Application Note AN-RS-055

低频拉曼光谱

拉曼光谱是一种通过分析分子的旋转和振动模式来测定分子结构及鉴定材料的分析工具。大多数实验室拉曼系统的检测范围覆盖 200-3400 cm1 的“指纹区”。然而,访问更低频的区域可为蛋白质表征[1]、多晶型检测与识别 [2]以及材料物相和结构测定提供额外的信息。

Metrohm 瑞士万通提供的实验室级拉曼光谱仪配合标准版光纤探头可采集到低至 65 cm1 的低频信号,为宽范围测量提供了一种经济高效的解决方案。本应用报告描述了利用低频拉曼光谱研究氨基酸、检测多晶型以及监测相变的应用。

下载中文版应用报报告AN-RS-055

引言

低频区域补充了拉曼光谱指纹区的丰富信息,拓宽了可能的应用领域。利用该光谱区域可以区分氢键及其他结构特征(如多晶型)的检测。其结果是非常明显的提高了对非常相似材料的特异性识别能力。

实验部分

实验采用 Metrohm i-Raman Plus 785S 实验室拉曼光谱仪,配备 785 nm 激光器(最大输出功率 300 mW)以及灵敏的半导体制冷背照式 CCD(电荷耦合器件)来采集拉曼光谱。

i-Raman Plus 配备独特的光纤探头,支持在 65-3500 cm1 的全光谱范围内采集数据,光谱分辨率为 4.5 cm1。

拉曼光谱仪在室温下使用 SpecSuite 软件采集,积分时间范围为 100 ms 至 10 s。

氨基酸分析

拉曼光谱被用于研究氨基酸(蛋白质的构成单元)的结构和构象。对于氨基酸的全面研究而言,拉曼光谱的低频部分是必不可少的信息来源。这在图 1 所示的 L-天冬酰胺(L-asparagine)的 65-3200 cm1 区域中尤为明显。具体而言,拉曼光谱中的振动信息有助于解释分子相互作用和生物过程 [3]。

图 1 展示了 L-天冬酰胺的指纹区(蓝色)和低频拉曼区(红色);请注意 200 cm1 以下的三个主峰。

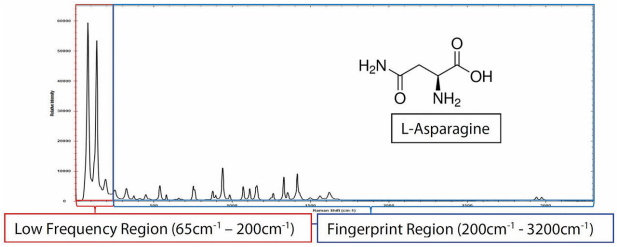

图1. 使用i-Raman Plus和标准探头，积分时间为1.2s，采集了L-天冬酰胺的拉曼光谱，特别是低频区域的特征峰。

多晶型检测

确定原料药(APIs)的结构形式对制药行业至关重要。这在药物开发、生产制造和最终产品质量控制阶段尤为重要。

原料药具有**多晶型现象**——即化学成分相同但固态结构不同。多晶型可能会影响生物利用度和治疗指数,如果使用了错误的晶型,药物的疗效可能会受到影响 [2]。假多晶型则包括悬浮在晶格结构中的溶剂(即溶剂化物)。

图 2 提供了伪多晶型 D-葡萄糖(D-glucose)的示例,展示了 i-Raman Plus 探头能够检测到一水合物和无水合物形式在 200 cm1 以下频率的差异。

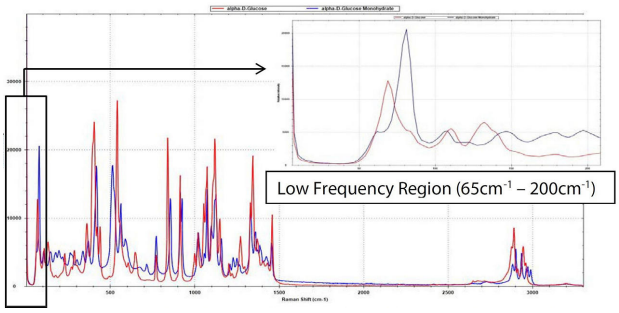

图2. 展示了葡萄糖一水合物和无水合物的低频拉曼光谱差异，证明了该技术区分晶型的能力

监测相变

熔融后重结晶导致的多晶型转变可以在低频区域观察到。监测此类相变需要非常高的特异性,i-Raman Plus 的探头非常适用,硫(Sulfur)的实验(图 3)便证明了这一点。

将固态 α-硫沉积在铝托盘上,并使用加热板加热。同时利用 i-Raman Plus 和光纤探头采集拉曼光谱,激光功率为 300 mW,积分时间为 0.1 s,以测量固相和液相。

将样品加热至熔点(115.2° C)以上后,位于 83.6 cm1 的低频峰发生展宽和位移,表明物质从 α-晶型转变为 λ-晶型。值得注意的是,在指纹区内未观察到明显变化(图 3)。

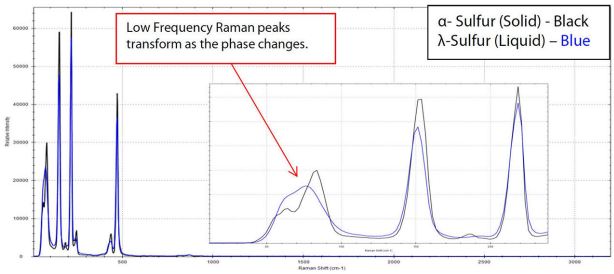

图3. 说明：展示了硫在加热过程中，低频峰随温度变化而发生位移和展宽的现象

结论

i-Raman Plus 785S 拉曼光谱仪是一款功能强大的工具,适用于需要低至 65 cm1 低频拉曼检测的应用。表征多晶型和溶剂化物的能力支持了制药和生物制造业的生产及配方工艺。

除了蛋白质、多晶型和物象表征外,低频拉曼光谱还可用于研究半导体晶格 [4]、碳纳米管[5]、太阳能电池以及各种矿物、颜料和宝石。

参考文献

1. Teixeira 等. 高压下拉曼研究 L-丙氨酸晶体. *Solid State Communications*, 2000, *116* (7), 405–409. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00342-2.
2. Larkin 等. 利用低频拉曼光谱表征原料药的多晶型. *Applied Spectroscopy*, 2014, *68* (7), 758–776. https://doi.org/10.1366/13-07329.
3. Golichenko 等. 宽频率范围内吸附在铝膜上的 L-天冬酰胺和 L-谷氨酰胺分子的拉曼研究. *Semiconductor Physics*, 2017, *20* (3), 297–304. https://doi.org/10.15407/spqeo20.03.297 .
4. Smith, E.; Dent, G. *现代拉曼光谱学:实用方法*. 第2版. Wiley出版社, 2019.
5. Pelletier, M.J. *拉曼光谱的分析应用*. 第1版. Blackwell Science, 1999.

CONTACT

Metrohm Taiwan Ltd.
開封街二段 46 號 5 樓
108 台北市
info@metrohm.com.tw

配置

i-Raman Plus 785S

i-Raman Plus 785S 是一款高分辨率研究级 Raman 光谱仪,集精确性与多功能性于紧凑便携的机身之中。它配备 785 nm 激光器,光谱范围宽达65 至 3350 cm1,为定性和定量分析均提供卓越性能。其 TE 制冷 CCD 探测器可确保低噪声测量——即使在长时间积分下也不例外——这使其非常适用于艺术品修复、矿物学及 SERS 等需要检测微弱 Raman 信号的应用领域。

该系统支持使用光纤探头以及比色皿支架、视频显微镜和 XYZ 定位台等附件,实现灵活的采样。785S 由 SpecSuite 软件驱动,可进行精密的数据分析和谱图识别。

对于需要在从实验室研究到实地研究等各种挑战性操作环境中进行宽光谱范围可靠 Raman 分析的团队,i-Raman Plus 785S 是理想的选择。

了解 i-Raman Plus 何以将研究级 Raman 性能融入便捷易用的仪器中:

- 具备宽光谱覆盖范围与高分辨率的光谱仪配置。
- 该系统的设计体积小、重量轻且能耗低,能够确保在任何位置进行科研等级的拉曼分析。
- i-Raman Plus 配备光纤探头,便于采样,并可兼容比色皿支架、视频显微镜以及带探头支架的 XYZ 定位台使用。
- i-Raman Plus 支持 SpecSuite 软件,不仅便于轻松采集 Raman 数据,还可用于建立量化模型、进行谱库识别以及执行常规分析。

785 nm

带触发按钮的实验室级光纤拉曼探头组件。光纤长度为 1.5 米。与 i-Raman Plus 785S 和 785HR 型号兼容。