

Tragbare Raman-Geräte für SERS-Anwendungen

Die Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) hat in den letzten Jahren aufgrund des steigenden Interesses an der Erfassung von Spuren in Anwendungen wie Umweltsicherheit, Lebensmittelsicherheit und innere Sicherheit große Aufmerksamkeit erhalten. Die Zahl der weltweiten SERS-Veröffentlichungen ist zwischen 2000 und 2011 sprunghaft von etwa 3000 auf 25 000 gestiegen [1]. Die Entwicklung der SERS-Technologie wird durch die Notwendigkeit vorangetrieben, die technische Einschränkung der unteren Nachweisgrenze bei der Raman-Spektroskopie zu überwinden, sowie durch die Anforderung, explosive Verbindungen, chemische Rückstände und biomedizinische Diagnostik im Spurenbereich nachzuweisen.

Es wird allgemein angenommen, dass die

Mechanismen der Oberflächenverstärkung entweder auf elektromagnetische Resonanzen zwischen den kollektiven Schwingungen von Plasmonen in Metallpartikeln und dem einfallenden Licht zurückzuführen sind oder auf eine chemische Verstärkung durch den Anstieg der Molekülpolarisation nach der Kopplung mit der Metalloberfläche [2]. Mit den Fortschritten in der Nanotechnologie ist die SERS-Technologie in eine Ära eingetreten, in der SERS-Chips mit hochgradig kontrollierten Nanostrukturen auf einem Substrat aus Metallen wie Gold oder Silber hergestellt werden. Eine andere Art von SERS ist lösungsbasiert und verwendet kolloidale Lösungen von Silber- oder Goldpartikeln.

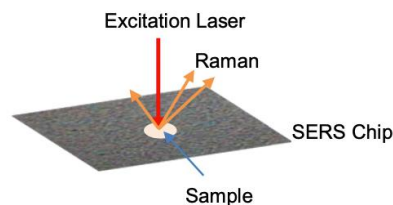
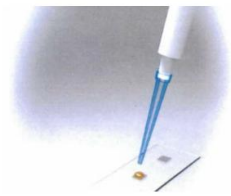


Abbildung 1 Darstellung einer Raman-Messung mit einem SERS-Chip

RAMAN-MESSGERÄTE FÜR SERS

Für SERS-Entwickler oder Endnutzer von SERS, die an einer bestimmten SERS-Anwendung interessiert sind, muss das Herzstück ihrer experimentellen oder technologischen Plattform ein Raman-Setup sein, das zuverlässige Leistung in Laborqualität bietet und erschwinglich und tragbar ist, damit sie reale Probleme bewältigen können. Die neue Generation dispersiver, tragbarer Raman-Spektrometer hat SERS einen Schritt näher an die praktische Nutzung gebracht. Aufgrund der kleinen Fläche des SERS-Substrats (~5x5 mm²), auf die ein winziger Tropfen der Probenlösung aufgebracht wird, ist eine genaue Laserfokussierung auf der Oberfläche eine wesentliche Voraussetzung für die Raman-Instrumente. Mikroskopische Tisch-Raman-Systeme erfüllen zwar diese Anforderung, aber die Tatsache,

dass solche Instrumente nicht transportiert werden können, hindert die SERS-Entwickler daran, ihre Technologien in Umgebungen wie Produktionslinien, Feldtests oder Diagnoseeinrichtungen zu übertragen, in denen die SERS-Analyse durchgeführt werden soll. Auch die hohen Kosten eines Mikro-Raman-Tischgerätes schränken den Einsatz von SERS in der Praxis ein.

Das tragbare Raman-System B&W Tek i-Raman Plus in Verbindung mit einem BAC151 Videomikroskop-Probenahmezubehör in einem BAC152-Lasergehäuse der Klasse 1 ist eine ideale Einrichtung für die SERS-Analyse. Für lösungsbasierte SERS, wenn die Messung direkt durch das Lösungsfläschchen durchgeführt wird, kann der BCR100A Raman-Küvettenhalter mit dem i-Raman Plus verwendet werden.



i-Raman Plus



BAC151



BAC152



BCR100A

Hohes Signal-Rausch-Verhältnis für beste Nachweisgrenze

Der B&W Tek i-Raman Plus verfügt über einen back-thinned CCD-Detektor mit TE-Kühlung auf -2 °C. Im Vergleich zu einem herkömmlichen front-illuminierten CCD mit einer Quanteneffizienz von 50 % kann die Quanteneffizienz des back-thinned CCD bis zu 90 % erreichen. Wegen der geringen Effizienz des Raman-Effekts (10⁻⁸) ist es wichtig, dass das elektronische Rauschen der CCD-Detektoren im Vergleich zum Raman-Signal sehr gering ist. Durch die TE-Kühlung des CCD-Geräts wird das Rauschen wirksam reduziert:

Das Dunkelrauschen halbiert sich bei jeder Verringerung der Gerätetemperatur um 7 °C. Der gekühlte Detektor im i-Raman Plus ermöglicht lange Integrationszeiten von bis zu 30 Minuten. Dadurch erhöht sich die Nachweisgrenze erheblich, und Anwendungen mit geringer Lichtintensität wie SERS werden möglich. Die Laserwellenlänge von 785 nm sollte für die Fluoreszenzreduktion verwendet werden.

Hohe Auflösung zur Trennung von Peaks des Substrats und der Probe

Bei einigen SERS-Chips gibt es intrinsische Raman-Peaks von der leeren SERS-Oberfläche. Wenn die Raman-Peaks des Probenmaterials in der Nähe der Peaks des leeren SERS-Substrats liegen, ist es entscheidend, dass die Raman-Peaks der Probe von den Peaks des SERS-Chips getrennt werden können. Die spektrale Auflösung des i-Raman Plus 785S-

Systems beträgt $4,5 \text{ cm}^{-1}$, was ein ausreichendes Auflösungsvermögen bietet, um zwei sehr nahe beieinander liegende Peaks zu unterscheiden. **Abbildung 2** zeigt ein Beispiel für zwei eng beieinander liegende Peaks, wobei ein Peak (641 cm^{-1}) mit der leeren SERS und ein Peak (625 cm^{-1}) mit der durch SERS verstärkten Probenlösung korreliert.

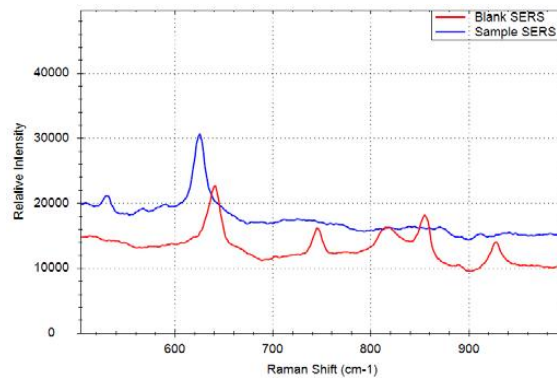


Abbildung 2 Raman-Spektren einer leeren SERS-Oberfläche (rot) und eines Probenmaterials auf SERS

Kleine Laserstrahlgröße und präzise Fokussierungskontrolle

Da die SERS-Chips oft sehr klein sind, ist eine kleine Laserstrahlgröße und eine genaue Kontrolle der Laserfokussierung erforderlich. Das mit dem i-Raman Plus gekoppelte Videomikroskop-Zubehör BAC151 bietet eine Laserstrahlgröße von $21 \mu\text{m}$ bis zu $210 \mu\text{m}$,

bei Verwendung von Objektiven mit unterschiedlichen Vergrößerungen. **Tabelle 1** zeigt die Laserstrahlgröße und den Arbeitsabstand, wenn die Objektivvergrößerung von 10x bis 100x wechselt.

Tabelle 1: Größe des Laserpunkts BAC151

Objektivvergrößerung	Arbeitsabstand (mm)	Laserstrahlfleckgröße (μm)
10x	16	210
20x	12	105
50x	9.15	42
100x	3.2	21

Lasersicherheit und Abschirmung von Störungen durch Umgebungslicht

Da viele Arten von SERS-Chips spiegelndes, reflektierendes Licht erzeugen, wenn der Anregungslaserstrahl auf die SERS-Oberfläche gerichtet wird, ist ein Gehäuse erforderlich, das die reflektierten Laserstrahlen abschirmen und

gleichzeitig Störungen durch das Umgebungslicht verhindern kann. Zu diesem Zweck bietet das BAC152 ein Gehäuse der Laserklasse 1 für die Lasersicherheit und die notwendige Abschirmung des Umgebungslichts.

FAZIT

Das tragbare Raman-System i-Raman Plus von B&W Tek in Verbindung mit einem BAC151-Videomikroskop-Probenahmezubehör in einem BAC152-Lasergehäuse der Klasse 1 stellt eine ideale Ausrüstung für SERS-Anwendungen dar. Der Aufbau bietet nicht nur ein hohes S/N-Verhältnis für die bestmögliche Nachweisgrenze und eine hohe

Auflösung, um Peaks zu trennen, sondern auch eine kleine und einstellbare Laserstrahlgröße sowie eine genaue Fokussierungskontrolle. Nicht zuletzt sorgt das Gehäuse der Laserklasse 1 für die nötige Lasersicherheit und verhindert gleichzeitig die Störung durch Umgebungslicht.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

[Raman vs. SERS... Was ist der Unterschied?](#)

REFERENZEN

1. B. Sharma, RR Frontiera, Al Heinrich, E. Ringe und RP Van Duyne, *Materials Today*, 2012, 15(1-2), 16-25.
2. S. Botti, S. Almaviva, L. Cantarini, A. Palucci, A. Puu und A. Rufoloni, *J. Raman-Spektroskopie*, 2013, 44, 463–468.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



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 Spektromerertechnologie. 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.



Raman-Probennahmesystem mit Videomikroskop (785 nm)

Probennahmesystem mit Videomikroskop zur Verwendung mit den Raman-Sonden von B&W Tek für Labor und Industrie. Inklusive eines Objektivs mit 20-facher Vergrößerung bei einem Arbeitsabstand von 16 mm. Bietet manuelle Grob- und Feineinstellung auf den X-, Y- und Z-Achsen, koaxiale LED-Beleuchtung für die Zielausrichtung, Videokamera für die Probenbetrachtung und ist kompatibel mit Standard-Mikroskopobjektiven. Sonde ist nicht enthalten und separat erhältlich. 785 nm-Konfiguration.

BAC151C-785



Umhüllung für Raman-Probennahmesystem

Umhüllung für Raman-Probennahmesystem (d. h. Mikroskop, Sondenhalter) zum Schutz von Augen und/oder die Haut vor direkten Laseremissionen. Das Gehäuse ist ergonomisch gestaltet, um das Einsetzen der Probe und die Bedienung des Systems zu erleichtern. Zur Verwendung bei einer Wellenlänge von 532 nm, 785 nm und 1064 nm.



Raman-Küvettenhalter für 9,5 mm Messsonde

Der BCR100A Raman-Küvettenhalter ermöglicht Ihnen eine einfache Messung des Raman-Spektrums von Flüssigkeiten und Pulvern durch Befestigung einer Raman-Sonde am Halter. Dieses Zubehörteil nutzt für unübertroffene Reproduzierbarkeit einen Innenspiegel mit einem Dreipunkt-Präzisionsverschluss und verstärkt das Raman-Signal dadurch bis zu dreimal mehr als herkömmliche Küvettenhalter. Er ist so konzipiert, dass der Sondenschaft die Küvette nicht direkt berührt, und umfasst eine Lichtfalle zur Verringerung der Hintergrundfluoreszenz. Der BCR100A ist in Modellausführungen für Sonden mit einem Durchmesser von 9,5 mm oder 12 mm erhältlich und kann zusammen mit jeder Standardküvette von 12,5 mm x 12,5 mm Aussendurchmesser (1 cm Weglänge) zur Probennahme bei Flüssigkeiten oder Pulvern verwendet werden.