

Auswahl der am besten geeigneten Laser-Wellenlänge für Ihre Raman-Anwendung

EINFÜHRUNG

Im Laufe der Jahre wurde die dispersive Raman-Spektroskopie aufgrund ihrer Tragbarkeit und Flexibilität bei der Probenahme zunehmend für die Probenanalyse eingesetzt, u. a. zur Materialidentifizierung, in der biomedizinischen Forschung sowie in der Kunst- und Archäologie. Bei der Auswahl eines Raman-Gerätes ist die Wellenlänge des Lasers, der in das Raman-Spektrometersystem integriert ist, eines der wichtigsten Kriterien. Die Raman-Signatur und die spezifische Peak-Position eines jeden Materials hängen mit der einzigartigen chemischen Struktur des Materials zusammen und sind unabhängig von der Anregungswellenlänge, so dass der molekulare Fingerabdruck unabhängig von der Wellenlänge des Anregungslasers derselbe ist. Verschiedene Anregungswellenlängen haben jedoch

spezifische Stärken und Schwächen, so dass der Benutzer die Messung verschiedener Proben durch die Wahl der Raman-Anregungslaserwellenlänge optimieren kann. Wie wählt man also eine Laser-Anregungswellenlänge für bestimmte Anwendungen aus? Es gibt viele verschiedene Anregungsoptionen, aber die drei am häufigsten verwendeten sind 532 nm, 785 nm und 1064 nm. Am beliebtesten ist das 785-nm-Anregungssystem, da es das beste Gleichgewicht zwischen Signalstärke, Fluoreszenzempfindlichkeit, Kosten und Gesamtleistung bietet und zur schnellen Erfassung des Raman-Spektrums der meisten organischen Materialien verwendet werden kann. Wenn die Proben bei anderen Wellenlängen fluoreszieren, ist die längere Wellenlänge von 1064 nm von Vorteil.

ZU BERÜCKSICHTIGENDE FAKTOREN

Einige wichtige Leistungsindikatoren für diese drei

Wellenlängen sind im folgenden aufgeführt:

	<u>532 nm</u>	<u>785 nm</u>	<u>1064 nm</u>
Anregungseffizienz	hoch	mittel	niedrig
Fluoreszenz	hoch	mittel	niedrig
Wärmeaufnahme	niedrig	mittel	hoch

ZU BERÜCKSICHTIGENDE FAKTOREN

Der offensichtlichste Unterschied ist die Anregungseffizienz. Die Effizienz der Raman-Streuung ist proportional zu λ^{-4} , wobei λ die Laserwellenlänge ist. Beispielsweise ist die Raman-Streuung bei 532 nm um den Faktor 4,7 effizienter als bei 785 nm und 16-

mal besser als bei 1064 nm, was effektiv bedeutet, dass die Scanzeit bei längeren Wellenlängen viel länger sein muss als die Scanzeit zur Erfassung des Spektrums bei 532 nm, vorausgesetzt, alle anderen Bedingungen bleiben gleich.

$$P_{\text{Scattered}} \propto \frac{I_o}{\lambda^4}$$

Die Empfindlichkeit des Detektors ist ein weiteres Thema. Da bei den meisten Instrumenten Stokes-Raman verwendet wird, sind die von einem 532-nm-Laser angeregten Raman-Signale im sichtbaren Bereich verteilt, wo die meisten CCD-Detektoren auf Siliziumbasis am besten reagieren. Raman-Signale von 785-nm-Systemen fallen dagegen in den NIR-Bereich (750-1050 nm), wo die Reaktion noch relativ gut ist. Für 1064 nm jedoch, da Silizium oberhalb von 1100 nm nicht mehr anspricht, werden für dispersive Geräte normalerweise NIR-empfindliche InGaAs-Array-Detektoren verwendet. Außerdem wird bei den meisten dispersiven Raman-Geräten für 1064 nm aus Kostengründen ein Sensor mit 512 Pixeln eingebaut (im Gegensatz zu 2048 Pixeln bei den meisten anderen), was zu einer relativ geringeren Auflösung der Detektorpixel und einer potenziell geringeren Abdeckung der Raman-Verschiebung führt.

Ein weiteres wichtiges Phänomen, das auftritt und die

Messung des Raman-Spektrums beeinträchtigt, ist die Fluoreszenz, die in den meisten Fällen ein entscheidender Faktor ist, wenn die Anregungseffizienz sehr wichtig ist. Die Fluoreszenz wird in einem sehr ähnlichen Prozess wie die Raman-Streuung erzeugt, basiert jedoch auf dem Mechanismus der Photolumineszenz. Die Raman-Peaks haben einen konstanten Abstand von der Anregungsfrequenz, während die Fluoreszenz bei einer bestimmten Frequenz oder Wellenlänge verankert ist, was bedeutet, dass sie sich nicht mit dem Anregungslaser verschiebt. Außerdem führt der Fluoreszenzabschwächungseffekt dazu, dass die Fluoreszenzsignale mit der Zeit abnehmen. Um die Interferenz der Fluoreszenz mit dem Raman-Spektrum zu minimieren, wird eine Laseranregung mit längerer Wellenlänge bevorzugt. Bei der Messung von dunkleren Proben, Farbstoffen und Naturprodukten kann die Fluoreszenz stark sein.

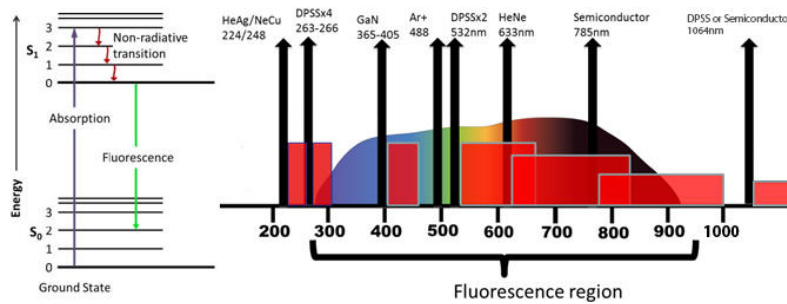


Abbildung 1 Energiediagramm für Fluoreszenz und Laser unterschiedlicher Wellenlängen, die über den gesamten Fluoreszenz-Spektralbereich verwendet werden.

Die Absorption der Laserenergie durch die Proben muss ebenfalls berücksichtigt werden, da dies zu einer Erwärmung der Probe und zu Veränderungen in der Probe führen kann. Im Allgemeinen gilt: Je länger die Anregungswellenlänge, desto stärker absorbiert die Probe das Licht und wird erwärmt. In Extremfällen können flüssige Proben mit geringem Volumen zum Kochen gebracht werden, während farbige, dunkle oder schwarze Proben beschädigt werden können. Die durch die Absorption der Laserenergie verursachte Beschädigung der Probe kann vermieden

oder minimiert werden, indem die Probe gedreht oder die Leistungsdichte des Lasers an der Probe verringert wird, aber diese Schritte erhöhen die Komplexität und/oder die Messzeit. Daher ist es bei bestimmten ungeeigneten Messkonfigurationen möglich, dass die Probe durch unsachgemäße Handhabung beschädigt wird, obwohl Raman eine zerstörungsfreie Technologie ist.

Auch andere Faktoren wie der Resonanz-Raman-Effekt sollten bei der Wahl der Wellenlänge berücksichtigt werden.

BEISPIELE

Nachfolgend zeigen wir einige Beispielspektren, die die unterschiedliche Leistung der verschiedenen Anregungen verdeutlichen. Es ist zu beachten, dass es viele Materialien gibt, die problemlos mit jeder

Wellenlänge gemessen werden können. In dem Beispiel wird gezeigt, dass das Raman-Spektrum von Toluol mit allen drei Standardanregungslasern problemlos gemessen werden kann.

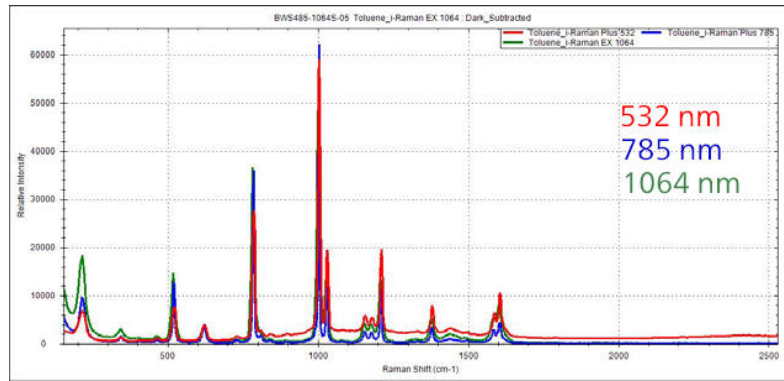


Abbildung 2 Raman-Spektren von Toluol gemessen mit 532 nm, 785 nm und 1064 m Laseranregung.

Die Laseranregung bei 532 nm bietet eine gute Empfindlichkeit und wird häufig für die Analyse von Kohlenstoffnanoröhren verwendet, da die Probe bei 785 nm verbrennen könnte. Es besteht natürlich die Möglichkeit, die Laserleistung für die höhere Wellenlänge zu verringern, was jedoch zu einem geringeren SNR führt. Die 532-nm-Anregung wird auch für Metalloxide oder Mineralien und anorganische Materialien im Allgemeinen empfohlen. Das 532-nm-Instrument hat zudem den Vorteil, dass es den gesamten Bereich von 65 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ abdeckt, was für bestimmte Anwendungen wichtig sein kann, bei denen es deutliche Signale im höheren Raman-Verschiebungsbereich gibt, einschließlich der funktionellen Gruppen -NH und -OH zwischen 2800 und 3700 cm⁻¹.

Die Anregung mit einer Wellenlänge von 785 nm ist die beliebteste und am häufigsten verwendete Wellenlänge, da sie bei über 90 % der Raman-aktiven Materialien mit begrenzter Störung durch Fluoreszenz effizient funktioniert. Je nach Probe und Stärke des entsprechenden Raman-Signals kann die Erfassung

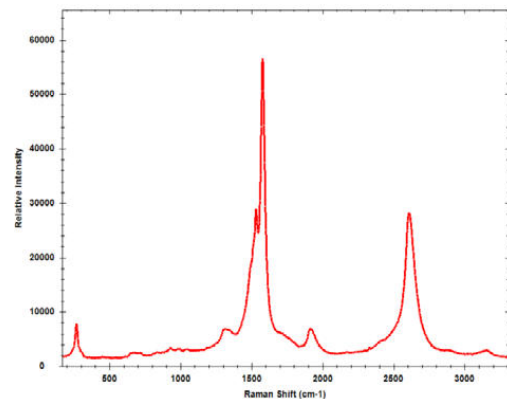
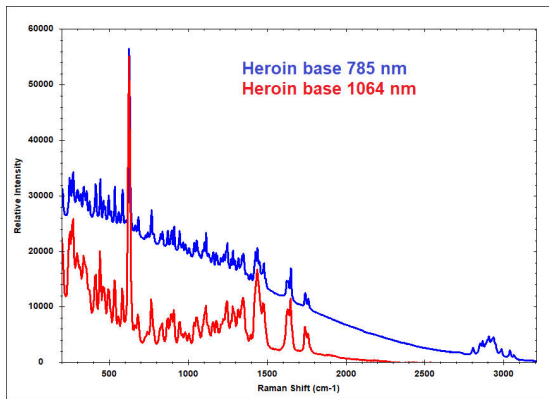


Figure 3. Raman-Spektrum von Kohlenstoffnanoröhren, aufgenommen mit 532-nm-Anregung.

eines einzelnen Scans zwischen einer Sekunde und mehreren Minuten dauern. Unter den 3 Standardwellenlängen ist 785 nm aufgrund der Ausgewogenheit von Fluoreszenzreduktion und spektraler Auflösung die beliebteste Wahl.



In den linken Spektren einer Heroinbasis, die mit 785 nm und 1064 nm Anregung gescannt wurde, zeigt das 785-nm-Spektrum aufgrund der besseren Auflösung mehr Details, hat aber aufgrund der Fluoreszenz eine schräge Basislinie. Außerdem wurde es mit einer viel kürzeren Integrationszeit aufgenommen als das 1064-nm-Spektrum (10 Sekunden gegenüber mehreren Dutzend Sekunden).

Abbildung 4 Raman-Spektren von Heroin, die mit einer Anregung von 785 nm und 1064 nm aufgenommen wurden. Sie zeigen, dass die Fluoreszenz bei Verwendung der längeren Wellenlänge abgeschwächt wird.

Beispielsweise kann das Raman-Spektrum von Sesamöl, einer dunklen Flüssigkeit, bei einer Anregung von 1064 nm gemessen werden, wobei die

Raman-Merkmale in den bei 532 nm und 785 nm aufgenommenen Spektren durch starke Fluoreszenz verdeckt werden.

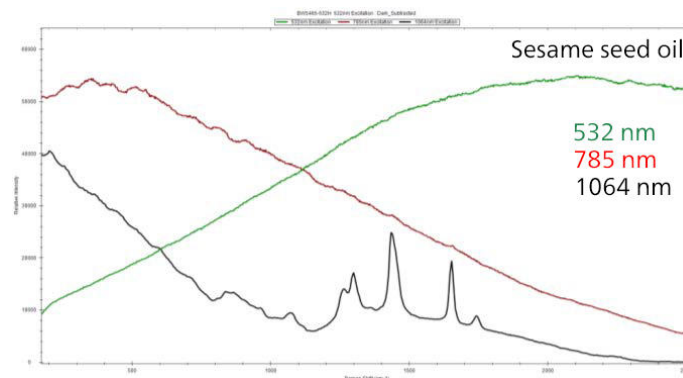


Abbildung 5 Raman-Spektren von Sesamöl, die bei der Messung mit 532- und 785-nm-Anregung von Fluoreszenz überlagert werden und bei 1064-nm-Anregung deutliche Raman-Peaks aufweisen.

Obwohl in der Vergangenheit Bedenken wegen der Fluoreszenz in Zellulose geäußert wurden, kann mit 785 nm und 1064 nm ein gutes Spektrum erfasst werden, wobei der Hintergrundanteil bei 1064 nm

geringer ist. Fluoreszenz ist für die Messung des Raman-Spektrums von Zellulose nur dann von Nachteil, wenn sie bei 532 nm gemessen wird.

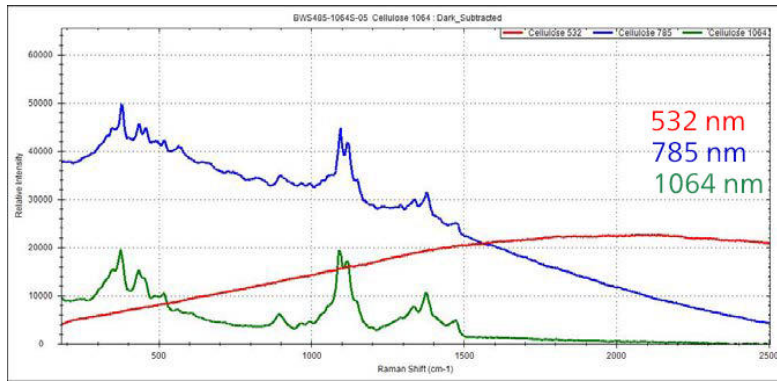


Abbildung 6 Raman-Spektren von Cellulose gemessen mit 532 nm, 785 nm und 1064 m Laseranregung.

ZUSAMMENFASSUNG

- Der 532-nm-Laser bietet die höchste Energie, um die Probenstruktur zu bestrahlen, was zu einer höheren Fluoreszenz führt, ideal für anorganische Materialien;
- Der 785-nm-Laser bietet eine ausgewogene Leistung mit geringerer Anregungseffizienz, aber auch geringerer Fluoreszenz, er bietet die beste Wirtschaftlichkeit und ist damit die beste Wahl für die meisten Chemikalien;
- Der 1064-nm-Laser weist die geringste Fluoreszenz auf, benötigt aber auch eine relativ lange Erfassungszeit, um ein ausreichendes Signal für die Analyse zu erhalten, und hat eine höhere Wahrscheinlichkeit, eine Probe zu erhitzen, wenn nicht besonders vorsichtig vorgegangen wird. Dadurch eignet er sich besser für farbige und dunklere Materialien wie Naturprodukte, Farbstoffe, Öle und farbige Polymere.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Kohlenstoffanalyse mit tragbarer Raman-Spektroskopie mit hohem Signaldurchsatz

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



i-Raman Plus 532H Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman[®] Plus 532H ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserer innovativen intelligenten Spektrometertechnologie. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen CCD-Array-Detektor mit hoher Quanteneffizienz, TE-Kühlung sowie hohem Dynamikbereich und liefert so eine hervorragende Leistung mit geringem Rauschen, selbst bei Integrationszeiten von bis zu 30 Minuten. Somit können auch schwache Raman-Signale gemessen werden.

Das i-Raman Plus 532H verfügt über die einzigartige Kombination aus einem breiten Spektralbereich und einer hohen Auflösung mit Konfigurationen, die Messungen von 65 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} ermöglichen. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Das i-Raman Plus ist mit einer faseroptischen Sonde zur leichten Probennahme ausgestattet und kann mit einem Küvettenhalter, einem Videomikroskop, einem XYZ-Verschiebetisch mit Sondenhalter sowie unserer unternehmenseigenen multivariaten Analysesoftware BWIQ[®] und der Identifikationssoftware BWID[®] verwendet werden. Mit dem i-Raman Plus haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen zur Hand.



i-Raman Plus 785S Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman[®] Plus 785S ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserer innovativen intelligenten Spektrometertechnologie. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen CCD-Array-Detektor mit hoher Quanteneffizienz, TE-Kühlung sowie hohem Dynamikbereich und liefert so eine hervorragende Leistung mit geringem Rauschen, selbst bei Integrationszeiten von bis zu 30 Minuten. Somit können auch schwache Raman-Signale gemessen werden.

Das i-Raman Plus 785S verfügt über die einzigartige Kombination aus einem breiten Spektralbereich und einer hohen Auflösung mit Konfigurationen, die Messungen von 65 cm^{-1} bis 3350 cm^{-1} ermöglichen. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Das i-Raman Plus ist mit einer faseroptischen Sonde zur leichten Probennahme ausgestattet und kann mit einem Küvettenhalter, einem Videomikroskop, einem XYZ-Verschiebetisch mit Sondenhalter sowie unserer unternehmenseigenen multivariaten Analysesoftware BWIQ[®] und der Identifikationssoftware BWID[®] verwendet werden. Mit dem i-Raman Plus haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen zur Hand.



i-Raman EX Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman® EX ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserem patentierten CleanLaze®-Laser zur Anregung bei 1'064 nm. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen hochempfindlichen InGaAs-Array-Detektor mit TE-Tiefkühlung, hohem Dynamikbereich und einem auf hohen Durchsatz ausgelegten Spektrografen. Es bietet ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis, ohne Autofluoreszenz auszulösen, sodass eine breite Auswahl an Naturprodukten, biologischen Proben (z. B. Zellkulturen) und farbigen Proben gemessen werden kann.

Das i-Raman EX deckt einen Spektralbereich von 100 cm^{-1} bis 2'500 cm^{-1} ab, was Messungen in der gesamten Fingerprint-Region ermöglicht. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Für erweiterte Analysemöglichkeiten kann es mit unserer unternehmenseigenen Software Vision sowie der multivariaten Analysesoftware BWIQ® und der Identifikationssoftware BWID® betrieben werden. Mit dem i-Raman EX haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen ohne Fluoreszenz zur Hand.

BWS485III