

## 拉曼光谱 — 非均相固体的快速表征工具

Joe Hodkiewicz, Dr. Mark Wall, Thermo Fisher Scientific

### 介绍

拉曼光谱可用于识别或表征有机与含有共价键的无机固体材料，无需样品制备；拉曼光谱还可直接通过玻璃或塑料包装测量样品。这些独特的能力使拉曼光谱对诸多行业更具吸引力。拉曼技术在显微领域的发展已经相当成熟，小直径激发激光束可聚焦并分析微区。拉曼光谱所用激发激光的典型光束直径为1-2mm。通过光学聚焦，可轻松聚焦于直径小于1微米的区域。

在许多情况下，人们需要将拉曼技术优势和最少的样品制备结合起来，例如，提供有机物和无机物丰富信息的能力，通过玻璃或塑料包装测量较大体积固体材料的能力，比如粉末，片剂和复合材料。测量过程中所面临的挑战是许多固体材料均为非均相固体，这种情形下，由小直径激发激光所提供的小测量面积无法完成测量目标，因为这些测量目标通常为识别或表征材料中的所有成分。一般拉曼激发激光所提供的小测量面积通常无法准确表征材料成分。非均相固体对于材料测量及数据分析都具有一定挑战性。结果光谱是所有材料成分光谱的集合，这样复杂的光谱难以解析和识别。这篇文章描述了利用拉曼光谱测量非均相固体的新方法，它将展示在许多情况下，如何应用拉曼光谱快速完成粉末或片剂的常规测量与分析。

### 克服测量非均相材料拉曼光谱的困难

快速完成常规测试与分析的首要挑战是准确获得非均相待测材料的代表性光谱。过去，人们采用了一些方法克服这些难题，但是每种方法均有其缺点。比如，其中一种方法通过旋转样品来实现，但是该方法特别适合理想尺寸样品，并且采样装置必须紧密匹配样品的几何形状。另外，激光散焦技术也得到尝试，这种技术可将激发激光斑点形成线，面积更大的圆形或矩形，但大大降低了拉曼散射的采集效率和灵敏度。还有一种方法是对整个样品表面逐点分立测量拉曼光谱，取其平均结果为代表性光谱，该方法测量结果更具代表性，但是显著增加了测量时间。

近期开发的一种动态可调点采样（VDPS）技术，激光快速栅格扫描制定样品区域，可调节测量面积，无需牺牲聚焦或灵敏度，同时可保持与传统单点测量相同的测量时间。激光在样品表面形成图案为Lissajous曲线，如图1所示。

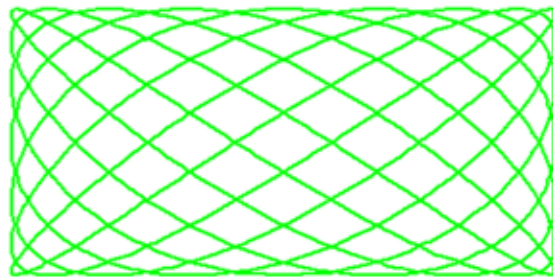


图 1: 利用VDPS在样品表面产生的栅格图案为Lissajous曲线。信号平均区域是一个最大达5mm<sup>2</sup>的矩形。X、Y维度上都可以用OMNIC软件组独立控制。

图2所示测量药片的拉曼光谱说明了该技术的有效性。

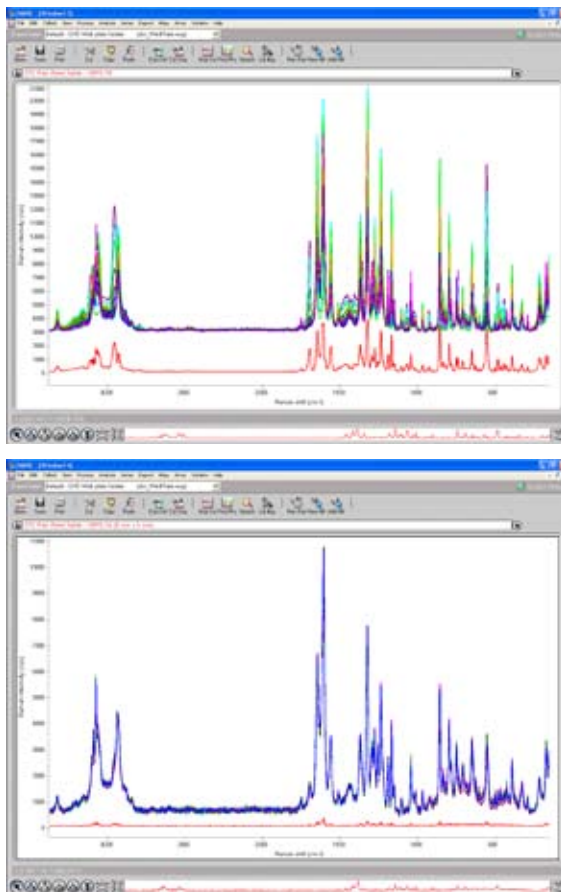


图 2: 已刮除包衣止痛片表面25采样点所采集光谱。a) VDPS 关闭。 b) VDPS 打开，5 mm<sup>2</sup> 采样面积。每幅图底部的红色光谱为光谱差异。

通过Thermo Scientific DXR 智能拉曼光谱仪采集拉曼光谱（图3）

### 关键词

- 拉曼光谱
- 动态可调点采样
- 非均相固体
- 多成分检索



图3: Thermo Scientific DXR 智能拉曼光谱仪

图2a和2b为非处方药（OTC）止痛片表面25等距点所采集光谱，这些光谱显示于同一数据采集窗口中。图2a显示了VDPS关闭时所采集光谱。图2b显示了VDPS启用所带来的显著效果。利用VDPS可获取更具重复性和代表性的光谱，同时不损失任何灵敏度。

### 已知数据分析方法

一旦获得非均相固体样品的代表性光谱，下一个挑战就是光谱数据所代表的各组分化合物的识别。如果材料中存在主成分，简单的谱库检索通常是识别主成分的捷径。即使材料中没有明确的主成分，一位经验丰富的分析员也会发现，谱库检索是将光谱数据成分剥离的强大工具。检索将集中在光谱的基频带识别主要的成分。在上述两种情况下，一旦某个成分被识别出，该成分相应的参考光谱会从原始光谱中被减去以移除该成分对光谱的影响，然后可继续利用光谱检索工具识别另一种成分。这个过程可重复多次以获得材料总体的合理表征，但是该方法也有其局限性，因为每次光谱差减都会降低光谱品质，同时要求分析员具备极其丰富的经验和技巧。

另一种对有些样品特别有效的方法是利用上述样品表面逐点测量光谱的技术，但不将所有光谱平均生成复合光谱，而是对每个光谱进行谱库检索。如果样品是一种低散射材料，并且纯组分的面积大于测量单个光谱所需要的面积，那么这种方法将是理想的选择，因为所得光谱组中将会包括许多接近单个成分参考谱的光谱，谱库检索可轻松识别这些光谱。

当单个成分的颗粒尺寸远远小于激光光斑或样品散射程度很高（这类样品通常为粉末和片剂），仅对数据组进行简单谱库检索无法得到满意的结果。在这种情况下，单个采样点的光谱仍具有复合成分，用户仍需将光谱分开并识别每个成分。这种方法具备一些优点，它会产生大量光谱，而这些光谱可能包含潜在成分的多种组合。这种情况下令多元技术有了用武之

地，例如多元曲线分辨（MCR），它可调整数据集变量，利用谱库轻松检索并识别单成分光谱，并自动提取该成分信息。该方法也需要较长测量时间，因为它需要在每个采样点采集大量高品质光谱。

### 新型简化数据分析方法

现有一种极大简化数据分析的新方法。虽基于单个组分光谱的谱库检索，但这种多组分优化的检索算法可用于拉曼光谱分析，用户只需点击鼠标即可快速识别非均相固体主成分。该算法避免了重复的光谱差减过程。图4中的例子为一种非法街头毒品粉末样品，该样品只测量一次，然后利用Thermo Scientific Omnic光谱软件执行多成分检索算法。

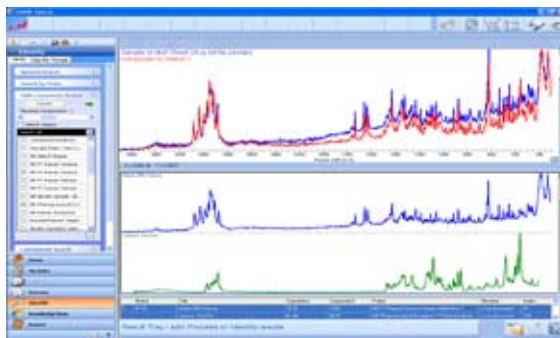


图4: 白色毒品粉末样品的拉曼光谱以及多成分谱库检索结果。检索结果表明该样品主成分为海洛因，并包含一定量乳糖。

在此例中，多成分检索快速揭示出，样品主成分为海洛因，并包含一定量乳糖。该方法帮助用户简便快速的获取结果，这标志着非均相固体表征过程中数据分析方法的飞跃式发展。

### 结论

所有谱库检索识别技术都要受限于谱库质量和数量。分析员需要详细审查分析结果，并且谱库需要收集大量参考光谱，以覆盖可能需要测量的材料。同样，必须严格校准仪器的激光波长和强度，以便产生与谱库标准数据具有可比性的结果数据。而用户只需点击几下鼠标，即可利用VDPS技术快速采集非均相固体样品的代表性光谱，并获得多成分检索结果。这种能力使得拉曼光谱技术成为这类分析的理想选择。拉曼光谱技术具有许多优点，例如可通过玻璃或塑料包装直接采样，这将有利于实验室的整体操作，而这些优点将使拉曼光谱更广泛的应用于非均相固体的常规分析。

### 参考文献

[1] Henson P.: G.I.T. Laboratory Journal, 12卷, 36-37 (2008)

### 赛默飞世尔科技

上海  
上海浦东  
新金桥路27号6号楼  
邮编: 201206  
电话: 021- 68654588  
传真: 021- 64457830

北京  
北京东城区安定门东大街28号  
雍和大厦西楼F座7层702-715室  
邮编: 100007  
电话: 010- 84193588  
传真: 010- 66210845

广州  
广州市东风中路410-412号  
健力宝大厦3003-3004室  
邮编: 510030  
电话: 020- 83487138  
传真: 020- 83486621

服务热线  
800 810 5118  
400 650 5118

analyze.cn@thermofisher.com  
www.thermo.com.cn