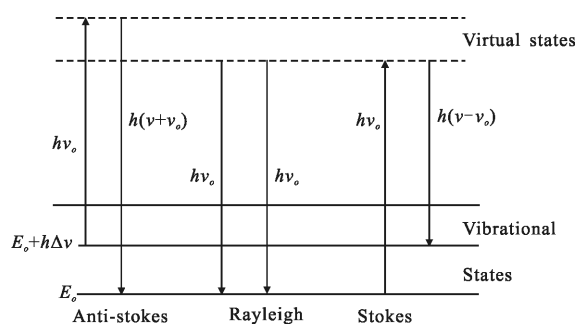


图 1 拉曼散射的原理图^[29]

Fig.1 Schematic diagram of Raman scattering^[29]

斯托克斯散射比反斯托克斯散射要强^[30]。在一定温度下,样品中分布于某一能级上的分子数目服从玻尔兹曼分布。

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (1)$$

式中: n_0 表示能量 ε 为 0 时的分子数; k 为玻尔兹曼常数; T 表示温度。

而斯托克斯散射和反斯托克斯散射的强度很大程度上决定于激光与分子作用时分布于对应能级上的分子数目。处于基态的分子数目决定了斯托克斯散射的强度,处于振动能级的分子数目决定反斯托克斯散射的强度,而一般温度下,处于基态的分子数目远远大于处于其他能级的分子数目。所以,根据玻耳兹曼分布的公式,可以推导出二者强度之比 $I_{斯}/I_{反}$:

$$\frac{I_{斯}}{I_{反}} = \frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{e^{-\frac{E_0-h\Delta v}{kT}}} = e^{\frac{h\Delta v}{kT}} \gg 1 \quad (2)$$

经过简单估算,可知 $I_{斯}$ 大于 $I_{反}$ 约 e^4 倍,所以,一般处于高能级的分子数要比低能级的少得多,这

也是斯托克斯散射较反斯托克斯散射强度大的主要原因。所以,通常拉曼散射都是指斯托克斯散射。

拉曼光谱探测系统一般由激光光源、发射光学系统、收集光学系统和光谱信号采集系统等几个部分组成,拉曼光谱探测灵敏度或探测距离受各组成部分的综合影响。

2 实验装置与设计

设计的远程拉曼光谱仪结合时域脉冲发射系统和同步门控的收集探测系统,主要目的是更有效收集拉曼散射信号,同时避开荧光和背景光的干扰。当激光照射到样品表面时会同步激发拉曼散射信号,但是荧光会滞后几纳秒到毫秒的时间,因此通过时域分辨的探测系统能避开荧光的干扰和背景光的积累,这样笔者设计的光谱仪不受背景光的干扰,也不需要后期复杂的数据处理程序,就可以获得非常好的光谱数据。

远距离拉曼光谱探测系统一般采用望远镜结构接收散射光,目前报道的收集系统多数采用了反射式望远镜结构,反射式结构的好处是没有色散,但是有时会有比较大的中心遮挡,降低拉曼光收集效率。采用了透射式的望远系统,这样可以充分利用散射光,提高探测距离的能力,但是也给镜头设计带来一定难度。

设计建立的实验室平台的远距离拉曼光谱探测系统,实验装置原理如图 2 所示。

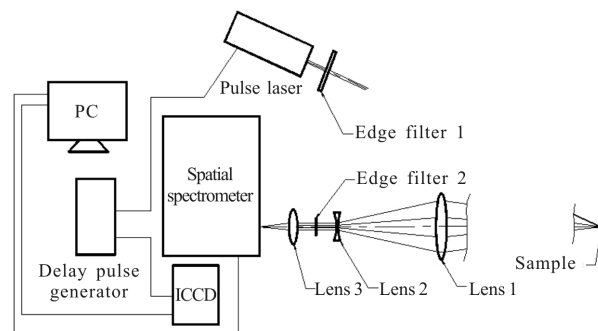


图 2 远距离物质拉曼光谱探测系统结构图

Fig.2 Schematic diagram of remote Raman spectrum detection system

实验中采用的激光器为二倍频 Nd:YAG 脉冲激光器,出射波长 532 nm。脉冲激光侧向直接照射样品,激发样品产生拉曼光。来自样品的散射光经透射光学系统收集,会聚到空间光谱仪的入口狭缝。空间

光谱仪将散射光展开成空间光谱并投射在 ICCD 探测器上,ICCD 把光谱信号转化为电信号,并送入计算机存储。使用了一台数字延时发生器来协调激光器和 ICCD 的触发,以降低荧光效应对拉曼光谱的影响。在激光器出口处安置了一个 Edge filter 1, 滤除激光器的其它谱线。在透镜 2 和透镜 3 之间安置了一个长波通滤波片 Edge filter 2,用于滤除瑞利散射光。

该系统的主要特点是:(1)采用空间光谱仪,在单脉冲的情况下就可以获得整个光谱;(2)拉曼散射光收集系统采用了伽利略望远镜结构,减短了光学系统的长度;(3)透镜 1、2 能在导轨上移动,因此具有调焦功能;(4)为了提高信噪比,可以灵活优化 ICCD 的积分时间和次数。

实验系统选用的主要器件参数如下:Quantel Ultra 脉冲激光器,波长 532 nm,脉冲宽度 6 ns,最大单脉冲能量 35 mJ;DG535 四通道数字延时脉冲发生器,延时精度 5 ps,最大触发频率 1 MHz;Andor Shamrock 空间光栅光谱仪,狭缝宽度通过计算机软件可调,Andor iStar 320T ICCD;透镜 1 口径 50.8 mm(通光口径 48 mm),焦距 $f=100$ mm,透镜 2 口径 25.4 mm(通光口径 22 mm),焦距 $f=-30$ mm,透镜 3 口径 20 mm,焦距 $f=35$ mm。

3 实验方法

远距离拉曼光谱探测实验选取了硫和水为主要的样品,主要原因有:(1)硫元素的拉曼光谱比较强,拉曼频移小,有助于检验系统的正确性、可行性;(2)水被认为是与生命最相关的物质,对未来太空生命探测具有重要意义,但是水的拉曼信号非常弱,因此对水的拉曼光谱性质探测可以检验系统的探测能力。

3.1 实验样本制作

实验用的硫样本为固体压片,厚度 1 mm,直径 8 mm 的圆饼状。样本水为饮用纯净水,盛装在融石英制作的容器内。

3.2 拉曼光谱与透镜口径的关系实验

未采用望远收集系统,即未使用透镜 1、2,而只使用透镜 3 进行拉曼光的收集,探测距离在 500 mm 上获得所测样品的拉曼光谱数据;在采用激光器功率相同情况下,采用透镜 1、2、3 组合系统进行拉曼

光的收集,探测距离 950 mm。

3.3 拉曼光谱与光谱仪参数的关系

采用透镜 1、2、3 组合系统进行拉曼光的收集,探测距离 950 mm,调节光谱仪入口狭缝的宽度,测试拉曼光谱信号强度、分辨力的变化。

4 实验结果与讨论

4.1 500 mm 距离硫和水的拉曼光谱

仅采用透镜 3 进行拉曼光的收集,在 500 mm 探测距离上,曝光时间 1 s(20 个激发脉冲)获得硫的拉曼光谱如图 3 所示,图中曲线为直接获得的光谱数据。

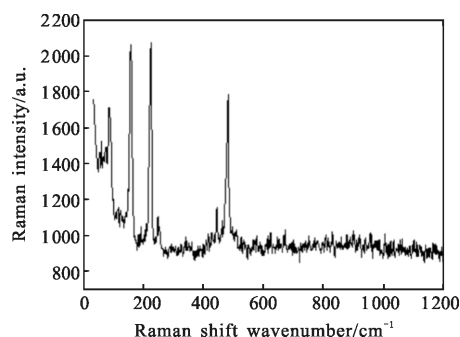


图 3 500 mm 距离处硫的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of sulfur at 500 mm distance

仅采用透镜 3 进行拉曼光的收集,在 500 mm 探测距离上,曝光时间 10 s(200 个激发脉冲)获得水的拉曼光谱如图 4 所示,图中曲线为直接获得的光谱数据。

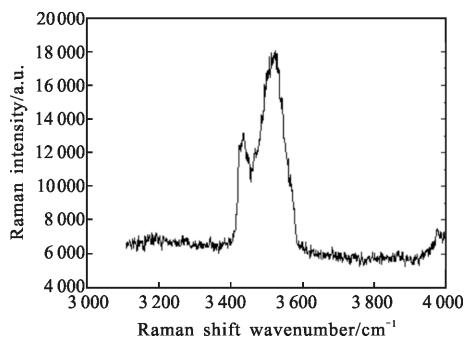


图 4 500 mm 距离处水的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of water at 500 mm distance

4.2 950 mm 距离硫的拉曼光谱与狭缝宽度和曝光时间的关系

采用透镜 1、2、3 组合光收集系统进行拉曼光的收集,在 950 mm 距离上,曝光时间 1 s(20 个激发脉冲),光谱仪狭缝宽度 200 μ m 下获得的硫拉曼光谱

如图 5 所示。

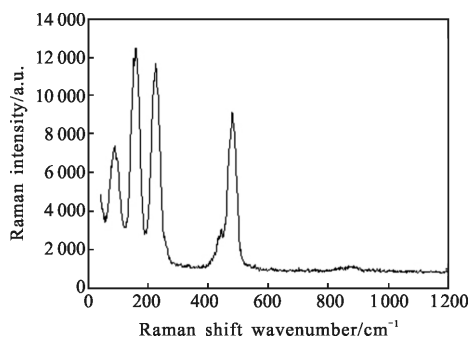


图 5 狭缝 200 μm 硫的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of sulfur with 200 μm slit

样品距离保持不变,减小光谱仪狭缝宽度到 100 μm ,曝光时间 1 s(20 个激发脉冲),获得硫的拉曼光谱如图 6 所示。

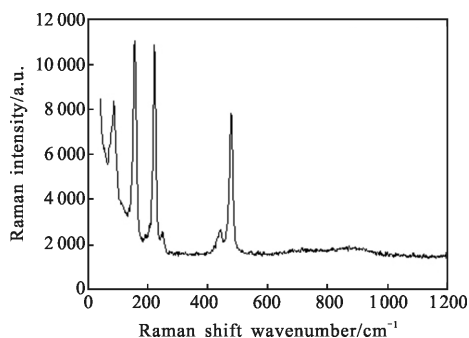


图 6 狭缝 100 μm 硫的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of sulfur with 100 μm slit

4.3 结果分析讨论

由图 3 和图 4 可以看出,使用小口径透镜(透镜 3)作为拉曼光收集系统,可探测 500 mm 内硫和水的拉曼光谱,从图 4 看到由于水的拉曼光谱比较弱,需要比较长的积分时间,但是会增加背景噪声。

采用透镜 1、2、3 组合拉曼光收集系统的方式可探测距离达 950 mm,在 100 μm 狭缝条件下获得了很好的硫的拉曼光谱。

对比图 5 和图 6 可以看出,加大光谱仪的入射狭缝可以一定程度增加拉曼光谱探测强度,但是拉曼光谱的分辨力会降低,减少拉曼尖峰的个数,这样会影响样品分子成分的分析;光谱仪入射狭缝小,拉曼光谱强度稍微降低,但是光谱分辨力得到提高,低强度的拉曼峰依然清晰可见。

图 6 获得的拉曼峰对应的横向坐标依次为 84、154、219、247、436、473 cm^{-1} 处,符合有关文献给出的结果^[31-32]。

由图 3 和图 6 的对比可以看到,使用大口径透镜拉曼光收集系统,可以很大程度提高拉曼光谱的强度;同时,拉曼光谱的强度还受样品距离的影响,由于激光光斑直径在 3 mm 以上,950 mm 距离处的样品在光谱仪狭缝面的像点小,提高了激光的利用率。总之拉曼光谱强度是受各部分的综合影响,这与有关文献的结论相一致^[3,29]。

5 结论

文中介绍了脉冲门控式的远距离拉曼光谱探测系统装置和相关实验测试结果。采用伽利略式望远镜结构作为拉曼光收集系统,设计采用的大口径透镜具有较好的拉曼光收集能力,实现了远距离的拉曼光谱探测。

实验获得了比较好的硫和水样品的拉曼光谱,结果表明,硫元素的拉曼光谱清晰,拉曼峰值位置准确,获得的水的拉曼光谱峰值特征明显。

实验证明采用透射式光收集系统进行远距离拉曼光谱的探测是可行的。提高拉曼光收集能力和利用效率是提高探测距离的有效途径。

初步的实验给出了远距离拉曼光谱探测的一些特性。在光学结构、光谱仪器、探测器件等方面的改进,将会进一步提高远距离拉曼光谱探测能力,这也是下一步的研究内容。

参考文献:

- [1] Misra A K, Sharma S K, Acosta T E, et al. Single-pulse standoff Raman detection of chemicals from 120 m distance during daytime [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66 (11): 1279-1285.
- [2] Sadate S, Kassu A, Sharma A, et al. Standoff Raman measurement of nitrates in water [C]//Remote Sensing and Modeling of Ecosystems for Sustainability VIII, 2011: 29-53.
- [3] Liu Yi, Wang Guoqing, Zhang Zhaobin. Laser Raman spectrometry and its applications in petrochemical field [J]. *Shiyou Huagong/petrochemical Technology*, 2014, 43 (10): 1214-1220. (in Chinese)
- [4] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(18): 13831-13840.
- [5] Sun Meijuan, Liu Junxian, Wang Xue, et al. Application of Raman spectroscopy in the microbiology [J]. *Biotechnology Bulletin*, 2012(10): 63-68. (in Chinese)

- [6] Zhou Xiaofang, Fang Yan, Zhang Pengxiang. Raman spectra of pesticides on the surface of fruits [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2004, 16(1): 11–14. (in Chinese)
- [7] Olcott Marshall A, Marshall C P. Field-based Raman spectroscopic analyses of an Ordovician stromatolite [J]. *Astrobiology*, 2013, 13(9): 814–820.
- [8] Li Rubi. The application of the laser raman spectroscopy in gem determination [J]. *Journal of Changzhou Teachers College of Technology*, 2001, 7(2): 1–4. (in Chinese)
- [9] Fan Jianliang, Guo Shouguo, Liu Xueliang. Application of Raman spectrometer(785 nm)to jadeite test [J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2007, 27(10): 2057–2060. (in Chinese)
- [10] Mogilevsky G, Borland L, Brickhouse M, et al. Raman spectroscopy for homeland security applications [J]. *International Journal of Spectroscopy*, 2012: 808079.
- [11] John Christian Curwen. Standoff detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument [J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, 59(6): 769–775.
- [12] Gaft M, Naglil. UV gated Raman spectroscopy for standoff detection of explosives [J]. *Optical Materials*, 2008, 30(11): 1739–1746.
- [13] Ramírez–Cedeno M L, Ortiz-Rivera W, Pacheco-Londono L C, et al. Remote detection of hazardous liquids concealed in glass and plastic containers[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2010, 10(3): 693–698.
- [14] Sharma S K, Misra A K, Clegg S M, et al. Time-resolved remote Raman study of minerals under supercritical CO₂ and high temperatures relevant to Venus exploration [J]. *Philosophical Transactions*, 2010, 368(1922): 3167–3191.
- [15] Maskall G. Spatially offset Raman spectroscopy (SORS) for liquid screening [C]//Proceedings of SPIE–The International Society for Optical Engineering, 2011, 8189(1):167–175.
- [16] Zachhuber B, Ramer G, Hobro A, et al. Stand-off Raman spectroscopy: a powerful technique for qualitative and quantitative analysis of inorganic and organic compounds including explosives [J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(8): 2439–2447.
- [17] Rull F, Vegas A, Sansano A, et al. Analysis of arctic ices by remote Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 80(1): 148–155.
- [18] Jin H C, Cho S G. Nanosecond gated raman spectroscopy for standoff detection of hazardous materials [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2014, 35(12): 3547–3552.
- [19] Skulinova M, Lefebvre C, Sobron P, et al. Time-resolved stand-off UV–Raman spectroscopy for planetary exploration [J]. *Planetary & Space Science*, 2014, 92(3): 88–100.
- [20] Eshelman E, Daly M G, Slater G, et al. Time-resolved detection of aromatic compounds on planetary surfaces by ultraviolet laser induced fluorescence and Raman spectroscopy [J]. *Planetary & Space Science*, 2015, 119: 200–207.
- [21] Beegle L, Bhartia R, White M, et al. SHERLOC: scanning habitable environments with Raman & luminescence for organics & chemicals[C]//IEEE Aerospace Conference, 2015: 1–11.
- [22] Matroodi F, Soleimaninejad H, Tavassoli S H. A single pulsed laser set-up for combined LIBS and Raman spectroscopy[C]// Icors, 2012(5): 125.
- [23] Scaffidi J P, Gregas M K, Lauly B, et al. Trace molecular detection via surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced resonance raman scattering at a distance of 15 Meters[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(5): 485–492.
- [24] Pérezl C, Diazl E, Morall A, et al. Raman laer spectrometer development for exoMars[J]. *EPSC Abstracts*, 2013, 9: 935.
- [25] Wiens R C, Sharma S K, Clegg S M, et al. Combined remote raman spectroscopy and LIBS instrumentation for mars astrobiology exploration [C]//Seventh International Conference on Mars, 2007(7): 3092.
- [26] Wu Bin, Chen Kunfeng, Wang Hengfei, et al. Effect of ethanol molecules on change of water hydrogen bonding with laser Raman spectra [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(11): 2951–2956. (in Chinese)
- [27] Wang Ren, Jiao Cuiling, Xu Guoqing, et al. Growth and Raman spectrum of Au-doped Hg_(1-x)Cd_xTe epitaxial crystals [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(9): 3046–3050. (in Chinese)
- [28] Wang Xin, Wu Jinglin, Fan Xianguang, et al. Design of Raman spectroscopy measurement system based on shifted excitation method using two laser diodes with different wavelengths [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(1): 52–57. (in Chinese)
- [29] Zhang Li, Zheng Haiyang, Wang Yinping, et al. Characteristics of Raman spectrum from stand-off detection [J]. *Acta Physica*, 2016, 65(5): 134–143. (in Chinese)
- [30] Zhang Dan. Study of Raman spectrum technique for material detection on Mars surface[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015. (in Chinese)
- [31] Buren Batu, Han Siqingaowa, Hasi Wuliji, et al. Detection of sulphur in 2 mongolian medicines using Raman spectroscopy [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2015(7): 1279–1282. (in Chinese)
- [32] Zhao Yingchun, Ren Lingling, Wei Weisheng, et al. Calibration procedure of laser confocal micro-raman spectrometer[J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2015(9): 2544–2547. (in Chinese)