

การเปรียบเทียบเทคนิคการลดสัญญาณรบกวนสำหรับการ
การส่งผ่านและการสะท้อนของรามานสเปกโตรสโกปี

A COMPARISON OF NOISE REDUCTION TECHNIQUES FOR
TRANSMITTED AND REFLECTED RAMAN SPECTROSCOPY



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2568

KMITL--2025-SC-M-030-038

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A COMPARISON OF NOISE REDUCTION TECHNIQUES FOR
TRANSMITTED AND REFLECTED RAMAN SPECTROSCOPY



Wasunun Sassuvun

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS SCHOOL OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2025

KMITL-2025-SC-M-030-038

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2025

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRAB

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเปรียบเทียบเทคนิคการลดสัญญาณรบกวนสำหรับการส่งผ่านและการสะท้อนของรามานสเปกโตรสโกปี
ชื่อนักศึกษา	นางสาวสุนันท์ เสสสุวรรณ
รหัสประจำตัว	62605044
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2568
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประธาน บุรณศิริ

บทคัดย่อ

งานนี้เกี่ยวข้องกับเปรียบเทียบสัญญาณรามานที่ได้จากการกำหนดค่ารามานสเปกโตรสโกปีซึ่งสเปกโตรสโกปีที่แตกต่างกัน 2 แบบ โดยใช้วิธีลดสัญญาณรบกวนที่แตกต่างกัน 2 วิธี ในการใช้แสงการกระตุ้นสัญญาณได้เลือกใช้เลเซอร์ไดโอดที่มีความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร และเลือกใช้ long-pass filter เพื่อใช้ในการกรองแสงเลเซอร์ออก ทำการศึกษาระบบรามานสเปกโตรสโกปีออกเป็น 2 ระบบคือ รามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่านและรามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน เพื่อเป็นการเปรียบเทียบและยืนยันสัญญาณรามานว่ามีความถูกต้อง และวิธีการลดสัญญาณรบกวนโดยใช้ Boxcar average และ Vancouver Raman Algorithm (VRA) ได้รับการตรวจสอบและเปรียบเทียบ ผลการวิจัยพบว่าสัญญาณรามานจากระบบส่งผ่านสูงกว่าสัญญาณรามานของระบบสะท้อน และสัญญาณรบกวนลดลงอย่างมีประสิทธิภาพโดยใช้ทั้งวิธีการของ Boxcar average และ VRA

คำสำคัญ : Boxcar averaging, Vancouver Raman algorithm, รามานสเปกโตรสโกปี

Thesis Title	A Comparison of Noise Reduction Techniques for Transmitted and Reflected Raman Spectroscopy
Students	Miss Wasunun Sassuvun
Student ID	62605044
Degree	Master of Science (Applied Physics)
Department	Physics
Year	2025
Advisor	Asst.Prof Dr. Prathan Buranasiri

Abstract

This work involved comparing Raman signals obtained from two different Raman spectroscopy configurations, using two distinct noise reduction methods. The excitation light source was a laser diode with a wavelength of 532 nm. A long-pass filter and focusing lens were utilized to block the excited calls and concentrate the Raman signals due to their weaker nature compared to the excited light signals. The 532 nm wavelength was blocked during green laser diode illumination using a long-pass filter. Two configurations were studied: transmitted Raman spectroscopy (TRS) and reflected Raman spectroscopy (RRS). Raman signals from both configurations were compared, and the Boxcar average and Vancouver Raman Algorithm (VRA) noise reduction methods were investigated and compared. The results showed that Raman signals from the transmitted configuration were higher than those from the reflected configuration, and noise signals were effectively reduced using both the Boxcar average and VRA methods.

Keywords : Boxcar averaging, Vancouver Raman algorithm, Pharmacy, Raman spectroscopy

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิจกรรมประกาศ

การจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงด้วยดีเพราะได้รับความอนุเคราะห์จากบุคคลหลายฝ่าย ผู้จัดทำขอขอบพระคุณทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์และช่วยเหลือโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ผศ.ดร. สุวรรณ พลายพิชิต และ ผศ.ดร. ประธาน บุรณศิริ ที่ให้ความกรุณาถ่ายทอดความรู้ตลอดทั้งคำแนะนำ คำปรึกษา คำปรึกษาในการแก้ปัญหาในการทำงาน ซึ่งนับว่าเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยเป็นอย่างมาก และขอขอบคุณเป็นอย่างมากที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ต่างๆอย่างเต็มที่ สำหรับในการทำการวิเคราะห์ผลการทดลอง รวมทั้งการที่ได้รับความรู้และประสบการณ์ในการดำเนินงานด้านการวิจัย

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัวทุกคน ที่คอยให้กำลังใจและให้ความสนับสนุนมาโดยตลอด และขอขอบคุณทุกกำลังใจจากเพื่อน พี่ๆ ร่วมงานทุกท่านที่คอยให้การสนับสนุน คำปรึกษา และคำแนะนำเป็นอย่างดี ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งกับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ขอขอบพระคุณทุกท่านมา ณ ที่นี้ด้วย

วสุนันท์ เสสสุวรรณ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 เทคนิคสเปกโตรสโกปี.....	3
2.2 เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี.....	3
2.2.1 ระดับพลังงานของการสั่นของโมเลกุล.....	3
2.3 การกระเจิงรามาน.....	4
2.3.1 กลไกการกระเจิงรามาน.....	5
2.3.2 การเลื่อนรามาน (Raman Shift).....	5
2.3.3 กฎการเลือก.....	7
2.3.4 การสั่นของโมเลกุล.....	8
2.4 Boxcar average.....	10
2.5 Vancouver Raman algorithm.....	10
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	11
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	13
3.1 ระบบรามานแบบส่งผ่าน.....	13
3.2 ระบบรามานแบบสะท้อน.....	14
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	16
4.1 การเปรียบเทียบผลลัพธ์ระหว่างสเปกโตรสโกปีรามานที่ออกแบบกับสเปกโตรสโกปีรามานเชิงพาณิชย์.....	16
4.2 รามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน.....	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 รามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน	25
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	34
5.1 สรุปผลการวิจัย	34
5.2 ข้อเสนอแนะ	34
เอกสารอ้างอิง	36
ภาคผนวก.....	38
ประวัติผู้เขียน.....	51



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนภาพแสดง (ก) ระดับพลังงาน (ข) สเปกตรัมการคายพลังงานในรูปร่างสี่.....	5
2.2 การงอของพันธะ (ก) Rocking (ข) Scissoring (ค) Wagging (ง) Twisting	9
3.1 แผนภาพแสดง (ก) ภาพไดอะแกรมระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน (ข) ระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน	13
3.2 แผนภาพแสดง (ก) ภาพไดอะแกรมระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน (ข) ระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน.....	15
4.1 การเปรียบเทียบผลลัพธ์ระหว่างสเปกโตรสโกปีรามานที่ออกแบบกับสเปกโตรสโกปีรามานเชิงพาณิชย์ โดยสเปกตรัมของแสงอยู่ที่ความยาวคลื่น 785 นาโนเมตร เป็นผลลัพธ์จากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ โดยสเปกตรัมของแสงอยู่ที่ความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร เป็นผลลัพธ์จากเครื่อง Thermo Almega XR 532 nm.	17
4.2 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการ เลื่อนรามาน (a) Boxcar width order 1st (b) Boxcar width order 3rd (c) Boxcar width order 5th (d) Boxcar width order 10th	19
4.3 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการ เลื่อนรามาน	20
4.4 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มแสงและความยาวคลื่น (Raman shift) โดยทำการเปรียบเทียบกับ Vancouver Raman algorithm.....	21
4.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน	22
4.6 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน	24
4.7 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการ เลื่อนรามาน (a) Boxcar width order 1st (b) Boxcar width order 3rd (c) Boxcar width order 5th (d) Boxcar width order 10th	27
4.8 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการ เลื่อนรามาน.....	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน (Raman shift : cm^{-1}) โดยทำการเปรียบเทียบกับ Vancouver Raman algorithm.....	29
4.10 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal to-noise ratio ของสัญญาณรามาน	31
4.11 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal to-noise ratio ของสัญญาณรามาน	32
4.12 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratios ของ Vancouver Raman algorithm, Boxcar average และ Raman signal before noise reduce (a) RRS system (b) TRS system.....	33

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy) เป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสง โดยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีสามารถใช้สำหรับการวิเคราะห์ชนิดของวัสดุ (Qualitative Analysis) ซึ่งใช้เวลาในการตรวจสอบวิเคราะห์สารตัวอย่างที่ใช้เวลาไม่นาน จึงทำให้สามารถตรวจวัดได้แบบเวลาจริง (Real time Detection) อีกทั้งยังไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวอย่างมากจนเกินไป ซึ่งสามารถตรวจวัดสารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส ของแข็ง ของเหลวได้ และสามารถที่จะนำไปใช้เกี่ยวกับการวัดได้หลากหลายได้ เช่น สามารถที่จะนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ อาทิ การวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพของวัสดุ หรือวิเคราะห์องค์ประกอบทางด้านเคมีของพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ วิเคราะห์โครงสร้างผิวของแผ่นเวเฟอร์ เซมิคอนดักเตอร์ เพื่อหาร่องรอยความเสียหาย การจำแนกวัตถุพยาน หรือจำแนกยาเสพติดในงานด้านอาชญากรรม วิเคราะห์องค์ประกอบของยา ใช้พิสูจน์หรือจำแนกยาชนิดต่าง ๆ ใช้หาสารพิษในน้ำ และยังสามารถจำแนกประเภทของอัญมณีหรือหาสิ่งปนเปื้อนในเนื้ออัญมณีได้อีกด้วย ดังนั้นเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีจึงเป็นเทคนิคที่มีความน่าสนใจ ในการนำมาศึกษาและใช้เป็นเครื่องมือวิเคราะห์

ซึ่งปรากฏการณ์ของรามานนี้ จึงได้รับความสนใจที่จะนำมาศึกษาโดยทำการออกแบบระบบ Raman Spectroscopy ในการออกแบบระบบนั้นจะใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อนกลับ (Reflection Raman Spectroscopy : RRS) และเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน (Transmission Raman spectroscopy : TRS) โดยจะทำการศึกษาดูสเปกตรัมรามานที่ได้จากการออกแบบของทั้ง 2 ระบบ จากการทดลองทำให้ได้ผลที่มีความใกล้เคียงและสอดคล้องกัน ในงานวิจัยนี้ศึกษาและได้นำเสนอการเปรียบเทียบเทคนิคการลดสัญญาณรบกวนสำหรับการส่งผ่านและการสะท้อนของระบบรามานสเปกโตรสโกปี โดยทำการศึกษารามิเตอร์ที่ช่วยในการลดสัญญาณรบกวน ซึ่งจะประกอบด้วย Integration time, Boxcar width order, Scan average ได้ทำการศึกษาเพื่อค้นหาสถานะที่เหมาะสมที่จะได้สัญญาณรามานที่ดีที่สุด และทำการศึกษาเปรียบเทียบค่าของ Boxcar width order และ Vancouver Raman algorithm (VRA) ซึ่งเป็นวิธีการลดเสียงรบกวน โดยในการตรวจวัดมักเกิดการเรืองแสงที่ทำให้กลบสัญญาณรามานและแม้ว่าในการทดลองจะได้สัญญาณรามานที่สูงแต่ก็พบว่าสัญญาณรบกวนก็สูงด้วยเช่นกัน เพื่อทำให้สัญญาณรบกวนลดลง จึงนำวิธีการลดสัญญาณรบกวนแบบ boxcar และ VRA มาช่วยในการลดสัญญาณรบกวนที่เป็นฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งเทคนิคทั้ง 2 แบบนี้จะช่วยทำให้ได้สัญญาณรามานที่ชัดเจนขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาและออกแบบระบบ Raman Spectroscopy ทั้งแบบส่งผ่านและแบบสะท้อน โดยสามารถวิเคราะห์สเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างโดยใช้ระบบ Raman Spectroscopy ที่ได้ ออกแบบขึ้นเอง
- 2) เพื่อศึกษาพารามิเตอร์ที่ช่วยในการลดสัญญาณรบกวน
- 3) เพื่อศึกษาค่าของ Boxcar width order และ Vancouver Raman algorithm (VRA) ที่ใช้ในการลดสัญญาณรบกวน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับระบบรามานสเปกโตรสโคปีแบบสะท้อนกลับและแบบส่งผ่าน และออกแบบระบบรามานสเปกโตรสโคปีที่สามารถระบุสเปกตรัมรามานของสารตัวอย่างได้
- 2) ศึกษาพารามิเตอร์ที่มีส่วนช่วยให้สัญญาณรบกวนของสัญญาณรามานลดลง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) มีความรู้ ความเข้าใจ เกี่ยวกับปรากฏการณ์ Raman Spectroscopy
- 2) สามารถออกแบบและสร้างระบบ Raman Spectroscopy ที่สามารถระบุสเปกตรัมของสารตัวอย่างได้ทั้งแบบเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ
- 3) สามารถนำค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสม นำไปเป็นแนวทางในการหาสัญญาณรามานได้ง่ายขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กล่าวถึงแนวคิดทฤษฎี วรรณกรรม หรือผลงานวิจัยที่มีผู้ทำมาแล้ว และมีความสำคัญต่อ งานวิจัยนี้เพื่อเป็นแนวทางเข้าสู่กระบวนการวิจัย ตามข้อดังนี้

2.1 เทคนิคสเปกโตรสโกปี[1-2]

Spectroscopy หรือ Spectroscopic method เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ทางเคมี ที่ใช้ในการ ศึกษา โครงสร้างและองค์ประกอบของโมเลกุล ซึ่งเป็นการศึกษาเกี่ยวกับการเกิดอันตรกิริยา ระหว่างสาร (Matter) กับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) โดยเป็นการศึกษา เกี่ยวกับสมบัติทาง กายภาพของสารในการดูดกลืนหรือปล่อยคลื่นแสง ซึ่งอะตอมโมเลกุล หรือไอออน ของสารจะดูดกลืนหรือสะท้อนคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะค่าหนึ่งเท่านั้น ฉะนั้นการดูดกลืนหรือ สะท้อนคลื่นแสงจึงขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสาร การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี จึง สามารถ ให้ข้อมูลการวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative) ของสารอินทรีย์และสาร

2.2 เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี[3]

เนื่องจากปรากฏการณ์รามานถูกค้นพบตั้งแต่ปี ค.ศ. 1928 โดย Sir. C.V. Raman โดย พบปรากฏการณ์การกระเจิงของแสงแบบไม่ปกติของโมเลกุลที่มีโพตอน ซึ่งต่อมาก็เรียกปรากฏการณ์นี้ ว่า รามานสเปกโตรสโกปี และเป็นจุดเริ่มต้นของการพัฒนาตรวจวัดทางด้านนี้เรื่อยมาจนถึงปัจจุบัน

เทคนิครามานสเปกโตรสโกปีเป็นการวัดการกระเจิงของคลื่นแสงโดยที่เมื่อคลื่นแสงที่มีความถี่เดียว (Monochromatic radiation) ชนกับโมเลกุลที่เป็นการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับระดับ พลังงานของการสั่นหรือการหมุนเกิดการกระเจิงแสงโดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่าง ๆ กันที่เรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (Raman scattering)

รามานสเปกตรัมเป็นสเปกตรัมจะพล็อตระหว่างความเข้มของการกระเจิงแบบรามานกับความถี่ที่เลื่อนไปจากความถี่ของแสงเลเซอร์ที่ใช้ในการกระตุ้น (frequency shift หรือ raman shift, cm^{-1}) และได้ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าหรือความยาวคลื่น

2.2.1 ระดับพลังงานของการสั่นของโมเลกุล

พลังงานการสั่นของโมเลกุลเป็นพลังงานที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะการสั่นของ โมเลกุลที่เรียกว่า แทรนซิชันของการสั่น (vibration transition) และมีระดับพลังงานที่แน่นอน ระดับ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออยู่ภายใต้เงื่อนไขเช่นนี้ การค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

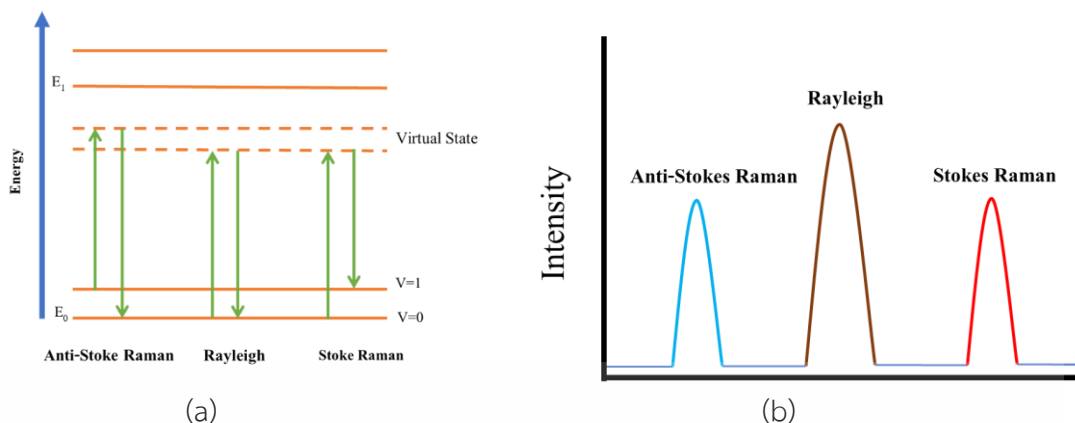
พลังงานของการสั่นและระดับพลังงานของการหมุนที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุล เมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงจะรับพลังงานและเปลี่ยนระดับพลังงานการสั่นสูงขึ้นเท่ากับระดับพลังงานของการสั่นทำให้เกิดแทรนซิชันของการสั่น และเนื่องจากการเกิดแทรนซิชันของการสั่นใช้พลังงานมากกว่าแทรนซิชันของการหมุน ดังนั้นเมื่อโมเลกุลรับพลังงานจากคลื่นแสงก็จะทำให้แทรนซิชันของการหมุนเกิดขึ้นด้วย จึงทำให้สเปกตรัมมีแถบดูดกลืนกว้างขึ้นด้วยพลังงานของการสั่นที่เกิดขึ้นในโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อะตอม เกิดจากการสั่นของพันธะระหว่าง 2 อะตอม โดยมีพลังงานของการสั่น (E_{vib})

2.3 การกระเจิงแบบรามาน

หลักการเกิดจากคลื่นแสงเลเซอร์ที่มีความถี่เดียว (ν_0) และมีความเข้มสูง อาจเป็นคลื่นแสงในช่วง UV-Visible หรืออินฟราเรดย่านใกล้ก็ได้ เกิดการชนกับโมเลกุล ทำให้โมเลกุลรับพลังงานสูงขึ้น ($h\nu_0$) ไปอยู่ที่ระดับพลังงานกึ่งสถานะเร้า (virtual Excited l state) ทำให้เกิดการชนแบบไม่สูญเสียพลังงานที่เรียกว่าการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) และทำให้เกิดการกระเจิงแสงที่มีพลังงานของคลื่นแสงเลเซอร์ เรียกว่าการกระเจิงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) ซึ่งจะมีแสงบางส่วนทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic collision) ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ทำให้โมเลกุลรับพลังงานเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับพลังงานของการสั่นหรือการหมุน และมีการเกิดการกระเจิงของแสงโดยคายพลังงานที่มีความถี่ต่างๆ กัน เรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman Scattering) โดยจะแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.1

โดยรูปแบบแรกเป็นรูปแบบที่เป็นเส้น (Stoke line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่ต่ำกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ เกิดจากการชนระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=0$) ความถี่สเปกตรัมของเส้นสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีแดง (Red shift) ส่วนรูปแบบที่สองเป็นเส้นแอนติ-สโตกส์ (Anti-Stokes line) จะมีเส้นสเปกตรัมที่มีความถี่สูงกว่าความถี่ของคลื่นแสงเลเซอร์ โดยเกิดการชนกันระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่อยู่ในสถานะพื้นที่มีระดับพลังงานการสั่น ($V=1$) ความถี่สเปกตรัมของเส้นแอนติสโตกส์จะเลื่อนไปทางความถี่ของคลื่นสีน้ำเงิน (Blue Shift)

เนื่องจากที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะเป็น $V=0$ จะมีจำนวนโมเลกุลมากกว่าที่ระดับพลังงานการสั่นที่สถานะเร้าหรือกึ่งสถานะเร้า $V=1$ จึงทำให้เส้นสโตกส์มีความเข้มของการกระเจิงแบบรามานสูงกว่าเส้นแอนติสโตกส์ที่มีความถี่เลื่อนไปเท่ากัน



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดง (a) ระดับพลังงาน (b) สเปกตรัมการคายพลังงานในรูปรังสี

อันตรกิริยาระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลที่ทำให้ความถี่ของแสงเปลี่ยนแปลงไป (Raman shift) ซึ่งอาจจะเพิ่มขึ้นหรือลดลง และโมเลกุลที่ทำให้แสงเกิดการกระเจิงแล้วเกิด Raman shift ได้นั้น สภาพขั้วของโมเลกุลจะต้องเปลี่ยนไประหว่างโมเลกุลที่กำลังสั่นอยู่ และค่า Raman shift นี้จะให้ ข้อมูลรูปแบบของการสั่นโมเลกุลต่างๆได้ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสสารแต่ละชนิด

2.3.1 กลไกการกระเจิงแบบรามาน

กลไกของการเกิดรามานสเปกตรัมนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของการสั่น โดยโมเลกุลที่ให้รามานสเปกตรัมได้นั้นโมเลกุลจะต้องเกิดการบิดเบี้ยว (distortion) เนื่องจากอิเล็คตรอนรอบพันธะเคมีในโมเลกุลถูกรบกวนตามด้วยการกระเจิงแสงขณะกลับสู่สภาวะพื้นโมเลกุลจะบิดเบี้ยวได้จากการเหนี่ยวนำทำให้เกิดสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว ซึ่งการกระเจิงแสงจะขึ้นอยู่กับว่าโมเลกุลนั้นมีพันธะเคมีที่สามารถจะถูกทำให้เกิดการบิดเบี้ยวไปจากตำแหน่งสมดุลมากน้อยเพียงใด อาจเกิดจากพันธะเคมีเกิดการสั่นการยืดหรือหดรูปไป เรียกว่า polarizability ของพันธะเคมีจะมีผลต่อการกระเจิงและทำให้เกิดการเลื่อนไปของเลขคลื่นเทียบกับคลื่นแสงที่ใช้กระตุ้น โมเลกุล (Raman shift) มากกว่าการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ นอกจากนี้การบิดเบี้ยวของโมเลกุลจะเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ (p) ขึ้น ซึ่งจะแปรโดยตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้า (E) และ polarizability ของพันธะเคมี (α) ดังความสัมพันธ์ตามสมการ

$$P = \alpha E$$

2.3.2 การเลื่อนของรามาน (Raman Shift)[4-5]

การเลื่อนของรามานจะแสดงสัญญาณรามานเป็นกราฟที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (Intensity) เทียบกับการเลื่อนรามาน (Raman shift) โดยแหล่งกำเนิดแสงอย่างเลเซอร์ให้โฟตอนซึ่งมีความถี่ที่กำหนดไว้ การเปลี่ยนแปลงความถี่ของโฟตอนที่เกิดจากการกระเจิง จะให้ข้อมูลเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกี่ยวกับความแตกต่างของพลังงาน ระหว่างตอนที่โฟตอนตกกระทบกับตอนที่เกิดการกระเจิงโดยจะเรียกว่า การ เลื่อนรามาน (Raman shift) มีหน่วยคือ cm^{-1} โดย เลเซอร์จะนับว่าเป็น Zero Raman shift ซึ่ง Raman shifts จะเป็นค่าบวกสำหรับโฟตอนที่มีพลังงานน้อยกว่าเลเซอร์ (เป็นค่าลบสำหรับโฟตอน ที่มีพลังงานมากกว่าเลเซอร์) โดยสมการในการคำนวณ Raman shifts จากความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดแสง และความยาวคลื่นที่ได้จากการวัด การเลื่อนของรามานนั้นจะอยู่ในรูปแบบของเลขคลื่น (Wavenumber) โดยจะแปลงจากความยาวคลื่นให้อยู่ในรูปแบบของเลขคลื่น ซึ่งจะนำไปตามสมการที่ 1

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1}\right) \quad (1)$$

จะเห็นได้ว่าเมื่อกำหนดให้ $\Delta\nu$ คือ การเลื่อนของรามาน (Raman shift) (cm^{-1})

λ_0 คือ แสงที่ใช้ในการกระตุ้น (nm)

λ_1 คือ การกระเจิงแสงแบบรามาน (nm)

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{nm})}\right) \times \frac{10^7 \text{ nm}}{\text{cm}} \quad (2)$$

จากสมการที่ 2 จะเป็นการแสดงการแปลงหน่วยของการหาค่าการเลื่อนของรามาน

สามารถระบุค่าพีคที่ปรากฏในกราฟนั้นตรงกับโมเลกุลของสารได้จาก Raman spectrum ได้ เนื่องจาก Raman peak ในลักษณะต่างๆ เป็นค่าเฉพาะของแต่ละโมเลกุล โดยเริ่ม พิจารณาจากคาบของการเคลื่อนที่หรือช่วงเวลาในการสั่นครบหนึ่งรอบ (T)

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \quad (3)$$

โดยที่ ω คือความถี่เชิงมุมของการสั่น

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4)$$

และ ν คือความถี่ของการสั่น

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (5)$$

นำสมการ (4) และ สมการที่ (5) แทนในสมการที่ (3) จะได้

$$\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6)$$

สำหรับโมเลกุล K คือค่าคงที่ของพันธะเดี่ยว พันธะคู่ และ พันธะสาม และจะพิจารณา มวล m

จากมวลลดทอน (μ) ส่งผลให้จุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลนั้น ไม่ได้รับผลกระทบจาก การสั่น

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่กับความยาวคลื่น

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำสมการที่ (7) และสมการที่ (8) แทนในสมการที่ (6) จะได้

$$\frac{c}{\lambda} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (9)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (10)$$

โดยทั่วไป ความยาวคลื่นของแสง หน่วยคือ nm ซึ่ง Raman spectrum ใช้เลขคลื่น (wavenumber: $\tilde{\nu}$) ที่มีหน่วยเป็น cm^{-1}) เนื่องจากเป็นส่วนโดยตรงของพลังงาน

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (11)$$

ทำการแปลงเป็นหน่วยในระบบ Centimeter-gram-second system CGS ในการคำนวณแทน นำสมการ (10) แทนในสมการที่ (11) จะได้

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (12)$$

เมื่อคำนวณเลขคลื่นของการสั่นจากโมเลกุลจะได้รับ Raman peak ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละโมเลกุล เก็บเป็นฐานข้อมูล ทำให้สามารถเปรียบเทียบพีคใน Raman spectrum ที่ได้จากการวัดกับฐานข้อมูล ทำให้ทราบโครงสร้างของโมเลกุลได้

2.3.3 กฎการเลือก[6-11]

กฎการเลือกอธิบายถึงความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนชั้นพลังงานภายในโมเลกุล สารบางชนิดเมื่อนำมาวัดโดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีหรือรามานสเปกโตรสโกปี พบว่า บางโหมดของการสั่นสามารถให้สัญญาณทั้งแบบอินฟราเรดและรามาน บางโหมดของการสั่น จะให้สเปกตรัมอย่างใดอย่างหนึ่ง โดยการสั่นของโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) จะเกิดสัญญาณแบบอินฟราเรด ส่วนสัญญาณรามานเกิดจากการสั่นของโมเลกุล มีการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว (Polarizability) ภายใต้สนามไฟฟ้า (Electric field : \vec{E}) โมเลกุลจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิด dipole moment (\vec{p}) ซึ่งแปรผันตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้า

$$\vec{p} \propto \vec{E}$$

หรือ
$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (13)$$

เมื่อ \vec{p} คือ Dipole moment

α คือ Polarizability ของพันธะเคมี

\vec{E} คือ สนามไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สนามไฟฟ้าของคลื่นแสงที่ตกกระทบกับโมเลกุลซึ่งขึ้นกับความถี่ของแสง และ polarizability (α) มีการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล (Q) เมื่อมีสนามไฟฟ้าระยะห่างระหว่างอะตอมจะเปลี่ยนไป จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง polarizability ภายในโมเลกุล

$$|\vec{E}| = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \quad (14)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) Q_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \quad (15)$$

นำสมการที่ 14 และ 15 แทนใน สมการที่ 13 จะได้ว่า

$$|\vec{p}| = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) Q_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \right] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \quad (16)$$

$$|\vec{p}| = \left[\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_1 t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) Q_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \right] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_1 t) \quad (17)$$

จากสมการที่ (17) จะใช้คุณสมบัติ

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)]$$

จะได้สมการ

$$|\vec{p}| = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_1 t) + \frac{Q_0 \vec{E}_0}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) [\cos(2\pi t(\nu_1 + \nu_0)) + \cos(2\pi t(2\nu_1 - \nu_0))] \quad (18)$$

เทอมแรกในสมการที่ (18) แทนการกระเจิงแสงแบบเรลีย์ที่ความถี่ ν_0 ส่วนในเทอมที่สอง และสามแทนการกระเจิงแสงแบบแอนติสโตกส์ที่ความถี่ $\nu_1 + \nu_0$ และแบบสโตกส์ที่ความถี่ $\nu_1 - \nu_0$ ตามลำดับ ถ้าต้องการให้เกิดการกระเจิงแบบรามาน ค่า α ของพันธะเคมีต้องมีการเปลี่ยนแปลง หรือ $\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0$ นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับระดับพลังงานการสั่น (Vibrational level : ν) ต้องมีค่า vibrational transitions เป็น $\Delta\nu = \pm 1$ และระดับพลังงานการหมุน (Rotational level : J) มีค่า rotational transitions เป็น $\Delta J = \pm 2$ ด้วย

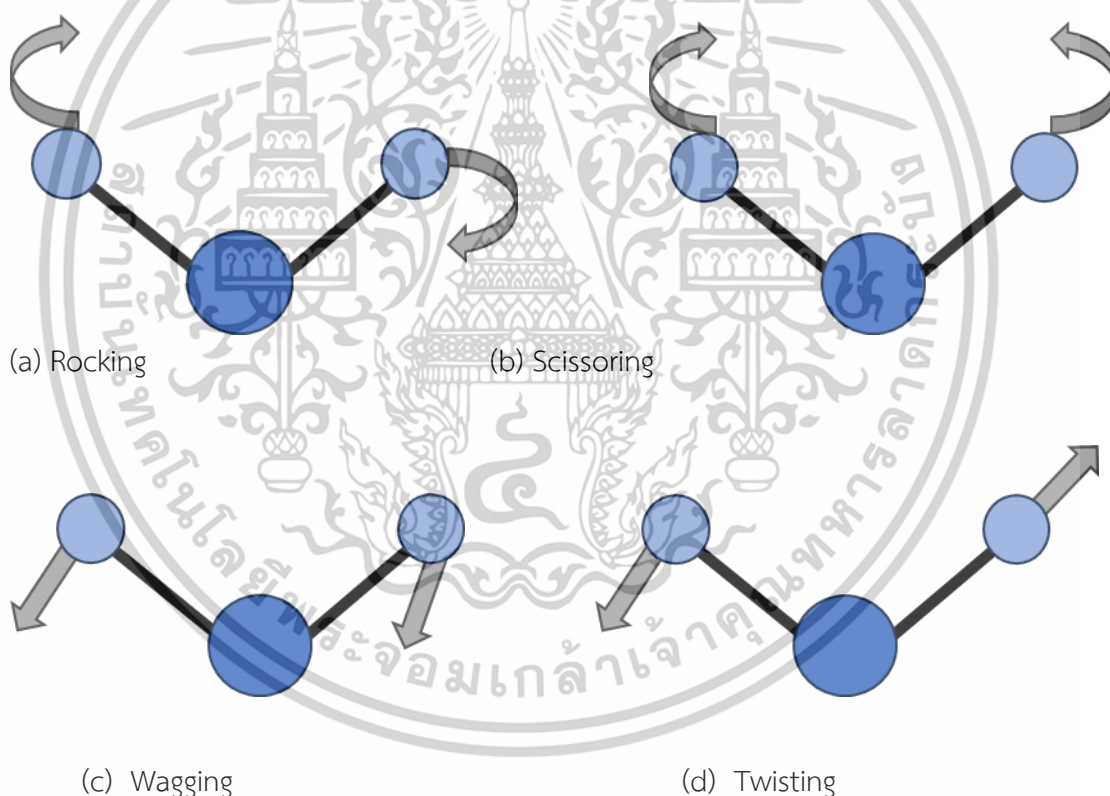
2.3.4 การสั่นของโมเลกุล (Molecular vibration)

การสั่นของโมเลกุลเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานสอดคล้องกับความถี่ในการสั่นจะทำให้โมเลกุลขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้น ส่งผลให้อะตอมในโมเลกุลเคลื่อนไหว ซึ่งโมเลกุลแต่ละชนิดจะมีความถี่ในการสั่นที่จำเพาะแตกต่างกัน ที่ทำให้สามารถนำสมบัตินี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารแต่ละชนิดได้ โดยทั่วไปโมเลกุลไม่เชิงเส้นที่มีจำนวน N อะตอม จะมีโหมดการสั่น เท่ากับ $3N-6$ โหมด แต่โมเลกุลเชิงเส้นจะมีโหมดการสั่น $3N-5$ โหมด เนื่องจากไม่พิจารณาการหมุนที่แกนของโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสั่นของโมเลกุลแบ่งออกเป็น 2 แบบ ได้แก่ การยืด-หดของพันธะ (Stretching vibration) เป็นการเคลื่อนที่ตามแนวแกนพันธะที่ต่อกันโดยเกิดการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างอะตอม อาจเพิ่มขึ้นหรือลดลง มี 2 แบบ คือ แบบสมมาตร (Symmetric stretching) และแบบไม่สมมาตร (Asymmetric stretching)

การงอ (Bending vibration) เป็นการเคลื่อนที่ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมุมพันธะ อาจเกิดการเคลื่อนที่ที่อยู่ในระนาบเดียวกัน (In-plane) หรือต่างระนาบกัน (Out-of-plane) ก็ได้ ลักษณะการสั่นแบบงอแบ่งออกเป็น 4 แบบได้แก่ การงอแบบ rocking มีลักษณะของการเปลี่ยนแปลงมุมในทิศเดียวกันบนระนาบเดียวกัน การงอแบบ scissoring มีลักษณะของการเปลี่ยนแปลงมุมในทิศตรงข้ามกันบนระนาบเดียวกัน การงอแบบ twisting เป็นการงอที่ไม่อยู่บนระนาบเดิม มีลักษณะเหมือนการแกว่งแขนไปในทิศทางเดียวกัน และการงอแบบ wagging เป็นการงอที่ไม่อยู่บนระนาบเดิม แต่ลักษณะเหมือนการแกว่งแขนไปในทิศทางตรงข้ามกัน



รูปที่ 2.2 การงอของพันธะ (a) Rocking (b) Scissoring (c) Wagging (d) Twisting

สารบางชนิดเมื่อนำไปวัดอินฟราเรดหรือรามานสเปกตรัมพบว่า บางโหมดของการสั่นสามารถให้ทั้งอินฟราเรดและรามานสเปกตรัม บางโหมดของการสั่นจะให้สเปกตรัมดังกล่าวอย่างใดอย่างหนึ่ง ดังนั้นจึงมีกฎของการเลือกสำหรับรามานสเปกตรัม ซึ่งมีด้วยกัน 3 ข้อดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1) โมเลกุลที่มีการสั่นแบบสมมาตร (center of symmetry) ถ้าบางโหมดของการสั่นให้ IR active การสั่นของโหมดนั้นจะเป็น Raman inactive หรือการสั่นของโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ แต่ถ้าการสั่นของโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้วขึ้นมาชั่วคราว (polarizability) ของพันธะเคมีจะให้ Raman active เช่น พิจารณาโมเลกุล N_2 O_2 และ Cl_2 เป็นต้น โมเลกุลดังกล่าวจะมีการสั่นแบบสมมาตร (โมเลกุลไม่มีขั้ว) และไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แต่จะมีการเปลี่ยนแปลง polarizability ของพันธะเคมี โมเลกุลดังกล่าวจะให้ Raman active และเป็น IR inactive และสำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง เช่น (Cl - Be - Cl) พบว่ามีอยู่หนึ่งโหมดของการสั่นที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่แต่มีการเปลี่ยนแปลง polarizability ของพันธะเคมีจึงให้รามานสเปกตรัมโดยพิจารณาโมเลกุลที่มีโครงสร้างเส้นตรง YXY ที่มีโหมดการสั่นดังนี้

2) โมเลกุลที่มีการสั่นแบบไม่สมมาตร (โมเลกุลมีขั้ว) จะให้ทั้ง IR และ Raman active เช่น CO_2

3) โมเลกุลของสารบางชนิดไม่ให้อินฟราเรดและรามานสเปกตรัมซึ่งจะพบในโมเลกุลที่มีการสั่นแบบบิด (twisting) พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทั้งโมเมนต์ขั้วคู่กับ polarizability ของพันธะเคมีที่เกิดขึ้นและหักล้างกันเอง จึงไม่ให้อินฟราเรดและรามานสเปกตรัม เช่น H_2O SO_2 เป็นต้น

2.4 Boxcar average[12-14]

Boxcar average คือค่าที่ใช้ในการลดความสัญญาณรบกวน โดยใช้สำหรับการปรับเปลี่ยนความถี่สูงในการช่วยกรองสัญญาณรามานของสัญญาณรามานได้ ซึ่งในการ Boxcar average ต้องคำนึงถึงการใช้ Integration time ให้เหมาะสม จึงจะได้สัญญาณรามานที่มีประสิทธิภาพ โดยจะทำให้สัญญาณนั้นน้อยลงแต่ก็มีผลทำให้สัญญาณที่ต้องการจะบันทึกนั้นลดลงไปด้วย

2.5 Vancouver Raman algorithm[15-16]

Vancouver Raman algorithm (VRA) เป็นอัลกอริทึมที่ใช้ในการลดสัญญาณรบกวน ซึ่งเป็นเทคนิคที่ช่วยในการลดสัญญาณรบกวนอย่าง Fluorescence และยังช่วยลดสัญญาณรบกวนที่เกิดจากการแทรกแซงของมนุษย์ ในการเลือกใช้วิธีนี้ก็เพราะว่าเป็นวิธีที่เรียบง่าย มีประสิทธิภาพและเร็วกว่าวิธีอื่นๆ

$$R_i(v) = O_{i-1}(v) - P_i(v) \quad (19)$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{(R_i(v_1) - \bar{R})^2 + (R_i(v_2) - \bar{R})^2 + \dots + (R_i(v_N) - \bar{R})^2}{N}} \quad (20)$$

$$\bar{R} = \frac{R(v_1) + R(v_2) + \dots + R(v_N)}{N} \quad (21)$$

เป็นการอธิบายถึงวิธีการลบสัญญาณรบกวนอย่าง fluorescence โดยการพัฒนาโปรแกรมเพื่อลบสัญญาณรบกวนด้วยวิธี polynomial fitting เพื่อลบสัญญาณรบกวนของ fluorescence ในขณะเดียวกันก็ลดการลบสัญญาณรามานที่ต้องการให้น้อยที่สุด แต่วิธีนี้มีแนวโน้มที่จะผิดพลาดจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเลือกลำดับพหุนามที่ไม่เหมาะสม ดังนั้น Lieber และ Mahadevan-Jansen ได้เสนอวิธีการ ModPoly (Modified Multi-Polynomial Fitting) โดยความได้เปรียบหลักคือความเรียบง่าย มีประสิทธิภาพและเร็วกว่าวิธีอื่นๆ วิธีการ ModPoly คือขั้นตอนการทำพหุนามแบบวนซ้ำ ซึ่งสัญญาณรามานดั้งเดิมจะถูกเปรียบเทียบกับแบบจำลองพหุนามในแต่ละรอบ บริเวณที่ตำแหน่งที่สัญญาณดั้งเดิมนั้นต่ำกว่าแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งไว้จะใช้ข้อมูลดั้งเดิม ในขณะที่บริเวณตำแหน่งสัญญาณดั้งเดิมนั้นสูงกว่าแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งไว้ ในวิธี ModPoly สัญญาณรบกวนที่มากกว่าแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งจะถือว่าไม่เป็นสัญญาณ Raman ดังนั้นจึงถูกแทนที่ด้วยแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งในรอบถัดไปของการ polynomial fitting ใช้เวลาในการคำนวณซ้ำ 20 ถึง 500 ครั้งซึ่งอาจใช้เวลาานพอสมควร และมีการแทรกแซงจากมนุษย์ในขั้นตอนการทำ ซึ่งสำหรับลบบัญญาณรบกวน fluorescence ในทางปฏิบัติจะต้องลดการแทรกแซงของมนุษย์โดยตรง ดังนั้นวิธี ModPoly จึงได้รับการแก้ไขโดยใช้ชื่อว่า I-ModPoly (Improved Modified Multi-Polynomial Fitting) เพื่อให้ได้รับสัญญาณรามานที่บริสุทธิ์มากขึ้น โดยแทนที่จะเปรียบเทียบสัญญาณดั้งเดิมกับแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งเป็นมาตรฐานในการสร้างข้อมูลสำหรับอินพุตรอบถัดไปเช่นเดียวกับวิธีการ ModPoly การเปรียบเทียบกับผลรวมของแบบจำลองพหุนามที่ปรับแต่งบวกกับค่าของส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานแทน และเพื่อลดความผิดพลาดของการ polynomial fitting สัญญาณในบริเวณจุด peak ที่สำคัญจะถูกลบออกจากรอบของการปรับแต่งถัดต่อไป การลบจุด peak จะเกิดขึ้นในการทำซ้ำครั้งแรกเท่านั้นเพื่อป้องกันการลบข้อมูลอย่างไม่จำเป็นขั้นตอนการ polynomial fitting

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง[17-22]

ปรากฏการณ์รามานถูกค้นพบครั้งแรกโดย sir c.v. Raman และได้ตีพิมพ์ผลงานเมื่อปี ค.ศ. 1928 [17]

เทคนิครามานสเปกโตรสโกปีได้ถูกพัฒนาให้มีการประมวลผลที่สามารถกำจัดการกระเจิงแสงของบรรจุภัณฑ์โปร่งใสออกไป เช่น แก้วหรือพลาสติก และได้นำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อาทิ การวิเคราะห์โครงสร้างทางกายภาพของวัสดุหรือ วิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ วิเคราะห์โครงสร้างผิวของแผ่นเวเฟอร์ เพื่อหาร่องรอยความเสียหาย การจำแนกวัตถุพยานหรือจำแนกยาเสพติดในงานด้านอาชญากรรม วิเคราะห์ห้องค์ประกอบของยา ใช้พิสูจน์หรือจำแนกยาชนิดต่างๆ ดังนั้นเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีจึงเป็นเทคนิคที่มีความน่าสนใจ ในการนำมาศึกษา และใช้เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ [18]

Recent advances in the application of transmission Raman spectroscopy to pharmaceutical analysis. งานวิจัยของ Kevin Buckley, Pavel Matousek เป็นการพัฒนาระบบรามานแบบ TRS เพื่อทำความเข้าใจทั้งกลไกทฤษฎีเบื้องต้นและการประยุกต์การใช้งานที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์นี้ให้มีศักยภาพสูงในการเป็นเครื่องมือหลักสำหรับการวิเคราะห์ยาในอุตสาหกรรม ทั้งในด้าน การควบคุมคุณภาพแบบไม่ทำลาย, แม่นยำ, และรวดเร็ว โดยเฉพาะในยุคที่อุตสาหกรรมมุ่งสู่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การตรวจสอบแบบ real-time จนได้มีการพัฒนาเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี เพื่อใช้สำหรับวิเคราะห์ชนิดของวัสดุที่ใช้เวลาในการตรวจวิเคราะห์สารโดยใช้เวลาไม่นาน จึงทำให้สามารถตรวจวัดได้แบบเวลาจริง อีกทั้งยังไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวอย่างมากเกินไป สามารถใช้ตรวจวัดสารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส ของเหลว และของแข็งได้ [19]

จากนั้นได้พัฒนาต่อเป็นงานวิจัย Spatial-heterodyne spectrometer for transmission-Raman observations เป็นการออกแบบ Transmission-Raman Spectroscopy. โดยให้แสงเลเซอร์ทะลุผ่านตัวอย่างไปยังตัวรับแสง ซึ่งเหมาะกับการวิเคราะห์ภายในเนื้อวัสดุ เช่น ยาเม็ด หรือวัสดุทึบแสง เป็นยาเม็ดที่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต ใช้เป็นตัวอย่างหลักในการทดสอบสัญญาณ เนื่องจากมีโครงสร้างทึบและเหมาะกับการส่องผ่านด้วยเลเซอร์ [20]

Development of Transmission Raman Spectroscopy towards the In Line, High Throughput and Non-Destructive Quantitative Analysis of Pharmaceutical Solid Oral Dose. งานวิจัยของ Julia Griffen, Andrew Owen, Pavel Matousek การศึกษาต่อจากงานวิจัยก่อนหน้านี้ พัฒนา TRS เพื่อให้สามารถวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารออกฤทธิ์ในเม็ดยาได้โดยไม่ต้องบดหรือเตรียมตัวอย่าง และเพิ่มความสามารถในการใช้งานจริงในสายการผลิตยาทางอุตสาหกรรม ทำการเปรียบเทียบกับเทคนิคอื่นกับ Backscattered Raman โดยผลที่ได้จากการวัดนั้น การทดลองแบบสะท้อน พบว่าสัญญาณรามานลดลง ซึ่งผลที่ได้ตรงข้ามกับการวัดแบบการส่องผ่านจะมีสัญญาณที่ดีกว่าและชัดเจนกว่า [21]

Development of a compact, handheld Raman instrument with no moving parts for use in field analysis งานวิจัยของ งานวิจัยนี้ นำเสนอการพัฒนาอุปกรณ์ Raman Spectroscopy แบบพกพา ที่มีขนาดกะทัดรัด และไม่มีชิ้นส่วนที่เคลื่อนไหว เพื่อการใช้งานภาคสนาม เช่น การตรวจสอบสารเคมีหรือวัตถุอันตรายนอกห้องแล็บ สามารถตรวจวัดตัวอย่างจริงได้อย่างแม่นยำสัญญาณ Raman ชัดเจน แม้ในสภาพแวดล้อมภาคสนามที่มีสัญญาณรบกวน ข้อจำกัด อาจมีข้อจำกัดด้าน resolution เทียบกับเครื่องตั้งโต๊ะและยังอยู่ในช่วงการพัฒนาเพื่อเพิ่มความแม่นยำและช่วงสเปกตรัม [22]

ในปัจจุบันได้มีการใช้รามานสเปกโตรสโกปีได้ประยุกต์ใช้กับด้านเภสัชกรรมมากขึ้น เนื่องจากสามารถวิเคราะห์ได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ต้องเตรียมสาร และไม่ทำลายสารตัวอย่าง ซึ่งการวัดแบบนี้มีศักยภาพมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

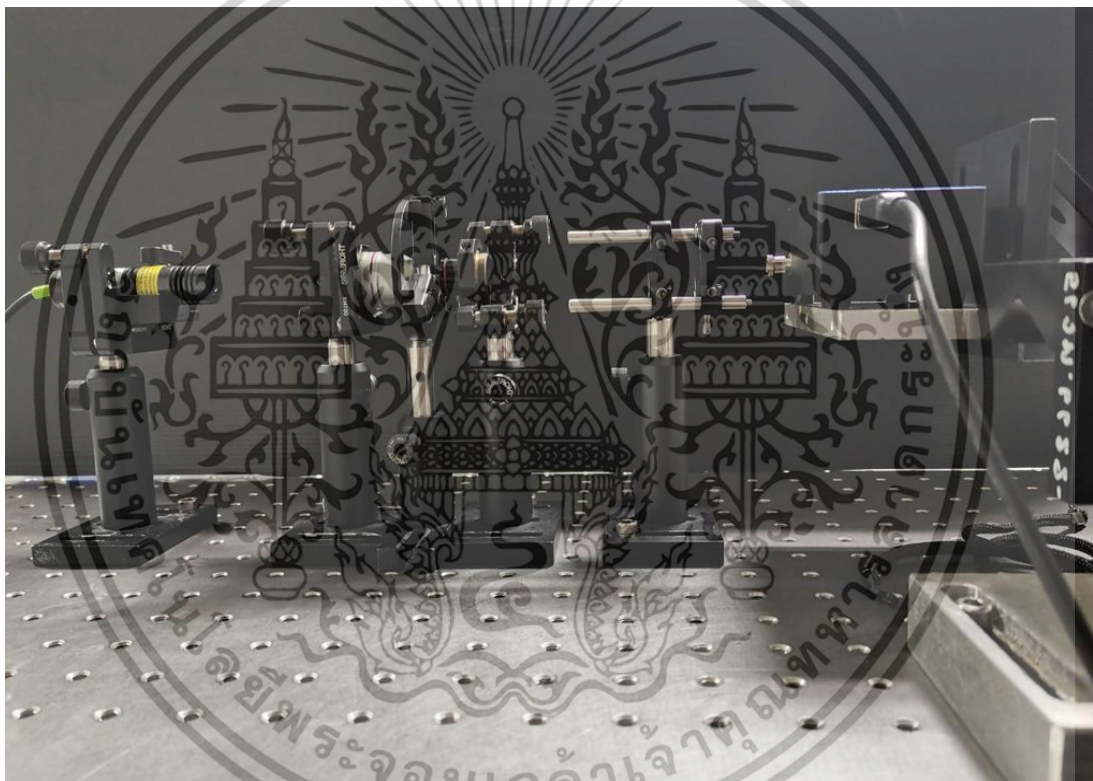
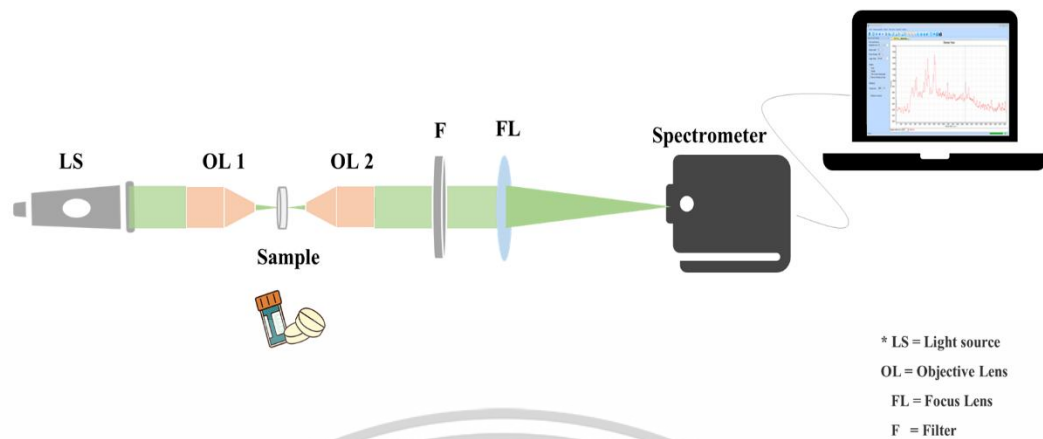
วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะอธิบายเกี่ยวกับวิธีดำเนินการทำงานในการศึกษาระบบรามานสเปกโตรสโกปี ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

ในส่วนที่หนึ่งจะเป็นการออกแบบระบบรามาน โดยเราแบ่งการออกแบบระบบเป็น 2 ระบบ ระบบรามานแบบส่งผ่านและระบบรามานการสะท้อน ผู้วิจัยเลือกใช้ฟิลเตอร์แบบ Longpass Filter (แผ่นกรองแสงผ่านยาว) เป็นฟิลเตอร์ที่ ยอมให้แสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่าผ่านได้ (longer wavelength) และ ปิดกั้นแสงที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า (shorter wavelength) โดย Raman Spectroscopy: ใช้ปิดกั้นเลเซอร์ความยาวคลื่นต่ำ และให้แสง Raman shift (Stokes) ผ่าน จากนั้นเมื่อทำการออกแบบเสร็จแล้วจะเป็นในส่วนที่สองคือ การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

3.1 ระบบรามานแบบส่งผ่าน

ผู้วิจัยออกแบบระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน ตามรูปที่ 3.1 ซึ่งมีแหล่งกำเนิดแสงที่เป็นเลเซอร์ฮีเลียมที่มีความยาวคลื่น 532 nm และมีความเข้มแสง 200 mW แสงจะส่งผ่านไป objective lens 1 (OL1) ที่ใช้สำหรับรวมแสงโดยจะทำให้แสงมีขนาดที่เล็กลง แล้วจากนั้นจะไปโฟกัสที่ตัวอย่าง เพื่อเป็นกระตุ้นให้เกิดสัญญาณรามานแล้วส่งผ่านเข้าไปใน objective lens 2 (OL2) จากนั้นจะใช้ฟิลเตอร์ เพื่อใช้ในการกรองแสงเลเซอร์ออกจากสัญญาณรามานที่ได้จากวัตถุตัวอย่าง ซึ่งผู้วิจัยเลือกใช้ฟิลเตอร์แบบ Long Pass โดยจะมีคุณสมบัติเป็นแผ่นกรองแสงที่ปิดกั้นแสงที่มีความยาวคลื่นที่สั้นกว่าที่กำหนดไม่ให้อ่านผ่านได้ แต่แสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่าที่กำหนดจะสามารถผ่านได้ จากนั้นจะใช้ไฟก๊สเลนส์จะโฟกัสแสงเข้าไปที่เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (BIM-6001) สัญญาณรามานจากการวัดจะส่งผ่านสาย USB ที่ได้ทำการต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ ที่ติดตั้งโปรแกรมวิเคราะห์สัญญาณ และทำการประมวลผลตามลำดับ

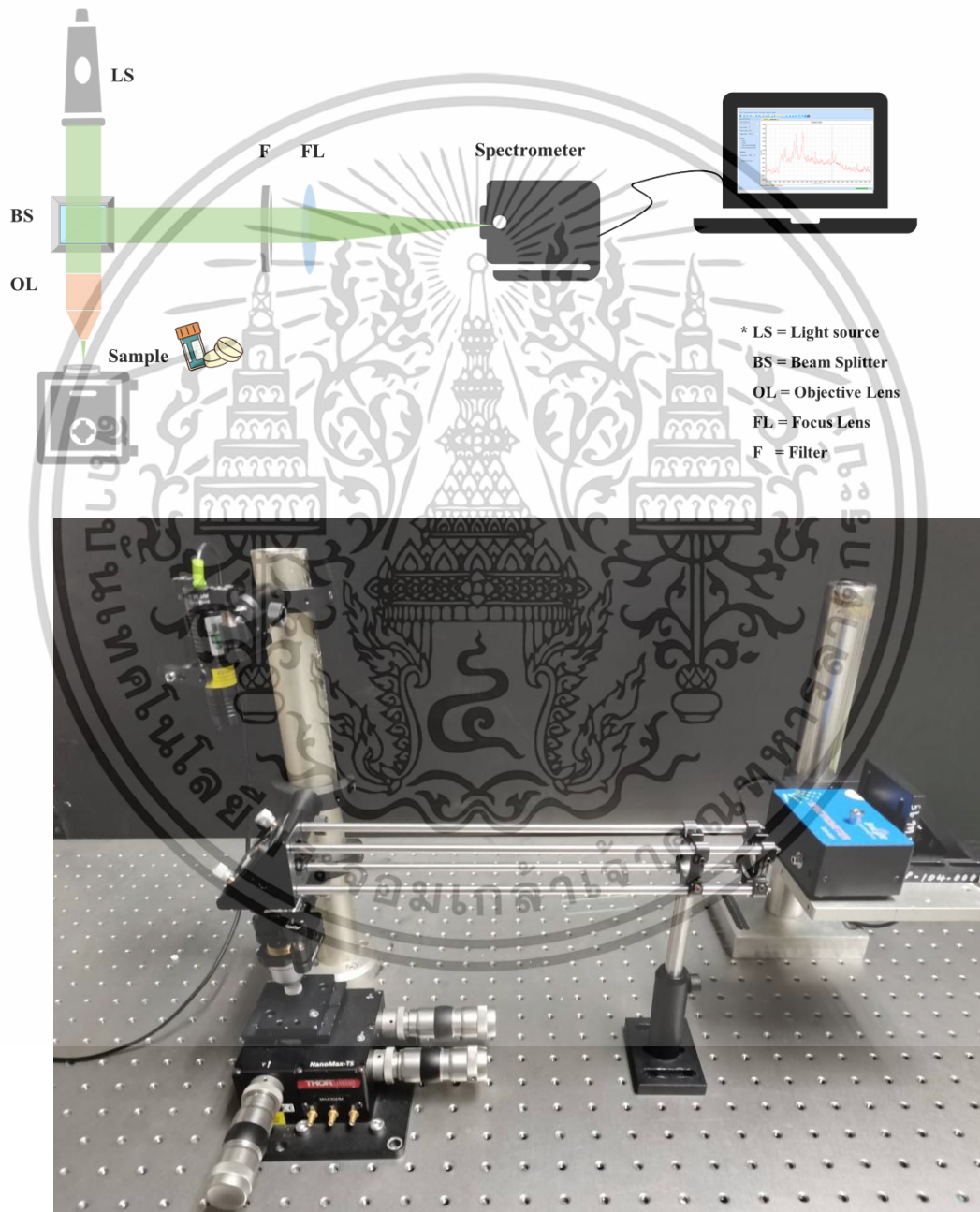


รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงภาพไดอะแกรมระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่านและระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน

3.2 ระบบรามานแบบสะท้อน

ผู้วิจัยได้ทำการออกแบบระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน ตามรูปที่ 3.2 ซึ่งมีแหล่งกำเนิดแสงที่เป็นเลเซอร์ฮีเลียมที่มีความยาวคลื่น 532 nm และมีความเข้มแสง 200 mW แสงจะส่งผ่านไปที่ Beam splitter ที่มีหน้าที่ในการใช้สำหรับแยกแสง โดยแสงส่วนที่ผ่าน Beam splitter ไปนั้นจะส่งผ่านไปที่ objective lens (OL) ที่ใช้สำหรับรวมแสงโดยจะทำให้แสงมีขนาดที่เล็กลง แล้วไปเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โพกัสที่สารตัวอย่าง เพื่อจะเป็นกระตุ้นให้เกิดสัญญาณรามาน ซึ่งจากนั้นจะเกิดการกระเจิงของแสง แล้วสะท้อนกลับมาเข้าที่ objective lens (OL) และ beam splitter โดยจะมีแสงแยกไปตกกระทบลงบนฟิลเตอร์ ซึ่งใช้เป็น long pass Filter เพื่อกรองแสงเลเซอร์ออกจากสัญญาณรามานที่ได้จากสารตัวอย่าง จากนั้นจะใช้โพกัสเลนส์ทำการโพกัสแสงเข้าไปที่เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ (BIM-6001) โดยสัญญาณรามานจากการวัดจะส่งผ่านสาย USB ที่ได้ทำการต่อเข้ากับเครื่องคอมพิวเตอร์ ที่ติดตั้งโปรแกรมวิเคราะห์สัญญาณ และทำการประมวลผลตามลำดับ



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงภาพไดอะแกรมระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อนและระบบรามาน

สเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

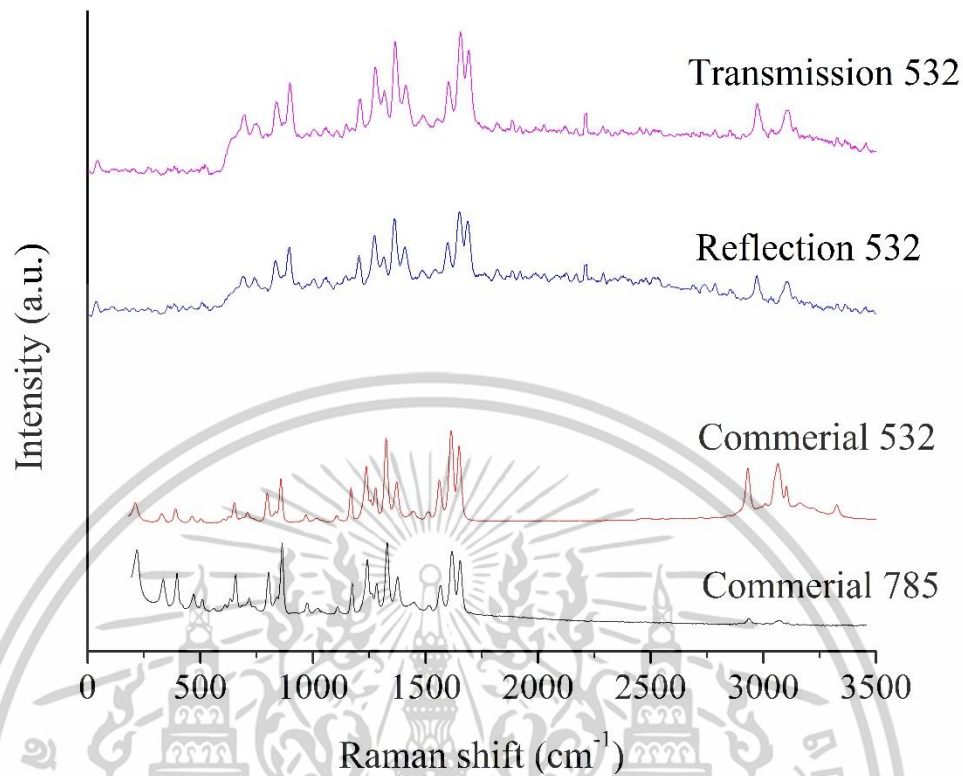
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในการทดสอบประสิทธิภาพของระบบรามานสเปกโทรสโกปีนั้น ผู้วิจัยได้ออกแบบการทดลองออกเป็น 2 ระบบ คือการทดลองระบบรามานสเปกโทรสโกปีแบบส่งผ่านกับการทดลองระบบรามานสเปกโทรสโกปีแบบสะท้อน ซึ่งได้เลือกใช้ตัวอย่างที่นำมาทดลองเป็นยาพาราเซตามอล

สำหรับการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้มาจากสเปกโตรมิเตอร์เป็นข้อมูลที่ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน (Raman shift : cm^{-1}) ในหน่วย cm^{-1} เพื่อให้สามารถแสดงผลการทดลองให้อยู่ในรูปแบบของสเปกตรัมรามานและนำมาใช้ในการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุชนิดของสารตัวอย่างได้และช่วยให้เห็นวิทยาศาสตร์วิเคราะห์การสั่นของโมเลกุลได้ง่าย เพราะการสั่นของพันธะ (vibration modes) มีพลังงานที่แน่นอน การแสดงค่า shift เป็น cm^{-1} (แทนที่จะเป็น nm หรือ Hz) แสดงให้เห็นชัดเจนว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน สามารถนำมาใช้ร่วมกับ IR Spectroscopy ได้ เทคนิค IR และ Raman ต่างก็ตรวจการสั่นของพันธะจึงสามารถเทียบตำแหน่งพีคได้ทันที การที่จะให้สัญญาณรามานมีประสิทธิภาพที่ดีได้นั้นในการทดลองสารตัวอย่างได้ทำการควบคุมพารามิเตอร์ที่เป็น Integration time, Scan average, Boxcar width order และจากนั้นนำมาวิเคราะห์สัญญาณรบกวน (signal to noise ratio) โดยผลการทดลองจะทำการศึกษาพารามิเตอร์ต่างๆ ดังที่จะกล่าวต่อไปในบทนี้

4.1 การเปรียบเทียบผลลัพธ์ระหว่างสเปกโทรสโกปีรามานที่ออกแบบกับสเปกโทรสโกปีรามานเชิงพาณิชย์

จากรูปที่ 4.1 การเปรียบเทียบผลลัพธ์ระหว่างสเปกโทรสโกปีรามานที่ออกแบบกับสเปกโทรสโกปีรามานเชิงพาณิชย์ โดยสเปกตรัมของแสงอยู่ที่ความยาวคลื่น 785 นาโนเมตร เป็นผลลัพธ์จากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ โดยสเปกตรัมของแสงอยู่ที่ความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร เป็นผลลัพธ์จากเครื่อง Thermo Almega XR 532 nm. จะเห็นได้ว่า ความเข้มของสัญญาณรามานที่ได้จากทั้งระบบรามานสเปกโทรสโกปีแบบส่งผ่าน (TRS) และระบบรามานสเปกโทรสโกปีแบบสะท้อนกลับ (RRS) มีความเข้มของสัญญาณรามานที่ใกล้เคียงกันกับรามานเชิงพาณิชย์

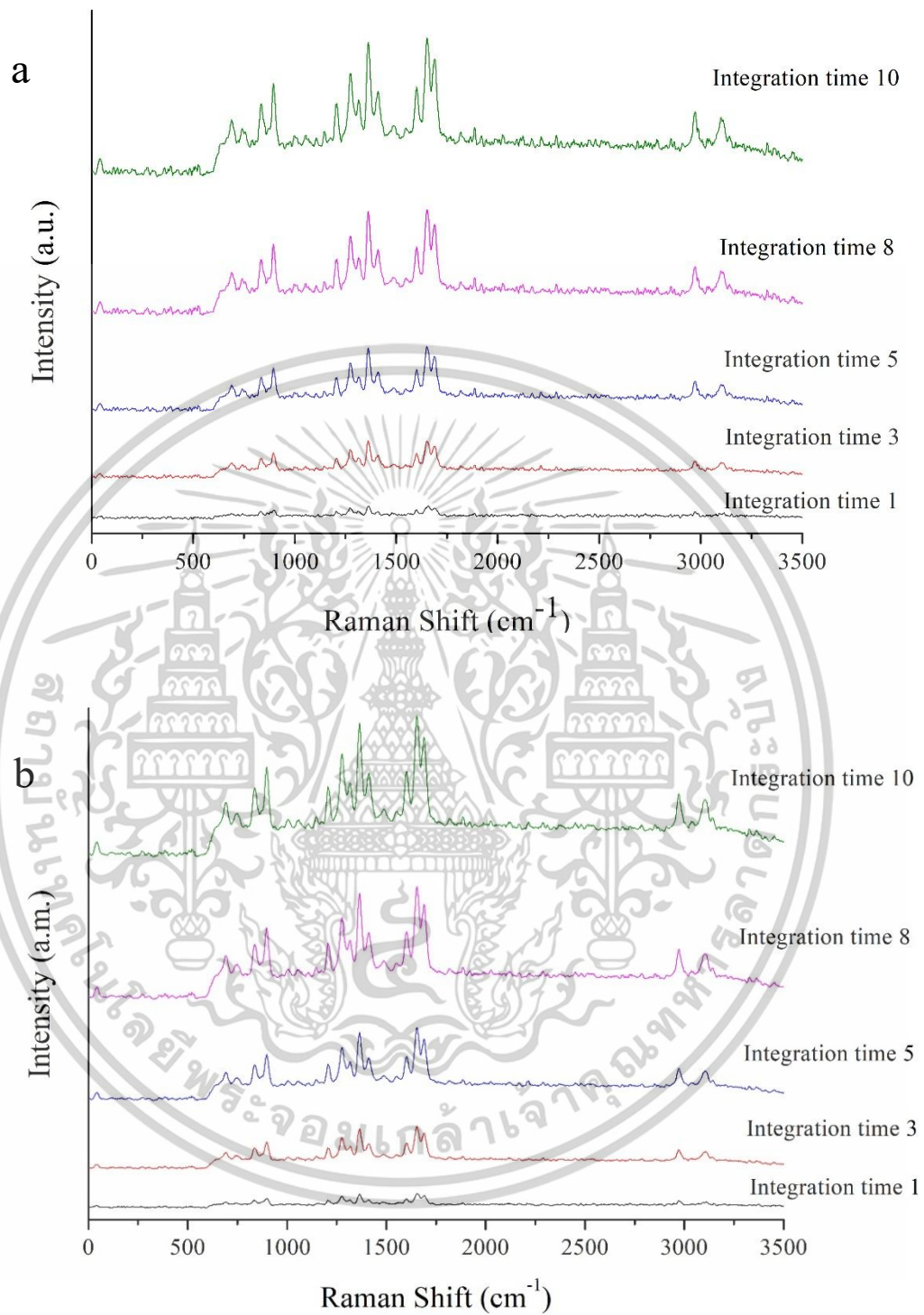


รูปที่ 4.1 การเปรียบเทียบผลลัพธ์ระหว่างสเปกโทรสโกปีรามานที่ออกแบบกับสเปกโทรสโกปีรามานเชิงพาณิชย์ โดยสเปกตรัมของแสงอยู่ที่ความยาวคลื่น 785 นาโนเมตร เป็นผลลัพธ์จากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ โดยสเปกตรัมของแสงอยู่ที่ความยาวคลื่น 532 นาโนเมตร เป็นผลลัพธ์จากเครื่อง Thermo Almega XR 532 nm.

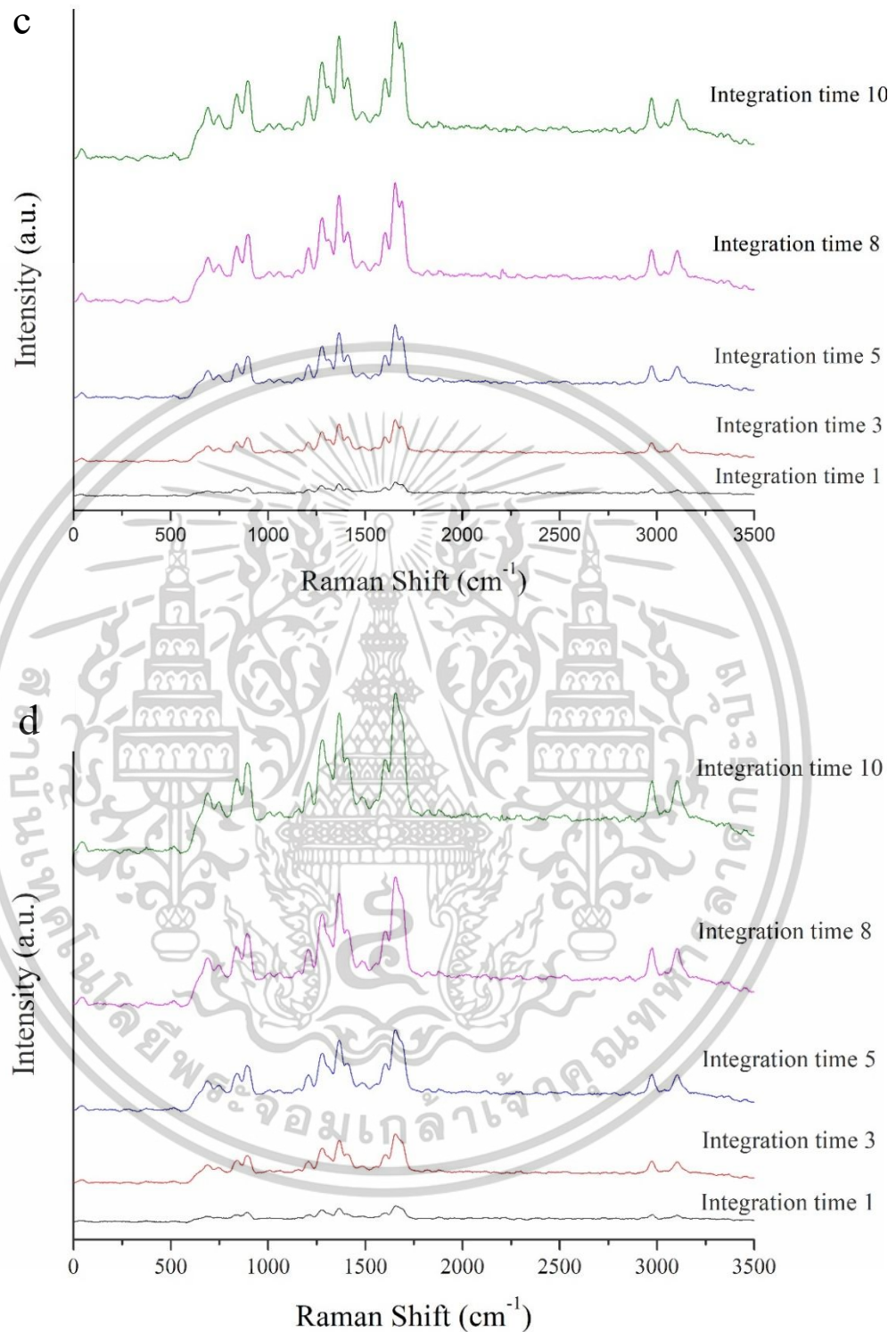
4.2 สเปกโทรสโกปีแบบส่งผ่าน

จากรูปที่ 4.2 เป็นการแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน (Raman shift : cm^{-1}) โดยได้กำหนดให้มีค่า Boxcar width order 1^{st} และ Scan average 1 ซึ่งจะดูการเปลี่ยนแปลงของค่า Integration time โดยจะทำการเลือก Integration time 1 s, 5 s, 8 s, 10 s ซึ่งสัญญาณรามานในแต่ละช่วงนั้นจะเห็นว่าสัญญาณรบกวนจะเยอะมาก แต่ค่าของสัญญาณรามานก็สูงเช่นกัน และเมื่อทำการเพิ่ม integration time สัญญาณรามานที่ได้ก็ยิ่งสูงขึ้นเช่นกัน ซึ่งจากกราฟจะเห็นว่าที่ integration time 10 s สัญญาณรามานจะสูงและมีความชัดเจนแต่ก็มีสัญญาณรบกวนที่เยอะ จึงได้ทำการเพิ่ม boxcar width ซึ่งจะมีส่วนช่วยในการลดสัญญาณรบกวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน (a) Boxcar width order 1st (b) Boxcar width order 3rd (c) Boxcar width order 5th (d) Boxcar width order 10th

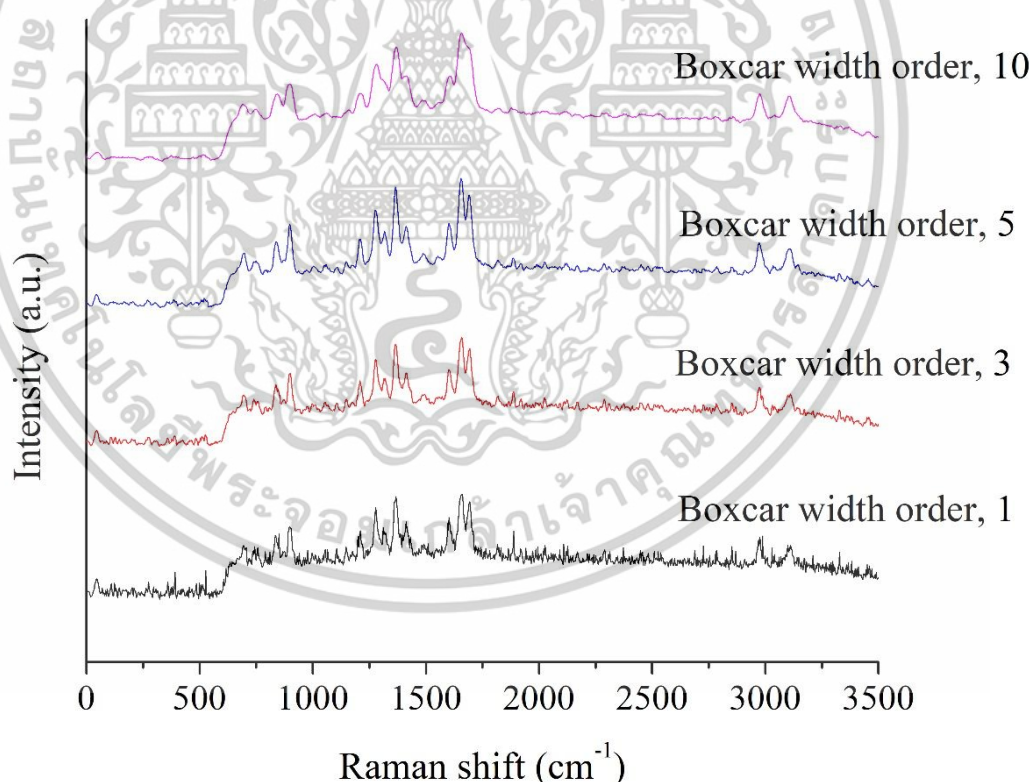
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.3 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน (Raman shift : cm^{-1}) โดยทำการกำหนด Integration time 10 s และ scan average 1 โดยทำการเลือก Boxcar width order 1st, 3rd, 5th, 10th จากกราฟจะเห็นได้ว่าการที่เราใช้ boxcar width จะทำให้สัญญาณรบกวนนั้นลดลงไปได้ เมื่อนำมาพิจารณา

Boxcar width order 1st จะพบว่าสัญญาณรามานที่ชัดเจนแต่สัญญาณรบกวนที่ออกมาพร้อมกับสัญญาณรามานก็เยอะ

Boxcar width order 3rd กับ 5th เมื่อพิจารณาเห็นพบว่าทั้งสองกราฟให้สัญญาณที่ใกล้เคียงกัน สัญญาณรบกวนลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับ Boxcar width order 1st แต่เมื่อนำมาพิจารณาอย่างถี่ถ้วนจะเห็นว่าที่ boxcar width order 5th จะให้สัญญาณรามานที่ดีกว่า โดยที่สัญญาณรบกวนจะลดลงไปได้เยอะกว่าและสัญญาณรามานที่ได้ก็ยังคงมีความชัดเจน

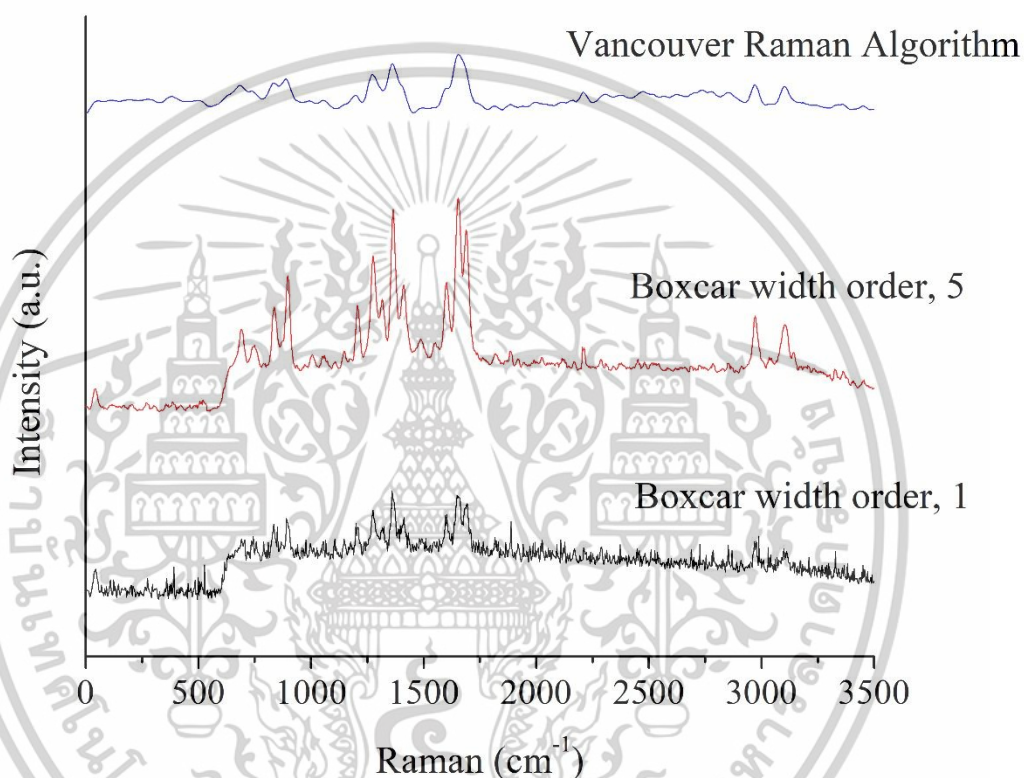
Boxcar width order 10th สัญญาณรบกวนที่ได้นั้นหายแต่ก็ส่งผลให้สัญญาณรามานที่ได้นั้นหายไปด้วยเช่นกัน และส่งผลให้บางช่วงของสัญญาณรามานที่บ่งบอกว่าเป็นสัญญาณของพาราเซตามอลนั้นหายไปด้วยเช่นกัน



จากรูปที่ 4.3 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.4 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มแสงและความยาวคลื่น (Raman shift) โดยทำการเปรียบเทียบกับ Vancouver Raman algorithm จะเห็นได้ว่า สัญญาณรามานที่ได้โดยวิธี VRA จะมีสัญญาณรามานที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ 5th order of Boxcar width จะแสดงสัญญาณรามานได้ดีกว่า ถึงแม้ว่าสัญญาณรามานที่ได้โดยวิธี VRA อัตลักษณ์การเปลี่ยนแปลงรามานของพาราเซตามอลจะสูญหายไปเล็กน้อยจากต้นฉบับ แต่จุดสูงสุดหลักของสัญญาณการเปลี่ยนแปลงรามานของพาราเซตามอลก็ยังคงแสดงให้เห็น

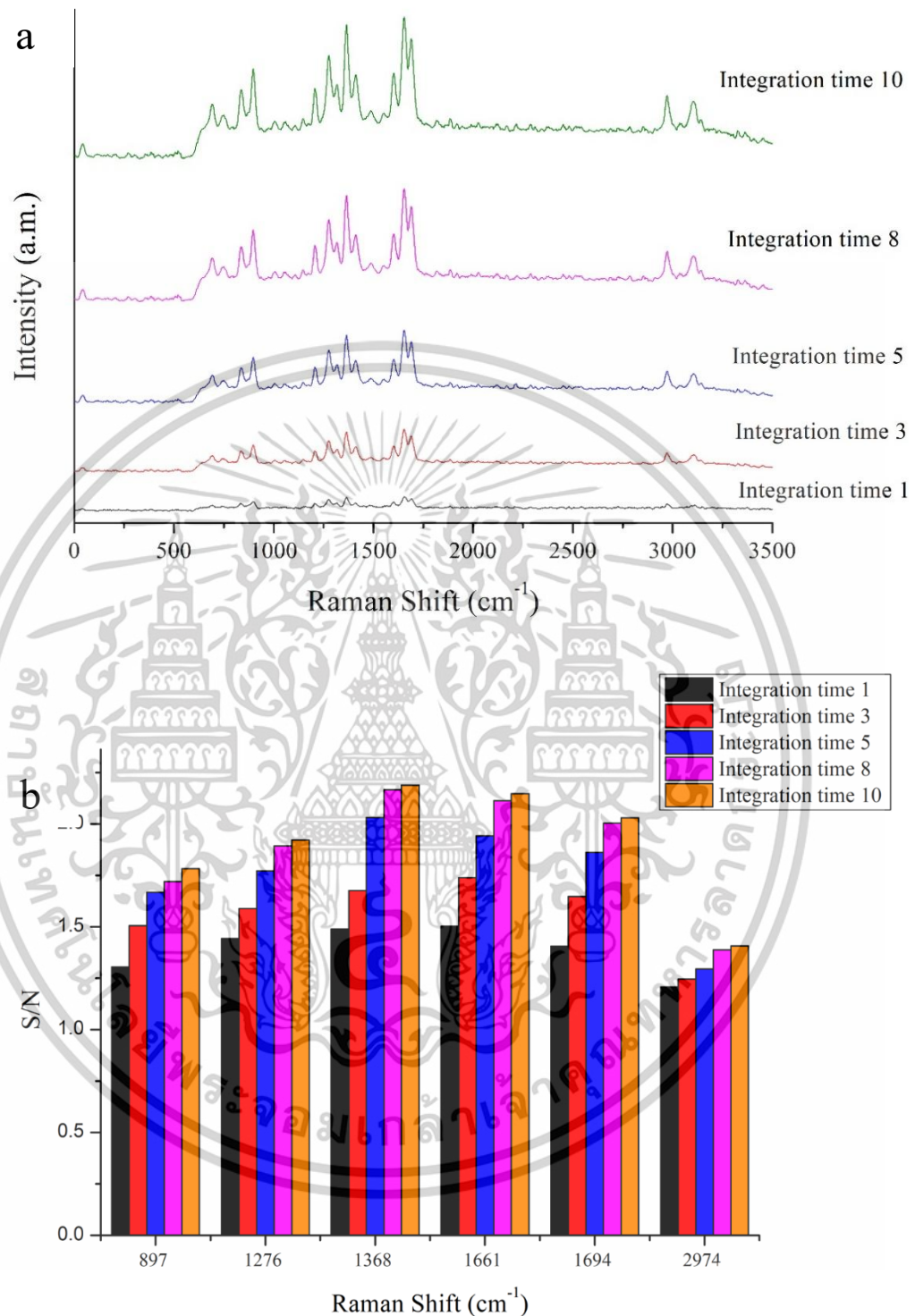


รูปที่ 4.4 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มแสงและความยาวคลื่น (Raman shift) โดยทำการเปรียบเทียบกับ Vancouver Raman algorithm

สัญญาณรบกวน (signal-to-noise ratio)

โดยกำหนดให้ Boxcar width order 5st และ Scan average 1 ทำการดูการเปลี่ยนแปลงของ Integration time 1 s, 3 s, 5 s, 8 s, 10 s ซึ่งจะพบว่า Integration time ทำให้ signal to noise ratio มีสัญญาณที่ดีขึ้น ดังจะเห็นในรูปที่ 4.5 ดังที่แสดง จะเห็นได้ว่า integration time 10 s สัญญาณที่ออกมาจะให้สัญญาณที่ออกมาจะดีที่สุด เมื่อทำการเพิ่มหรือลด integration time จะส่งผลทำให้ค่าของ signal to noise ratio จะเพิ่มขึ้นหรือลดลงด้วยเช่นกัน ซึ่งหากเราใช้เวลาในการเก็บ integration time ก็จะมีส่งผลดีต่อสัญญาณรามานที่เราเก็บข้อมูล

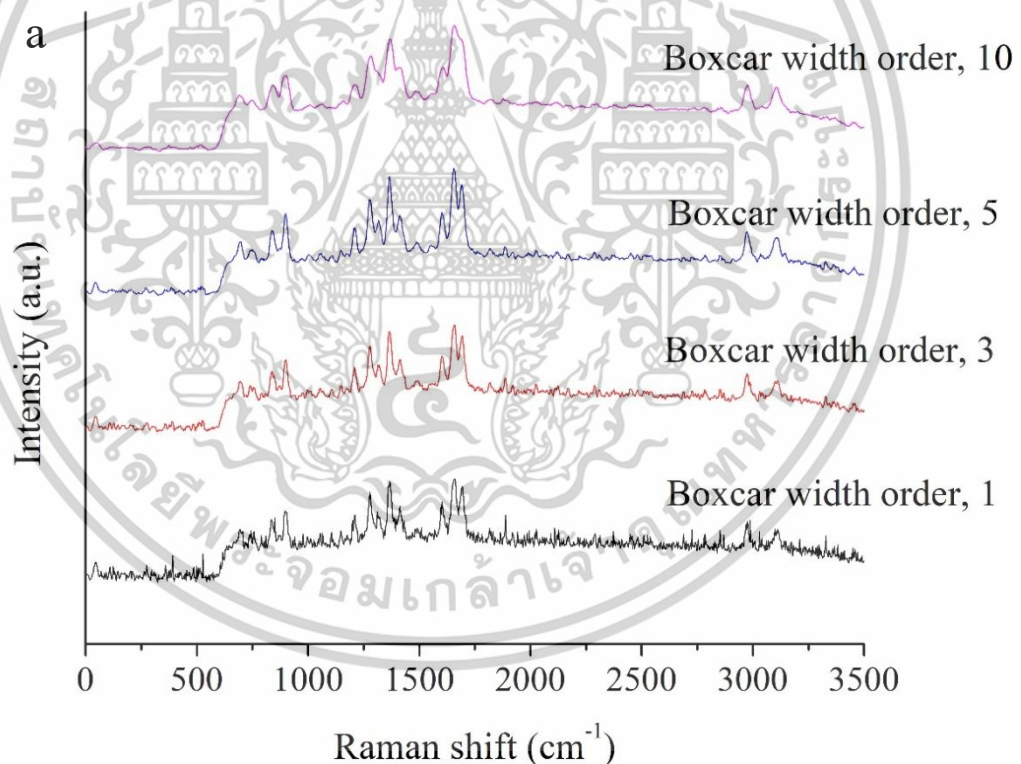
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



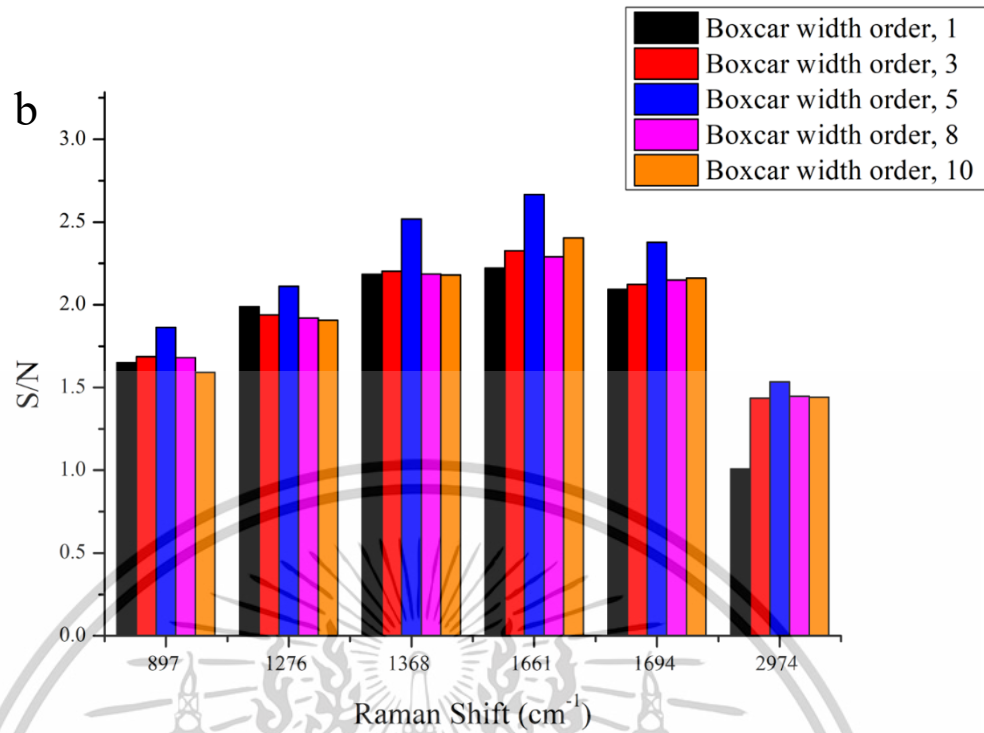
รูปที่ 4.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน
 (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทำการกำหนดให้ Integration time 10 และ Scan average 1 โดยสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงของ boxcar width order 1st, 3rd, 5th, 10th จากนั้นนำค่ามาเปรียบเทียบกับค่าที่เป็น signal to noise ratio จะเห็นได้ว่า boxcar width order 5th สัญญาณที่ออกมาจะให้ผลที่ออกมาดี ซึ่งระบบรามาแบบส่งผ่านจะให้สัญญาณที่ดีที่มีความเข้มแสงที่สูงการเลือก boxcar width มาใช้ไม่จำเป็นที่จะต้องใช้เยอะ เพราะถ้าหากเลือกใช้ค่า boxcar width ที่มากขึ้นสัญญาณรบกวนจะลดลง แต่ก็ส่งผลทำให้สัญญาณของรามาตกลงไปด้วยเช่นกัน ซึ่ง boxcar width 5th จึงเป็นค่าที่เหมาะสม boxcar width 5th จะให้สัญญาณที่ดีกว่าดังภาพที่แสดง ในส่วนของ boxcar width order 1st, 3rd, 10th จะได้ signal to noise ratio ไม่ค่อยต่างกัน การเพิ่ม boxcar width order 10th ไม่ได้ทำให้ signal to noise ratio ดีขึ้น เนื่องจาก boxcar width order ที่สูงนั้น นอกจากจะช่วยในการลด noise แล้ว ยังลด Raman signal ด้วย และการเลือก boxcar width order 1 จะให้ผลไม่ดีกับพิกที่สูง เนื่องจากไม่ได้ลด noise เท่าที่ควร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

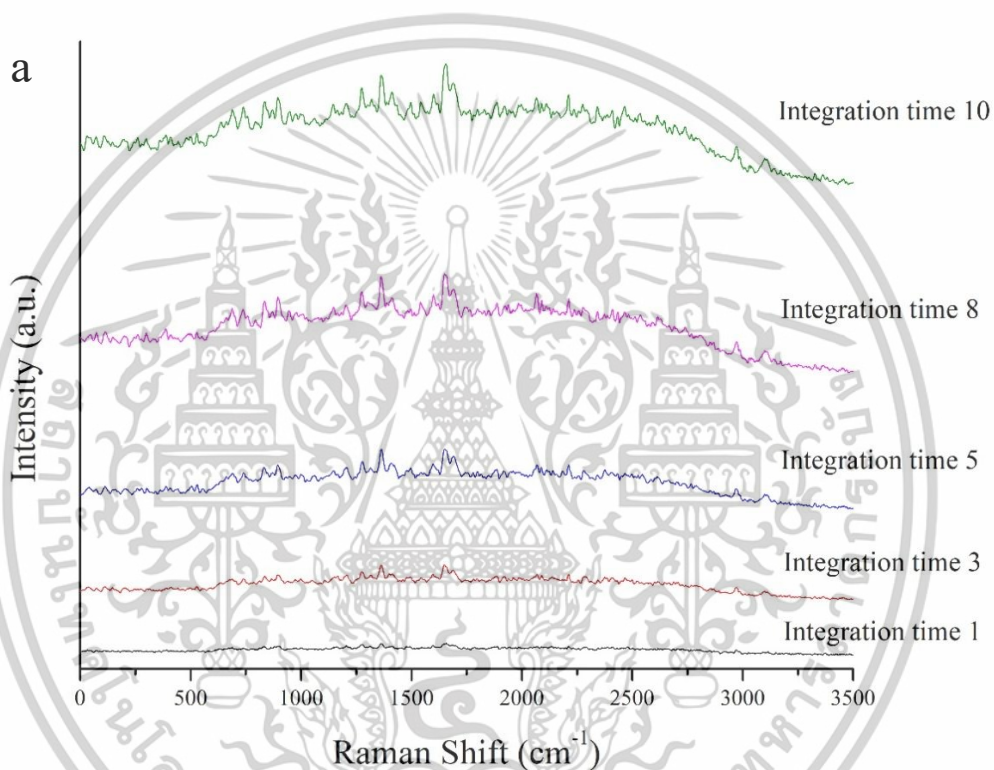


รูปที่ 4.6 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน
 (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน

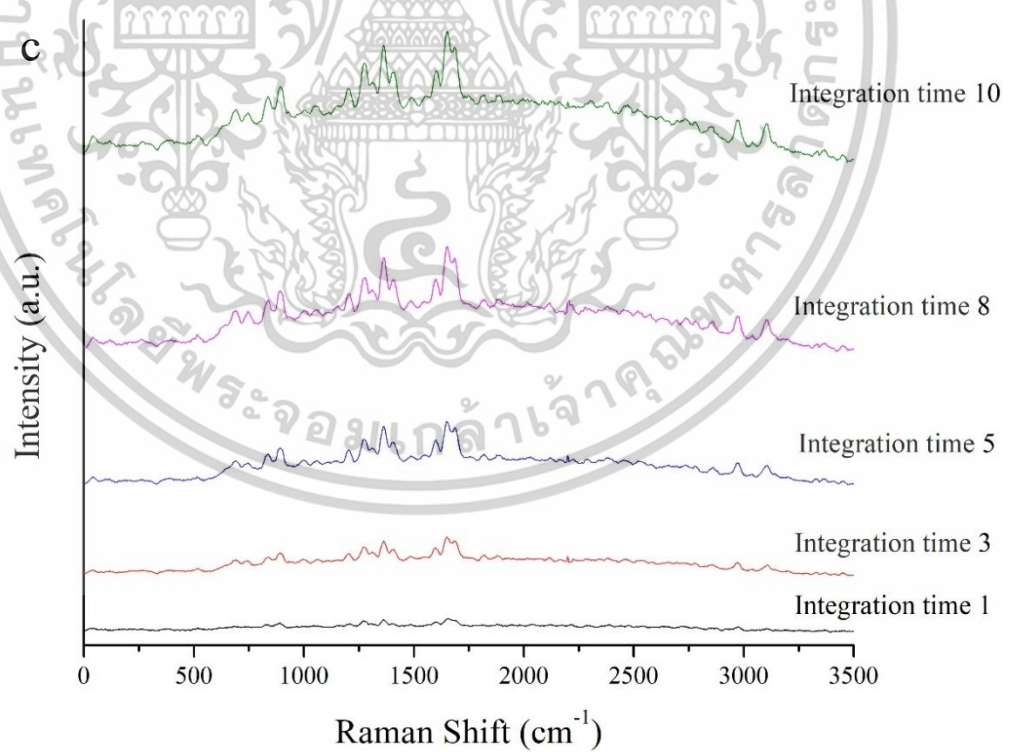
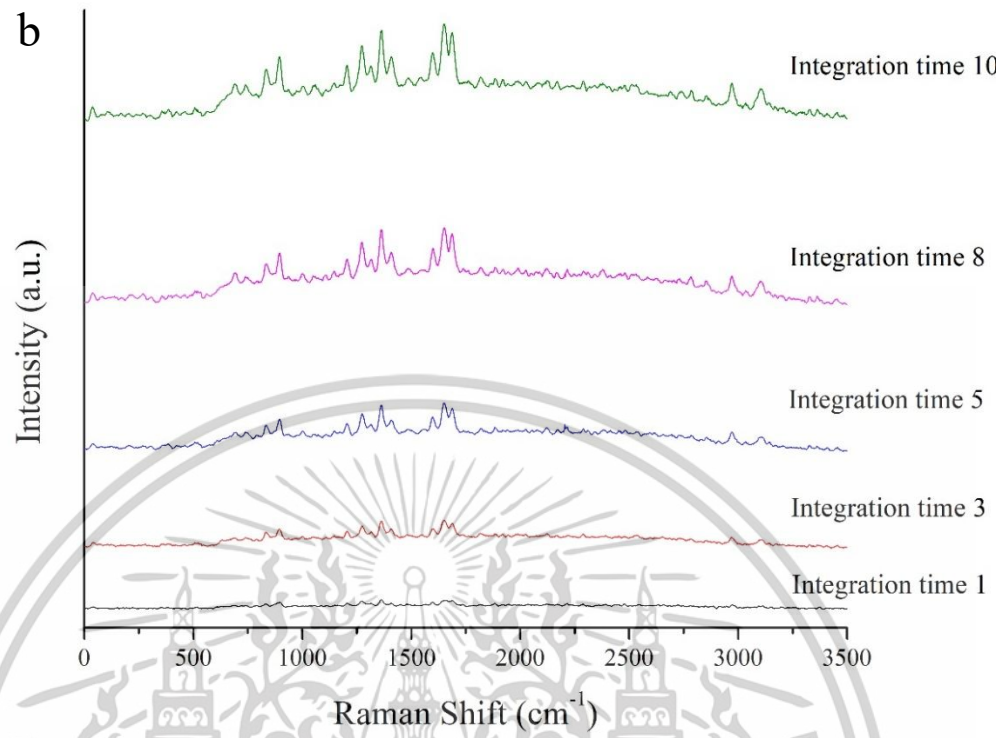
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 รามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน

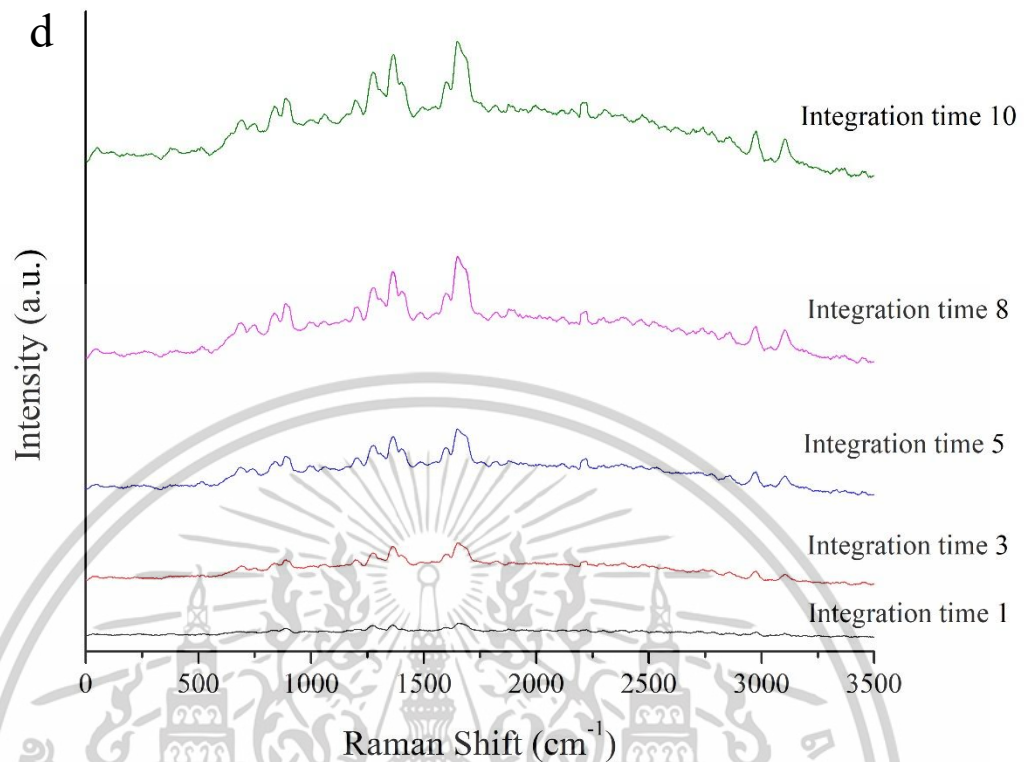
จากรูปที่ 4.7 เป็นการแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและการเลื่อนรามาน (Raman shift : cm^{-1}) กำหนดให้ boxcar width order 1st และ scan average 1 โดยจะทำการดูการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ของ Integration time 1 s, 3 s, 5 s, 8 s, 10 s จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อ integration time เพิ่มขึ้น สัญญาณรามานที่ได้ก็จะสูงขึ้นเช่นกันซึ่งก็ส่งผลให้สัญญาณรบกวนเพิ่มขึ้นเช่นกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบจะเห็นได้ว่าที่ integration time 10 s จะให้สัญญาณรามานที่ดีที่สุดและชัดเจนที่สุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

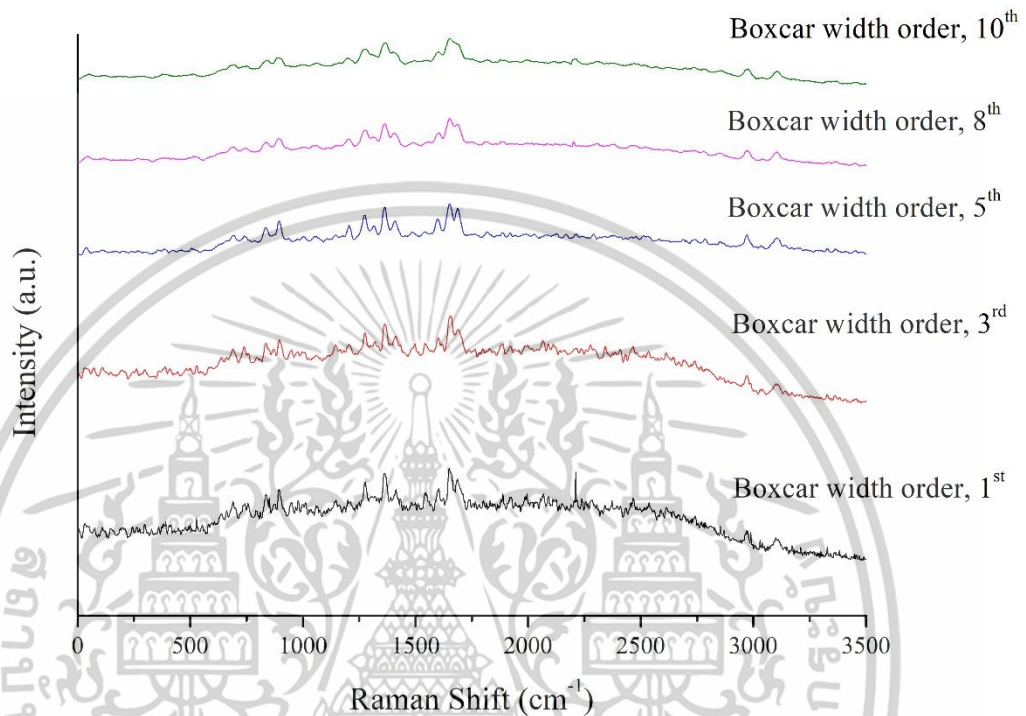


รูปที่ 4.7 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลี้ยวรามาน (a) Boxcar width order 1st (b) Boxcar width order 3rd (c) Boxcar width order 5th (d) Boxcar width order 10th

จากรูปที่ 4.8 เป็นการแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลี้ยวรามาน (Raman shift : cm^{-1}) โดยจะกำหนดให้ integration time 10s และ scan average 1 โดยเราจะทำสังเกตุดูการเปลี่ยนแปลงของ boxcar width จากนั้นทำการเลือก boxcar width order 1st, 3rd, 5th, 10th จากกราฟจะเห็นได้ว่าการที่เราใช้ boxcar width จะทำให้สัญญาณรบกวนนั้นลดลงไปได้ เมื่อนำมาพิจารณา boxcar width order 1st, 3rd สัญญาณรบกวนจะลดลงเพียงเล็กน้อยซึ่งสัญญาณรามานที่ได้ก็จะเห็นได้ชัด ในส่วนของ boxcar width order 5th สัญญาณรามานกับสัญญาณรบกวนที่ได้จากการเก็บข้อมูลนั้น นำมาพิจารณาจะให้สัญญาณที่ได้ออกมาได้สัญญาณที่มีความสมดุลกัน เมื่อสังเกตจะพบว่าสัญญาณรบกวนก็ลดลงและสัญญาณรามานที่ได้นั้นก็ชัดเจนและเห็นสัญญาณรามานของยาพาราเซตามอลได้ครบ จึงเป็นไปได้ว่า boxcar width order 5th ให้ผลของสัญญาณรามานที่ดีที่สุดและชัดเจนที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

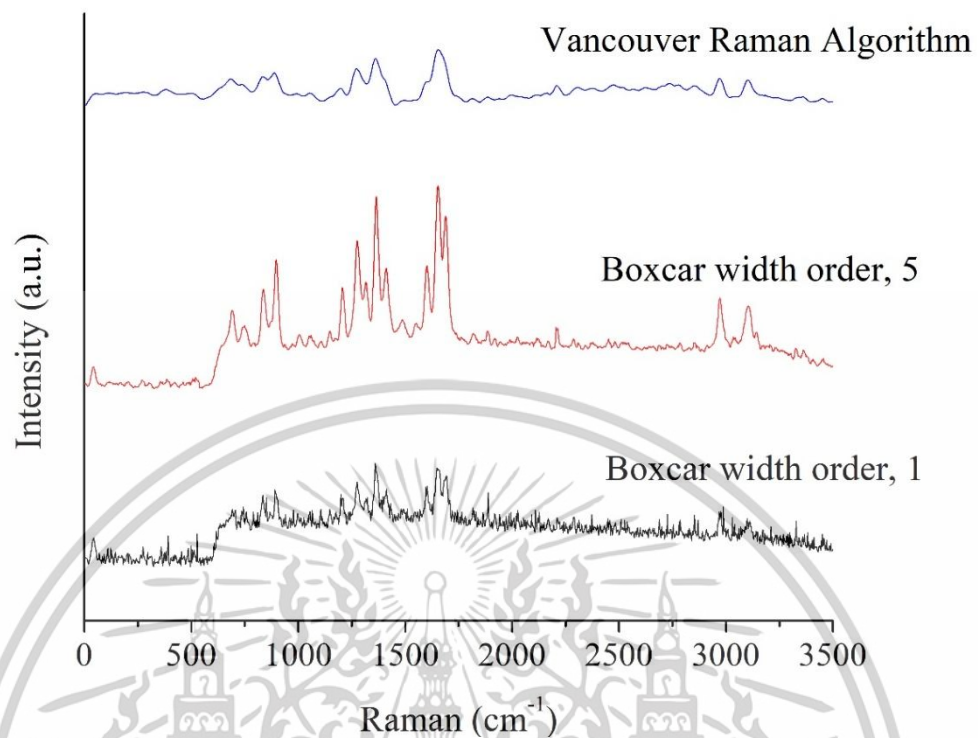
boxcar width order 10^{th} สัญญาณรบกวนที่ได้นั้นหายแต่ก็ส่งผลให้สัญญาณรามานที่ได้นั้นหายไปเยอะ และส่งผลให้บางช่วงของสัญญาณรามานที่บ่งบอกว่าเป็นสัญญาณของพาราเซตามอลนั้นหายไปด้วยเช่นกัน



รูปที่ 4.8 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน

จากรูปที่ 4.9 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของกราฟระหว่างความเข้มแสงและความยาวคลื่น (Raman shift) โดยทำการเปรียบเทียบกับ Vancouver Raman algorithm จะเห็นได้ว่า สัญญาณรามานที่ได้โดยวิธี VRA จะมีสัญญาณรามานที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ 5th order of Boxcar width จะแสดงสัญญาณรามานได้ดีกว่า ถึงแม้ว่าสัญญาณรามานที่ได้โดยวิธี VRA อัดลักษณะการเปลี่ยนแปลงรามานของพาราเซตามอลจะสูญหายไปเล็กน้อยจากต้นฉบับแต่จุดสูงสุดหลักของสัญญาณการเปลี่ยนแปลงรามานของพาราเซตามอลก็ยังแสดงให้เห็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

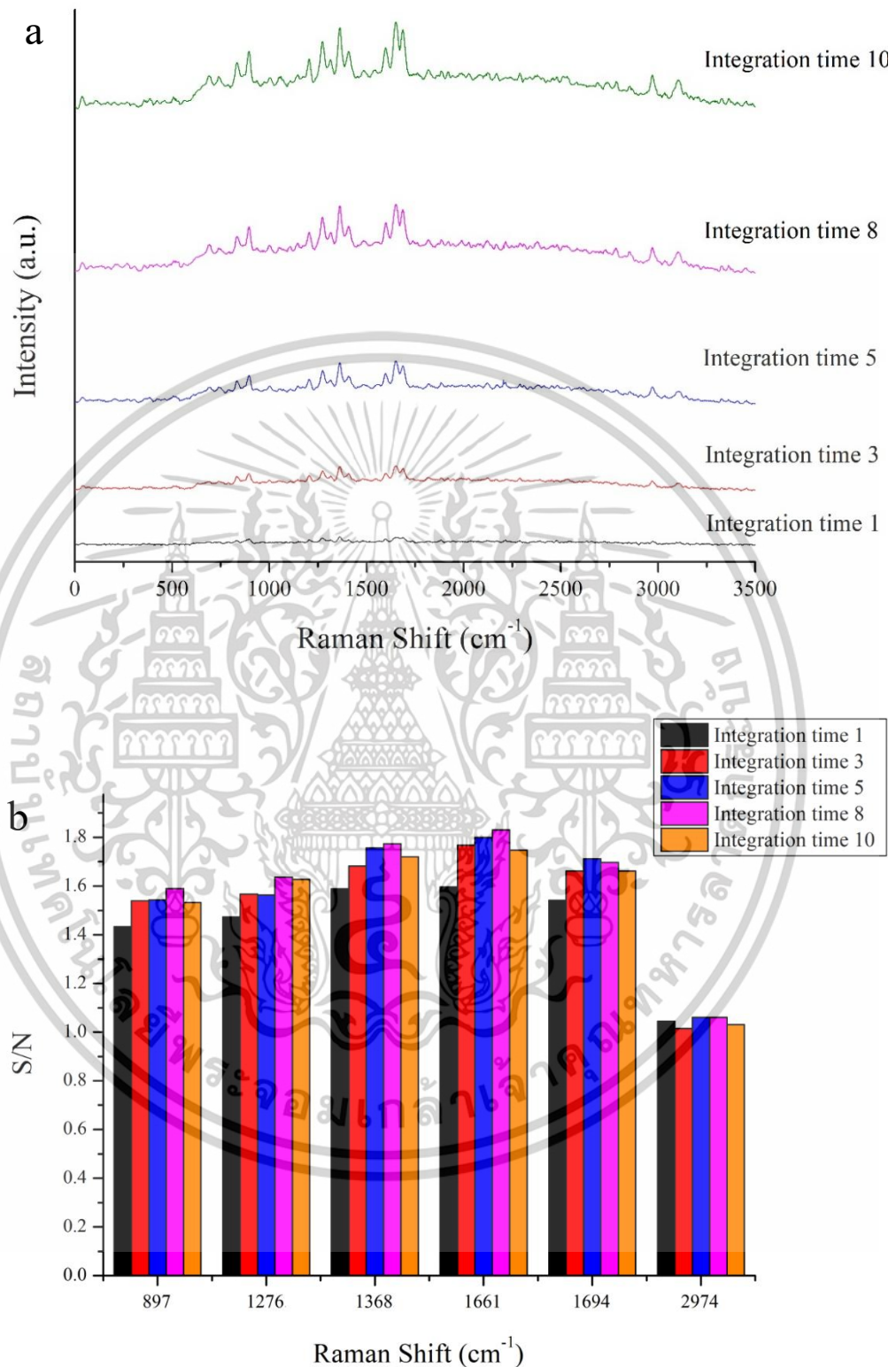


รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณรามานและค่าการเลื่อนรามาน (Raman shift : cm^{-1}) โดยทำการเปรียบเทียบกับ Vancouver Raman algorithm

สัญญาณรบกวน (signal-to-noise-ratio)

โดยกำหนดให้ boxcar width order 1st และ Scan average 1 ซึ่งจะดูการเปลี่ยนแปลงของค่า Integration time 1 s, 3 s, 5 s, 10 s เมื่อทำเป็น signal to noise ratio จะเห็นได้ว่า integration time 8 s สัญญาณที่ออกมาจะให้ผลที่ออกมาดี และจะพบว่า Integration time 10 s จะไม่ได้ดีที่สุด เหมือนกับระบบรามานแบบส่งผ่าน จึงให้ผลที่ออกมาไม่เหมือนกับระบบรามานแบบส่งผ่าน เนื่องจากระบบรามานแบบส่งผ่านไม่โดน Beam splitter จึงทำให้ได้สัญญาณของรามานที่ออกมามีสัญญาณที่มากกว่า ซึ่งระบบรามานแบบสะท้อนแสงกระตุ้นจะตกกระทบกับ Beam splitter 2 รอบ จึงทำให้สูญเสียกำลังไปด้วย ส่งผลทำให้สัญญาณรามานนั้นลดลง และยังส่งผลทำให้ signal to noise ratio ออกมาได้ไม่ดี และการเก็บ Integration time นานก็ส่งผลทำให้เกิดการเพิ่ม noise เยอะ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเก็บค่า Integration time นานขึ้นนั้น ไม่ส่งผลดีกับระบบรามานแบบสะท้อน

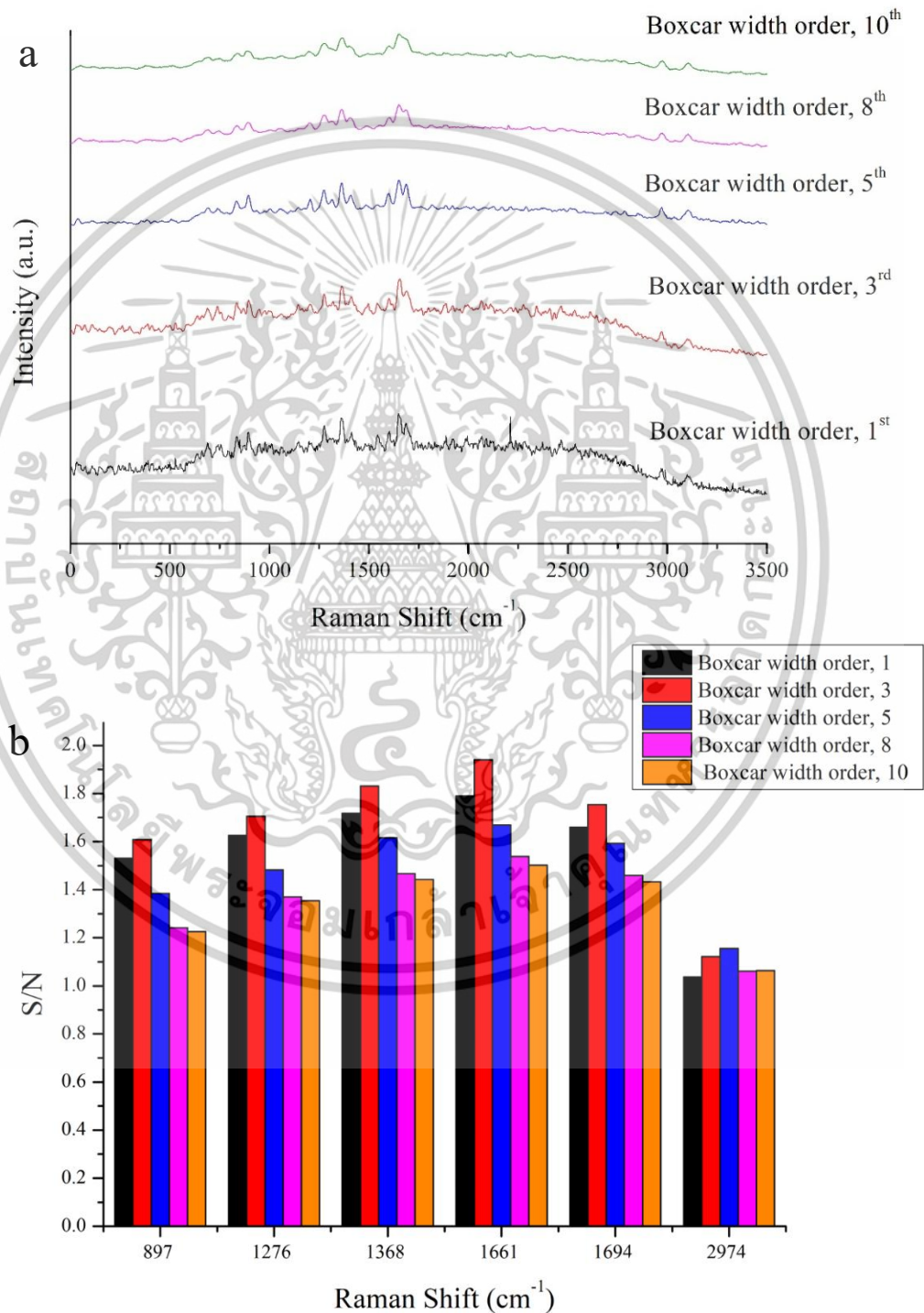
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

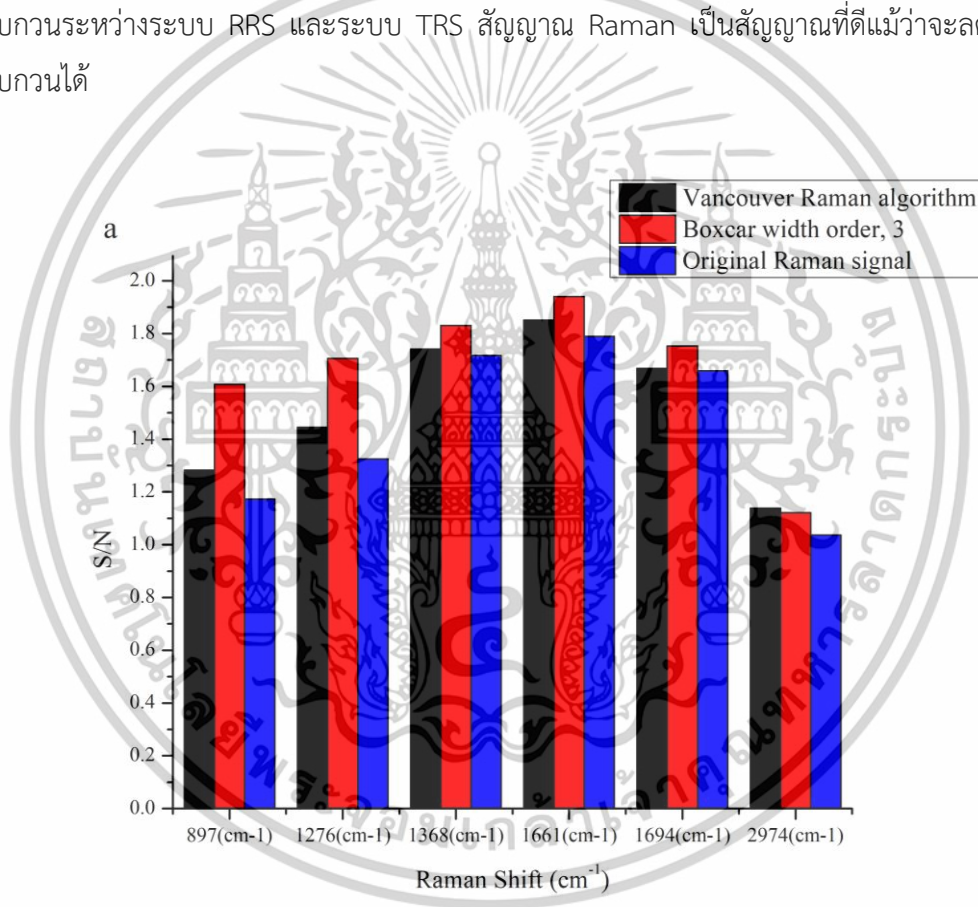
เมื่อนำมาทำเป็น signal to noise ratio จะเห็นได้ว่า boxcar width order 3rd สัญญาณที่ออกมาจะให้ผลที่ออกมาดีที่สุดในเมื่อเพิ่ม boxcar width ขึ้น ซึ่งส่งผลทำให้ signal-to-noise ratio นั้นลดลง และอาจจะมีบางช่วงของสัญญาณที่ไม่สอดคล้องกับระบบรบกวนแบบส่งผ่าน เนื่องจากระบบรบกวนแบบสะท้อนจะสูญเสียสัญญาณไปด้วย beam splitter โดยสัญญาณจะสูญเสียช่วงการกระตุ้นและช่วงของการสะท้อนกลับ



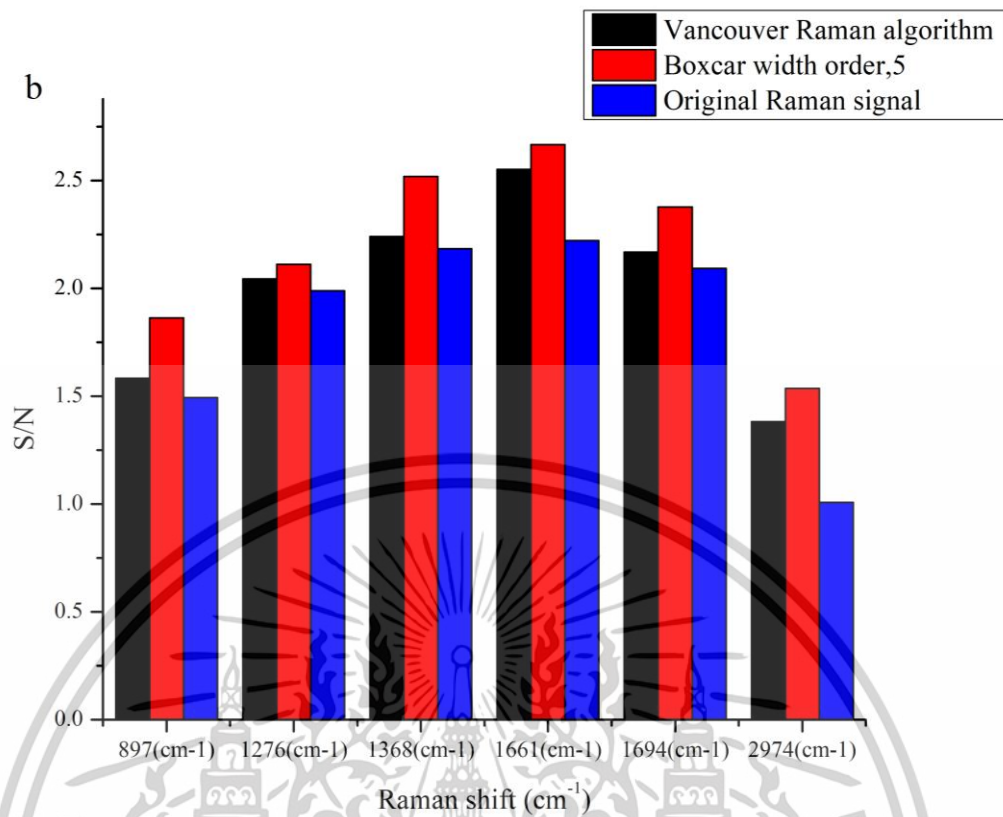
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.11 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน (a) various integration time ของสัญญาณรามาน (b) various integration time of signal-to-noise ratio ของสัญญาณรามาน

จากรูปที่ 4.12 จะเป็นการแสดงผลการเปรียบเทียบระหว่าง signal-to-noise ratio ของอัลกอริทึม Vancouver Raman ค่าเฉลี่ยของ Boxcar และสัญญาณ Raman ก่อนการลดสัญญาณรบกวน VRA และค่าเฉลี่ยของ Boxcar สามารถลดสัญญาณรบกวนได้ และการใช้ค่าเฉลี่ยของ Boxcar อย่างเหมาะสม จะส่งผลให้สัญญาณ Raman สามารถลดสัญญาณรบกวนได้ดี ผลลัพธ์จากจุดสูงสุดบางจุดของ VRA ดีกว่าค่าเฉลี่ยของ Boxcar ผลลัพธ์การเปรียบเทียบอัตราส่วนสัญญาณต่อสัญญาณรบกวนระหว่างระบบ RRS และระบบ TRS สัญญาณ Raman เป็นสัญญาณที่ดีแม้ว่าจะลดสัญญาณรบกวนได้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ผลการเปรียบเทียบระหว่างสัญญาณรามานกับ signal-to-noise ratios ของ Vancouver Raman algorithm, Boxcar average และ Raman signal before noise reduce (a) RRS system (b) TRS system

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองจะพบว่า

ระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่าน จะพบว่าค่าของ Integration time ควรใช้อยู่ที่ Integration time 8 - 10 จะส่งผลให้ความเข้มของสัญญาณรามานที่สูงและชัดเจน การใช้ค่าของ boxcar width ควรใช้ที่ boxcar width order, 5 เพราะความเข้มของสัญญาณรามานที่สูงและยังสามารถที่จะลดสัญญาณรบกวนโดยที่ยังเห็นความเข้มของสัญญาณรามานที่ชัดเจน

ระบบรามานสเปกโตรสโกปีแบบสะท้อน จะพบว่าค่าของ Integration time ควรใช้อยู่ที่ Integration time 10 จะส่งผลให้ความเข้มของสัญญาณรามานที่สูงและชัดเจน การใช้ค่าของ boxcar width ควรใช้ที่ boxcar width order, 3 เพราะความเข้มของสัญญาณรามานที่สูงและยังสามารถที่จะลดสัญญาณรบกวนโดยที่ยังเห็นความเข้มของสัญญาณรามานที่ชัดเจน การที่เลือกใช้ boxcar width order, 3 เนื่องจากระบบรามานแบบสะท้อนจะสูญเสียสัญญาณไปด้วยระบบที่ออกแบบมี beam splitter โดยสัญญาณจะสูญเสียช่วงการกระตุ้นและช่วงของการสะท้อนกลับ

เมื่อกำหนดให้ Integration time มีการใช้เวลาในการเก็บค่าสัญญาณมากขึ้น สัญญาณที่ออกมาจะดีขึ้น ซึ่งในการเก็บค่า Integration time ในระบบรามานแบบสะท้อนนั้นหากใช้เวลาเก็บผลนานขึ้น noise ที่ได้ก็จะเยอะขึ้นเช่นกัน ซึ่งในส่วนของค่า boxcar width มีส่วนช่วยในการลด noise แต่อย่างไรก็ตาม boxcar width ที่สูงจะลดสัญญาณรามานลงด้วย

เมื่อทำการเปรียบเทียบระบบรามานสเปกโตรสโกปีที่ทำกรออกแบบระบบกับฐานข้อมูลพบว่าสอดคล้องกันกับเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ที่ขายในเชิงพาณิชย์ ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าแนวทางในการพัฒนาเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์เพื่อนำมาใช้ในการทดลองในห้องปฏิบัติการนั้นเหมาะสมและเชื่อถือได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ในการจัดวางตำแหน่งของอุปกรณ์ต่อการวัดคุณภาพสัญญาณเป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงควรที่จะต้องความระมัดระวังและปรับระยะอุปกรณ์อย่างละเอียดเพื่อหาสัญญาณที่ดีที่สุด

5.2.2 ควรเลือกใช้ความยาวคลื่นของแสงที่เหมาะสมกับการวิเคราะห์งาน โดยพิจารณาจากรูปแบบการนำมาใช้งานเป็นหลักว่าต้องการใช้งานประเภทไหน เพราะความยาวคลื่นของแสงนั้นมีความยาวคลื่นที่ต่างกันซึ่งส่งผลทำให้พลังงานการกระตุ้นมีความต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2.3 การเลือกใช้ฟิลเตอร์กรองแสงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับช่วงของความยาวคลื่นของแสงที่นำมาใช้ในการวัด และการเลือกใช้ฟิลเตอร์กรองแสงที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น จะส่งผลทำให้สัญญาณรบกวนมากขึ้น และมีช่วงการรับสัญญาณที่มากขึ้นด้วย

5.2.4 สามารถนำค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการทดลอง นำมาเป็นแนวทางในการทำการทดลอง เนื่องจากค่าพารามิเตอร์ที่ได้ทำการเปรียบเทียบนั้น ได้ทำการทดลองจนได้ค่าที่มีความเหมาะสม ซึ่งสิ่งนี้สามารถเป็นประโยชน์สำหรับการนำไปศึกษาต่อเพื่อหาสัญญาณรบกวน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Lin, H., Liao, C. S., Wang, P. and Cheng, J. X., 2018. "Spectroscopic stimulated Raman scattering imaging of highly dynamic specimens through matrix completion," *Light Sci. Appl*, 7(5), 17179-17189.
- [2] Qiu, J., Qi, X., Li, X., Tang, Y., Lantu, J., Mi, X. and Bayan, H., 2018. "Broadband transmission Raman measurements using a field-widened spatial heterodyne Raman spectrometer with mosaic grating structure," *Opt. Express*, 26106-26119.
- [3] ปิยะวัฒน์ แก้วใจจง. 2561. การพัฒนารามานสเปกโตรสโกปีแบบส่งผ่านสำหรับการวิเคราะห์เคมี. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต(ฟิสิกส์),มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ Qiu, J., Qi, X., Li,
- [4] Sankaranarayanan, D., 1996, "Two Lectures on Raman Spectroscopy – Fundamentals," *Conference Refresher Course in Physics*, M.G. University, Priyadarshini Hills, Kottayam, Kerala, India, 1996
- [5] Ananthi, S., 2005. A Text Book of Medical Instruments. New Delhi: New Age International.
- [6] Fan, L. S., Constanin, L., Li, D. W., Liu, L., Keramatnejad, K., Azina, C., Huang, X., Golgir, H. R., Lu, Y., Ahmadi, Z., Wang, F., Shield, J., Cui, B., Silvain, J. F., and Lu, Y. F., 2018. "Ultraviolet laser photolysis of hydrocarbons for nondiamond carbon suppression in chemical vapor deposition of diamond films," *Light Sci. Appl*, 7(4), 17177-17186.
- [7] Bonefacino, J., Tam, H.-Y., Glen, T. S., Cheng, X., Pun, C.-F. J., Wang, J., Lee, P.-H., Tse, M.-L. V. and Boles, S. T., 2018. "Ultra-fast polymer optical fiber Bragg grating inscription for medical devices," *Light Sci. Appl*, 7, 17161-17171.
- [9] Stone, N. and Matousek, P., 2008. "Advanced Transmission Raman Spectroscopy: A Promising Tool for Breast Disease Diagnosis," *Cancer Res*, 68(11), 4424–4430.
- [10] He, W., Li, B. and Yang, S., 2020. "High-Frequency Raman Analysis in Biological Tissues Using Dual-Wavelength Excitation Raman Spectroscopy". *Appl Spectrosc*, 74(2), 241-244.
- [11] Drescher, D. and Kneipp, J., 2012. "Nanomaterial in Complex Biological Systems: Insight from Raman Spectroscopy," *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5780-5799.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Blume, R.J., 1961. "Boxcar integrator with long holding times," *Rev. Sci. Instrum*, 32, 1016-1018.
- [13] Ware D. and Mansfield, P., 1966. "High Stability "Boxcar" Integrator for Fast NMR Transients in Solids," *Rev. Sci. Instrum*, 37, 1167-1171.
- [14] Fimpel, P., Riek, C., Ebner, L., Leitenstorfer, A., Brida, D. and Zumbusch, A., 2018. "Boxcar detection for high-frequency modulation in stimulated Raman scattering microscopy", *Appl. Phys. Lett*, 112, 161101-1 – 161101-4.
- [15] Zhao, J., Lui, H., McLean, D.I. and Zeng, H., 2007. Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical Raman spectroscopy. *Society for Applied Spectroscopy*, 61(11), 1225-1232.
- [16] León-Bejarano, F., Méndez, M.O., Ramírez-Elías, M.G. and Alba, A., 2019. Improved Vancouver Raman algorithm based on empirical mode decomposition for denoising biological samples. *Society for Applied Spectroscopy*, 73(12), <https://doi.org/10.1177/0003702819860121>.
- [17] Lorigan, G. A., Patterson, B. M., Sommer, A. J. and Danielson, N. D., 2002. "Cost-effective spectroscopic instrumentation for the physical chemistry laboratory," *Chem. Educ*, 79(10), 1264-1267.
- [18] Somerville, W. R. C., Le Ru, E. C., Northcote, P. T. and Etchegoin, P. G., 2006. "High performance Raman spectroscopy with simple optical components", *Am. J. Phys*, 78, 671-677.
- [19] Matousek, P. and Parker, A.W., 2006. Bulk Raman analysis of pharmaceutical tablets. *Society for Applied Spectroscopy*, 60(12), 1353-1357.
- [20] Foster, M.J., Storey, J. and Zentile, M.A., 2017. Spatial-heterodyne spectrometer for transmission-Raman observations. *Optics Express*, 25(2), 1598-1604.
- [21] Griffen, J., Owen, A. and Matousek, P., 2015. "Development of Transmission Raman Spectroscopy towards the In Line, High Throughput and Non-Destructive Quantitative Analysis of Pharmaceutical Solid Oral Dose" *Analyts*, 140, 107-112.
- [22] Cullum, B. M., Mobley, J., Chi, Z., Stokes, D. L., Miller, G. H. and Dinh, T. V., 2000. "Development of a compact, handheld Raman instrument with no moving parts for use in field analysis," *Rev. Sci. Instrum*, 71, 1602-1607.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research article

Evaluating Noise Reduction Methods for Raman Spectroscopy in Transmission and Reflection Configurations

Wasunun Sassuvun¹, Prathan Buranasiri¹, Surawut Wicharn², Chokchai Puttharugsa², Puenisara Limnonthaku², Saksorn Limwichean³ and Suwan Plaipichit^{2*}

¹Physics Department, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Srinakharinwirot University, Bangkok, Thailand

³National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), National Science and Technology Development Agency, PathumThani, Thailand

Curr. Appl. Sci. Technol. 2024, Vol 24 (No. 4), e0259042; <https://doi.org/10.55003/cast.2024.259042>

Received: 13 June 2023, Revised: 9 August 2023, Accepted: 30 November 2023, Published: 20 March 2024

Abstract

This work involved comparing Raman signals obtained from two different Raman spectroscopy configurations, using two distinct noise reduction methods. The excitation light source was a laser diode with a wavelength of 532 nm. A long-pass filter and focusing lens were utilized to block the excited light from the source and concentrate the Raman signals due to their weaker nature compared to the excited light signals. Light of 532 nm wavelength was blocked during green laser diode illumination using a long-pass filter. Two configurations were studied: transmission Raman spectroscopy (TRS) and reflection Raman spectroscopy (RRS). Raman signals from both configurations were compared, and the boxcar averaging and Vancouver Raman algorithm (VRA) noise reduction methods were investigated and compared. The results showed that Raman signals from the transmission configuration were higher than those from the reflection configuration, and noise signals were effectively reduced using both the boxcar averaging and VRA methods.

Keywords

boxcar averaging;

Vancouver Raman algorithm;

pharmacy;

Raman spectroscopy

1. Introduction

Raman spectroscopy, which is an analytical technique used to measure inelastically scattered light from matter, has been widely used in physics [1, 2], chemistry [3], medicine [4], pharmaceutical analysis [5], biological tissues, and nanoscience [6, 7]. A real-time measurement technique was used to reduce the time needed for Raman signal collection when investigating various materials [8]. A

*Corresponding author: Tel.: (+66) 26495598
E-mail: suwanp@g.swu.ac.th

simple and low-cost Raman spectroscopy for educational purposes was developed [9]. Moreover, a portable Raman spectroscopy was proposed for use outside the laboratory [10].

Raman spectroscopy was applied in the pharmaceutical field, and samples were investigated without physically and chemically damage them. There was a report about the investigation of the paracetamol tablets using Raman spectroscopy [11]. In a transmission Raman spectroscopy configuration, excitation laser light is shone through a sample and the Raman signals that emit from the back of the sample are then collected. This system cannot be used to collect Raman signals when the thickness of a sample is more than 2 mm. On the other hand, there are no thickness limits when a reflection Raman spectroscopy configuration is used [12]. However, Raman spectroscopy system that is set up with a simplified design, has higher level of noise than a commercial system. Methods of noise reduction in such Raman system have attracted research interest.

In this paper, we compared noise reduction techniques for transmission and reflection Raman spectroscopy systems. Boxcar averaging (BA) was used for high-frequency modulation of Raman noise [13]. Vancouver Raman algorithm (VRA), which is simple and effective, is a technique used to reduce fluorescence noise [14]. Three parameters of the boxcar averaging technique consisting of boxcar width order, integration time, and scan average, were used to find the optimum condition that provided good signals. Finally, the boxcar averaging and VRA noise reduction methods were investigated and compared.

For Raman spectroscopy illustrated in Figure 1, when light interacts on molecules, there are three types of scattering that can occur. First, the most common kind of scattering event involves molecular energy being unchanged after the incident photon interacts with the molecule. The wavelength of the scattered photon is equal to the incident photon. This is called elastic or Rayleigh scattering. The second type is inelastic scattering which involves photons losing energy and thus increasing in wavelength. This is called Stokes Raman scattering. The last type, which is called anti-Stokes Raman scattering, is inelastic scattering which involves decrease of wavelength.

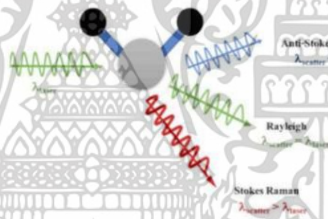


Figure 1. Three types of scattering processes can occur when light interacts with a molecule

Equation 1 explains a Raman shift [15], where Δf is the Raman shift expressed in wavenumber, λ_0 is the excitation wavelength, and λ_1 is the wavelength of the scattered light. The Raman spectrum is often converted to a report in wavenumber and unit using centimeters (cm^{-1}).

$$\Delta f = \left(\frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{nm})} \right) \times \frac{10^7 \text{ nm}}{\text{cm}} \quad (1)$$

BA is a data treatment method that enhances the signal-to-noise ratio [16]. This noise reduction technique was proposed in early 1960 to improve signal quality in experiments

investigating nuclear magnetic resonances [17, 18]. BA, which features the use of proper integration time in order to obtain effective signals, is used for high-frequency modulation of Raman noise [19]. In the early work, BA was created by electric components. BA technique uses a digital procedure for smoothing irregularities in a waveform [19, 20].

VRA is an iterative algorithm used to correct background due to fluorescence in Raman spectra. VRA is a technique used to reduce noise and reduce Raman signal simultaneously. VRA procedure starts with input of raw Raman signal: $O_0(\nu)$ into an iteration loop, where ν is the Raman shift in cm^{-1} . Then, at i^{th} iteration, a single polynomial fitting function: $P_i(\nu)$, which represents background noise, is generated using the raw Raman signal curve. The residual $R_i(\nu)$ and its standard deviation σ can be calculated as follows:

$$R_i(\nu) = O_{i-1}(\nu) - P_i(\nu), \quad (2)$$

and

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{(R_i(\nu_1) - \bar{R})^2 + (R_i(\nu_2) - \bar{R})^2 + \dots + (R_i(\nu_N) - \bar{R})^2}{N}}, \quad (3)$$

where N is the number of data points on the spectral curve. Meanwhile, the average residual at each Raman shift is written as:

$$\bar{R} = \frac{R(\nu_1) + R(\nu_2) + \dots + R(\nu_N)}{N} \quad (4)$$

Here, the SUM of the fitting function and the value of standard deviation, called SUM, is compared with the ex-Raman signal: $O_{i-1}(\nu)$. SUM is designated as a Raman signal to lessen polynomial fitting distortion. If the values of SUM are greater than $O_{i-1}(\nu)$, they will be regarded as Raman signals. A model of Raman signal: $O_i(\nu)$ is constructed for making the polynomial fitting function of the next iteration. The iterative polynomial fitting procedure is stopped when it meets criteria: $|(\sigma_i - \sigma_{i-1})/\sigma_i| < 5\%$. The final polynomial fitting function: $P_f(\nu)$ is considered as the fluorescence background. The pure Raman spectra: $RS(\nu)$ is derived from the input raw spectra: $O_0(\nu)$ by subtracting the final fitting function, as in following equation

$$RS(\nu) = O_0(\nu) - P_f(\nu) [21]. \quad (5)$$

The Raman signal measurement often includes fluorescence effect. So, the large Raman signals are obtained due to a lot of noise. Therefore, we applied BA and VRA techniques to smoothen irregularities in a waveform and to reduce fluorescence noise.

2. Materials and Methods

The TRS system is shown in Figure 2. A laser diode with a wavelength of 532 nm and power of 200 mW was used as the excitation light source. The laser beam was incident on an objective lens (OL₁) to focus the excitation light onto a paracetamol tablet. The Raman signals which were emitted from the sample were magnified with another objective lens (OL₂) and then the fluorescence signal was blocked by a long-pass filter. The long-pass filter blocks fluorescence signals only allowing Raman signals to transmit through. The filter was selected to block wavelengths above 532 nm. After that, the Raman signals were focused and collected using a focusing lens (FL) and spectrometer.

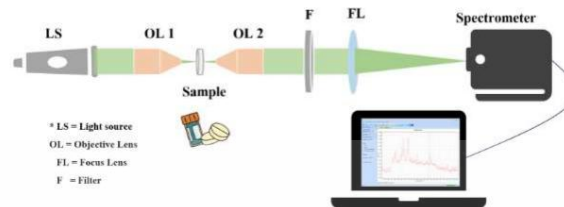


Figure 2. Transmission Raman spectroscopy (TRS) system

The RRS system is shown in Figure 3. A laser diode with a wavelength of 532 nm was used as the excitation light source. Light from the laser passed through a beam splitter, which is an optical device that splits a beam of light into two beams, and then focused on the sample by microscope objective lens (OL). The reflected light composed of an excited signal from the light source and Raman signal from the sample was amplified by the objective lens. Then the excited light source and Raman signals were filtered out as they had been in the transmission configuration. The existing Raman signals were focused and distinguished by focusing lens and spectroscopy, respectively.

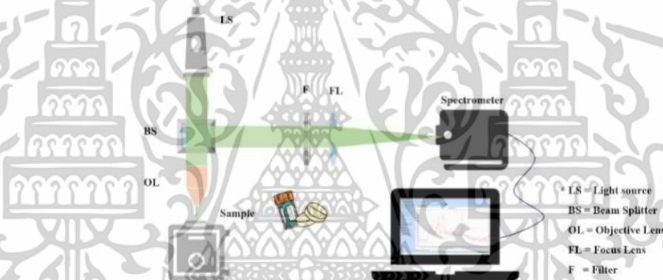


Figure 3. Reflection Raman spectroscopy (RRS) system

The parameters of the Raman signals collected, which were integration time, boxcar average and scan average, were studied to find the optimum condition that produced a good signal-to-noise ratio. Boxcar width is a function that is widely used in spectroscopy systems to reduce noise signals. The integration time is defined as the period of signal collection. The scan average is the exposure indicator quantity used for calculating the average signal level. Both TRS and RRS systems used the same parameters for signal collection. Integration time was varied from 1-10 s while the boxcar average and scan average were fixed to 1 and one time, respectively. After that, an optimum integration time was selected to investigate the boxcar average that provided clear signals. Raman shift signals with Boxcar width order equal to 1, integration time equal to 10 s and scan average equal to one time. It was ascertained that VRA could reduce noise signals. Thus, BA and VRA techniques were compared.

3. Results and Discussion

3.1 Reflection Raman spectroscopy (RRS)

Figure 4(a) compares Raman shift signals obtained from the paracetamol sample that were collected using various integration times, while BA and scan average were fixed to 1 and one time, respectively. The Raman signals at integration times of 1 s were very small and could not be used to identify the sample. The Raman signals increased with integration time increase. The Raman signals of paracetamol sample were dominant when the integration time was more than 5 s. Moreover, Raman signals were of maximum intensity when the integration time was 10 s (maximum integration time of detector).

Figure 4(b) shows a comparison of Raman shift signals obtained from the paracetamol samples that were collected using various BA, when the integration time and scan average were fixed to 10 s and one time, respectively. BA is a function for reducing noise signals. The BA equal to 1 provided sharp and high Raman shift signals and noise signals. An increase of BA reduced the sharp peaks of noise signals. However, an extreme BA might reduce the sharp peaks both of Raman shift signals and noise signals, as can be seen for BA equal to 10 (pink line). The Raman shift peaks of paracetamol could not be identified. As illustrated in the blue line, the BA of 5 provide low noise signals and clear Raman shift signals.

The comparison of both noise reduction methods is shown in Figure 4 (c). The VRA has lower noise than the 5th order of BA. Although the Raman shift identity of paracetamol was moderately lost compared to the original, the main peak of the Raman shift signals for paracetamol remained.

Signal to noise ratio is the ratio between the power of a desired signal and an undesired signal or noise signal. Figure 5(b) compares Raman signals for various integration times when the BA and scan average were fixed to 1 and one time, respectively. The Raman signal at integration time of 10 s had the highest signal-to-noise ratio. However, there were some peaks that had low signal to noise ratios because long integration time might increase the temperature of the sensor. Sensor with higher temperature produce higher thermal noise. In contrast to the RRS, the Raman signals at the integration time of 10 s is not as good as the TRS. This is because the Raman signals of the TRS do not pass through the beam splitter. Beam splitting causes signal loss in the reflected Raman system which is signal loss by stimulation and reflection. Therefore, long integration time gave both high Raman signals and a lot of noise signals.

The comparison between Raman signals and signal-to-noise ratio obtained from the paracetamol samples that were collected using various BA, while integration times and scan average were fixed at 10 s for one time. The Raman signal Boxcar width order 3rd provided the best signal-to-noise ratio when compared with the Boxcar width order at 1st, 5th, 10th, as shown in Figure 6(b). The intensity of TRS signal is better than the RRS signal. To obtain an increased Raman signal, the noise signals was also increased. The RRS had a low signal. The noise and Raman signal were also reduced when the higher order of BA was applied. This was related to the integration time component that was previously discussed.

3.2 Transmitted Raman spectroscopy (TRS)

Figure 7(a) shows a comparison of Raman shift signals that were collected at various integration times obtained from the paracetamol sample, with the BA and scan average fixed to 1 and one time, respectively. As in the case of the RRS configuration, using integration of 1 s provided small Raman shift signals. The identity of Raman shift signals of paracetamol could not be verified because the

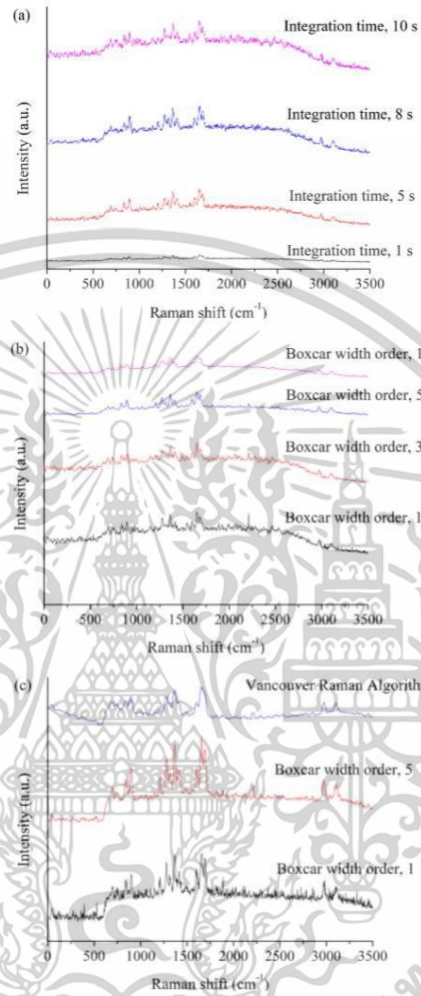


Figure 4. The result of reflection for the paracetamol sample (a) various integration time of Raman signal (b) various boxcar width order of Raman signal (c) comparison of Raman signals with Raman signals in VRA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

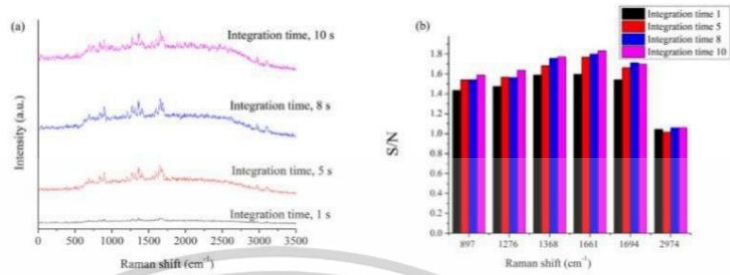


Figure 5. Comparison between Raman signals (a) various integration time of Raman signal (b) various integration time of signal-to-noise ratio of Raman signal

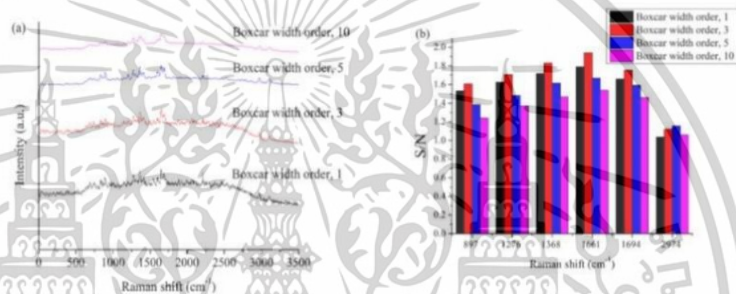


Figure 6. Comparison of Raman signals (a) various boxcar width order of Raman signal (b) various boxcar width order of signal-to-noise ratio of Raman signal

magnitude of Raman signals was not different from the noise signals. Higher integration time produced higher Raman signals. When the integration time was greater than 5 s, the Raman signals tended to dominate. Moreover, overall Raman signals of the TRS configuration resulted in larger Raman signals than the RRS configuration because there was no power loss from the beam splitter as in the previous studies [19].

Figure 7(b) shows a comparison of Raman shift signals obtained from the paracetamol sample collected at various BA, with integration time and scan average fixed to 1 s and one time, respectively. As in the case of the RRS configuration, BA equal to 1 provided highly sharp signals. The noise signal peaks were smaller when the BA was increased. Unlike the RRS configuration, the identity of paracetamol could be slightly identified when the BA was equal to 10, as can be seen in the pink line. The BA equal to 5 provided low noise signals and clear Raman shift signals as in the case of the RRS configuration. Moreover, there was an absence of signals at Raman shift from 0 cm^{-1} to 596 cm^{-1} because of the different wavelengths between the excitation light source and the long-pass filter. This filter permits light with a wavelength of more than 550 nm to pass through and light in the wavelength from 532 nm to 550 nm cannot pass. By calculating with equation (2), this

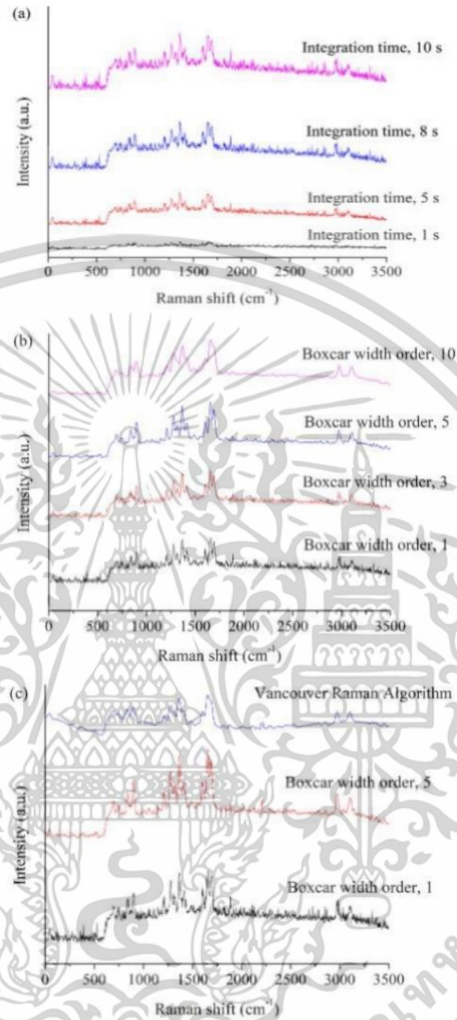


Figure 7. The result of transmission for the paracetamol sample (a) various integration time of Raman signal (b) various boxcar width order of Raman signal (c) comparison of Raman signals with Raman signal in VRA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

is equivalent to a Raman shift from 0 to 596 cm^{-1} . Likewise, in the RRS system, the 5th order of BA has clear Raman signals when compared with the others but the VRA provides broad Raman shift signals and flat noise signals.

Figure 8(b) compares Raman signals with various integration times when BA and scan average were fixed to 1 and one time, respectively. Increasing integration time produced a better signal-to-noise ratio. The integration time of 10 s provided the best signal-to-noise ratio when compared with the integration times at 1 s, 5 s, and 8 s.

Figure 9(b) compares Raman signals with various BA when the integration time and scan average were fixed at 10 and one time, respectively. The Raman signal in the BA of 5th order exhibited a high signal-to-noise ratio making it a superior signal. The TRS signal was noteworthy for its effectiveness in reducing noise. The BA was optimized to eliminate excessive values because high BA produces low noise signals and low Raman shift signals. Therefore, order 5th is a suitable value for BA. The BA at order 5th gave a good result. For the BA at 1st, 3rd and 10th order, there was little difference in the signal-to-noise ratio. Elevating the boxcar width order to 10 did not enhance the signal-to-noise ratio as it decreases the Raman signal in addition to reducing noise. Additionally, the 1st order of BA offers large Raman signals with a lot of noise.

The comparison between the RAW (data that had not been processed for use) Raman signals and Raman signals after applying both of noise reduction methods is shown in Figure 10. Both of BA and VRA methods produced signal to noise ratio that were greater than RAW Raman signals. Moreover, the signals to noise ratios of the BA method was greater than the VRA method.

Finally, the Raman signals of our system were compared with a commercial system. As shown in Figure 11, the Raman signals obtained from both TRS and RRS matched with commercial systems, which used excitation wavelengths at 532 nm and 785 nm, caused the Raman shift more than 596 cm^{-1} .

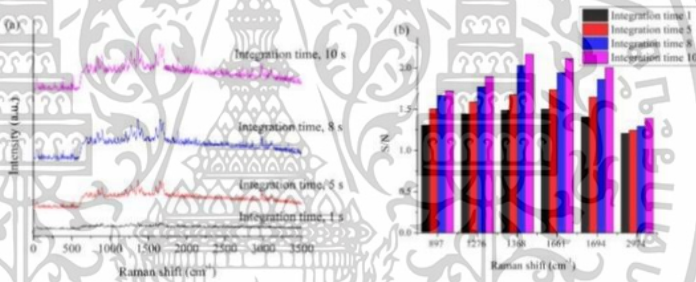


Figure 8. Comparison of Raman signals (a) various integration time of Raman signal (b) various integration time of signal-to-noise ratio of Raman signal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

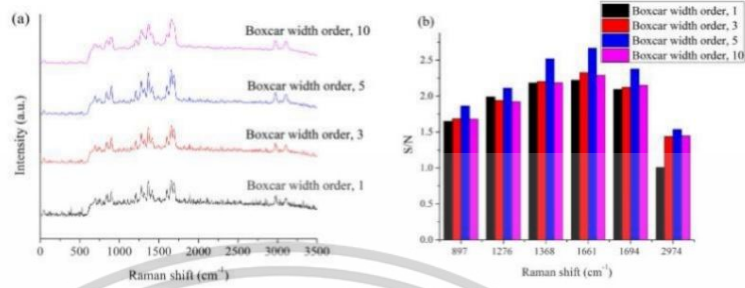


Figure 9. Comparisons of Raman signals (a) various boxcar width order of Raman signal (b) various boxcar width order of signal-to-noise ratio of Raman signal

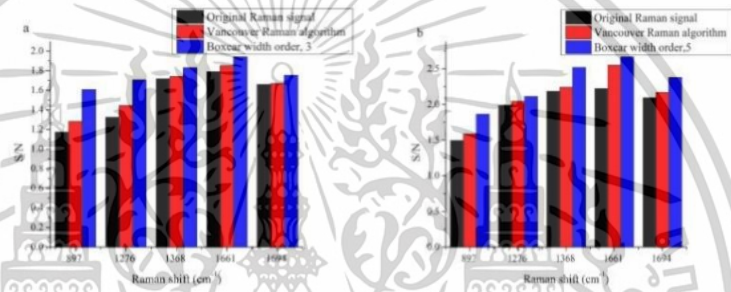


Figure 10. Comparison of signal-to-noise ratios of the Raw Raman signal, Vancouver Raman algorithm and boxcar averaging (a) RRS system (b) TRS system

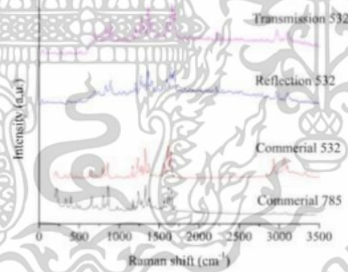


Figure 11. Comparison of our Raman spectroscopy with commercial Raman spectroscopy. Pink line and blue line are Raman signals from our system while red line and black line are Raman signals from the Thermo Almega XR 532 nm and Scientific Instruments Center, respectively.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Conclusions

In this research paper, we proposed both transmitted and reflected Raman spectroscopy systems and subsequently reduced and compared the noise signals. The intensity of the transmission Raman spectroscopy (TRS) signals was higher than that of the reflection Raman spectroscopy (RRS) signals. Increasing the integration time increased the overall signals, but it might also led to an increase in noise signals. The BA function was found to be satisfactory in reducing noise signals; however, the sharpness of signal peaks decreased as the BA increased. The Vancouver Raman algorithm (VRA) performed well in reducing noise, but it was not effective when dealing with signals with closely spaced peaks. Our system's Raman signal peaks aligned well with those of the commercial system. The absence of Raman shift in the range of 0-596 cm^{-1} was attributed to the difference in the excitation light source and the long-pass filter used.

References

- [1] Lin, H., Liao, C.S., Wang, P., Kong, N. and Cheng, J.-X., 2018. Spectroscopic stimulated Raman scattering imaging of highly dynamic specimens through matrix completion. *Light Science and Application*, 7(5), 17179-17189.
- [2] Qiu, J., Qi, X., Li, X., Tang, Y., Lanqi, J., Mi, X. and Bayan, H., 2018. Broadband transmission Raman measurements using a field-widened spatial heterodyne Raman spectrometer with mosaic grating structure. *Optics Express*, 26(20), 26106-26119.
- [3] Fan, L.-S., Constantin, L., Li, D. W., Liu, L., Keramatnejad, K., Azina, C., Huang, X., Golgir, H.R., Lu, Y., Ahmadi, Z., Wang, F., Shield, J., Cui, B., Silvain, J.-F. and Lu, Y.-F., 2018. Ultraviolet laser photolysis of hydrocarbons for nondiamond carbon suppression in chemical vapor deposition of diamond films. *Light Science and Application*, 7(4), 17177-17186.
- [4] Bonafacio, J., Tam, H.-Y., Glen, T.S., Cheng, X., Pun, C.-F.J., Wang, J., Lee, P.-H., Tse, M.-L.V. and Boles, S.T., 2018. Ultra-fast polymer optical fiber Bragg grating inscription for medical devices. *Light Science and Application*, 7, 17161-17171.
- [5] Griffen, J.A., Owen, A.W. and Matousek, P., 2015. Development of transmission Raman spectroscopy towards the in line, high throughput and non-destructive quantitative analysis of pharmaceutical solid oral dose. *Royal Society of Chemistry*, 140, 107-112.
- [6] Stone, N. and Matousek, P., 2008. Advanced transmission Raman spectroscopy: a promising tool for breast disease diagnosis. *American Association for Cancer Research*, 68(11), 4424-4430.
- [7] He, W., Li, B. and Yang, S., 2020. High-frequency Raman analysis in biological tissues using dual-wavelength excitation Raman spectroscopy. *Society for Applied Spectroscopy*, 74(2), 241-244.
- [8] Drescher, D. and Kneipp, J., 2012. Nanomaterial in complex biological systems: insight from Raman Spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 41, 5780-5799.
- [9] Lorigan, G.A., Patterson, B.M., Sommer, A.J. and Danielson, N.D., 2002. Cost-effective spectroscopic instrumentation for the physical chemistry laboratory. *Journal of Chemical Education*, 79(10), 1264-1267.
- [10] Cullum, B.M., Mobley, J., Chi, Z., Stokes, D.L., Miller, G.H. and Vo-Dinh, T., 2000. Development of a compact, handheld Raman instrument with no moving parts for use in field analysis. *Review of Scientific Instruments*, 71, 1602-1607.
- [11] Foster, M.J., Storey, J. and Zentile, M.A., 2017. Spatial-heterodyne spectrometer for transmission-Raman observations. *Optics Express*, 25(2), 1598-1604.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Matousek, P. and Parker, A.W., 2006. Bulk Raman analysis of pharmaceutical tablets. *Society for Applied Spectroscopy*, 60(12), 1353-1357.
- [13] Collier, J.L., Goddard, B.J., Goode, D.C., Marka, S. and Telle, H.H., 1996. A low-cost gated integrator boxcar averager. *Measurement Science and Technology*, 7, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/7/9/003>.
- [14] León-Bejarano, F., Méndez, M.O., Ramírez-Eliás, M.G. and Alba, A., 2019. Improved Vancouver Raman algorithm based on empirical mode decomposition for denoising biological samples. *Society for Applied Spectroscopy*, 73(12), <https://doi.org/10.1177/0003702819860121>.
- [15] Sankaranarayanan, D., 1996. Two lectures on Raman spectroscopy - Fundamentals. *Conference on Refresher Course in Physics*. M.G. University, Kottayam, Kerala, India.
- [16] Ananthi, S., 2005. *A Text Book of Medical Instruments*. New Delhi: New Age International.
- [17] Blume, R.J., 1961. Boxcar integrator with long holding times, *Review of Scientific Instruments*, 32, 1016-1018.
- [18] Ware D. and Mansfield, P., 1966. High stability "Boxcar" integrator for fast NMR transients in solids. *Review of Scientific Instruments*, 37, 1167-1171.
- [19] Fimpel, P., Riek, C., Ebner, L., Leitenstorfer, A., Brida, D. and Zumbusch, A., 2018. Boxcar detection for high-frequency modulation in stimulated Raman scattering microscopy. *Applied Physics Letters*, 112, <https://doi.org/10.1063/1.5022266>.
- [20] Somerville, W.R.C., Ru, E.C.L., Northcote, P.T. and Etchegoin, P.G., 2010. High performance Raman spectroscopy with simple optical components. *American Journal of Physics*, 78, 671-677.
- [21] Zhao, J., Lui, H., McLean, D.I. and Zeng, H., 2007. Automated autofluorescence background subtraction algorithm for biomedical Raman spectroscopy. *Society for Applied Spectroscopy*, 61(11), 1225-1232.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวสุนันท์ เสสสุวรรณ
วัน เดือน ปีเกิด	30 ตุลาคม พ.ศ. 2539
ที่อยู่ปัจจุบัน	105 หมู่ 7 ตำบลโพนโก อำเภอสนม จังหวัดสุรินทร์ 32160
ประวัติการศึกษา	สำเร็จการศึกษา (2561) วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
ผลงานตีพิมพ์	Evaluating Noise Reduction Methods for Raman Spectroscopy in Transmission and Reflection Configurations ในวารสาร Current Applied Science and Technology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้