

INTEGRACE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE S DALŠÍMI TECHNIKAMI ZÍSKÁVÁNÍ INFORMACÍ PRO PRŮMYSLVOU ON-LINE ANALÝZU I LABORATORNÍ APLIKACE

PÁSZTOR J., ŠEC K.

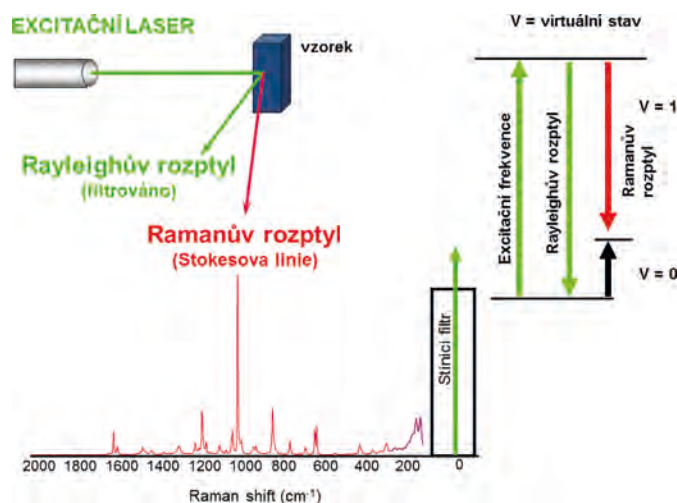
Nicolet CZ s.r.o.

Rostoucí nároky na kvalitu vstupních surovin a výstupních produktů v kombinaci s legislativními nároky v mnoha výrobních odvětvích (farmacie, potravinářství, automobilový průmysl, recyklace plastů atd.) vedou k hledání nových analytických metodik a způsobů jejich implementace do provozu. Jedním z důsledků je velký nárůst využití tzv. kombinovaných metodik, kdy se dvě a více rozdílných analytických technik spojují pro získávání informací ze stejného bodu v provozním řetězci. Dostáváme tak paralelně hned několik doplňujících se informací kvalitativního i kvantitativního charakteru, se kterými lze snadněji kontrolovat a optimalizovat proces výroby. V následujícím textu je proto stručně popsáno hned několik moderních příkladů kombinací různých analytických technik s Ramanovou spektroskopií.

1 Ramanova spektroskopie: Nový procesní Ramanův spektrometr iXR Raman

Ramanova spektrometrie je moderní analytická metoda založená na tzv. Ramanově jevu (Ramanově rozptylu). Prochází-li světelný paprsek nějakým prostředím, je jeho určitá část absorbována, část projde beze změny a část je rozptýlena. Představme si světelný paprsek dopadající na molekulu látky. Je-li srážka dokonale pružná, světlo se rozptýlí beze změny vlnové délky (Rayleighův rozptyl). Je-li srážka nepružná, dojde k rozptylu (změně směru šíření světla) a současně se změní vlnová délka tohoto světla. Tato změna je pochopitelně kvantována. Pokud je dopadající světlo monochromatické, bude ve spektru rozptýleného záření určitý počet čar (pásů), jejichž vlnová délka bude ve srovnání s původní vlnovou délkou mírně posunuta. Zdrojem „budícího“ monochromatického záření (obvykle ve viditelné oblasti spektra) bývá laser. Ramanův rozptyl v závislosti na dané vlnové délce záření se detekuje a zaznamenává a výsledkem je tzv. Ramanovo spektrum. Pro jednotlivé pásy se následně vžil označení Ramanovy linie (obr. 1).

Obr. 1 – Princip Ramanovy spektroskopie

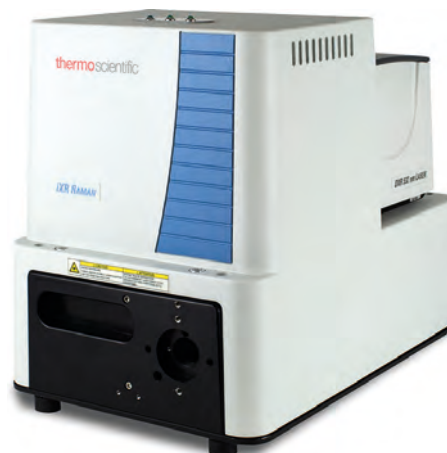


Poloha Ramanových linií informuje o druhu vázaných atomů a o vazbách v molekule, jejich intenzita je také úměrná koncentraci dané složky (vazby) v měřeném vzorku. Ramanovo spektrum může tedy sloužit jak ke kvalitativní analýze (přiznávání pásů vibracím molekul, porovnávání s databázemi spekter), tak kvantitativní analýze. Lze pozorovat čistá rotační a vibračně-rotační Ramanova spektra, jež představují protějšek tzv. absorpčních spekter ve střední a blízké infračervené oblasti (IR a NIR spektroskopie), popř. v oblasti viditelné (VIS spektroskopie). Zejména infračervená spektroskopie (IR, FT-IR) je velmi často používanou a rozšířenou metodou analýzy organických a anorganických látek: infračervené a Ramanovo spektrum poskytují

komplementární informace o daném materiálu. Absorpce infračerveného záření je přímým důsledkem toho, že dopadající světlo indukují v molekule dipólový moment. Má-li některá vibrace či rotace být aktivní v Ramanově spektru, musí se při ní měnit polarizovatelnost molekuly.

Nový multi-modální disperzní Ramanův spektrometr iXR (obr. 2) je prvním komerčně dostupným procesním a laboratorním Ramanovým spektrometrem určeným primárně pro integraci s dalšími analytickými metodami. Jeho jedinečné vlastnosti umožňují rychlou hardwarovou i softwarovou kompatibilitu s dalšími typy přístrojů pro rychlou kombinovanou on-line analýzu. Frekvence laserové excitace je volitelná dle aplikace a uživatelsky měnitelná přímo v procesních podmínkách. iXR také poskytuje ve své třídě bezprecedentní spektrální rozlišení, spektrální rozsah a rychlost měření.

Obr. 2 – Procesní Ramanův spektrometr iXR – Novinka 2017



2 Možnosti integrace Ramanovy spektroskopie

2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Ramanova a infračervená (FT-IR) spektroskopie jsou komplementární techniky analýzy molekul. Různé typy molekul mají z hlediska polarizovatelnosti či dipólového jevu různou odezvu v molekulárních spektrech obou těchto technik, a proto je k zevrubnému výzkumu optimální získat spektra jak Ramanova, tak infračervená. V poslední době došlo k intenzivnímu výzkumu a inovacím v oblasti vláknové optiky a materiálů tzv. ATR sond (attenuated total reflection) pro on-line FT-IR analýzu kapalin a práškových směsí.

Zatímco Ramanova spektroskopie je vysoce efektivní i při měření směsí přes skleněná okénka, FT-IR spektroskopie je o tuto možnost ochuzena. V praxi lze ovšem elegantně využít právě specializovaných sond s vláknovou optikou, které lze do procesu výroby či výzkumných



reaktorů ponořit a tak on-line získávat data s rychlostí stovek spekter za minutu. Ramanův spektrometr lze do sestavy implementovat také pomocí vláknové optiky či jednodušeji měřením přes sklo nebo jiné materiály. Příkladem může být např. farmaceutický výzkum, kde lze on-line sledovat mnohastupňovou výrobu léčiv, a to i za extrémních teplot, tlaků, pH či v prostředích, kde pH nelze definovat. S výhodou lze využít malý a lehký (10 kg) FT-IR spektrometr Nicolet iS5 s příslušenstvím pro připojení vláknové optiky (obr. 3).

Obr. 3 – FT-IR spektrometr Nicolet iS5



2.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, ARXPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) je již desítky let využívanou metodou pro kvalitativní a kvantitativní prvkovou analýzu pevných látek. Dává odpověď na hlavní otázky: jaké prvky jsou v povrchové vrstvě vzorku, v jakém jsou stavu a v jakém množství se na měřené ploše nacházejí.

Principem této metody je tzv. fotoelektrický jev, za jehož vysvětlení a popsání v roce 1921 získal Nobelovu cenu Albert Einstein. Fotoelektrický jev (či fotoefekt) je fyzikální jev, při němž jsou elektrony uvolňovány z obalu atomu a emitovány (vyzařovány) z látky v důsledku absorpce elektromagnetického záření (zde rentgenového záření) látkou. Emitované elektrony jsou označovány jako fotoelektrony a jejich emise se označuje jako fotoelektrická emise (fotoemise). Výsledkem měření je pak fotoelektronové (či XPS) spektrum se specifickými spektrálními čarami – píky. V těchto spektrech je pozice píků jednoznačným specifikem jednotlivých prvků a jejich intenzita (výška, plocha) pak parametrem kvantitativního obsahu daného prvku. Modernější variací je pak tzv. úhlově závislá fotoelektronová spektroskopie (ARXPS: angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy), kde lze provádět nejen analýzu chemického složení povrchů látek, ale i měření XPS spekter z větších hloubek materiálů či přímo provádět specifické měření hloubkových profilů.

Obr. 4 – Kombinace Ramanova spektrometru iXR a ThetaProbe AR-XPS

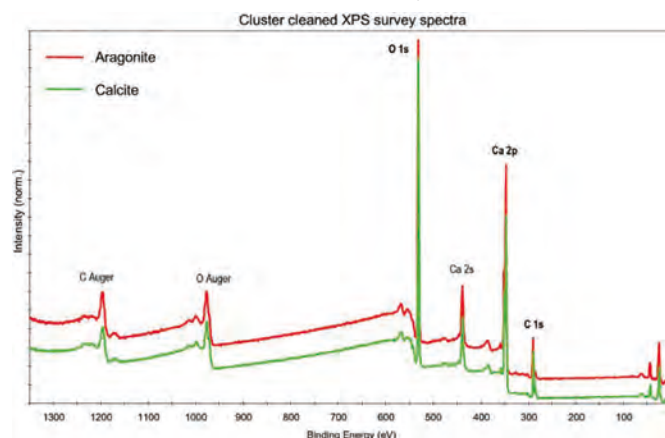


Implementací Ramanovy a ARXPS spektroskopie (obr. 4) tedy získáme velmi mocný nástroj: kombinaci molekulární spektroskopie (architektura molekul, polymorfie, krystalové struktury atd.) a prvkové spektroskopie (kvantitativní a kvalitativní analýza obsahu jednotlivých prvků).

Příkladem využití této kombinace technik může být analýza v praxi velmi často používaných minerálních látek vyskytujících se v mnoha polymorfních variacích: uhličitanu vápenatého a oxidu titaničitýho. První z nich (CaCO_3) se v přírodě vyskytuje ve třech odlišných polymorfních variacích: Kalcit, Aragonit a Vaterit. Ve všech případech se jedná o látky s odlišnou krystalickou strukturou a termodynamickou stabilitou, nicméně stejným chemickým vzorcem. V praxi se nejčastěji jedná o analýzu směsi Kalcit/Aragonit, např. u mořských měkkýšů, kde je vzájemný poměr těchto polymorfů v ulitách závislý na teplotě moře, tlaku, slanosti vody atd. Situace s oxidem titaničitým (aktuálně v podstatě nejzkoumanější anorganickou látkou ve výzkumu povrchů a nanovrstev) je velmi podobná, v přírodě se vyskytuje ve dvou polymorfních variacích: Rutil a Anatas, kde se v praxi čím dál častěji spíše než čisté polymorfy používají definované směsi těchto polymorfů. Nicméně stále existuje mnoho aplikací, kde je hlavním cílem co nejčistší forma jednoho z polymorfů.

V případě CaCO_3 je pomocí ARXPS spekter evidentní na obr. 5, že rozlišení mezi jednotlivými polymorfy je velmi náročné, ne-li nemožné. XPS však poskytuje excelentní nástroj analýzy čistoty těchto látek, kdy lze po získání a změření spekter čistých standardů hledat a kvantifikovat jakékoli nečistoty.

Obr. 5 – ARXPS spektra polymorfů CaCO_3 Aragonitu a Kalcitu



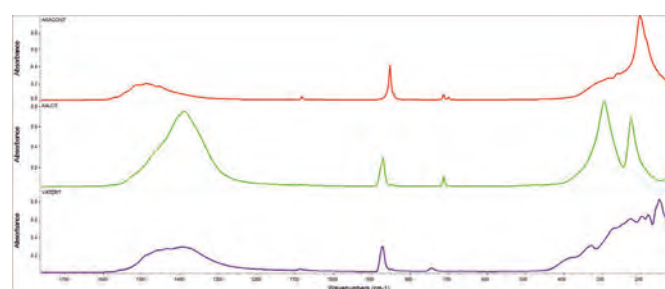
Na druhou stranu Ramanova spektroskopie (obr. 6) jakožto metoda molekulární analýzy dokáže z principu velmi rychle (v řádu vteřin) odlišit, o jaký polymorf se jedná (platí pro všechny polymorfy uhličitanu vápenatého). Kalcit, aragonit a vaterit vykazují posuny vibrací CO_3 skupiny a rozdílné mřížkové (tzv. „lattice“) vibrace v oblasti pod 400 cm^{-1} . Poměry těchto vibrací lze také velmi dobře využít pro kvantitativní analýzu jednotlivých polymorfů. Oproti ARXPS má ovšem Ramanova spektroskopie relativně nízkou mez detekce, proto je problematické její využití pro studium kontaminací v uhličitanu vápenatém (sloučeniny arzenu, železa atd.)

U polymorfů oxidu titaničitýho (rutil a anatas) dochází k podobné situaci, jediným rozdílem je ještě intenzivnější unikátnost Ramanových spekter jednotlivých polymorfů (obr. 7 na další straně).

2.3 Reometrie

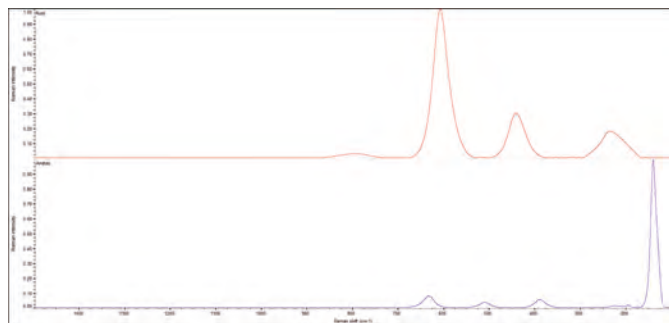
Reometrie se zabývá obecnými mechanickými vlastnostmi látek, vztahy mezi napětím, deformacemi a rychlostí deformace, a z toho zejména

Obr. 6 – Ramanova spektra polymorfů CaCO_3 Aragonitu, Kalcitu a Vateritu



Dokončení na další straně



Obr. 7 – Ramanova spektra polymorfů TiO₂ Anatas a Rutil

u kapalin vyplývají další hydrodynamické vztahy. Reologie je obor mechaniky zabývající se deformací a tokem látek vlivem napětí, která na něj působí, velmi často například vztahem mezi teplotou a viskozitou zkoumané kapaliny. Kombinace Ramanova spektrometru iXR a rotačního reometru HAAKE MARS (obr. 8), tak nabízí při jednom experimentu informace nejen o chemických změnách zkoumaného vzorku, ale souběžně i informaci o vlivu teploty na viskozitu vzorku, a to až v rozsazích od -150 do $+600$ °C. U viskoelastických materiálů pak podává tato kombinovaná metodika extenzivní informace o chování (mechanickém i chemickém) vzorku vystaveného dynamickému zatěžování.

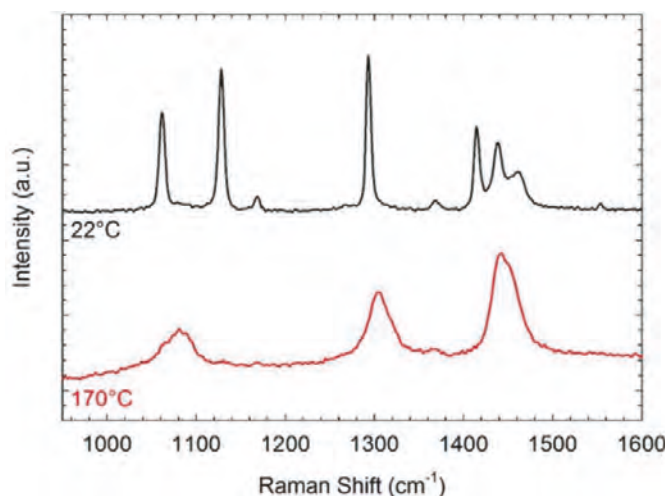
Obr. 8 – Kombinace Ramanova spektrometru iXR a rotačního reometru HAAKE MARS



Příkladem této kombinované techniky je výzkum polymerních materiálů, jako je HDPE (high density polyethylene). Fázové přechody, jako je v případě polymerů zejména tání a krystalizace, lze při použití této techniky on-line korelovat i se změnami v řetězci molekuly polymeru. Na obrázku 9 je porovnání výřezu Ramanových spekter polyetyleny při dvou různých teplotách: 22 °C (polokrystalický stav) a 170 °C (amorfní stav).

Zatímco spektrum získané při pokojové teplotě má ostré a intenzivní pásy korespondující s vibracemi vazeb C-C a CH₂, spektrum naměřené při vyšší teplotě popisuje roztavený vzorek pouze širokými vibracemi. Pomocí ploch pásů takto naměřených spekter při různých teplotách (zejména vibrace 1416 cm⁻¹) lze velice jednoduše kvantifikovat stupeň krystalinity HDPE. Krystalinita je podíl krystalického obsahu ve struktuře polymeru, který je závislý nejen na strukturálních podmínkách makromolekuly, ale také na podmínkách jeho zpracování (zejména rychlosti chlazení taveniny a typu přísad) a má zásadní vliv na hustotu, pevnost, pružnost a tvrdost polymerů. Hodnotu krystalinity lze velmi dobře korelovat se všemi získanými reoskopickými vlastnostmi zkoumaných polymerů a zjišťovat například přesný okamžik přechodu materiálů (cross-over point). Kromě analýzy polymerů má tato kombi-

Obr. 9 – Porovnání výřezu Ramanových spekter polyetyleny při dvou různých teplotách



novaná technika Ramanovy spektroskopie a reometrie obrovské využití i ve farmaceutickém (hojivé masti), kosmetickém (krémy, masti) a potravinářském průmyslu (např. falšování medů atd.).

2.4 AFM

Ramanova spektroskopie a mikroskopie atomárních sil (AFM: Atomic Force Microscopy) jsou komplementární metody podávající informaci o povrchu zkoumaných materiálů. Ramanova spektroskopie (resp. mikrospektroskopie), pomocí měření molekulárních vibrací, podává informace o chemickém složení a morfologii daného materiálu. AFM pak informuje o strukturálních a topografických vlastnostech povrchu materiálu v jednotkách nanometrů. Spojení Raman-AFM je tedy logickým řešením pro materiálové inženýrství, popř. další obory zkoumající povrchy různých materiálů. Zatímco Ramanova spektroskopie podává informace o složení povrchu materiálů s velmi vysokým rozlišením (cca 0,5 μm), AFM poskytuje zejména přesný topografický profil povrchu. Dle typu AFM mikroskopu lze také souběžně získávat informace o fázových přechodech, viskoelasticitě, magnetických vlastnostech, elektrostatických vlastnostech, adhezi, kapacitanci, elektrochemických vlastnostech atd. Ramanův spektrometr iXR lze spojit s jakýmkoliv komerčně dostupným AFM mikroskopem.

3 Závěr

Na několika příkladech byla popsána flexibilita nového typu Ramanova spektrometru iXR a demonstrovány možnosti využití kombinovaných analytických technik v provozních i v laboratorních podmínkách.

Literatura

- [1] Strauch B., *Možnosti laserové Ramanovy spektrometrie*, Nové směry v analytické chemii (J. Zýka, uspořadatel), kap. 8, (str. 171–203), svazek III, SNTL Praha 1988.
- [2] Larkin P., *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier 2011
- [3] *Rheology-Raman spectroscopy: tracking emulsion stability with combination of a rheometer and Raman spectrometer*, Thermo Scientific Application note
- [4] *Rheology-Raman spectroscopy: tracking polymer crystallization with combination of a rheometer and Raman spectrometer*, Thermo Scientific Application note
- [5] *Advantages of coincident XPS-Raman in the analysis of mineral oxides species*, Thermo Scientific Application note
- [6] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and Surface Spectra Ltd., Trowbridge, 2003. [2]
- [7] J. F. Watts, J., *Wolstenholme, An Introduction to surface analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- [8] <https://www.viskoelastica.cz/>