

为拉曼应用选择合适的激光波长

多年来,拉曼光谱因其便携性和取样灵活性,越来越多地用于样品分析,包括材料鉴定、生物医学研究以及艺术和考古学。在选择拉曼仪器时,首要考虑的问题就是激光波长。任何材料的拉曼特征和特定峰值位置都与材料的特别化学结构有关,与激发波长无关,因此无论波长如何,分子的指纹峰都是相同的。然而,不同的激发波长具有各自的优缺点,用户可以通过选择拉曼激光

波长来优化不同样品的测量。那么,如何为特定应用选择激发波长呢?激发波长有很多种,但使用非常广泛的三种波长是 532 nm、785 nm 和 1064 nm。非常常用的是 785 nm 激发系统,因为它在信号强度、荧光灵敏度、成本和整体性能方面实现了非常合适的平衡,可用于快速采集大多数有机材料的拉曼光谱。

波长特性

三种波长的一些重要性能指标如下:

	532 nm	785 nm	1064 nm
激发效率	高	中	低
荧光干扰	高	中	低
热吸收	低	中	高

非常明显的区别在于激发效率。拉曼散射效率与 λ^{-4} 成正比,其中 λ 是激光波长。例如,532 nm 波长的拉曼散射效率是 785 nm 波长的 4.7 倍,是 1064 nm 波

长的 16 倍,这实际上意味着,在所有其他条件不变的情况下,使用更长的激光波长采集光谱,需要更长的扫描时间。

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

检测器的灵敏度是另一个值得关注的问题。由于大多数 532 nm 激光激发的拉曼信号分布在可见光范围内,这对于大多数硅基 CCD 检测器来说响应非常合适。同时,785 nm 系统产生的拉曼信号属于近红外范围(750-1050 nm),其响应仍然相对较好。然而,对于 1064 nm,由于硅在 1100 nm 以上没有响应,对近红外

敏感的 InGaAs 阵列检测器通常被使用。此外,出于成本控制的考虑,大多数 1064 nm 拉曼仪器都嵌入了 512 像素传感器(而大多数其他波长仪器则为 2048 像素),这导致检测器像素分辨率相对较低,拉曼偏移覆盖范围可能较小。

荧光是另外一个重要因素。荧光的产生过程与拉曼散

射非常相似,都是基于光致发光机制。拉曼峰与激发频率保持恒定的间隔,而荧光则固定在特定的频率或波长上,这意味着它不会随激发激光的变化而变化。为了尽量减少荧光对拉曼光谱的干扰,建议使用较长波长的激

光。在测量深色样品、染料和天然产品时,荧光可能会更强。

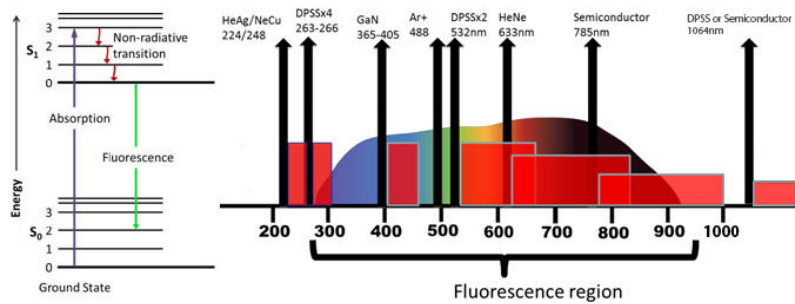


图 1. 荧光能量图和荧光光谱范围内使用的不同波长激光。

另外需要考虑样品对激光能量的吸收,因为这可能会导致样品发热,从而引起样品的变化。一般来说,激发波长越长,样品对光的吸收就越多,也就越容易被加热。在极端情况下,小体积液体样品可能会沸腾,而有色、深色或黑色样品可能会损坏。通过旋转样品或降低样

品的激光功率密度,可以避免或尽量减少与激光能量吸收相关的样品损坏,但这些步骤会增加复杂性和测量时间。因此,在某些不正确的测量配置下,即使拉曼是一种无损技术,也有可能因处理不当而造成样品损坏。在选择波长时,还应考虑共振拉曼效应等其他因素。

应用实例

下面,我们将展示一些光谱样本,它们显示了各种激发的不同性能。须指出的是,有许多材料可以毫无问题地

使用任何波长进行扫描。示例中显示,使用所有三种标准激发激光都可以轻松测量甲苯的拉曼光谱。

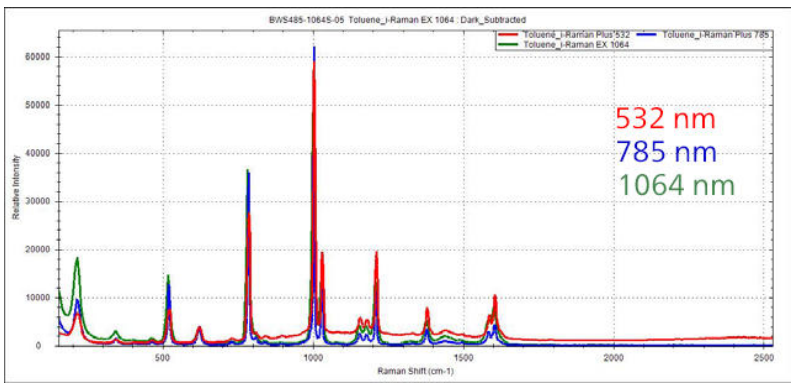


图 2. 在 532 nm、785 nm 和 1064 m 激光激发下测量的甲苯拉曼光谱。

激光激发具有良好的灵敏度,通常用于碳纳米管分析,因为样品可能会在 785 nm 波长下燃烧。当然,也可以选择降低激光功率以使用更高的波长,但这会导致信噪比降低。532 nm 激发波长也推荐用于金属氧化物或矿物以及一般无机材料。532 nm 仪器还具有覆盖 65 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 全范围的优点,这对于某些应用可能是一个重要的考虑因素,因为在这些应用中,较高的拉曼位移区域存在明显的信号,包括 2800 至 3700 cm^{-1} 之间的 -NH 和 -OH 官能团。

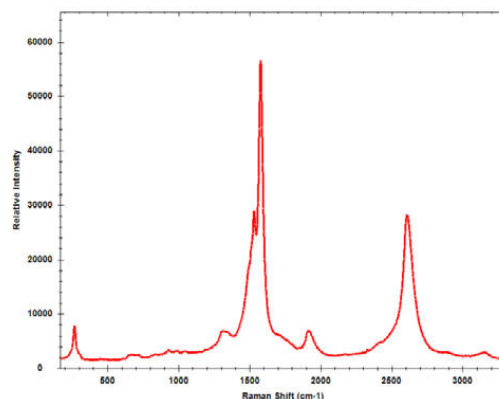


图 3. 用 532 nm 激发波长采集的碳纳米管拉曼光谱。

785 nm 是非常常用、非常普遍的波长,因为它对 90% 以上的拉曼活性材料有效,荧光干扰有限。根据样品和相应拉曼信号强度的不同,一次扫描采集可能需

要一秒到几分钟不等。在 3 个标准波长之间,785 nm 波长在减少荧光和光谱分辨率之间取得了平衡,是非常受欢迎的选择。

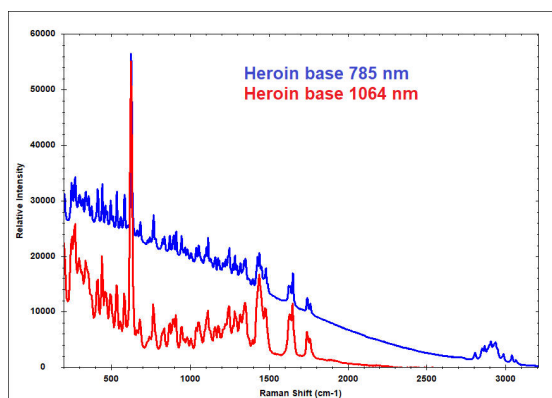


图 4. 用 785 nm 和 1064 nm 激发波长采集的海洛因拉曼光谱

在左侧使用 785 nm 和 1064 nm 激发波长扫描的海洛因基底光谱中,785 nm 波长的光谱因分辨率更高而显示出更多细节,但由于荧光的影响,基线会出现倾斜。在大多数情况下,选择 1064 纳米激光激发可减少荧光。

例如,芝麻油(一种深色液体)的拉曼光谱可在 1064 nm 激发波长下测量,但在 532 nm 和 785 nm 波长下,拉曼特征被强烈的荧光所掩盖。

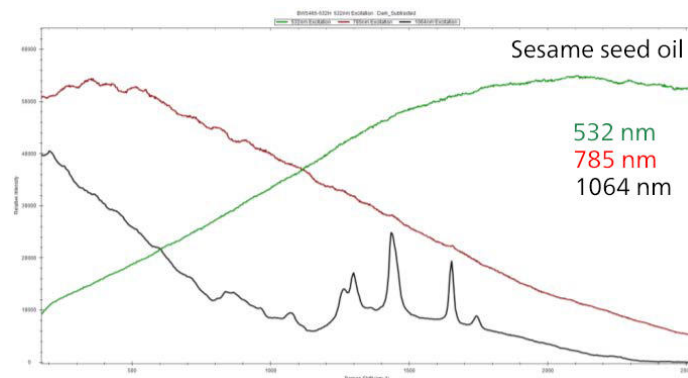


图 5. 芝麻油的拉曼光谱

尽管过去人们对纤维素中的荧光表示担忧,但使用 785 nm 和 1064 nm 可以采集到很好的光谱,使用 1064 nm 采集到的本底辐射较低。只有在使用 532 nm 波

长时,荧光才会对纤维素拉曼光谱的测量产生不利影响。

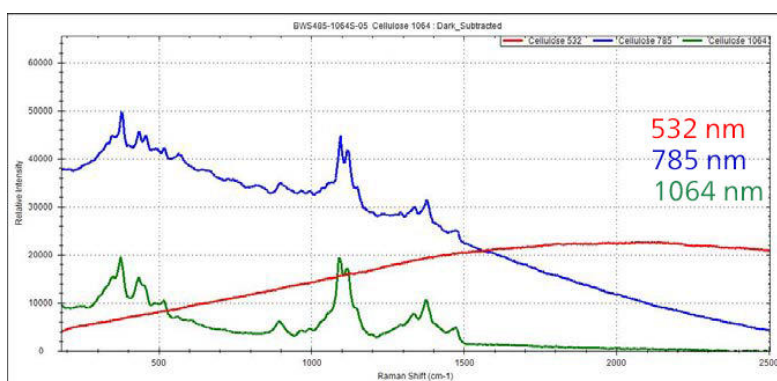


图6. 用 532 nm、785 nm 和 1064 m 激光激发测量的纤维素拉曼光谱。

总结

- 532 nm 激光可提供更高能量轰击样品结构,产生强烈信号的同时会有更高的荧光,因此非常适合无机材料;
- 785 nm 激光整体性能均衡,激发效率较低,但荧光也较低,具有非常合适的经济性能,是大多数化学品的非常合适的选择;

- 1064 nm 激光的荧光强度非常低,但也需要相对较长的采集时间才能获得足够的分析信号。同时,如果不采取特别措施,破坏样品的可能性较高。因此,它更适用于有色和深色材料,如天然产品、染料、油类和有色聚合物。

更多相关信息

[高信噪比便携式拉曼光谱技术在碳分析中的应用](#)

CONTACT

瑞士万通中国
北京市海淀区上地东路1号
院1号楼7层702
100085 北京

marketing@metrohm.com.cn

配置



i-Raman Plus 532H

该 i-Raman® Plus 532H 是我们屡获殊荣的 i-Raman 便携式拉曼光谱仪系列的一部分,其采用我们创新的智能光谱仪技术。这款便携式拉曼光谱仪使用了具有高量子效率、TE 冷却功能和高动态范围的 CCD 阵列检测器,即使集成时间长达 30 分钟,也能提供出色的低噪声性能。因此,还可以测量较弱的拉曼信号。

i-Raman Plus 532H 具有宽光谱范围和高分辨率的独特组合,其配置允许在 65 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 之间进行测量。该系统基础面积小,结构形式轻巧并且能耗低,故此可随时随地进行研究级别的拉曼分析。该 i-Raman Plus 配备有便于采样的光纤探头,并可以与一个比色皿支架、一个视频显微镜、一个带探头支架的 XYZ 平移台、我们公司内部的 BWIQ® 多变量分析软件和鉴定软件 BWID® 搭配使用。有了 i-Raman Plus,您始终可以使用高精度拉曼解决方案进行定性和定量分析。



i-Raman Plus 785S

该 i-Raman[®] Plus 785S 是我们屡获殊荣的 i-Raman 便携式拉曼光谱仪系列的一部分,其采用我们创新的智能光谱仪技术。这款便携式拉曼光谱仪使用了具有高量子效率、TE 冷却功能和高动态范围的 CCD 阵列检测器,即使集成时间长达 30 分钟,也能提供出色的低噪声性能。因此,还可以测量较弱的拉曼信号。

i-Raman Plus 785S 具有宽光谱范围和高分辨率的特点,其配置允许在 65 cm^{-1} 至 3350 cm^{-1} 之间进行测量。该系统基础面积小,结构形式轻巧并且能耗低,故此可随时随地进行研究级别的拉曼分析。该 i-Raman Plus 配备有便于采样的光纤探头,并可以与一个比色皿支架、一个视频显微镜、一个带探头支架的 XYZ 平移台、我们公司内部的 BWIQ[®] 多变量分析软件和鉴定软件 BWID[®] 搭配使用。有了 i-Raman Plus,您始终可以使用高精度拉曼解决方案进行定性和定量分析。



i-Raman EX

i-Raman[®] EX 是我们屡获殊荣的 i-Raman 便携式拉曼光谱仪系列之一,具有专利的 CleanLaze[®] 激光 $1,064\text{ nm}$ 激光激发。采用了高敏感度的 InGaAs 系列检测器,具备深层 TE 冷却、高动态范围,以及高通量光谱设计功能,这款便携式拉曼光谱仪能够提供高信噪比,而无需使用自体荧光剂,这使其能够测量多种天然产品、生物样本(如细胞培养)以及染色样本。

i-Raman EX 能够提供光谱覆盖范围,从 100 cm^{-1} 至 $2,500\text{ cm}^{-1}$,帮助您测量整个指纹范围。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。借助其扩展性分析能力,它可与我们的专利性 Vision 软件以及 BWIQ[®] 多元分析软件和 BWID[®] 识别软件一起使用。使用 i-Raman EX,您始终可以获得高精度的拉曼解决方案,无需荧光即可进行定性和定量分析。

BWS485III