

Elegir la longitud de onda más adecuada para su aplicación Raman

Con el paso de los años, la espectroscopía Raman dispersiva se ha implementado cada vez más para el análisis de muestras, incluyendo la identificación de materiales, la investigación biomédica, el arte y la arqueología, gracias a su portabilidad y flexibilidad de muestreo. Al elegir un instrumento Raman, una de las principales preocupaciones es la longitud de onda del láser integrado en el sistema del espectrómetro Raman. La firma Raman y la posición específica del pico de cualquier material están relacionadas con la estructura química única del material y son independientes de la longitud de onda de excitación, por lo que la huella molecular será la misma independientemente de la longitud de onda del láser de excitación. Sin embargo, las diferentes longitudes de onda de excitación presentan fortalezas y

debilidades específicas, lo que permite al usuario optimizar la medición de diferentes muestras mediante la elección de la longitud de onda del láser de excitación Raman. Entonces, ¿cómo se selecciona una longitud de onda de excitación láser para aplicaciones específicas? Existen muchas opciones de excitación diferentes, pero las tres más utilizadas son 532 nm, 785 nm y 1064 nm. El sistema de excitación de 785 nm es el más popular, ya que ofrece el mejor equilibrio entre intensidad de señal, sensibilidad a la fluorescencia, coste y rendimiento general, y permite obtener rápidamente el espectro Raman de la mayoría de los materiales orgánicos. Cuando las muestras presentan fluorescencia en otras longitudes de onda, la longitud de onda más larga de 1064 nm resulta beneficiosa.

FACTORES A CONSIDERAR

A continuación se enumeran algunos indicadores importantes del rendimiento de estas tres longitudes

de onda:

	<u>532 nm</u>	<u>785 nm</u>	<u>1064 nm</u>
Eficiencia de excitación	elevado	medio	bajo
Fluorescencia	elevado	medio	bajo
Absorción de calor	bajo	medio	elevado

La diferencia más obvia es la eficiencia de excitación. La eficiencia de dispersión Raman es proporcional a λ^{-4} , donde λ es la longitud de onda del láser. Por ejemplo, la dispersión Raman a 532 nm es un factor de 4,7 más eficiente que a 785 nm y 16 veces mejor que a 1064 nm, lo que significa que el tiempo de

exploración en longitudes de onda más largas debe ser mucho más largo en comparación con el tiempo de exploración para recopilar el espectro usando 532 nm, asumiendo que todas las demás condiciones permanecen iguales.

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

La sensibilidad del detector es otra preocupación. Dado que Stokes Raman se utiliza para la mayoría de los instrumentos, las señales Raman excitadas por un láser de 532 nm se distribuyen en el rango visible, donde la respuesta es mejor para la mayoría de los detectores CCD basados en silicio. Mientras tanto, las señales Raman de los sistemas de 785 nm se encuentran dentro del rango NIR (750-1050 nm), donde la respuesta sigue siendo relativamente buena. Sin embargo, para 1064 nm, dado que no hay respuesta del silicio por encima de 1100 nm, los detectores de matriz de InGaAs sensibles a NIR se utilizan normalmente para instrumentos dispersivos. Además, se incorpora un sensor de 512 píxeles para la mayoría de los instrumentos Raman dispersivos de 1064 nm (vs. 2048 para la mayoría de los demás) debido a problemas de control de costos, lo que conduce a una resolución de píxeles del detector relativamente menor y una cobertura de desplazamiento Raman potencialmente más

pequena.

Otro fenómeno importante que ocurre e interfiere con la medición del espectro Raman es la fluorescencia, que en la mayoría de los casos es un factor decisivo cuando la eficiencia de excitación es muy importante. La fluorescencia se produce en un proceso muy similar a la dispersión Raman, pero se basa en un mecanismo de fotoluminiscencia. Los picos Raman mantienen una separación constante de la frecuencia de excitación; mientras tanto, la fluorescencia está anclada a una frecuencia o longitud de onda específica, lo que significa que no cambia con el láser de excitación. Además, el efecto blanqueador de la fluorescencia hace que las señales de fluorescencia disminuyan con el tiempo. Para minimizar la interferencia de la fluorescencia con un espectro Raman, se prefiere la excitación láser de longitud de onda más larga. La fluorescencia puede ser fuerte cuando se miden muestras más oscuras, colorantes y productos naturales.

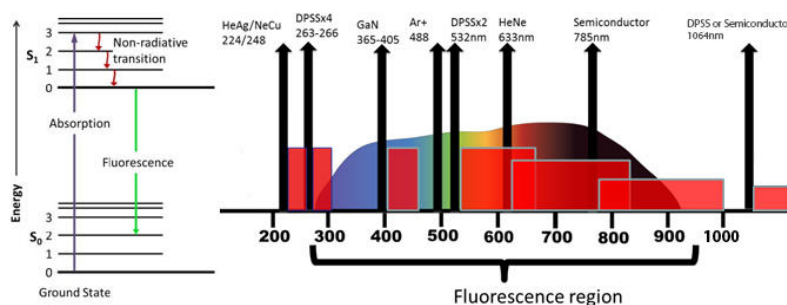


Figure 1. Diagrama de energía para fluorescencia y láseres de diferentes longitudes de onda utilizados en todo el rango espectral de fluorescencia.

También se debe tener en cuenta la absorción de energía láser por parte de las muestras, ya que esto puede provocar el calentamiento de la muestra y provocar cambios en la muestra. Generalmente, cuanto más larga es la longitud de onda de excitación, más luz absorbe la muestra y se calienta. En casos extremos, las muestras líquidas de pequeño volumen pueden hervir, mientras que las muestras coloreadas, oscuras o negras pueden dañarse. El dano de la muestra relacionado con la absorción de energía láser se puede evitar o minimizar girando la muestra o

reduciendo la densidad de potencia del láser en la muestra, pero estos pasos agregan complejidad y/o aumentan el tiempo de medición. Por lo tanto, con ciertas configuraciones de medición incorrectas, es posible que se produzcan danos en la muestra debido a un manejo inadecuado, aunque Raman es una tecnología no destructiva.

También se deben tener en cuenta otros factores, como el efecto Raman de resonancia, al elegir una longitud de onda.

EJEMPLOS

A continuación, mostramos algunos espectros de muestra que exhiben el diferente desempeño de varias excitaciones. Cabe señalar que hay muchos materiales que se pueden escanear usando cualquier

longitud de onda sin problema. En el ejemplo, se muestra que el espectro Raman del tolueno se puede medir fácilmente utilizando los tres láseres de excitación estándar.

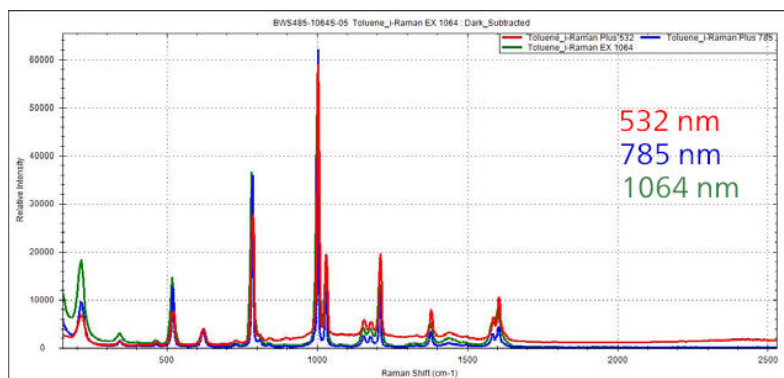


Figure 2. Espectros Raman de tolueno medidos con excitación láser de 532 nm, 785 nm y 1064 m.

La excitación láser de 532 nm proporciona una buena sensibilidad y es comúnmente usado para análisis de nanotubos de carbono, donde la muestra puede quemarse a 785 nm. Por supuesto, está la opción de reducir la potencia del láser para la longitud de onda más alta, pero esto dará como resultado una SNR más baja. La excitación de 532 nm también se recomienda para óxidos metálicos o minerales y materiales inorgánicos en general. El instrumento de 532 nm también tiene la ventaja de cubrir el rango completo desde 65 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , que puede ser una consideración importante para ciertas aplicaciones donde hay señales distintas en la región de desplazamiento Raman superior, incluidos los grupos funcionales -NH y -OH entre 2800 y 3700 cm^{-1} .

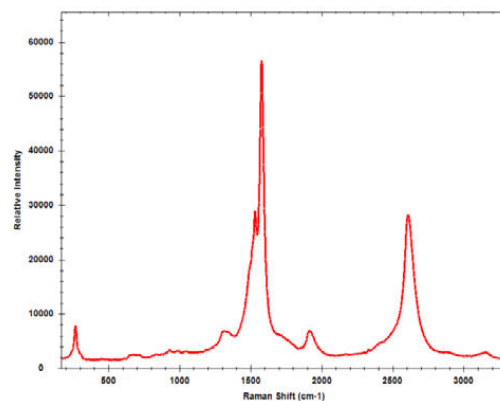


Figure 3. Espectro Raman de nanotubos de carbono recogidos con excitación de 532 nm.

La excitación de longitud de onda 785nm es la longitud de onda más popular y común en uso, ya que funciona de manera eficiente para más del 90 % de los materiales activos Raman con una interferencia limitada de la fluorescencia. Según la muestra y la fuerza de la señal Raman correspondiente, la

adquisición de un solo escaneo puede demorar entre un segundo y varios minutos. Entre las 3 longitudes de onda estándar, el equilibrio entre la reducción de la fluorescencia y la resolución espectral hace que la de 785 nm sea la opción más popular.

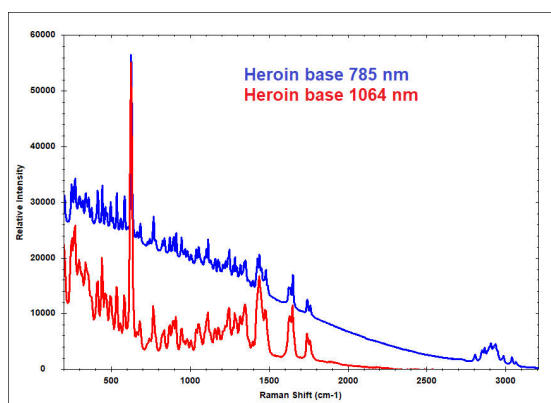


Figure 4. Espectros Raman de heroína recolectados con excitación de 785 nm y 1064 nm, que muestran que la fluorescencia se mitiga cuando se usa la longitud de onda más larga.

Por ejemplo, el espectro Raman del aceite de semilla de sésamo, un líquido oscuro, se puede medir en 1064nm excitación, pero las características Raman en

En los espectros de la izquierda de la base de heroína escaneada usando 785 nm y 1064nm excitación, el espectro de 785 nm muestra más detalles debido a una mejor resolución, pero tiene una línea base inclinada debido a la fluorescencia. También se adquirió utilizando un tiempo de integración mucho más corto que el de 1064 nm, 10 segundos frente a decenas de segundos.

En la mayoría de los casos, se elige la excitación láser de 1064 nm para minimizar la fluorescencia.

los espectros recogidos de 532 nm y 785nm están enmascarados por una fuerte fluorescencia.

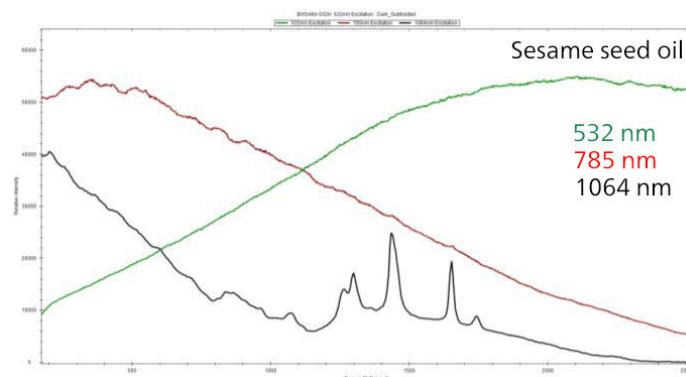


Figure 5. Espectros Raman del aceite de sésamo, abrumados por la fluorescencia cuando se miden con excitación de 532 y 785 nm, y con picos Raman claramente evidentes a la excitación de 1064 nm.

Aunque ha habido preocupaciones en el pasado sobre la fluorescencia en la celulosa, se puede recopilar un buen espectro usando 785 nm y 1064 nm, con una contribución de fondo más baja usando

1064 nm. La fluorescencia es perjudicial para medir el espectro Raman de la celulosa solo cuando se mide usando 532 nm.

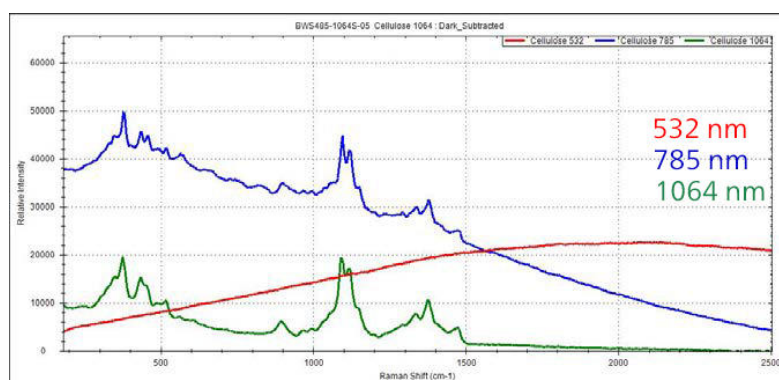


Figure 6. Espectros Raman de celulosa medidos con excitación láser de 532 nm, 785 nm y 1064 m.

RESUMEN

- El láser de 532 nm proporciona la energía más alta para bombardear la estructura de la muestra, lo que lleva a una mayor fluorescencia, lo que la hace ideal para materiales inorgánicos;
- El láser de 785 nm proporciona un equilibrio de rendimiento con menos eficiencia de excitación pero también menor fluorescencia, brindando el mejor rendimiento económico y convirtiéndolo en la mejor opción para la mayoría de productos químicos;
- El láser de 1064 nm funciona con la menor fluorescencia pero también requiere un tiempo relativamente más largo. tiempo de adquisición para obtener niveles adecuados de señal para analizar, al tiempo que tiene una mayor probabilidad de calentar una muestra si no se tiene un cuidado especial. Esto lo hace más adecuado para materiales coloreados y más oscuros, como productos naturales, tintes, aceites y polímeros coloreados.

OTRAS LECTURAS

[Análisis de carbono con espectroscopía Raman portátil de alto rendimiento de señal](#)

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Espectrómetro Raman portátil i-Raman Plus 785S

El i-Raman® Plus 785S forma parte de nuestra serie premiada de espectrómetros Raman portátiles i-Raman con nuestra innovadora tecnología de espectrómetro inteligente. Este espectrómetro Raman portátil utiliza un detector equipado con una matriz de CCD con una alta eficiencia cuántica, refrigeración termoeléctrica y elevado rango dinámico, y proporciona un funcionamiento excepcional con poco ruido, incluso con tiempos de integración de hasta 30 minutos. Por lo tanto, también se pueden medir las señales Raman débiles.

El i-Raman Plus 785S ofrece una combinación única de amplio rango espectral y alta resolución con configuraciones que permiten medidas de 65 cm^{-1} a 3350 cm^{-1} . El pequeño tamaño del sistema, su diseño ligero y su bajo consumo de energía permiten el análisis Raman en el ámbito de investigación en todas partes. El i-Raman Plus está equipado con una sonda de fibra óptica para facilitar el muestreo y se puede utilizar con un soporte de cubeta, un microscopio de vídeo, un carro de rodillos dobles XYZ con soporte de sonda y nuestro software de análisis multivariado BWIQ® y el software de identificación BWID®. Con el i-Raman Plus, siempre tendrá una solución Raman de alta precisión para el análisis cualitativo y cuantitativo.