

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 543.424.2

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-51-64>



Разработка мер для метрологического обеспечения спектроскопии комбинационного рассеяния

А. А. Юшина¹  , В. А. Асеев² , А. Д. Левин¹ 

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений», г. Москва, Россия
 yushina@vniiofi.ru

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация: Для своевременного метрологического обеспечения технологических линий промышленного сектора в химической, медико-фармацевтической, пищевой, а также криминалистической и судебной экспертизы широко применяется метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Широкое применение метода спектроскопии КР требует использования специальных средств метрологического обеспечения, а именно: мер для калибровки спектрометров и микроскопов КР по форме спектров, т. е. по относительной спектральной чувствительности.

Цель настоящего исследования – разработка прототипов мер, предназначенных для калибровки спектрометров и микроскопов КР по шкале относительных интенсивностей, обеспеченных метрологической прослеживаемостью к основным единицам SI.

Прототипы мер изготовили из неорганических стекол на основе оксидной матрицы, каждое из стекол активировано ионами металла, выбранного для возбуждения широкой линии флуоресценции излучением на заданной длине волны: 532 нм (ионы марганца), 633 нм (ионы висмута) и 785 нм (ионы хрома). Для прототипов мер установлены метрологические характеристики, где аттестованной характеристикой является относительная интенсивность воспроизводимого излучения флуоресценции. Определена максимальная расширенная неопределенность измерения относительной интенсивности флуоресценции при коэффициенте охвата $k=2$, которая составляет 9,4 %, 5,2 % и 2,8 % для прототипов мер, предназначенных для воспроизведения относительной интенсивности флуоресценции при возбуждении на длинах волн 532 нм, 633 нм и 785 нм, соответственно.

Аттестация мер, произведенная на лазерном рамановском конфокальном микроскопе Confotec NR500, входящем в состав эталона ГЭТ 196–2015, позволит установить метрологическую прослеживаемость через шкалу относительных интенсивностей микроскопа ГЭТ 86–2017, обеспечивая прослеживаемость к единицам SI величины «поток энергии» (световой). Таким образом, для калибруемых приборов с помощью аттестованных мер возможно нахождение функции спектральной коррекции для определения спектров КР, прослеживаемых к государственному первичному эталону ГЭТ 196–2015.

Полученные результаты исследования позволят расширить возможность установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики микроскопов и спектрометров комбинационного рассеяния, в частности, позволят производить калибровку по шкале относительных интенсивностей.

Ключевые слова: стандартные образцы, спектроскопия КР, калибровка по относительной интенсивности, метрологическое обеспечение, меры, линия флуоресценции

Используемые сокращения: ГЭТ 86–2017 Государственный первичный эталон единиц радиометрических и спектрометрических величин в диапазоне длин волн от 0,2 до 25,0 мкм, ГЭТ 196–15 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации

компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов, КР – спектрометров КР, СО – стандартные образцы

Ссылка при цитировании: Юшина А. А., Асеев В. А., Левин А. Д. Разработка мер для метрологического обеспечения спектроскопии комбинационного рассеяния // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 1. С. 51–64. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-51-64>

Статья поступила в редакцию 23.11.2022; одобрена после рецензирования 20.12.2022; принята к публикации 25.12.2022.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Development of measures for metrological support of Raman spectroscopy

Anna A. Yushina¹  , Vladimir A. Aseev² , Alexander D. Levin¹ 

¹All-Russian Research Institute for Optical and Physical Measurements, Moscow, Russia

 yushina@vniiofi.ru

²National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO), St. Petersburg, Russia

Abstract: The method of Raman spectroscopy (RS) is widely used for timely metrological support of technological lines of the industrial sector in the chemical, medical and pharmaceutical, food, as well as criminalistics and forensic examinations. The wide application of the Raman spectroscopy method requires the use of specific metrological support tools, namely, measures for calibrating Raman spectrometers and microscopes according to the spectrum shape (i. e. relative spectral sensitivity).

The purpose of the research was to develop prototype measures designed to calibrate Raman spectrometers and microscopes on a scale of relative intensities provided with metrological traceability to the SI base units.

Prototype measures were made from inorganic glasses based on an oxide matrix, each of the glasses was activated with metal ions selected to excite a broad fluorescence line with radiation at a given wavelength: 532 nm (manganese ions), 633 nm (bismuth ions) and 785 nm (chromium ions). Metrological characteristics were established for prototype measures, where the certified characteristic is the relative intensity of the reproduced fluorescence radiation. The maximum expanded measurement uncertainty of the relative fluorescence intensity at a coverage factor $k=2$ was determined, which is 9.4%, 5.2% and 2.8% for prototype measures designed to reproduce the relative fluorescence intensity when excited at wavelengths of 532 nm, 633 nm and 785 nm, respectively.

Certification of measures performed on the laser Raman confocal microscope Confotec NR500, which is part of the GET 196-2015 standard, allows establishing metrological traceability through the scale of relative intensities of the GET 86-2017 microscope, providing traceability to SI units of the “(light) energy flux” value. Thus, it is possible to find the spectral correction function for determining the Raman spectra traceable to the State Primary Standard GET 196-2015 for calibrated devices using certified measures.

The practical significance of the results of the research makes it possible to expand the possibility of establishing and monitoring the stability of the calibration characteristics of microscopes and Raman spectrometers, namely, it allows calibration on a scale of relative intensities.

Keywords: reference material, Raman spectroscopy, relative intensity calibration, metrological support, measures, fluorescence line

Abbreviations used: GET 86–2017 State Primary Standard of Units of Radiometric Quantities and Units of Spectroradiometric Quantities in the Range of Wavelengths from 0.2 to 25.0 μm , GET 196–15 State Primary Standard of Units of Mass (Molar) Fraction and Mass (Molar) Concentration of Components in Liquid and Solid Substances and Materials Based on Spectral Methods, RM – reference material

For citation: Yushina A. A., Aseev V. A., Levin A. D. Development of measures for metrological support of Raman spectroscopy. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(1):51–64. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-51-64>

The article was submitted 23.11.2022; approved after reviewing 20.12.2022; accepted for publication 25.12.2022.

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), или рамановская, является одной из разновидностей колебательной спектроскопии и быстро развивающимся методом анализа химического состава жидких, твердых и газообразных образцов естественного и искусственного происхождения, в том числе биологических проб. В последние годы метод получает все большее распространение благодаря совершенствованию оборудования, появлению достаточно компактных и недорогих устройств и возрастающему интересу к экспрессному определению веществ [1]. Основным направлением применения спектроскопии КР является идентификация веществ по спектрам, с этой целью данный метод широко применяется в таких сферах, как биологическая и медицинская диагностика [2–4], фармацевтика

и химическая промышленность [5–8], криминалистика и судебная экспертиза [9, 10], экологическая и пищевая безопасность [11–13].

Однако стоит отметить, что спектры КР, измеренные с помощью разных приборов, могут демонстрировать значительные различия в относительных интенсивностях пиков исследуемых соединений (рис. 1). Данное ограничение объясняется преимущественно особенностями конструкции приборов. На регистрируемую интенсивность спектра в совокупности оказывают влияние функции пропускания оптических элементов, дифракционная эффективность решетки и спектральная чувствительность фотоприемника, для каждого спектрометра вклад этих элементов будет разным. Кроме того, изменения отклика прибора, влияющие на форму спектров КР, могут возникать на одном и том же приборе

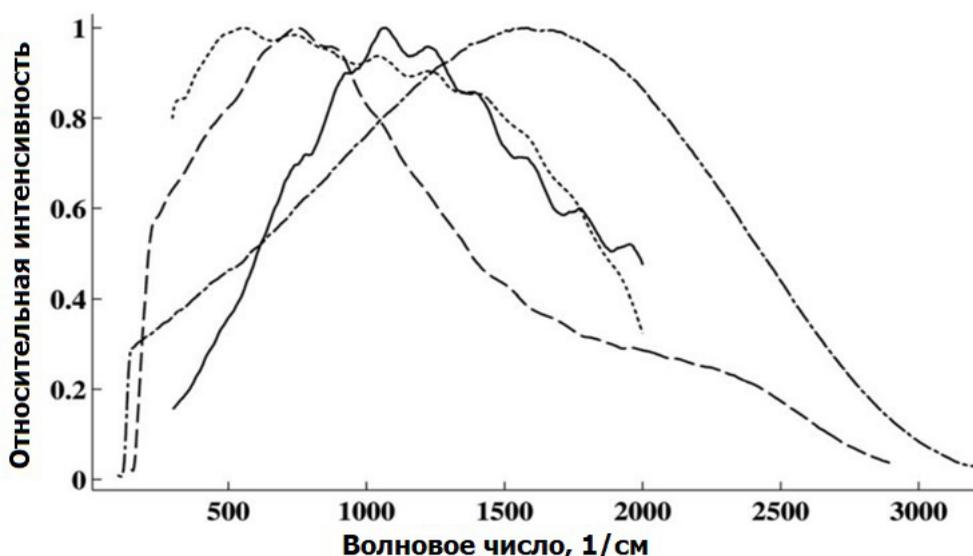


Рис. 1. Спектры флуоресценции стандартного образца NIST SRM 2241, полученные при измерениях на четырех рамановских спектрометрах с длиной волны возбуждения 785 нм (Источник: ASTM E2911–13. Standard Guide for Relative Intensity Correction of Raman Spectrometers)

Fig. 1. The fluorescence spectra of NIST SRM 2241 reference material obtained from measurements on four Raman spectrometers with an excitation wavelength of 785 nm (Source: ASTM E2911–13. Standard Guide for Relative Intensity Correction of Raman Spectrometers)

после замены компонента или выполнения работ по обслуживанию [14, 15].

Широкое применение метода спектроскопии КР требует измерения точных и аппаратно-независимых спектров. Эти критерии особенно важны при распознавании веществ путем сравнения экспериментальных спектров с библиотечными спектрами, измеренными на разных приборах. Для подобных целей требуется использование специальных средств метрологического обеспечения, а именно: мер для калибровки спектрометров и микроскопов КР по форме спектров, т. е. по относительной спектральной чувствительности.

В качестве примера таких мер для калибровки спектрометров и микроскопов КР по форме спектров можно назвать СО NIST SRM 2241–2246 (США) на основе стекол, активированных ионами различных металлов. СО предназначены для корректирования относительных интенсивностей спектров КР, полученных с помощью приборов, использующих лазерное возбуждение на следующих длинах волн: 488; 514,5; 532; 633; 785; 830; 1064 нм. Калибровка СО осуществляется на спектрометре, прослеживаемом к эталонным источникам света (радиометрическому эталону). Преимуществом таких СО на основе стекол (по сравнению с мерами на основе жидкостей и полимерных материалов) является устойчивость к тепловым, химическим и фотохимическим воздействиям и долгий срок годности.

До недавнего времени для метрологического обеспечения микроскопов и спектрометров комбинационного рассеяния в России использовались в основном упомянутые выше СО NIST. Поэтому для своевременного обеспечения технологических линий в промышленном секторе России, а также в связи с ограничениями в поставках востребованных промышленностью СО требуется активное импортозамещение и разработка новых систем, предназначенных для калибровки спектрометров и микроскопов КР. Кроме того, необходимость создания подобных систем связана с обеспечением метрологической прослеживаемости к единицам SI величины «поток энергии» (световой).

В России средства измерений, воспроизводящие оптические характеристики образцов, такие как коэффициент пропускания, оптическая плотность, интенсивность флуоресценции и т. п., принято называть мерами, а не СО. Поэтому цель данного исследования заключалась в разработке прототипов мер, предназначенных для калибровки спектрометров и микроскопов КР по шкале относительных интенсивностей, обеспеченных метрологической прослеживаемостью к основным единицам SI величины «поток энергии» (световой).

В задачи исследования входит следующее: разработать специальные стекла с заданными флуоресцентными свойствами; на основе этих стекол разработать прототип мер, предназначенных для калибровки спектрометров и микроскопов комбинационного рассеяния по шкале относительных интенсивностей при возбуждении на длинах волн 532 нм, 633 нм и 785 нм; установить метрологические характеристики подобных систем, обосновать метрологическую прослеживаемость системы к единицам SI величины «поток энергии» (световой).

Материалы и методы

Материалы

В качестве основы для прототипов мер были приняты три типа специальных флуоресцентных стекол на основе оксидной матрицы, активированные ионами переходных металлов, разработанные Национальным исследовательским университетом ИТМО [16]. В качестве активирующего металла применяли марганец Mn_2O_3 , категории ос. ч, 1 вес. %; висмут Bi_2O_3 категории ос. ч, 1 вес. %; хром Cr_2O_3 0,02 вес. %. Для проведения синтеза применяли системы $42B_2O_3-27MgO-18Al_2O_3-13CaO$ (мол. %), $72,4P_2O_5-11,6ZnO-15,7Al_2O_3-0,3Bi_2O_3$ (мол. %) и $20K_2O-Al_2O_3-60B_2O_3$ (мол. %).

Приборы и посуда

Измерения проводили с помощью высокопрецизионного, полностью автоматизированного 3D-сканирующего конфокального рамановского микроскопа Confotec NR500 (SOL Instruments, Беларусь). Лазерный микроскоп входит в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196–2015.

Шкала относительных интенсивностей микроскопа прослеживается к Государственному первичному эталону единиц радиометрических и спектрорадиометрических величин в диапазоне длин волн от 0,2 до 25,0 мкм ГЭТ 86–2017. Для обеспечения прослеживаемости использовали в качестве компаратора источник излучения на основе галогеновой лампы накаливания 64250 HLX (OSRAM, Германия).

Методы

Синтез стекол

Стекла, предназначенные для воспроизведения относительной интенсивности флуоресценции при лазерном излучении на длине волны 532 нм, были активированы ионами марганца. Для стекол, предназначенных

для возбуждения флуоресценции излучением на длине волны 633 нм, в качестве активирующего металла был выбран висмут. Для активации стекол, созданных для воспроизведения относительной интенсивности флуоресценции при излучении на длине волны 785 нм, использовались ионы хрома.

Стекла, активированные марганцем, были синтезированы в системе $42\text{B}_2\text{O}_3-27\text{MgO}-18\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{CaO}$ (мол. %). Синтез происходил в платиновом тигле с платиновой мешалкой при температуре 1300 °С в течение 1,5 часов. Стекло отливалось на металлическую пластину и отжигалось при 550 °С в течение 3 часов.

Активированные висмутом стекла были синтезированы в системе $72,4\text{P}_2\text{O}_5-11,6\text{ZnO}-15,7\text{Al}_2\text{O}_3-0,3\text{Bi}_2\text{O}_3$ (мол. %). Синтез происходил в кварцевом тигле с кварцевой мешалкой при температуре 1450 °С в течение 8 часов. Стекло отливалось на металлическую пластину и отжигалось при 600 °С в течение 4 часов.

Стекла, активированные хромом, синтезированы в системе $20\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$ (мол. %) при концентрации хрома Cr_2O_3 0,02 вес. %. Синтез происходил в платиновом тигле с платиновой мешалкой при температуре 1400 °С в течение 1,5 часов. Расплав отливался в металлическую форму и отжигался при 450 °С в течение 1 часа.

Прототипы мер представляли собой стеклянные пластины, технические характеристики которых указаны в табл. 1. Габаритные размеры образцов были обусловлены предназначением мер для использования на приборах с углом рассеивания 180 °С. Внешний вид прототипов мер представлен на рис. 2.

Определение метрологических характеристик и оценивание расширенной неопределенности

Метрологические характеристики прототипов мер устанавливали на основе результатов измерений,

проводимых на лазерном микроскопе, входящем в состав ГЭТ 196–2015. Шкала относительных интенсивностей микроскопа прослеживается к ГЭТ 86–2017. Для обеспечения прослеживаемости прототипов мер к основным единицам СИ величины «поток энергии» (световой) использовали в качестве компаратора источник излучения на основе галогеновой лампы накаливания.

Режимы и параметры работы микроскопа при измерении интенсивности излучения флуоресценции прототипов мер были тщательно подобраны опытным путем. Основным критерием при подборе параметров было соответствие диапазона чувствительности микроскопа интенсивности флуоресценции исследуемого образца, оптимальным является превышение верхней границы диапазона максимальной интенсивности флуоресценции на 20%. В табл. 2. представлены основные характеристики режимов и параметров работы микроскопа.

Определение метрологических характеристик прототипов мер проводили в соответствии с ГОСТ 8.009.84 следующим образом.

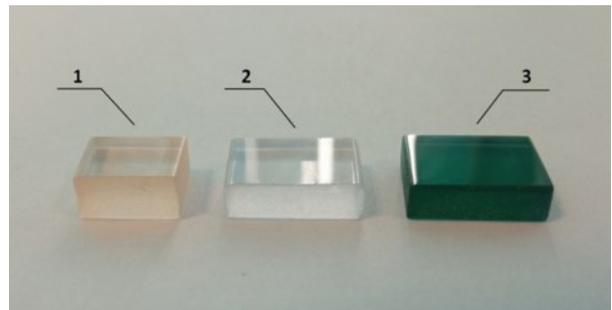


Рис. 2. Прототипы мер для метрологического обеспечения спектроскопии комбинационного рассеяния, где: 1 – стекла, активированные марганцем; 2 – стекла, активированные висмутом; 3 – стекла, активированные хромом.

Fig. 2. Prototype measures for metrological support of Raman spectroscopy, where: 1 – manganese-doped glasses; 2 – bismuth-doped glasses; 3 – chromium-doped glasses.

Таблица 1. Технические характеристики прототипов мер для обеспечения спектроскопии комбинационного рассеяния

Table 1. The technical characteristics of prototype measures for metrological support of Raman spectroscopy

Наименование параметра	Значение параметра		
	Стекла, активированные марганцем	Стекла, активированные висмутом	Стекла, активированные хромом
Характерная длина волны возбуждения, нм	532	633	785
Поперечное сечение, мм	10×10	10×10	10×10
Высота, мм	2,71	2,07	2,77
Квантовый выход флуоресценции	34	12	14

Таблица 2. Режимы и параметры работы рамановского микроскопа при измерении интенсивности излучения флуоресценции прототипов мер для метрологического обеспечения спектроскопии комбинационного рассеяния

Table 2. Operating modes and parameters of the raman microscope when measuring the intensity of fluorescence radiation of prototype measures for metrological support of Raman spectroscopy

Наименование параметра	Значение параметра
Дифракционная решетка, штрихов/мм	200
Тип зеркала	Ag
Тип детектора	CCD
Увеличение объектива рамановского микроскопа	5
Апертурная диафрагма, мм	100
Количество последовательных измерений спектров	10

Устанавливали образец на предметный стол микроскопа, задавали режимы и параметры работы микроскопа, указанные в табл. 2.

Проводили 10 измерений в условиях повторяемости зависимости сигналов интенсивности излучения флуоресценции меры от величины волнового числа ($F_{\text{ИЗМ.}n}(k_i)$, а.з.е.), где k_i – волновое число, i – порядковый номер волнового числа, n – номер спектра, измеренного в условиях повторяемости.

По результатам измерений вычисляли для каждого измеренного спектра относительную интенсивность излучения флуоресценции по отношению к максимуму в данном диапазоне волновых чисел по формуле:

$$F_{n_ОТН.}(k_i) = \frac{F_{n_ИЗМ.}(k_i)}{F_{n_МАКС.}(k_i)}, \quad (1)$$

где $F_{n_ОТН.}(k_i)$ – относительная интенсивность рамановского рассеяния по отношению к максимуму; n – номер измерения спектра в условиях повторяемости; i – номер волнового числа; k – значение волнового числа, см⁻¹; $F_{n_ИЗМ.}(k_i)$ – измеренное значение интенсивности рамановского рассеяния для n -го измерения, а.з.е.

Усредненную относительную интенсивность флуоресценции образца при его длине волны возбуждения рассеяния вычисляли по формуле:

$$\bar{F}_{\text{ОТН.}}(k_i) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N F_{n_ОТН.}(k_i), \quad (2)$$

где $\bar{F}_{\text{ОТН.}}(k_i)$ – усредненная относительная интенсивность излучения флуоресценции меры при рабочей длине волны возбуждения, отн. ед.; N – число измерений

спектров в условиях повторяемости (в данном случае $N=10$); $F_{n_ОТН.}(k_i)$ – относительная интенсивность, определенная по результатам n -го измерения, рассчитанная по формуле (1).

Стандартную неопределенность по типу A $u_A(k_i)$ оценивали, как среднеквадратическое отклонение (СКО) среднего значения серии измерений. Оценка производилась по формуле:

$$u_A(k_i) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N [F_{n_ОТН.}(k_i) - \bar{F}_{\text{ОТН.}}(k_i)]^2}{N(N-1)}}}{\bar{F}_{\text{ОТН.}}(k_i)} \cdot 100. \quad (3)$$

Основной вклад в неопределенность по типу B вносит неточность калибровки шкалы относительных интенсивностей, зависящая от неопределенности измерения относительных интенсивностей микроскопом, которая оценивалась при калибровке этого микроскопа, обеспечивающей его прослеживаемость к ГЭТ 86–2017. При разработке прототипа меры была учтена только эта составляющая. Другими источниками неопределенности по типу B являются неоднородность меры, нестабильность калибровки микроскопа по шкале относительных интенсивностей, а также погрешность аппроксимации полиномом зависимости интенсивности флуоресценции от волнового числа. В дальнейшем при подготовке мер к испытаниям в целях утверждения типа планируется оценить вклад каждого из этих источников в неопределенность по типу B .

Стандартная неопределенность по типу B воспроизведения мерой относительной интенсивности флуоресценции оценивалась по формуле:

$$u_B = \frac{U_{con}}{2}, \quad (4)$$

где U_{con} – расширенная неопределенность измерения относительных интенсивностей на микроскопе, определяемая по результатам калибровки этого микроскопа в составе ГЭТ 196–15. При этой калибровке оценивается неопределенность передачи единицы от радиометрического эталона ГЭТ 86–2017 с помощью компаратора, представляющего собой упоминавшийся выше источник излучения на основе галогеновой лампы.

Суммарная стандартная неопределенность воспроизведения мерам относительной интенсивности излучения флуоресценции рассчитывалась по формуле:

$$u_c(k_i) = \sqrt{u_A^2(k_i) + u_B^2(k_i)}, \quad (5)$$

где $u_A(k_i)$ – стандартная неопределенность по типу А воспроизведения относительной интенсивности флуоресценции, $u_B(k_i)$ – стандартная неопределенность по типу В воспроизведения относительной интенсивности флуоресценции.

Расширенную неопределенность измерения относительной интенсивности рамановского рассеяния при коэффициенте охвата $k=2$ рассчитывали по формуле:

$$U_p(k_i) = 2 \cdot u_c(k_i), \quad (6)$$

Результаты и обсуждение

Для метрологического обеспечения спектроскопии КР были разработаны прототипы мер, предназначенных для калибровки спектрометров и микроскопов КР по шкале относительной интенсивности при возбуждении на заданных длинах волн в диапазонах волновых чисел, характеризующих сдвиг частоты излучения

флуоресценции относительно частоты возбуждающего излучения. Диапазон волновых чисел для меры, предназначенной для возбуждения излучения на длине волны 532 нм (образец № 1), составил 200–4000 см⁻¹, для меры, предназначенной для возбуждения излучения на длине волны 633 нм (образец № 2), составил 200–3500 см⁻¹, а для меры, предназначенной для возбуждения излучения на длине волны 785 нм (образец № 3), – 200–3000 см⁻¹.

Метрологическими характеристиками разработанных прототипов мер являются относительная интенсивность флуоресценции и зависящие от волнового числа значения расширенной неопределенности относительной интенсивности излучения при коэффициенте охвата $k=2$. Максимальные значения неопределенностей представлены в табл. 3.

Нормированный на единицу спектр флуоресценции прототипа меры № 1 с аппроксимацией двумя полиномами 7-й степени представлен на рис. 3. Погрешность при аппроксимации составляет менее 3%. Результаты измерения спектров флуоресценции прототипов мер № 2 и № 3 представлены на рис. 4 и 5, соответственно. Спектр прототипа меры № 2 аппроксимирован полиномом 8-й степени, для аппроксимации спектра прототипа меры № 3 использован полином 9-й степени.

Проводилась проверка независимости спектров разработанных прототипов мер от мощности лазерного излучения. На рис. 6а представлены спектры флуоресценции прототипа меры № 1, измеренные при разных мощностях лазера, на рисунке 6б – эти же спектры, нормированные на максимум. Как видно, нормированные на максимум спектры практически совпадают, что показывает независимость формы спектра прототипов мер от интенсивности лазерного излучения.

Таблица 3. Результаты характеристик неопределенности прототипов мер для метрологического обеспечения спектроскопии комбинационного рассеяния

Table 3. The results of uncertainty characteristics of prototype measures for metrological support of Raman spectroscopy

Характеристика неопределенности	Значение неопределенности, %		
	Образец № 1 Стекла, активированные марганцем	Образец № 2 Стекла, активированные висмутом	Образец № 3 Стекла, активированные хромом
Неопределенность по типу А	≤4,5	≤1,1	≤0,2
Неопределенность по типу Б	1,4	1,4	1,4
Суммарная стандартная неопределенность	≤4,7	≤2,6	≤1,4
Расширенная неопределенность при $k=2$	≤9,4	≤5,2	≤2,8

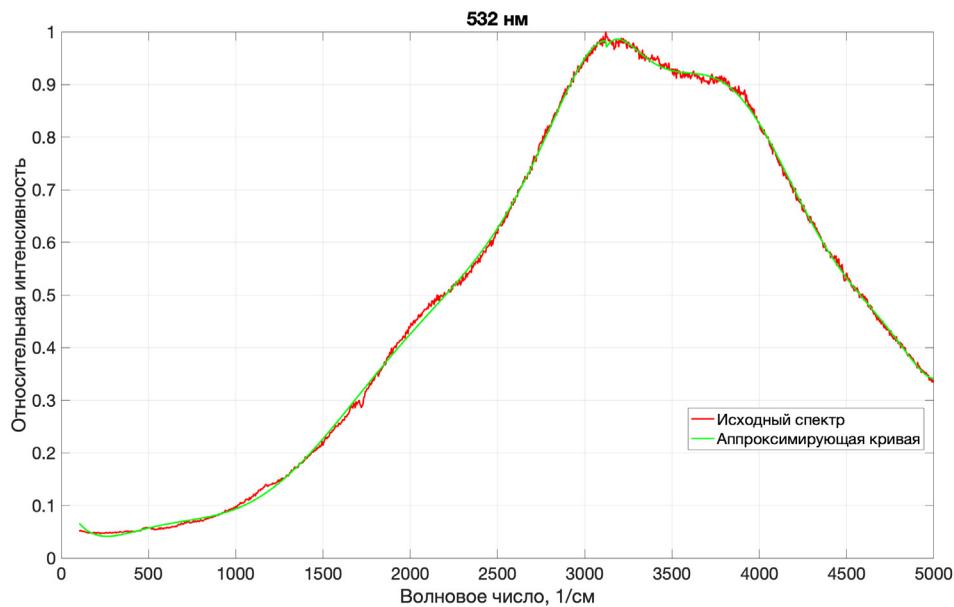


Рис. 3. Спектр флуоресценции прототипа меры № 1, нормированный на единицу и аппроксимированный полиномами 7-й степени

Fig. 3. The fluorescence spectrum of the prototype measure No. 1 normalized to unity and approximated by polynomials of the 7th degree

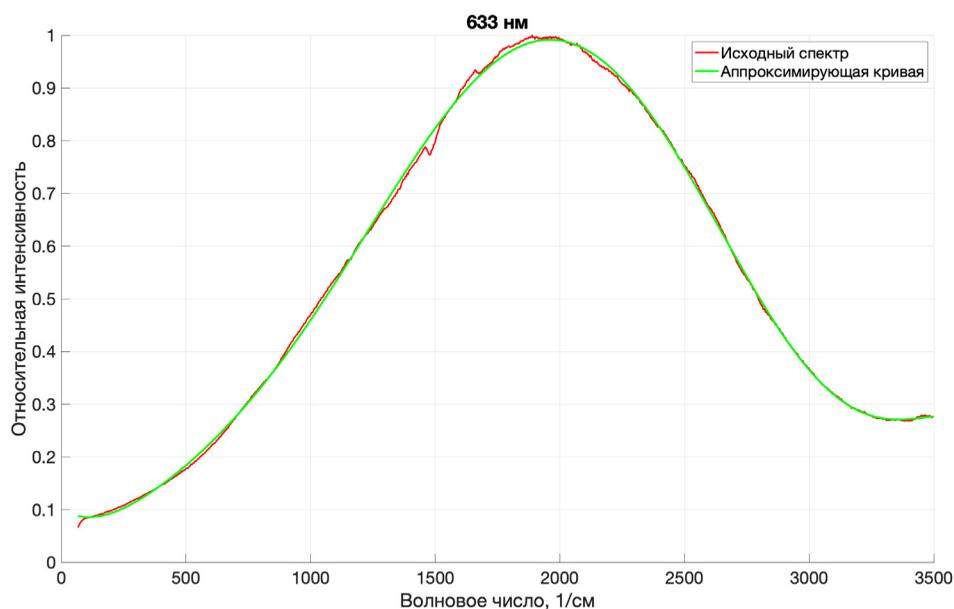


Рис. 4. Спектр флуоресценции прототипа меры № 2, нормированный на единицу и аппроксимированный полиномом 8-й степени

Fig. 4. The fluorescence spectrum of the prototype measure No. 2 normalized to unity and approximated by polynomials of the 8th degree

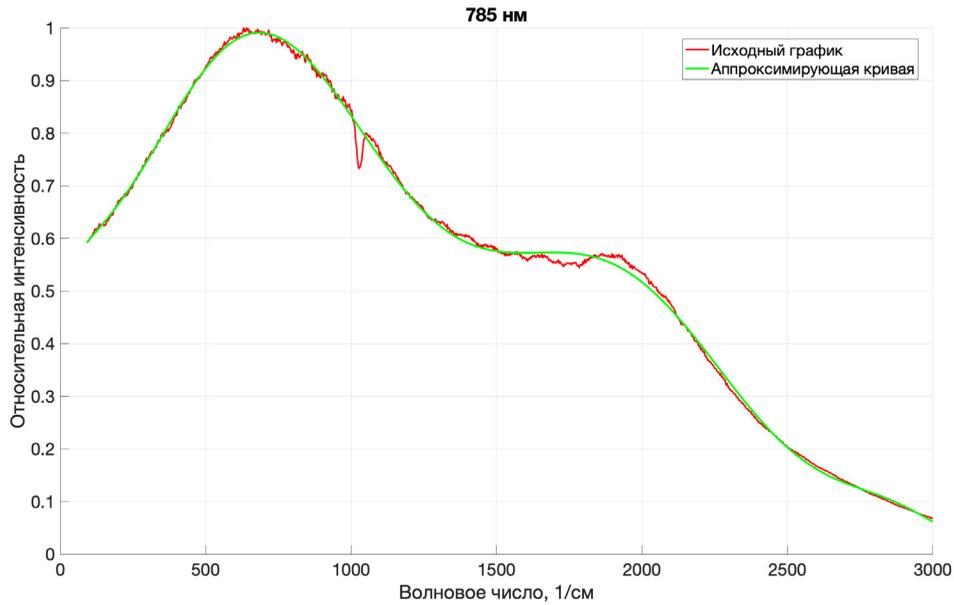


Рис. 5. Спектр флуоресценции прототипа меры № 3, нормированный на единицу и аппроксимированный полиномом 9-й степени

Fig. 5. The fluorescence spectrum of the prototype measure No. 3 normalized to unity and approximated by polynomials of the 9th degree

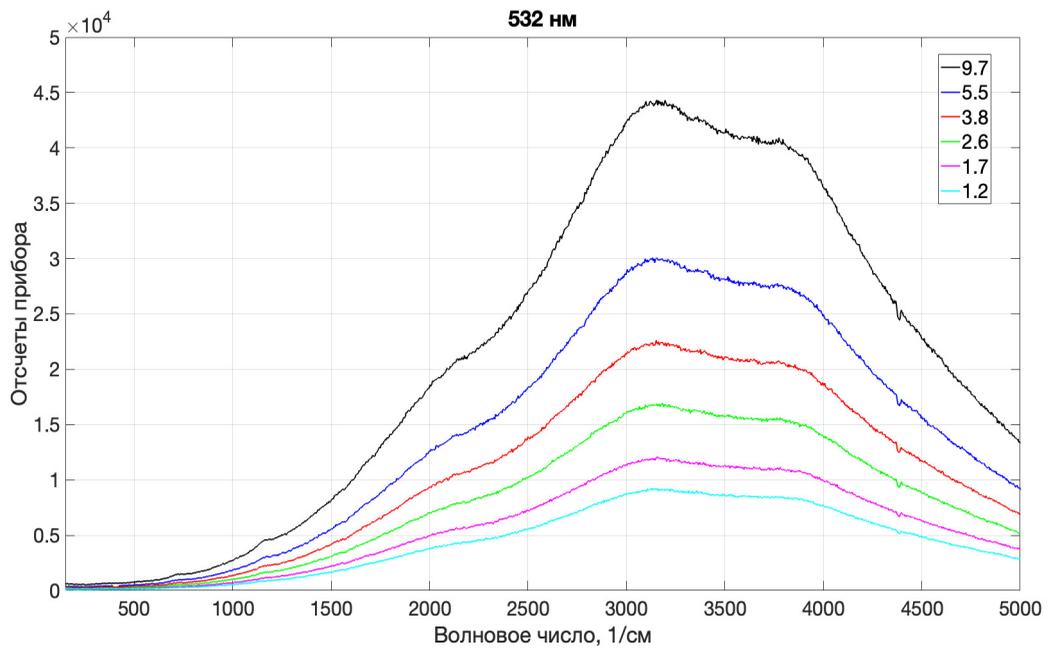


Рис. 6а. Спектры флуоресценции прототипа меры № 1, снятые при разных мощностях лазера (мВт)

Fig. 6a. Fluorescence spectra of the prototype measure No. 1 taken at different laser powers (mW)

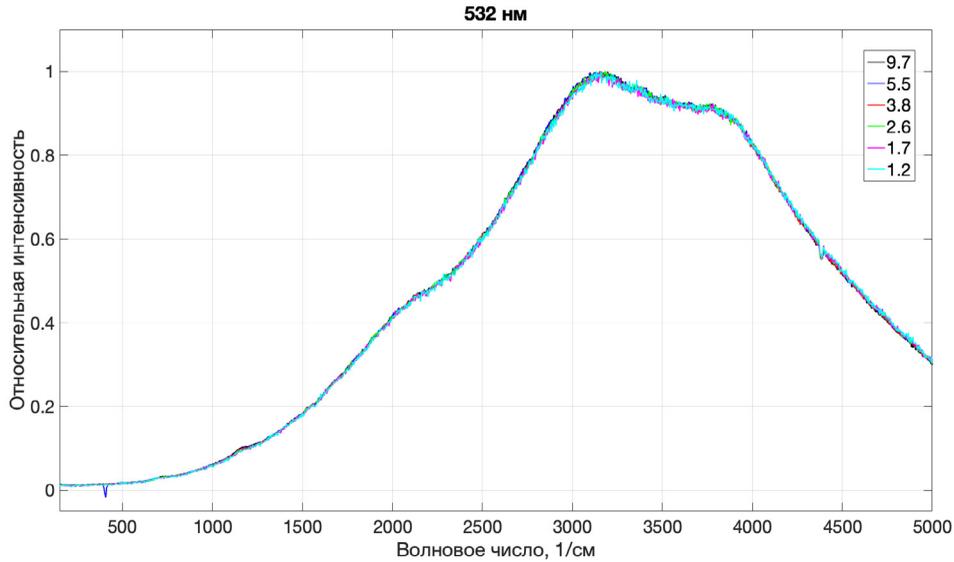


Рис. 6б. Спектры флуоресценции прототипа меры № 1, снятые при разных мощностях лазера (мВт) и нормированные на максимум

Fig. 6b. Fluorescence spectra of the prototype measure No. 1 taken at different laser powers (mW) and normalized to the maximum

Обеспечение аппаратной независимости спектров КР с помощью мер будет осуществляться за счет функции спектральной коррекции, которая представляет собой отношение паспортного спектра меры, приведенного в виде аппроксимированной функции, к спектру, измеренному на конкретном приборе, как показано в формуле:

$$Corr(\Delta\nu) = \frac{I_{\text{атт.меры}}(\Delta\nu)}{I_{\text{изм.меры}}(\Delta\nu)}, \quad (7)$$

где $Corr(\Delta\nu)$ – функция спектральной коррекции; $I_{\text{атт.меры}}(\Delta\nu)$ – аттестованный спектр меры, прослеживаемый к первичному радиометрическому эталону ГЭТ 86–2017; $I_{\text{изм.меры}}(\Delta\nu)$ – спектр меры, записанный на приборе.

Введение поправки на значение функции спектральной коррекции при дальнейшей работе с этим прибором позволит получить аппаратно-независимые спектры КР, как показано в формуле:

$$I_{\text{корр.обр.}}(\Delta\nu) = Corr(\Delta\nu) \cdot I_{\text{изм.обр.}}(\Delta\nu), \quad (8)$$

где $I_{\text{изм.обр.}}(\Delta\nu)$ – спектр образца, записанный на приборе; $I_{\text{корр.обр.}}(\Delta\nu)$ – скорректированный спектр образца.

Аттестация мер будет производиться на лазерном рамановском конфокальном микроскопе Confotec NR500, который вводится в состав эталона ГЭТ 196-15. Будет

обеспечена прослеживаемость шкалы интенсивностей этого микроскопа к ГЭТ 86–2017, для этого в качестве компаратора будет использоваться источник излучения на основе галогеновой лампы.

Таким образом, разработанные меры обеспечат потребности в метрологическом обеспечении спектроскопии КР и будут использованы для калибровки спектрометров и микроскопов КР по шкале относительных интенсивностей при лазерном возбуждении на длинах волн 532 нм, 633 нм и 785 нм в широком диапазоне волновых чисел.

Заключение

В ходе экспериментальных исследований разработаны прототипы мер, изготовленные из неорганических стекол на основе оксидной матрицы, активированной ионами различных металлов для возбуждения широкой линии флуоресценции при излучении на заданной длине волны: ионы марганца для 532 нм, ионы висмута для 633 нм и ионы хрома для 785 нм.

Для прототипов мер установлены метрологические характеристики, где аттестованной характеристикой является относительная интенсивность воспроизводимого излучения флуоресценции. Максимальная расширенная неопределенность измерения относительной интенсивности флуоресценции при коэффициенте охвата $k=2$ для прототипов мер, предназначенных

для воспроизведения относительной интенсивности флуоресценции при возбуждении на длинах волн 532 нм, 633 нм и 785 нм, составила 9,4 %, 5,2 % и 2,8 %, соответственно.

Аттестация мер, произведенная на лазерном рамановском конфокальном микроскопе Confotec NR500, входящем в состав эталона ГЭТ 196-2015, позволила установить метрологическую прослеживаемость через шкалу относительных интенсивностей микроскопа ГЭТ 86-2017, обеспечила прослеживаемость к единицам СИ величины «поток энергии» (световой).

Таким образом, разработанные меры позволяют устанавливать прослеживаемость спектров КР к ГЭТ 196–2015 с помощью функции спектральной коррекции, что расширяет возможность установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики микроскопов и спектрометров КР, а именно позволяет производить калибровку по шкале относительных интенсивностей, способствуя получению точных и аппаратно-независимых спектров КР.

Благодарности: Исследование выполнено по субсидии Росстандарта РФ в рамках совершенствования государственной эталонной базы в области фотоники.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику ФГУП «ВНИИОФИ», кандидату физико-математических наук Тарелкину Сергею Александровичу за помощь и содействие в организации работы на микроскопе.

Авторы выражают благодарность инженеру лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии наночастиц ФГУП «ВНИИОФИ» Гойдиной Татьяне Александровне за помощь в обработке экспериментальных данных.

Разработка и синтез стекол осуществлены Национальным исследовательским университетом ИТМО. Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИОФИ».

Acknowledgments: The research was supported by Rosstandart of the Russian Federation as part of the improvement of the state standard base in the field of photonics.

The authors express their gratitude to Sergey A. Tarelkin, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher of the All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements (VNIIOFI), for help and assistance in organizing work with the microscope.

The authors express their gratitude to Tatyana A. Goidina, Engineer of the laboratory of analytical spectroscopy and metrology of nanoparticles of the All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements (VNIIOFI), for help in processing the experimental data.

The development and synthesis of glasses was carried out by the National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO). All measurements were carried out using the equipment of the All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements (VNIIOFI).

Вклад соавторов: Юшина А. А. – проведение исследовательских работ, осуществление формального анализа, написание чернового варианта статьи; Асеев В. А. – предоставление материалов для исследования; Левин А. Д. – разработка концепции исследования, осуществление формального анализа, контроль проведения исследований, создание визуальных материалов.

Contribution of the authors: Yushina A. A. – research work, implementation of formal analysis, writing a draft version of the article; Aseev V. A. – provision of materials for research; Levin A. D. – development of the concept of research, implementation of formal analysis, control of research, creation of visual materials.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022). A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022 Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Das R. S., Agrawal Y. K. Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications // *Vibrational Spectroscopy*. 2011. Vol. 57, № 2. P. 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>
2. Raman spectroscopy: A powerful technique for biochemical analysis and diagnosis / L. M. Moreira [et al.] // *Spectroscopy*. 2008. Vol. 22, № 1. P. 1–19. <https://doi.org/10.3233/SPE-2008-0326>
3. Перспективы применения метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) в кардиологии / В. В. Рафальский [и др.] // *Кардиоваскулярная терапия и профилактика*. 2020. Т. 19, № 1. С. 70–77. <https://doi.org/10.15829/1728-8800-2020-1-2394>
4. Рамановская спектроскопия-современная диагностическая технология для изучения и индикации возбудителей инфекций (обзор) / Б. Г. Андрюков [и др.] // *Современные технологии в медицине*. 2019. Т. 11, № 4. С. 161–174. <https://doi.org/10.17691/stm2019.11.4.19>
5. Löbenberg R., Bou-Chacra N. A. Raman spectroscopy for quantitative analysis in the pharmaceutical industry // *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*. 2020. Vol. 23. P. 24–46. <https://doi.org/10.18433/jpps30649>
6. Raman spectroscopy for process analytical technologies of pharmaceutical secondary manufacturing / B. Nagy [et al.] // *AAPS PharmSciTech*. 2019. Vol. 20. № 1. P. 1–16. <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1201-2>
7. Hess C. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions // *Chemical Society Reviews*. 2021. Vol. 50. № 5. P. 3519–3564. <https://doi.org/10.1039/DOCS01059F>
8. Surface-enhanced Raman scattering on 2D nanomaterials: recent developments and applications / Zheng T. [et al.] // *Chinese Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 39, № 3. P. 745–756. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000453>
9. Bloodstains, paintings, and drugs: Raman spectroscopy applications in forensic science / S. R. Khandasamy [et al.] // *Forensic Chemistry*. 2018. Vol. 8. P. 111–133. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.02.002>
10. Forensics: evidence examination via Raman spectroscopy / M. A. Fikiet [et al.] // *Physical Sciences Reviews*. 2019. Vol. 4, № 2. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0049>
11. Raman spectroscopy as a tool for ecology and evolution / A. Germond [et al.] // *Journal of the Royal Society Interface*. 2017. Vol. 14, № 131. P. 20170174. <https://doi.org/10.1098/rsif.2017.0174>
12. Lin Z., He L. Recent advance in SERS techniques for food safety and quality analysis: a brief review // *Current Opinion in Food Science*. 2019. Vol. 28. P. 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.10.001>
13. Petersen M., Yu Z., Lu X. Application of raman spectroscopic methods in food safety: a review // *Biosensors*. 2021. Vol. 11, № 6. P. 187. <https://doi.org/10.3390/bios11060187>
14. Spectral standards based on glasses activated with rare-earth element ions for the calibration of fluorescence and Raman spectrometers / A. Yu. Sadagov [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. 2020. Vol. 128, № 10. P. 1658–1666. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20100215>
15. Relative intensity correction of Raman spectrometers: NIST SRMs 2241 through 2243 for 785 nm, 532 nm, and 488 nm/514.5 nm excitation / S. J. Choquette [et al.] // *Applied Spectroscopy*. 2007. Vol. 61, № 2. P. 117–129. <https://doi.org/10.1366/000370207779947585>
16. Luminescent properties of chromium-doped borate glass-ceramics for red radiation sources / Babkina A. [et al.] // *Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials Through Applications II*. 2020. Vol. 11357. P. 46–53. <https://doi.org/10.1117/12.2555370>

REFERENCES

1. Das R. S., Agrawal Y. K. Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*. 2011;57(2):163–176. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>
2. Moreira L. M., Silveira Jr L., Santos F. V., Lyon J. P., Rocha R., Zângaro R. A. et al. Raman spectroscopy: A powerful technique for biochemical analysis and diagnosis. *Spectroscopy*. 2008;22(1):1–19. <https://doi.org/10.3233/SPE-2008-0326>
3. Rafalsky V. V., Zyubin A. Yu., Moiseeva E. M., Samusev I. G. Prospects for Raman spectroscopy in cardiology. *Cardiovascular Therapy and Prevention*. 2020;19(1):70–77. (In Russ.). <https://doi.org/10.15829/1728-8800-2020-1-2394>
4. Andryukov B. G., Karpenko A. A., Matosova E. V., Lyapun I. N. Raman Spectroscopy as a Modern Diagnostic Technology for Study and Indication of Infectious Agents (Review). *Modern Technologies in Medicine*. 2019;11(4):161–174. (In Russ.). <https://doi.org/10.17691/stm2019.11.4.19>
5. Löbenberg R., Bou-Chacra N. A. Raman spectroscopy for quantitative analysis in the pharmaceutical industry. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*. 2020;23:24–46. <https://doi.org/10.18433/jpps30649>
6. Nagy B., Farkas A., Borbás E., Vass P., Nagy Z. K., Marosi G. Raman spectroscopy for process analytical technologies of pharmaceutical secondary manufacturing. *AAPS PharmSciTech*. 2019;20(1):1–16. <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1201-2>
7. Hess C. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions. *Chemical Society Reviews*. 2021;50(5):3519–3564. <https://doi.org/10.1039/DOCS01059F>
8. Zheng T., Zhou Y., Feng E., Tian Y. Surface-enhanced Raman scattering on 2D nanomaterials: recent developments and applications. *Chinese Journal of Chemistry*. 2021;39(3):745–756. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000453>
9. Khandasamy S. R., Fikiet M. A., Mistek E., Ahmed Y., Halámková L., Bueno J. et al. Bloodstains, paintings, and drugs: Raman spectroscopy applications in forensic science. *Forensic Chemistry*. 2018;(8):111–133. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.02.002>

10. Fikiet M. A., Khandasammy S. R., Mistek E., Ahmed Y., Halámková L., Bueno J. et al. Forensics: evidence examination via Raman spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*. 2019;4(2). <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0049>
11. Germond A., Kumar V., Ichimura T., Moreau J., Furusawa C., Fujita H. et al. Raman spectroscopy as a tool for ecology and evolution. *Journal of the Royal Society Interface*. 2017;14(131):20170174. <https://doi.org/10.1098/rsif.2017.0174>
12. Lin Z., He L. Recent advance in SERS techniques for food safety and quality analysis: a brief review *Current Opinion in Food Science*. 2019;28:82–87. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2019.10.001>
13. Petersen M., Yu Z., Lu X. Application of raman spectroscopic methods in food safety: a review. *Biosensors*. 2021;11(6):187. <https://doi.org/10.3390/bios11060187>
14. Sadagov A. Y., Goidina T. A., Aseev V. A., Nikonorov N. V., Fedorov Y. K., Chugunova M. M., Levin A. D. Spectral standards based on glasses activated with rare-earth element ions for the calibration of fluorescence and Raman spectrometers. *Optics and Spectroscopy*. 2020;128(10):1658–1666. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20100215>
15. Choquette S. J., Etz E. S., Hurst W. S., Blackburn D. H., Leigh S. D. Relative intensity correction of Raman spectrometers: NIST SRMs 2241 through 2243 for 785 nm, 532 nm, and 488 nm/514.5 nm excitation. *Applied Spectroscopy*. 2007;61(2):117–129. <https://doi.org/10.1366/000370207779947585>
16. Babkina A., Valiev D., Zyryanova K., Osipova A., Aseev V., Kulpina E. et al. Luminescent properties of chromium-doped borate glass-ceramics for red radiation sources. *Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications II*. 2020;11357:46–53. <https://doi.org/10.1117/12.2555370>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ASTM E2911-13 – Standard guide for relative intensity correction of Raman spectrometers // ASTM International. 2013.

Standard Reference Material 2241. Relative Intensity Correction Standard for Raman Spectroscopy: 785 nm Excitation // The National Institute of Standards and Technology (NIST). URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2241.pdf> (дата обращения: 31.10.2022).

Standard Reference Material 2242a. Relative Intensity Correction Standard for Raman Spectroscopy: 532 nm Excitation // The National Institute of Standards and Technology (NIST). URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2242a.pdf> (дата обращения: 31.10.2022).

(Standard Reference Material 2243. Relative Intensity Correction Standard for Raman Spectroscopy: 488 nm and 514.5 nm Excitation // The National Institute of Standards and Technology (NIST). URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archives/2243.pdf> (дата обращения: 31.10.2022).

Standard Reference Material 2244. Relative Intensity Correction Standard for Raman Spectroscopy: 1064 nm Excitation // The National Institute of Standards and Technology (NIST). URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2244.pdf> (дата обращения: 31.10.2022).

Standard Reference Material 2245. Relative Intensity Correction Standard for Raman Spectroscopy: 633 nm Excitation // The National Institute of Standards and Technology (NIST). URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archives/2245.pdf> (дата обращения: 31.10.2022).

Standard Reference Material 2246. Relative Intensity Correction Standard for Raman Spectroscopy: 830 nm Excitation // The National Institute of Standards and Technology (NIST). URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2246.pdf> (дата обращения: 31.10.2022).

ГЭТ196-2015 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов / институт хранитель ФГУП «ВНИИОФИ» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397882> (дата обращения: 31.10.2022).

ГЭТ 86-2017 Государственный первичный эталон единиц радиометрических и спектрорадиометрических величин в диапазоне длин волн от 0,2 до 25,0 мкм / институт хранитель ФГУП «ВНИИОФИ» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397958> (дата обращения: 31.10.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Анна Андреевна Юшина – инженер лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии наночастиц ФГУП «ВНИИОФИ»

Россия, 119361, г. Москва, ул. Озерная, 46

e-mail: yushina@vniiofi.ru

Researcher ID: ABP-6840-2022

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna A. Yushina – Engineer of the laboratory of analytical spectroscopy and metrology of nanoparticles, All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements (VNIIOFI)

46 Ozernaya str., Moscow, 119361, Russia

e-mail: yushina@vniiofi.ru

Researcher ID: ABP-6840-2022

Владимир Анатольевич Асеев – канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией факультета фотоники ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Россия, 197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д. 49, литера А
e-mail: aseev@oi.ifmo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4098-2136>
Researcher ID: L-8309–2013

Александр Давидович Левин – д. техн. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии наночастиц ФГУП «ВНИИОФИ»

Россия, 119361, г. Москва, ул. Озерная, 46
e-mail: levin-ad@vniiofi.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9087-952X>

Vladimir A. Aseev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the laboratory of the faculty of photonics, National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO)

49a Kronverksky ave., St. Petersburg, 197101, Russia
e-mail: aseev@oi.ifmo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4098-2136>
Researcher ID: L-8309–2013

Alexander D. Levin – Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the laboratory of analytical spectroscopy and metrology of nanoparticles, All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements (VNIIOFI)

46 Ozernaya str., Moscow, 119361, Russia
e-mail: levin-ad@vniiofi.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9087-952X>