

低频拉曼光谱学

简介

拉曼光谱学是一种有利的分析工具，可以根据分子的旋转和振动模式来测量分子结构和确定材料的化学成分。B&W Tek 的 BAC102 系列 E 级探头可以实现低至 65cm^{-1} 的低频，为更宽的测量范围提供了一个经济的解决方案。图 1 显示了 L-天冬酰胺的指纹区以及经过转换得到的低频斯托克斯位移；注意 200cm^{-1} 以下的三个主峰。通过低频区域的显示为蛋白质表征[1]、多态性检测和鉴定[2]以及材料相位和结构测定等应用提供了关键信息。

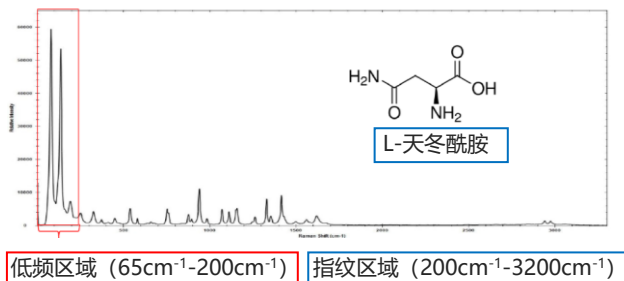


图 1. 设置总积分时间为 1200ms，使用一个配有 E 级探头的模块化低频拉曼系统收集 L-天冬酰胺的低频光谱图

系统配置

一个模块化的系统可以很容易地被搭建来用于低频拉曼分析。一个 IPS 单模激光器（在 785nm 处的线宽小于 0.05nm）与一个使用专有技术的 BAC 102 的 E 级探头耦合，使其覆盖 65cm^{-1} - 33500cm^{-1} 的光谱范围，光谱分辨率为 4.5cm^{-1} 。该系统还配备了一个灵敏的 TE 制冷的薄型背照式 CCD。在 300mW 激光功率下，积分时间范围设定为 100ms 到 10s，在室温条件下采集拉曼光谱。

结果

多形态检测

在药物研发、生产和质量控制过程中，制药业首先需要考虑的是确定其活性药物成分（API）的结构形式。活性药物成分会表现出多态性，其特点是虽然化学成分相同，但固态结构是有不同的，这有可能影响生物利用度和治疗指数，如果使用错误的形态活性药物，可能会导致最终药物产品的疗效也受到影响²。也有涉及溶剂悬浮在晶格结构中的伪多晶。图 2 是一个假多晶体 D-葡萄糖的例子，显示了使用 E 级探头在低于 200cm^{-1} 拉曼位移区域能体现晶格结构和水合物形式之间差异的能力。低频区域的加入提高了检测灵敏度，并增强了区分非常相似材料的能力。

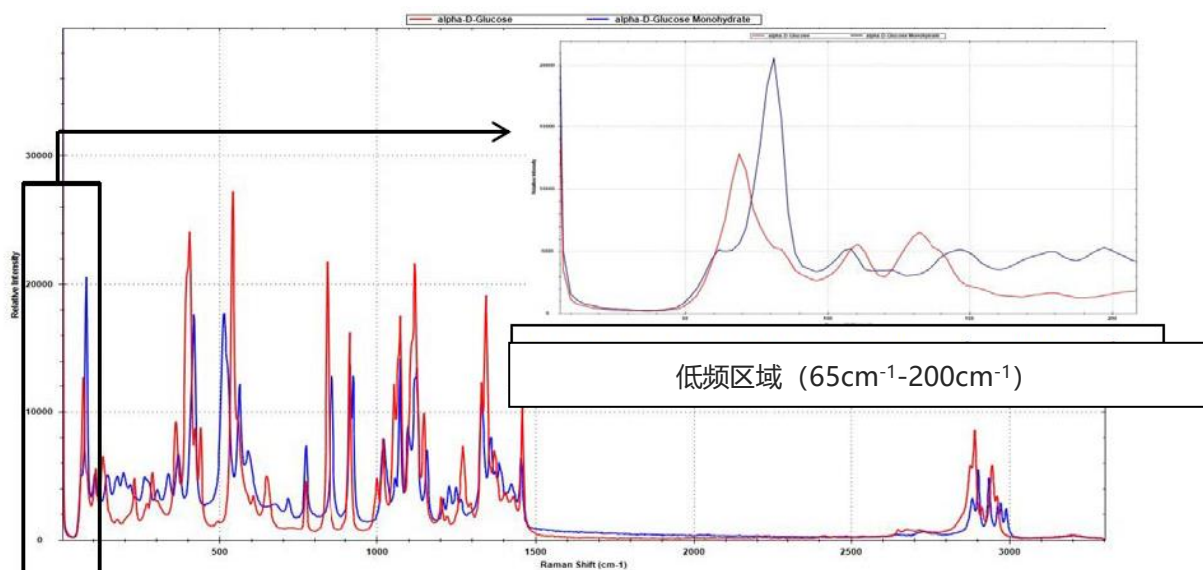


图 2. 设置 10s 的积分时间， α -D-葡萄糖（红色）和 α -D-葡萄糖-水合物（蓝色）的拉曼光谱图。

注意，在 65cm^{-1} - 200cm^{-1} 的低频区域的拉曼峰有明显的区别。

监测相变

行业中的另一个重要应用是监测化学过程中的相变或结晶的能力。

下面是一个使用硫磺的例子，展示了 E 级探头监测相变的能力。将固体 α -硫磺的样品沉积在铝盘上，用热板加热，同时用低频 E 级探头与拉曼系统耦合去收集拉曼光谱，设置激光发射功率为 100%（约 300mW）和 100s 的积分时间，对固相和液相进

行测量。如图 3 所示，在样品被加热到 115.2 °C 的熔点以上后，83.6 cm⁻¹ 的低频拉曼峰变宽并产生移位，表明了从 α 型到 λ 型的变化。注意，在指纹区域内没有可观察到的变化。

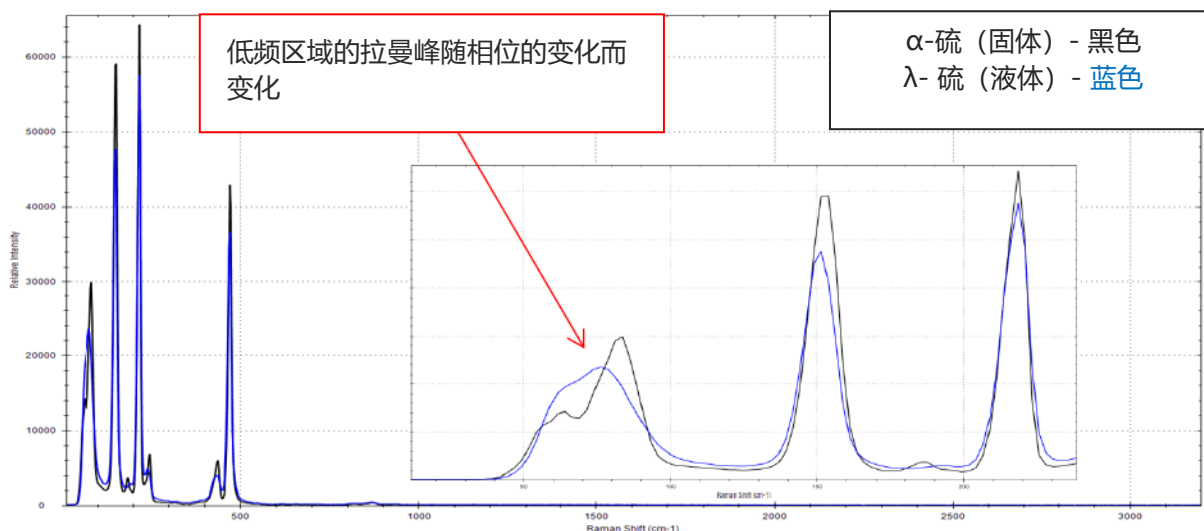


图 3. 设置 100ms 的积分时间，硫磺从 α-晶体形式转变到 λ-液体形式的拉曼光谱图。

注意，在 65cm⁻¹-200cm⁻¹ 的低频区域的拉曼峰明显变宽。

结论

785nm 拉曼系统光谱仪与低频 E 级探头相结合，可以成为有价值的工具，用于需要在低至 65cm⁻¹ 的低频下测试的应用领域。表征多晶体和溶解物的能力可为制药和生物行业的生产和配方过程得到更好的控制。除了蛋白质、多晶型和相的表征，低频拉曼光谱还可用于研究半导体晶格[3]、碳纳米管[4]、太阳能电池和各种矿物、颜料和宝石。

参考文献

1. A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, A.J.D. Moreno, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo. "High-pressure Raman study of L-Alanine Crystal" . Solid State Communications. 2000. 116 (7): 405-409.
2. P.J. Larkin, et al. "Polymorph Characterization of Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) Using Low-Frequency Raman Spectroscopy" . Applied Spectroscopy. 2014. 68 (7):758-776.
3. E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach. Hoboken, NJ. John Wiley and Sons. 2005.M.J. Pelletier. Analytical Applications of Raman Spectroscopy. Oxford, UK: Blackwell Science Ltd. 1999.K.L. Law, Annu. Rev. Mar. Sci. 9, 205-229 (2017).

| | |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Analytes: | Active pharmaceutical ingredients (APIs) Carbon Pharmaceutical properties Polymers |
| Matrix: | Biological substances Carbon materials Pharmaceutical drugs Polymers Specialty chemicals |
| Method: | Raman Spectroscopy |
| Industry: | Biochemistry Chemistry Polymers and plastics R&D (Academia) |