

利用色散 1064nm 拉曼光谱对红葡萄酒进行非破坏性测量

1064nm 波长下的卓越荧光规避能力

Copyright BaySpec, Inc., January 2013, Jack Qian, Huawen Wu, Chad Lieber and Eric Bergles

背景

拉曼光谱已变得更容易为各个领域的用户所使用。改进的技术与该技术的分子灵敏度相结合，使拉曼技术在制药、生物学、农业和法医等众多应用领域的使用激增。然而，在所有这些应用领域中，从荧光和发光样品中提取有用的拉曼光谱仍是一个难题。荧光在短波长下更容易发生，也更强烈，因为短波长下的能量更容易引起电子转变。因此，尽管拉曼散射截面较低（与 λ^4 成反比），但大多数使用潜在荧光样品的用户早已改用 785 或 830 纳米等近红外波长。这些激光波长会将检测到的信号推向传统多通道 CCD 检测器所用硅的光谱边缘，而硅在 $\sim 1050\text{nm}$ 以上基本上是透明的。然而即使在这些近红外波长下，许多物质仍然会发出荧光，有时会阻碍拉曼光谱的采集。

对于那些需要更长波长（如 1064nm）的用户来说，唯一可用的选择是傅立叶变换拉曼，它通常比色散拉曼系统噪音更大、速度更慢。但现在，BaySpec 的新型色散 1064nm 拉曼光谱仪系列仪器为用户提供了一种交钥匙解决方案，它将传统色散拉曼仪器的速度、灵敏度和坚固设计与传统傅立叶变换拉曼仪器的荧光避免功能结合在一起。此外这种色散几何结构还允许衍射限制光学性能，最终实现了 1064nm 共焦显微拉曼。

方法

使用两套 BaySpec 台式拉曼系统：RamSpec™ 785 和 RamSpec™ 1064，对各种红葡萄酒进行了检测。两套系统均采用自由空间方法，785nm 和 1064nm 测量的激光功率均设置为 450mW。测量既通过酒瓶进行，也对倒入副瓶的样品进行。由于激发激光波长和取样方法不同，两个系统的采集时间也不同。

结果和讨论

任何用于常规测定饮料生产过程中化学成分的新方法都应该是非侵入性、非破坏性和快速的，以确保及时处理被分析的产品¹。拉曼光谱具有样品制备简便、光谱采集快速的优点。然而，红葡萄酒中的色素通常荧光太强，即使在 785nm 波长下也无法进行拉曼测量（见图 1）²。但在 1064nm 波长下，可以产生清晰的拉曼光谱，同时几乎完全避免了荧光背景。此外，由于 InGaAs 探测器具有更高的量子效率，因此在同一采集过程中还能同时捕捉到高波长特征（C-H、O-H 和 N-H 伸展模式）。

除了红酒的荧光之外，通过玻璃瓶进行无创和无损拉曼测量的其他主要障碍是激光和拉曼信号在通过玻璃瓶时的衰减。通过评估一个典型的 3.0mm 绿色空玻璃瓶的光学透射光谱，我们可以看到与图 2 中的 532nm 和 785nm 相比，玻璃对近红外波长（ $\sim >800\text{nm}$ ）大多是透明的。这使得 1064nm 拉曼光谱更适合于通过酒瓶对红酒进行非破坏性测量。

由于具有优异的荧光规避能力和通过瓶子时信号损失最小的优点，我们使用 RamSpec™ 1064 在相同的采集时间内采集了相同红酒在小瓶中和通过瓶子时的拉曼光谱。如图 3 所示将小瓶中的红葡萄酒光谱与通过瓶子采集的光谱进行比较，尽管信号强度略有衰减，但拉曼光谱特征仍然保持并可区分，以便进一步识别和量化。

根据用 1064nm 拉曼光谱测量红葡萄酒的结果，在红葡萄酒中加入甲醇进行进一步的成分分析，测量方法与之前相同。如图 4 所示，纯红葡萄酒的大部分拉曼特征与乙醇相匹配，很容易识别。在添加了甲醇的红葡萄酒的拉曼光谱中，以 1020cm^{-1} 中心的拉曼峰非常明显，如图 5 所示，该峰可用于不同红葡萄酒样品中甲醇的定量分析。由于酒瓶玻璃的不均匀性，不同测量点上的光谱强度和预测的甲醇百分比略有差异。

基于这些实验，1064纳米色散拉曼光谱被证明是确定葡萄酒成分和瓶中污染的一种可行的新选择。此外，主成分分析（PCA）和偏最小二乘法回归（PLS）等化学计量学工具可以显著提高拉曼光谱鉴定和量化红酒化学成分的准确性和精确度。可以预见，这种应用的未来发展将为葡萄酒行业提供一种快速、无损的成分监测质量控制和保证工具。这种方法也可以很容易地应用于其他饮料，如蒸馏酒、啤酒等。

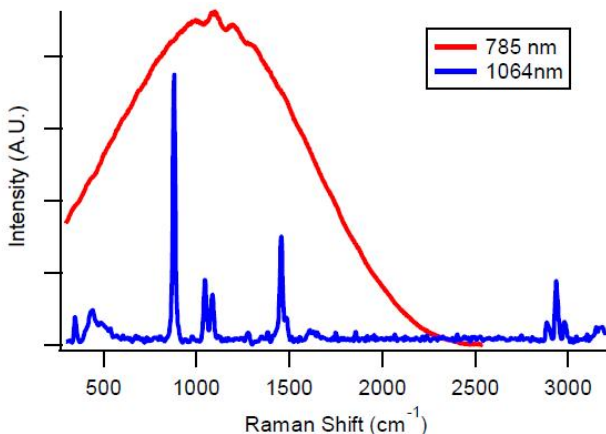


图1：红葡萄酒在 785nm 波长处具有很强的荧光，因此无法提取可用的拉曼信号。然而在 1064nm 波长处，这种荧光干扰在很大程度上得以避免，清晰的拉曼条带显而易见

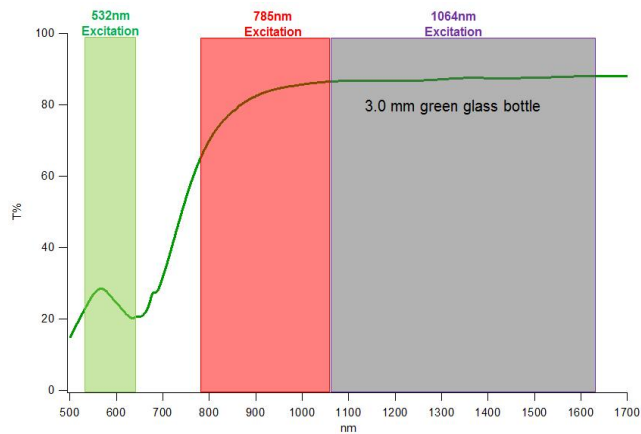


图2：3.0 毫米绿色玻璃瓶在不同波长范围内对红酒的透射率

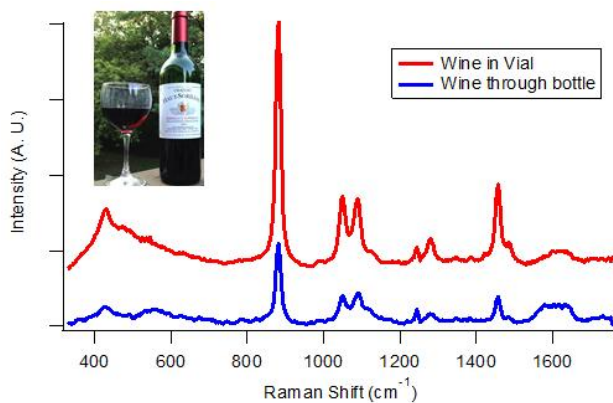


图3：使用1064nm拉曼系统采集的红葡萄酒在小瓶中和透过瓶子的拉曼光谱图

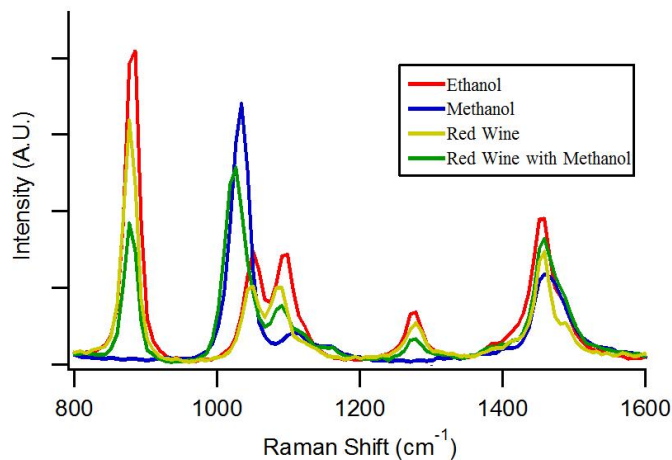


图4：根据不同于乙醇的独特拉曼特征识别红葡萄酒中的甲醇

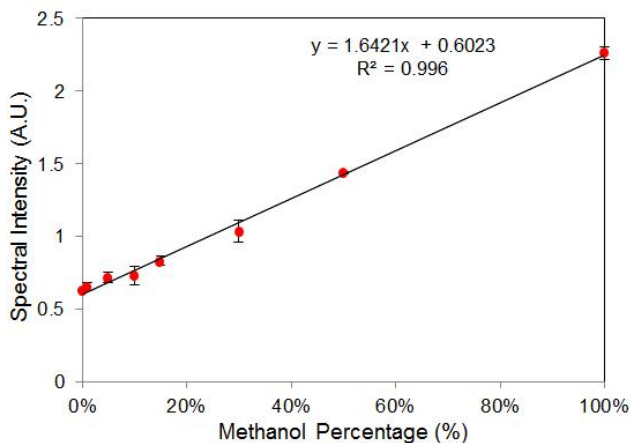


图5：根据一个主要拉曼特征的强度量化红葡萄酒中的甲醇浓度

References

- 1) Nordon, A., et al., Anal. Chim. Acta, 2005, 548, 148-158.
- 2) Gallego, A. L., et al., IEEE TIM, 2011, 60, 507-512.