

В.М. Воєвода¹, Д.О. Меленевський², А.Г. Держипольський³

¹ Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ

² ТОВ «НОВАЦІЇ», Київ

³ Інститут фізики НАН України, Київ

ВИКОРИСТАННЯ ПОРТАТИВНИХ РАМАНІВСЬКИХ СПЕКТРОМЕТРІВ ДЛЯ ЕКСПРЕС-КОНТРОЛЮ ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ ТА АНАЛІЗУ У ПОЛЬОВИХ УМОВАХ



Описано основи методу раманівської спектроскопії, а також ключові області використання портативних спектрометрів. Компанія Thermo Fisher Scientific – всесвітньо відомий виробник високотехнологічного аналітичного обладнання – розробила серію портативних раманівських спектрометрів.

Ключові слова: раманівська спектроскопія, ІЧ-Фур'є спектроскопія, БЛІЧ-спектроскопія, портативні спектрометри, ідентифікація, TruScan.

До групи аналітичних методів, відомих як «*коливальна спектроскопія*», відносять три основні, а саме ІЧ-Фур'є (FTIR), ближню інфрачервону (БЛІЧ) та раманівську спектроскопію. Кожен з них має свої переваги і недоліки. Метод ІЧ-Фур'є спектроскопії історично вважається робочим методом при проведенні аналізу сировини в лабораторіях. Названий метод має високу молекулярну селективність і дає надійні результати. Однак через конструктивні особливості доступних на даний час ІЧ-спектрометрів та ускладнення, пов'язані з відбором та підготовкою зразків, аналіз сировини даним методом сьогодні виконується лише в лабораторних умовах. Необхідність контролювати фізичний стан деяких видів сировини і перенести аналіз з лабораторії до місця відбору зразків стимулювало розробку і використання портативних БЛІЧ-спектрометрів. Незважаючи на гіршу селективність і вплив на результат вимірювання фізичних характеристик зразка (таких, як розмір частинок, щіль-

ність упаковки і вміст вологи), БЛІЧ-спектроскопія викликає значний інтерес. Раманівська спектроскопія, поєднуючи в собі багато переваг ІЧ-Фур'є і БЛІЧ-спектроскопії, стала доступною завдяки останнім досягненням у підвищенні чутливості, мініатюризації та вбудованим функціям аналізу даних. Так, висока селективність, експресність аналізу і портативність сучасних раманівських спектрометрів дозволяють сьогодні виконувати ідентифікацію сировини безпосередньо в місцях, де це необхідно.

Раманівська спектроскопія є одним з видів коливальної спектроскопії, який використовується для вивчення молекулярної будови речовин у стані рідин, газів, твердих тіл, порошків, гелів, суспензій і водних розчинів. Метод оснований на ефекті, відкритому індійським фізиком Раманом у 1928 р. і названому його ім'ям. Ефект Рамана (*комбінаційне розсіювання світла*) полягає в непружному розсіюванні оптичного випромінювання на молекулах речовини, яке супроводжується помітною зміною його частоти. На відміну від релеевського розсіювання у випадку комбінаційного розсі-

ювання світла у спектрі розсіяного випромінювання з'являються нові спектральні лінії, відсутні у спектрі первинного (збуджуючого) випромінювання. Число і розміщення нових ліній визначається хімічним складом і молекулярною будовою речовини. То ж кожна речовина має свій унікальний раманівський спектр, який може використовуватися для її ідентифікації.

Механізм виникнення раманівського розсіювання відрізняється від механізму виникнення ІЧ-Фур'є- чи БЛЧ-абсорбції, і саме тому ІЧ- та раманівські спектри не дублюють, а доповнюють один одного, оскільки визначаються різними правилами виникнення. При сумісному використанні цих методів можна отримати максимальну кількість інформації про коливальні та обертальні спектри досліджуваної речовини.

Одна з найбільших переваг раманівської спектроскопії у порівнянні з іншими технологіями полягає у простоті відбору зразків та відсутності пробопідготовки. Скло, поліетиленова плівка і вода мають дуже слабе раманівське розсіювання, що дозволяє проводити вимірювання безпосередньо через стінки контейнерів і упаковку, які не можуть бути використані в ІЧ-спектроскопії (напр., УФ-кювети, пробірки для ЯМР, капілярні трубки, віали, пластикові пакети або флакони). Таким чином, аналіз зразків методом раманівської спектроскопії є безконтактним і неруйнівним. Отримання раманівського спектра водних розчинів також можливе, оскільки вода аналітично ігнорується і не перешкоджає аналізу розчиненої речовини. Ще однією перевагою раманівської спектроскопії над БЛЧ-спектроскопією є нечутливість даного методу до фізичного стану зразка. Це визначається в набагато більш простому підході до інтерпретації отриманих спектральних даних. Процедури отримання і аналізу раманівських спектрів можуть бути виконані з використанням раманівських бібліотек, оскільки піки спектра достатньо чіткі і гострі і не зміщуються при відхиленнях у фізичному стані зразка, окрім впливу певних хімічних груп.

Обмеженням для отримання раманівських спектрів може бути явище флуоресценції, яке виникає, коли електрони молекули, що перебувають у збудженому стані, повертаючись в стан спокою, вивільняють надлишкову енергію у вигляді фотонів. Флуоресценція проявляється у раманівському спектрі у вигляді високого фонового сигналу, який у деяких випадках може бути досить інтенсивним та перекривати раманівський сигнал. У більшості випадків даного ефекту вдається уникнути за рахунок використання як джерела збуджуючого випромінювання 785 нм (або більше) лазерів.

У минулому раманівська спектроскопія не була такою популярною, як ІЧ-спектроскопія, і часто використовувалася лише у науководослідних лабораторіях. Лазерні прилади були великими, ненадійними, дорогими і складними в обслуговуванні. До того ж чутливість цих приладів була дуже низькою, тому на вимірювання кожного зразка доводилося витратити по декілька годин. З розвитком раманівської спектроскопії з фур'є-перетворенням (FT-Raman) наприкінці 1980-х і на початку 1990-х років ситуація значно покращилася. Наступною сходинкою була розробка високопродуктивних оптичних блокуючих фільтрів та більш дешевих і чутливих CCD-матриць (Charge Coupled Devices, CCD) на початку та всередині 1990-х років, що започаткували перетворення раманівської спектроскопії на рутинний лабораторний метод. Але прилади, які були розроблені з використанням цих досягнень, були все ще великими за розмірами, досить дорогими і придатними для роботи тільки у контрольованих лабораторних умовах.

Подальші досягнення в галузі напівпровідникових лазерів, технологій мініатюризації оптичних схем, компактних пристроїв обробки даних та алгоритмів імовірнісно-статистичного аналізу дали можливість розробити компактні, надійні, автономні і портативні раманівські спектрометри, які можуть використовуватися навіть у суворих умовах поза межами лабораторії.

ВИКОРИСТАННЯ РАМАНІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Раманівська спектроскопія застосовується у багатьох областях науки і технологій, де вимагається проведення неруйнівного хімічного аналізу і візуалізації. Як в області хімії, так і біології раманівська спектроскопія використовується для ідентифікації хімічних сполук, визначення їх функціональних груп, конформації складних молекул. Вона може бути використана для швидкої характеристики хімічного складу і структури зразків незалежно від їх фізичного стану. Завдяки високій чутливості сучасних раманівських спектрометрів збір інформації протягом лічених секунд став нормою, тому в останні роки метод набуває все більшого значення в галузях, що вимагають швидкої ідентифікації невідомих сполук. Причиною такої зацікавленості до раманівських спектрометрів є також те, що ці спектрометри, оснащені інтелектуальним програмним забезпеченням, здатні приймати рішення та готові до використання спектральними бібліотеками. Ці прилади є ідеальним інструментом для отримання молекулярних відбитків пальців.

На противагу традиційним аналітичним методам, таким, як вискоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), ІЧ-Фур'є- та БЛІЧ-спектроскопія, які більш затратні у часі і часто вимагають виконання певних процедур з пробопідготовки, раманівські спектрометри можуть використовуватися в польових та виробничих умовах, оскільки практично не вимагають ніякої попередньої підготовки зразків і прямого контакту зі зразками та мають унікальну можливість виконувати аналіз безпосередньо через прозорий пакувальний матеріал, такий, як скло чи пластик.

До областей, де застосовується раманівська спектроскопія, відносяться:

- ✦ судово-медична експертиза;
- ✦ криміналістика і безпека;
- ✦ фармацевтична промисловість;
- ✦ сільське господарство і безпека продуктів харчування;

- ✦ ідентифікація сировини при вхідному контролі;

- ✦ виявлення фальсифікованої продукції.

Деякі зі згаданих вище областей застосування ввійшли до цього переліку завдяки розробці сучасних високопродуктивних, портативних і ручних раманівських спектрометрів — швидких, більш надійних і дешевших за рахунок досягнень в мініатюризації компонентів. Зокрема, зменшення розміру спектрометрів дало можливість використовувати їх поза лабораторіями у нових галузях, які раніше були недосяжними через громіздкість цих інструментів.

Компанія Thermo Fisher Scientific — всесвітньо відомий виробник високотехнологічного аналітичного обладнання — визнала потребу в надійних портативних інструментах та розробила серію раманівських спектрометрів, які вирізняються малим розміром, надзвичайною простотою у використанні та вимагають від користувачів мінімальної участі при створенні методів та інтерпретації результатів. Підхід до аналізу даних, що використовується у спектрометрах TruScan, оснований на запатентованому алгоритмі імовірно-статистичного аналізу, є найбільш надійним і дозволяє швидко впроваджувати нові методи без зниження швидкості і точності при рутинному використанні.

Серед успішних застосувань раманівської спектроскопії на сьогоднішній день можна назвати ідентифікацію невідомих речовин, аналіз сировини, якісний і кількісний аналіз готової продукції у фармацевтичній промисловості [1, 2]. Раманівський спектрометр Thermo Scientific TruScan RM™ — спеціально розроблений для використання у фармацевтичному виробництві портативний аналізатор, який призначений для експрес-ідентифікації хімічних сполук, а також для оперативної перевірки на справжність хімічного складу та здійснення контролю за фальсифікованими лікарськими засобами.

Також раманівська спектроскопія широко використовується в криміналістиці для аналізу наркотичних, вибухових та інших небезпечних речовин. Для вирішення названих завдань фір-

ма Thermo Scientific розробила спеціалізований аналізатор TruNarc™, що являє собою портативний раманівський спектрометр для швидкої ідентифікації підозрюваних речовин поза межами лабораторії без прямого контакту для більшості зразків. Це — легкий і простий у використанні спектрометр, що забезпечує швидкий і точний аналіз зразків у будь-якому місці, де це необхідно.

ВИСНОВКИ

Раманівська спектроскопія є потужним аналітичним інструментом з широкими можливостями. Метод відрізняється простотою використання, оскільки практично не вимагає пробопідготовки, а отримувана спектральна інформація може використовуватися як для ідентифікації, так і для кількісного аналізу.

Останні досягнення у виробництві джерел випромінювання і детекторів та основні розробки в дизайні інтерфейсу, відборі зразків і алгоритмах обробки даних дозволили створити портативні раманівські спектрометри, які дозволяють не лише проводити дослідження в умовах лабораторії, а й виконувати налаштування в області хемометрії висококваліфікованим персоналом.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Portable Raman Spectroscopy for Pharmaceutical Counterfeit Detection*: R. Kalyanaraman, M. Ribick and G. Dobler, Bristol-Myers Squibb; European Pharmaceutical Review, Non-destructive Materials Identification Supplement, Volume 17, Issue 5, 2012; <http://www.european-pharmaceuticalreview.com/wp-content/uploads/Raman-Supplement-2012.pdf>.
2. *An Implementation Perspective on Handheld Raman Spectrometers for the Verification of Material Identity*: B. Diehl, C.S. Chen, B. Grout, J. Hernandez, S. O'Neill, C. McSweeney, J.M. Alvarado and M. Smith, Pfizer Inc; European Pharmaceutical Review, Non-destructive Materials Identification Supplement, Volume 17, Issue 5, 2012, <http://www.europeanpharmaceuticalreview.com/wp-content/uploads/Raman-Supplement-2012.pdf>.

В.Н. Воевода, Д.А. Меленевский, А.Г. Дерзипольский

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРТАТИВНЫХ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И АНАЛИЗА В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Описаны основы метода рамановской спектроскопии, а также ключевые области использования портативных спектрометров. Компания Thermo Fisher Scientific — всемирно известный производитель высокотехнологического аналитического оборудования — разработала серию портативных рамановских спектрометров.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, БЛИК- спектроскопия, портативные спектрометры, идентификация, TruScan.

V.M. Voyevoda, D.O. Melenevskiy, A.G. Derzhypolskiy

APPLICATION OF PORTABLE RAMAN SPECTROMETERS FOR RAPID PRODUCTION CONTROL AND ANALYSIS AT THE POINT OF-NEED

Basic theory of Raman spectroscopy and its application in various fields are described. A world leader in high-tech instruments, Thermo Fisher Scientific designed a series of portable Raman spectrometers for a broad range of applications.

Key words: Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Near-infrared spectroscopy, portable spectrometers, identification, TruScan.

Стаття надійшла до редакції 25.12.13