

Sylwia Jędrychowska  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

# Możliwości wykorzystania spektroskopii ramanowskiej w branży naftowej

## Część II. Zastosowania spektroskopii ramanowskiej

### Wprowadzenie

Technika spektroskopii Ramana ma zastosowanie w wielu różnych dziedzinach nauki i przemysłu. Pomimo że zjawisko rozproszenia Ramana odkryto już blisko 90 lat temu, rozwój tej metody nastąpił dopiero po zastosowaniu laserów i komputerów z coraz większymi możliwościami obliczeniowymi. Ponadto ciągle intensywnie rozwijane są

techniki łączące ze sobą różne metody badawcze, jak to ma miejsce w przypadku techniki mikroskopii ramanowskiej czy techniki TERS. W artykule omówiono w skrócie wybrane możliwości wykorzystania tej metody badawczej na podstawie przeglądu literaturowego ze szczególnym uwzględnieniem branży naftowej.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej do badań produktów naftowych

W literaturze jest wiele pozycji na temat zastosowania metody spektroskopii ramanowskiej do badań produktów pochodzących z przeróbki ropy naftowej. Kanadyjscy naukowcy pod kierunkiem Loppnowa wykorzystali tę metodę do badań jedno-, dwu- i wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych, włączając heterozwiązki zawierające w swoim składzie siarkę lub azot. Do wzbudzenia zastosowali linie 220 nm i 233 nm. Badania wykazały, że kluczową rolę odgrywa faza próbki. Widma ramanowskie uzyskane dla próbek ciekłych lub rozcieńczonych charakteryzowały się lepszym stosunkiem sygnału do szumu w porównaniu do próbek w postaci ciał stałych [23].

Podobne badania prowadzili Shoute i wsp., którzy analizowali różne produkty pochodzenia naftowego, m.in. bituminy, niejednorodne mieszaniny węglowodórów oraz komercyjne próbki benzyny. Wykazali oni, że tylko wzbudzenie poniżej 240 nm pozwala na uzyskanie widm dobrej jakości, wolnych od efektów fluorescencji. Wyniki zaprezentowane przez autorów pokazują, że obszar *fingerprint* widm jest bardzo charakterystyczny i może być

przydatny do jakościowej identyfikacji jedno-, dwu-, tri- i wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych. Obserwowane są wyraźne pasma w zakresach  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $< 900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ . Intensywności pasm różnią się w zależności od zakresu długości fal wzbudzenia od 220 nm do 234 nm. Dowodzi to tezy, że do różnych związków należy dobrać odpowiednią linię wzbudzenia. Wstępne badania próbek handlowych benzyny wykazały, że spektroskopia Ramana może służyć rafineriom lub dostawcom paliw do identyfikacji benzyn nieznanego pochodzenia [31].

Steinfatt i in. prowadzili prace dotyczące charakterystyki długołańcuchowych di-*n*-alkilodisulfidów otrzymanych w wyniku reakcji soli Bunte'a ( $\text{RS}_2\text{O}_3\text{Na}$ ) z jodem. Zarejestrowano m.in. widma FT-Raman ciekłych i stałych disulfidów alifatycznych, na których widoczne były pasma pochodzące głównie od grup S-S i C-S. Zaobserwowano wyraźne różnice w widmach substancji stałych i ciekłych, jak również pomiędzy disulfidami z różnymi podstawnikami alkilowymi [33].

Zespół Gorelika analizował różne rodzaje benzyny silnikowej o liczbie oktanowej 80, 92 oraz 95. Badano korelacje pomiędzy widmami benzyn i węglowodorów nasyconych. Stwierdzono, że widma ramanowskie benzyn różnego rodzaju wykazują pewne rozbieżności, spowodowane różnicami w składzie węglowodorowym benzyn, w tym alifatycznych i cyklicznych węglowodorów. Autorzy wykazali, że można zaobserwować nawet niewielkie przesunięcia częstości pasm w zależności od liczby atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. Dzięki podobieństwu widm ramanowskich węglowodorów nasyconych i benzyn udowodnili przydatność metody spektroskopii ramanowskiej do określenia składu benzyn i innych produktów naftowych [16].

Shubo i wsp. zastosowali metodę spektroskopii ramanowskiej do określania liczby oktanowej w benzynie. Zaprezentowali oni szybki, nieinwazyjny system *on-line*, który wykorzystuje metodę analiz głównych składowych PCA (*principal component analysis*) [32].

Hansen [3] badała możliwości zastosowania spektroskopii Ramana ze wzbudzeniem w zakresie światła widzialnego do oznaczania zawartości MTBE (eteru metylo-tert-butyłowego) w próbkach benzyny. Stwierdziła obecność pasm charakterystycznych dla grup MTBE w dwóch obszarach: ok.  $2757\text{ cm}^{-1}$  i  $2708\text{ cm}^{-1}$  oraz ok.  $722\text{ cm}^{-1}$ . Niestety, zbyt wysokie tło fluorescencyjne nie pozwoliło na określenie zawartości MTBE i w żadnej z badanych próbek benzyny nie wykryto obecności eterów. Natomiast w modelowych próbkach benzyny sporządzonych przez zmieszanie heptanu z MTBE również obserwowano fluorescencję, ale w mniejszym stopniu i pasmo ok.  $722\text{ cm}^{-1}$  mogło służyć do identyfikacji związku. Stwierdzono, że metoda ta może być stosowana do określenia zawartości MTBE, ale pod warunkiem, że fluorescencja nie jest zbyt duża. Sprawdzone ponadto przydatność metody do badań związków aromatycznych w benzynie. Stwierdzono obecność pasm charakterystycznych dla benzenu, a także toluenu, etylobenzenu i izomerów ksylenu. Zaobserwowano też dwa słabe pasma  $\sim 2606\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 2574\text{ cm}^{-1}$ , pochodzące od siarkowodoru i tioli. Pomimo że poszczególne pasma są położone w bardzo bliskich odległościach i nakładają się na siebie, powinno być możliwe określenie zawartości poszczególnych związków.

Metodę wykrywania zanieczyszczeń wody paliwami ropopochodnymi zaproponowali Jager i wsp. [21]. Polega ona na mikroekstrakcji zanieczyszczeń z fazy wodnej do fazy stałej SPME (*solid phase microextraction*), a następnie analizie z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej. Badano zanieczyszczenia czterema rodzajami paliw: ben-

zyną lotniczą, benzyną bezołowiową, paliwem lotniczym i olejem opałowym. Najlepszą wykrywalność uzyskano dla trzech pierwszych paliw ( $8\div 12\text{ ppm}$ ), natomiast nieco gorszą dla oleju opałowego (ok.  $25\text{ ppm}$ ). Barwniki zawarte w paliwach nie przeszkadzały w analizie. Wykonano także oznaczanie całkowitej zawartości węglowodorów ropopochodnych. Uzyskano wyniki zgodne ze standardowo stosowanymi metodami, tj. chromatograficzną i spektroskopii IR.

Chung i in. [8] badali możliwość wykorzystania m.in. spektroskopii Ramana do badania ciężkich frakcji ropy naftowej. Oprócz spektroskopii ramanowskiej zastosowano do tego celu spektroskopię w podczerwieni oraz NIR (*near infrared*). W wyniku przeprowadzonych prac stwierdzono, że spektroskopia ramanowska nie jest odpowiednią metodą z powodu zbyt dużego tła fluorescencyjnego. Najlepsze wyniki uzyskano dla spektroskopii NIR.

Ye [40] z zespołem opracowali metodę *in situ* określania zawartości etanolu w mieszaninie etanolu i benzyny. Przygotowano modelowe próbki mieszanin o różnych stężeniach etanolu w benzynie, a następnie rejestrowano widma ramanowskie. Wybrano dwa pasma analityczne ( $912\text{ cm}^{-1}$  dla etanolu i  $1030\text{ cm}^{-1}$  dla benzyny) i porównywano je w celu określenia udziału etanolu w mieszaninach etanolu z benzyną. Dla próbek, w których stężenie etanolu wzrastało w stosunku do benzyny, intensywność pasma  $912\text{ cm}^{-1}$  wzrastała, przy jednoczesnym zmniejszaniu się intensywności pasma  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Autorzy obliczyli stosunki intensywności pasma  $912\text{ cm}^{-1}$  do  $1030\text{ cm}^{-1}$  dla każdej ze sporządzonych mieszanek oraz wykreślili krzywą przedstawiającą zależność stosunku tych intensywności od udziału etanolu w mieszaninach. Otrzymali liniową zależność o współczynniku korelacji  $R = 0,999$ . Z tak przygotowanej krzywej można wyznaczać stężenie etanolu w benzynie. Metoda ta charakteryzuje się dobrą powtarzalnością i dokładnością oraz szybkim czasem wykonania (poniżej 20 s) w porównaniu do metody chromatograficznej HPLC (ok. 30 min).

Mertes i in. [25] badali zawartość sadzy w powietrzu, a właściwie grafitowej formy węgla (GC) obecnej w aerozolu atmosferycznym. Metoda spektroskopii ramanowskiej jest szczególnie czuła na tę postać węgla, dlatego łatwo ją odróżnić od innych obecnych w zanieczyszczeniach atmosferycznych. Zaprezentowali oni nową metodę oznaczania zawartości GC w próbkach aerozolu atmosferycznego pobranych na filtrach z włókna szklanego. Ze względu na bardzo podobny charakter widm ramanowskich, jako wzorzec do kalibracji posłużyła sadza o nazwie Monarch 71, dostępna w handlu. Uzyskano bardzo wysoką precyzję

wyników na poziomie 2%. Te same filtry badane metodą spektroskopii Ramana stosowano w pomiarach współczynnika absorpcji aerozolu dla 550 nm metodą PSAP (*particle soot absorption photometer*). Połączenie obu niezależnych pomiarów daje wyjątkowe narzędzie do ustalenia współ-

czynnika absorpcji aerozolu dokładnie na tych samych próbkach. Ze względu na szczególną wrażliwość na GC i w połączeniu z PSAP metoda spektroskopii ramanowskiej umożliwia badanie różnic w zachowaniu absorpcji cząstek w powietrzu atmosferycznym w różnych miejscach.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej w badaniu katalizatorów

Kataliza to jedno z najważniejszych zjawisk w dzisiejszym świecie. W ponad 90% wytwarzanych obecnie produktów w przemyśle chemicznym mamy do czynienia z katalizatorami (są to substancje, które zazwyczaj zwiększają szybkość reakcji chemicznej lub kierują ją w określonym, pożądanym kierunku, same nie wchodząc w tą reakcję). Metodami spektroskopii ramanowskiej najczęściej bada się katalizatory samochodowe lub używane do przemysłowych procesów chemicznych.

Moser i in. [26] badali stabilność katalizatorów stosowanych do syntezy bezwodnika maleinowego, szeroko stosowanego do produkcji tworzyw sztucznych, barwników, pestycydów, farmaceutyków, garbników, żywic poliestrowych używanych w różnych gałęziach przemysłu od budownictwa do przemysłu galanteryjnego. Otrzymuje się go poprzez utlenianie n-butanu. W pracy przedstawiono wyniki badania stabilności dwóch rodzajów katalizatorów używanych do tego procesu, a mianowicie  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> i (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, metodami spektroskopii ramanowskiej oraz dyfrakcji rentgenowskiej i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Oba katalizatory wykazały dobrą sprawność podczas procesu utleniania n-butanu, pomimo transformacji  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> do (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Technikę spektroskopii Ramana zastosowali w swych badaniach także Went i in. [38] do analizy wpływu struktury katalizatora V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> na jego katalityczną aktywność i selektywność w procesie redukcji NO amoniakiem. Warstwa tlenku wanadu może być w postaci monomerycznej i polimerycznej w katalizatorze. Analiza aktywności katalitycznej pokazała, że aktywność struktur polimerowych jest około 10 razy większa niż monomerycznych. Postać monomeryczna wytwarza N<sub>2</sub> jako główny produkt reakcji, niezależnie od obecności O<sub>2</sub>, podczas gdy postać polimerowa produkuje zarówno N<sub>2</sub>, jak i N<sub>2</sub>O, przy czym ilość

N<sub>2</sub> zmniejsza się wraz ze wzrastającym stężeniem O<sub>2</sub>. Przedstawione eksperymenty pokazują, że w przypadku braku O<sub>2</sub> w strumieniu zasilającym pogarszają się właściwości katalizatora, ale w obecności O<sub>2</sub> katalizator jest regenerowany.

Włodarczyk [39] badał katalizatory do procesów ograniczających emisję toksycznych zanieczyszczeń do atmosfery z przemysłowych gazów odlotowych. Chodzi tu głównie o chloropochodne organiczne. Najpowszechniejszą metodą usuwania toksycznych lotnych związków organicznych z przemysłowych gazów odlotowych było wysokotemperaturowe spalanie w temperaturze ok. 1000°C, co w przypadku gazów rozcieńczonych powietrzem wymaga zastosowania dodatkowego paliwa i generuje wyższe koszty. Ponadto występuje tu także wtórna emisja tlenków azotu oraz mogą powstać bardziej szkodliwe produkty niepełnego spalania, np. dioksyny lub chlorowane dwufenyle. W związku z tym w ostatnich latach dąży się do technologii oczyszczania na drodze spalania katalitycznego w temperaturach rzędu 400÷500°C, co pozwala zapobiec powstawaniu toksycznych produktów spalania. Do tego celu w pracy badano katalizator mikroporowaty, chemicznie modyfikowany montmorylonit, zawierający w przestrzeniach międzypakietowych TiO<sub>2</sub> i/lub ZrO<sub>2</sub>.

Metodę spektroskopii ramanowskiej wykorzystał także zespół Sato [30] w badaniu zjawiska spalania sadzy w katalizatorach glinokrzemianowych do silników z zapłonem samoczynnym. Z uwagi na szkodliwość cząstek stałych obecnych w spalinach z silników diesla podjęto próbę opracowania katalizatora, który charakteryzowałby się lepszą efektywnością, jeśli chodzi o spalanie sadzy. Wykazano, że zastąpienie jonów wapniowych w katalizatorze jonami metali przejściowych, a zwłaszcza jonami Cu<sup>2+</sup>, znacznie poprawiło zdolność do spalania sadzy.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej do badania ogniwi paliwowych

Ogniwa paliwowe (ogniwa wodorowe) są urządzeniami elektrochemicznymi, które pozwalają na uzyskanie energii elektrycznej i ciepła bezpośrednio z zachodzącej w nich reakcji chemicznej. Charakteryzują się jednym z najwyż-

szych wskaźników uzysku mocy z jednostkowej objętości paliwa, przy jednoczesnym braku emisji toksycznych spalin. Są jedną z najbardziej obiecujących technologii alternatywnych źródeł energii elektrycznej [17, 19].

Określenie stopnia utlenienia gadolinu z domieszką ceru (stosowanego w ogniach paliwowych ze stałym tlenkiem (SOFC – *solid oxide fuel cells*)) oraz jego temperatury za pomocą spektroskopii Ramana zaproponowali Maher i wsp. [24]. Wykonano pomiary termiczne w celu stworzenia diagramów równowag fazowych w badanym układzie i porównano je do przewidywanej termodynamicznej stabilności faz. Stwierdzono, że zdolność aparatury jest wystarczająca do uchwycenia istotnych dynamicznych efektów związanych ze zmianą składu chemicznego w czasie reakcji chemicznych.

Deabate i in. [10] do badań ogniów paliwowych z membraną elektrolitu (PEMFC – *polymer electrolyte membrane fuel cell*) zastosowali natomiast konfokalną mikrospektroskopię ramanowską. Specjalnie do celów

eksperymentu zaprojektowali model ogniwa, który pozwolił na badanie migracji cząsteczek i rozpuszczalnika poprzez membranę jonowymienną. Dzięki temu możliwy był pomiar dyfuzji metanolu i wody przez membranę Nafion, stosowaną w ogniach PEMFC, oraz dokładne określenie lokalnych gradientów ich stężeń w warunkach transportu przez błonę.

Podobny problem analizowali także Huguet i wsp. [20]. Przy pomocy konfokalnej spektroskopii ramanowskiej badali gradient stężenia wody w membranie wewnętrznej ogniwa paliwowego PEMFC podczas jego pracy. Eksperyment przeprowadzono w różnych warunkach pracy membrany. Wykazano wyższość metody ramanowskiej w badaniach tego typu nad metodą EIS (elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną).

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej w tribologii

Tribologia (lub trybologia) jest nauką zajmującą się procesami zachodzącymi przy ruchomym styku ciał stałych, takimi jak tarcie, zużywanie oraz smarowanie zespołów ruchomych. Tribologia odgrywa dużą rolę przy konstruowaniu i eksploatacji ruchomych części maszyn, np. łożysk, sprzęgieł, hamulców itp.

Wyniki badań tribologicznych cienkich warstw  $Ti_3SiC_2$  nanoszonych przy użyciu magnetronu przedstawili Emmerlich i in. [13]. Odporność na ścieranie określono

na podstawie testu *ball on disk* z użyciem kulki  $Al_2O_3$  o średnicy 6 mm, jak również podczas próby zarysowania powierzchni ostrzem diamentowym. Do analizy śladów zużycia wykorzystano mikroskop sił atomowych, mikroskop skaningowy oraz spektroskop Ramana, dzięki którym ujawniono produkty wtórne pochodzące z procesu ścierania. Tworzenie produktów wtórnych wytłumaczono powstawaniem podpowierzchniowych pęknięć oraz rozwarstwieniem materiału.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej w badaniu powłok diamentopodobnych

Powłoki diamentopodobne (DLC – *diamond-like carbon*) cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem ze względu na ich niezwykle właściwości: wysoką twardość oraz dużą odporność na ścieranie i czynniki chemiczne. Znajdują one zastosowanie zarówno w różnych dziedzinach techniki (części silników, maszyn), jak również w przemyśle spożywczym i medycznym (implanty ortopedyczne) [18]. Węgiel diamentopodobny jest mieszaniną amorficznego węgla, w którym przy przewodze wiązań  $sp^3$ , właściwych dla struktury diamentu, występują wiązania  $sp^2$ , właściwe dla grafitu. Diamentopodobne warstwy węglowe mają strukturę amorficzną z obszarami mikrokryształicznymi. Właściwości warstw DLC zależą od metody użytej do ich otrzymania oraz parametrów nanoszenia stosowanych w danej metodzie i mogą się znacznie różnić.

Zmiany właściwości mechanicznych DLC w zależności od czasu analizował zespół Bulla [4]. Badano powłoki nakładane dwiema różnymi technikami: IBAD (*ion beam assisted deposition* – osadzanie wspomaganie wiązką jo-

nów) oraz PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition* – chemiczne osadzanie z fazy lotnej wspomaganie plazmą). Wykazano, że właściwości mechaniczne powłok zmieniały się wraz z upływem czasu. Określono czasowe zmiany naprężeń w warstwach w ciągu 5 lat. Warstwy otrzymane metodą IBAD odznaczały się dużymi naprężeniami ściskającymi (1500 MPa), które ulegały relaksacji i spadały do poziomu 450 MPa po 5 latach. Warstwy uzyskane metodą PECVD miały niskie naprężenia (około 350 MPa), które nie zmieniały się w czasie.

Problem tworzenia cienkich warstw węglowych o strukturze diamentopodobnej w procesie osadzania wspomaganym wiązką jonową przedstawił zespół Funady [14]. Badał on proces nanoszenia warstw DLC metodą IBAD i metodą wiązki elektronów. Badacze wykazali, że lepszą adhezją warstw nanoszonych charakteryzuje się metoda IBAD. Podłoża stanowiły płytki z węgla spiekane, stali szybkochnącej oraz krzemu. Do oceny warstw zastosowano metodę spektroskopii ramanowskiej, do pomiarów

mikrotwardości i adhezji metodę rysy, tzw. *scratch-test*. Struktura i mikrotwardość pokryć węglowych naniesionych różnymi metodami były podobne.

Polo i in. [28] badali z kolei wpływ warstw międzyfazowych na wzrost diamentu metodą CVD (*chemical vapour deposition*). Obserwowano proces wzrostu powłok diamentowych nanoszonych metodą CVD, wspomaganą w jednym przypadku mikrofalowo, a w drugim – działaniem gorącego włókna, na podłożu z molibdenu lub krzemu. Ramanowskie badania spektroskopowe poparte mikroskopią skaningową wykazały powstawanie w obu przypadkach międzywarstw pomiędzy podłożem a diamentem. Międzywarstwy zbudowane były z węglika molibdenu lub węglika krzemu. Stwierdzono, że w tych samych warunkach metoda gorącego włókna spowodowała utworzenie się grubszych i wyraźniejszych warstw.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej w nanotechnologii

Spektroskopia Ramana jest podstawową techniką spektroskopową do badania widm oscylacyjnych fulerenów  $C_{60}$  i nanorurek węglowych CNTs (*carbon nanotubes*). Metoda ta pozwala stwierdzić obecność CNTs i określić ich średnicę oraz badać zmiany w strukturze tych cząsteczek pod wpływem otoczenia lub zachodzących reakcji. Pięta [27] opisał m.in. badania, których celem było znalezienie optymalnych warunków otrzymywania materiału kompozytowego zbudowanego z polimeru fulereno-palladowego ( $C_{60}$ -Pd). W jego strukturę wbudowane były jednościenne nanorurki węglowe niekowalencyjnie, zmodyfikowane powierzchniowo za pomocą kwasu 1-pirenobutanowego (pyr-SWCNTs). Badał następnie wybrane parametry takiego polimeru i porównywał je z właściwościami niedomieszkowanego polimeru  $C_{60}$ -Pd. Spektroskopia ramanowska posłużyła autorowi do wykazania tworzenia kompozytu zbudowanego z  $C_{60}$ -Pd i pyr-SWCNTs. W wyniku badań stwierdzono, że unieruchomione na powierzchni pyr-SWCNTs cząsteczki  $C_{60}$ -Pd nie przyczyniają się do zwiększenia defektów w ich strukturze. Ponadto zaobserwowano, że widma warstw niedomieszkowanych pyr-SWCNTs różnią się od domieszkowanych. Rodzaj zmian w widmach sugeruje według autora albo oddziaływanie pyr-SWCNTs z otaczającym je polimerem, albo spowodowane jest innym stopniem agregacji pyr-SWCNTs. Poza tym w pracy badano właściwości materiału kompozytowego zbudowanego z polimeru fulereno-tlenkowego ( $C_{60}$ -O) i jednościennych nanorurek węglowych (SWCNTs). Tutaj spektroskopia Ramana służyła do analizy struktury polimeru w zależności od liczby cykli jego tworzenia.

Mikrostruktura i właściwości cienkich powłok węglowych zawierających od 2% do 10% wolframu, wytwarzanych techniką impulsowego reaktywnego rozpylania magnetonowego w atmosferze acetyleny, były przedmiotem badań Czyżniewskiego i in. [9]. Rozpylanie prowadzono z równoczesnym przemieszczaniem pokrywanych elementów w komorze roboczej. Niezależnie od zawartości wolframu powłoki miały strukturę amorficzną oraz występowały w nich krystaliczne grudki o rozmiarach ok. 1 nm. Wyniki badań ramanowskich potwierdziły obecność w powłokach amorficznej fazy uwodornionego węgla (a-C:H). Stwierdzono, że najwyższą adhezję i odporność na pękanie wykazują powłoki zawierające średnio ok. 5% wolframu. W badaniach tribologicznych z udziałem badanych powłok wykazano niski współczynnik tarcia i wysoką odporność na zużycie współpracujących elementów.

Qi i in. zajmowali się problemem grafityzacji stałych nanowłókien węglowych w niskich temperaturach [29]. Jednowymiarowe (1D) nanomateriały węglowe zawierające nanowłókna węglowe (CNF) znajdują zastosowanie w nanourządzeniach ze względu na swoje specyficzne właściwości fizykochemiczne i chemiczne. Badano zmiany strukturalne w stałych nanowłóknach węglowych zachodzące w niskich temperaturach – używano skaningowego mikroskopu elektronowego i laserowego spektroskopu Ramana. Początek nieuporządkowania struktury w wyniku grafityzacji miał miejsce w temperaturze poniżej 1000°C. Pozwala to na wykorzystanie tego procesu w warunkach przemysłowych i zastosowanie badanych nanomateriałów w kompozytach.

Kontrolowany wzrost nanorurek i nanodrutów Se przy różnych rozpuszczalnikach w procesie sonochemicznym opisał Zhang H. [43]. Autorzy przedstawili sposób uzyskania nanorurek i nanodrutów Se w procesie hydrotermalnym za pomocą mieszania proszku selenu z hydrazyną, amoniakiem, alkoholem i wodą. Otrzymaną mieszaninę umieszczono w autoklawie i podgrzewano przez 10 godz. w temperaturze 200°C, a następnie uzyskany roztwór poddano procesom sonochemicznym w różnych rozpuszczalnikach: metanolu, etanolu, acetonie, dwumetyloformamidzie, wodzie, izopropanolu i glikolu etylenowym. Powstały produkt badano posługując się technikami mikroskopii elektronowej (FESEM – *field emission scanning electron microscopy*, TEM – *transmission electron microscopy*, HRTEM – *high-resolution transmission electron microscopy*) oraz spektroskopii Ramana.

Łatwą i niezbyt kosztowną metodę zsyntetyzowania

nieorganicznych fulerenopodobnych nanocząstek siarczku molibdenu  $\text{MoS}_2$  w reakcji sproszkowanej siarki z molibdenianem amonowym w atmosferze wodoru w  $600^\circ\text{C}$  opisał Du i in. [12]. Tak zsyntetyzowane cząstki miały strukturę pustych klatek o rozmiarach 10 nm do 20 nm. Nanodruty

i nanorurki otrzymywano w tej samej temperaturze wygrzewania. Skład chemiczny, strukturę i morfologię produktów badano technikami XRD, spektroskopii Ramana i TEM. W artykule rozważano mechanizm tworzenia się nanocząstek.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej w elektronice

Obróbka ścierna monokryształów krzemu dla potrzeb elektroniki obejmuje cięcie, szlifowanie powierzchni, docieranie i polerowanie, z dokładnościami dostosowanymi do stawianych wymogów. Stąd potrzeba opracowania nowych technik obróbkowych, zapewniających wymaganą

jakość wymiarową i stan powierzchni. Tönshoff i in. [37] przedstawili metody kontrolno-pomiarowe stosowane jako próby odbiorcze kryształów krzemu, m.in. spektroskopię ramanowską, mikroskopię fototermiczną, spektroskopię fluorescencyjną, dyfrakcję rentgenowską i inne.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej w mineralogii

W literaturze mamy bardzo dużo przykładów badania minerałów przy pomocy spektroskopii ramanowskiej. Każdy minerał posiada unikalne spektrum ramanowskie i w związku z tym powstały bazy, w których umieszczone są widma znanych minerałów. Szurgot i Tszydel [36] przy pomocy spektrometru Ramana, wyposażonego w mikroskop konfokalny z zastosowaniem lasera argonowego, badali meteoryt znaleziony w 2007 roku w Algierii. W meteorycie NWA 4967 zidentyfikowano współobecne fazy węglowe: grafit,

diament, także lonsdaleit, fuleren i węgiel amorficzny oraz inne minerały typowe dla chondrytów węglistych: oliwin, ortopiroksen, klinopiroksen, whitlockit, krystobalit, koezyt oraz skalenie, reprezentowane głównie przez plagioklaz. W oparciu o położenia diagnostycznych pików ramanowskich i literaturowych krzywych kalibracyjnych określono skład oliwinu i ortopiroksenu. Ponadto ustalono, że zawartość fajalitu w oliwinie mieści się w przedziale od 0% do 68% molowych, co pokrywa się z danymi literaturowymi.

### Zastosowanie spektrometrii ramanowskiej do badania polimerów

Metoda spektroskopii ramanowskiej coraz częściej jest wykorzystywana w badaniach polimerów. Stosuje się ją w badaniach powłok poliuretanów oraz oddziaływań polimer-sól w elektrolitach poliuretanowych. Metodą mikrospektrometrii ramanowskiej natomiast można badać polimorfizm oraz przestrzenne rozmieszczenie składników mieszanin polimerowych. Janik [22] wykorzystwała tę technikę do badania różnic w strukturze wewnętrznej poliuretanów (PUR). Wykazała, że skład chemiczny struktur obecnych w PUR, tzw. globul, różni się znacząco od składu

chemicznego sferolitów oraz obszarów pomiędzy nimi. Opisano wiele przykładów badań polimerów z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej. Można tu wymienić prace dotyczące śledzenia procesów deformacji włókien aramidowych [41], wizualizacji przestrzennej procesów degradacji w układzie spieniony poliuretan/polichlorek winylu [7], degradacji na poziomie cząsteczkowym cienkich błon poliuretanowo-epoksydowych, jak również analizy wpływu mikrostruktury na przewodnictwo termoplastyczne polielektrolitów uretanowych [2].

### Inne zastosowania spektrometrii ramanowskiej

Jak już wspomniano wyżej, metoda spektrometrii ramanowskiej wykorzystywana jest w najróżniejszych dziedzinach nauki i przemysłu. Sun i wsp. [35] zastosowali ją do analizy ilościowej węglanów w roztworach wodnych. Stwierdzili, że pomiary ilościowe powinny być oparte na pomiarze stosunków intensywności badanego składnika oraz wzorca wewnętrznego lub zewnętrznego. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowali tu pasma rozciągające

grup OH. W wyniku przeprowadzonych badań udowodniono, że spektroskopia ramanowska może być stosowana do określenia stężenia węglanów na podstawie analizy stosunku intensywności pasm węglanowych i pasm pochodzących od drgań rozciągających grup OH.

González-Rodríguez z zesp. [15] analizowali produkty pozostałości po pożarze. Różne rodzaje polimerów pochodzących z przedmiotów obecnych w prawie każdym

gospodarstwie domowym zostały spalone przy pomocy łatwopalnych cieczy: benzyny, oleju napędowego, nafty i etanolu. Były to polipropylen, nylon, styropian oraz polistyren. Otrzymane widma ramanowskie pozwoliły zidentyfikować produkty pirolizy w postaci alkanów oraz aromatycznych i wielopierścieniowych związków aromatycznych. Umożliwiły także rozpoznanie poszczególnych tworzyw sztucznych, mimo że w ogniu uległy one zmianie i do spalania użyto różnych substancji palnych.

W czasie szlifowania elektrochemicznego raczków górniczych z ostrzami z węglików spiekanych na powierzchni obrabianej tworzy się warstwa pasywna, hamująca anodowe roztwarzanie. Eksperymentalne badania w celu prześledzenia powstawania takich warstw i identyfikacji składu chemicznego powstałych osadów przeprowadzono na szlifierce elektrochemiczno-ściernej

ESCB-40, którą przystosowano do badań w układzie elastycznym. Metody spektroskopii Ramana i w podczerwieni posłużyły do identyfikacji otrzymanego w ten sposób osadu [42].

Oprócz przedstawionych powyżej zastosowań spektroskopii ramanowskiej, jako metoda nieinwazyjna, jest szeroko stosowana w badaniach materiałów biologicznych. W literaturze jest wiele przykładów zastosowań tej techniki do badań żywych tkanek, m.in. do pomiarów stężenia glukozy we krwi, diagnozowania tkanek, zmian nowotworowych, rozkładu barwników w skórze [1, 11], do badania składu leków oraz rozmieszczenia w tabletkach składnika aktywnego [34]. Metoda ta bardzo dobrze sprawdza się także w badaniach archeologicznych i dzieł sztuki, w których służy do identyfikacji barwników i materiałów użytych w kolejnych warstwach dzieł [5, 6].

### Podsumowanie

W ostatnich latach obserwuje się zwiększenie zainteresowania spektroskopią ramanowską dzięki rozwojowi mikroelektroniki i informatyki oraz coraz to nowszym możliwościom zastosowań. Metoda staje się jednym z podstawowych narzędzi badawczych zarówno w badaniach naukowych, jak i przemysłowych. Spektroskopia ramanowska jest bardzo przydatna do badań strukturalnych różnego rodzaju materiałów, a mianowicie minerałów, polimerów, cieczy, emulsji, pyłów, szorstkich lub heterogenicznych powierzchni, ale także badań procesów zachodzących np. podczas reakcji chemicznych lub zjawisk występujących na powierzchni ciała stałego. Poza tym jest szeroko stosowana w badaniach nanotechnologicznych, a więc w dziedzinie, która obecnie rozwija się bardzo intensywnie.

Ogromnymi zaletami metody są:

- nieniszczący charakter badania,
- brak konieczności lub łatwość przygotowania próbek do badań,
- możliwość wykonywania pomiarów próbek w postaci roztworów wodnych,

- możliwość wykonywania pomiarów w wyższych temperaturach.

Kolejną zaletą tej techniki jest fakt, iż źródła wzbudzenia emitują promieniowanie w zakresie widzialnym, co pozwala na precyzyjne zestrojenie układu optycznego mikroskopów ramanowskich. Połączenie z mikroskopem konfokalnym pozwala na przedstawienie dwu- lub trójwymiarowej mapy rozkładu różnych substancji w całej rozmaitości badanych próbek z rozdzielczością nawet do  $1\div 2\ \mu\text{m}$ .

W artykule zasygnalizowano możliwości zastosowania spektroskopii ramanowskiej w różnych dziedzinach szeroko rozumianej branży naftowej. Skupiono się głównie na zastosowaniu do badań produktów pochodzących z przerobu ropy naftowej, ale pokazano także możliwości innych zastosowań, pośrednio związanych z branżą naftową, takich jak badania katalizatorów, badania tribologiczne czy nanotechnologiczne oraz mineralogiczne. Dokonany przegląd literatury wskazuje na szerokie spektrum możliwości zastosowań spektroskopii ramanowskiej, nie wyczerpując tematu.

### Literatura

- [1] Abramczyk H., Surmacki J., Brożek-Pluska B., Morawiec Z., Tazbir M.: *The hallmarks of breast cancer by Raman spectroscopy*. „Journal of Molecular Structure” 2009, vol. 924–926, s. 175–182.
- [2] Bowden M., Bradley J. W., Dix L.R., Gardiner D. J., Dixon N. M., Gerrard D. L.: *Thermal degradation of polyurethane-backed poly(vinyl chloride) studied by Raman microline focus spectrometry*. „Polymer” 1994, vol. 35, s. 1654–1657.
- [3] Brunsgaard Hansen S.: *Raman Spectroscopic Studies of Gasoline* [w:] teże, *The Application of Raman Spectroscopy for Analysis of Multi-Component Systems*. Chapter 7, Departament of Chemistry, Technical University of Denmark, <http://www.spl-tech.cn/Upload-Pic/2011/07/21/20110721133558439415.pdf>, dostęp: lipiec 2012.
- [4] Bull S. J., Hainsworth S. V.: *Time-dependent changes in the mechanical properties of diamond-like carbon films*.

- „Surface and Coatings Technology” 1999, vol. 122, s. 225–229.
- [5] Burgio L., Clark R. J. H.: *Comparative pigment analysis of six modern Egyptian papyri and an authentic one of the 13<sup>th</sup> century BC by Raman microscopy other techniques*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31, 395–401.
- [6] Castillejo M., Martin M., Silva D., Stratoudaki T., Anglos D., Burgio L., Clark R. J. H.: *Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*. „*Journal of Molecular Structure*” 2000, vol. 550–551, s. 191–198.
- [7] Centeno J. A., Kalasinsky V. F., Johnson F. B., Vinh T. N., O’Leary T. J.: *Fourier transform infrared microscopic identification of foreign materials in tissue sections*. „*Laboratory Investigation*” 1992, vol. 66, s. 123–131.
- [8] Chung H., Ku M.: *Comparison of Near-Infrared, Infrared, and Raman Spectroscopy for the Analysis of Heavy Petroleum Products*. „*Applied Spectroscopy*” 2000, vol. 54, s. 239–245.
- [9] Czyżniewski A. i in.: *Mikrostruktura i właściwości cienkich powłok węglowych modyfikowanych wolframem*. „*Inżynieria Materiałowa*” 2009, nr 6, s. 529–532.
- [10] Deabate S., Fatnassi R., Sistas P., Huguet P.: *In situ confocal-Raman measurement of water and methanol concentration profiles in Nafion membrane under cross-transport conditions*. „*Journal of Power Sources*” 2008, vol. 176, s. 39–45.
- [11] Devpura S., Thakur J. S., Sarkar F. H., Sakr W. A., Naik V. M., Naik R.: *Detection of benign epithelia, prostatic intraepithelial neoplasia, and cancer regions in radical prostatectomy tissues using Raman spectroscopy*. „*Vibrational Spectroscopy*” 2010, vol. 53, issue 2, s. 227–232.
- [12] Du K. i in.: *Synthesis of inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles by a facile method*. „*Materials Letters*” 2007, vol. 61, s. 4887–4889.
- [13] Emmerlich J. i in.: *Micro and macroscale tribological behavior of epitaxial Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films*. „*Wear*” 2008, vol. 264, s. 914–920.
- [14] Funada Y. i in.: *Diamond-like carbon thin film formation by ion-beam-assisted deposition*. „*Surface and Coatings Technology*” 1994, vol. 66, s. 514–518.
- [15] González-Rodríguez J., Sissons N., Robinson S.: *Fire debris analysis by Raman spectroscopy and chemometrics*. „*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*” 2011, vol. 91, issue 1, s. 210–218.
- [16] Gorelik V. S., Chervyakov A. V., Kol’tsova L. V., Veryaskin S. S.: *Raman spectra of saturated hydrocarbons and gasolines*. „*Journal of Russian Laser Research*” 2000, vol. 21, nr 4.
- [17] <http://ogniwa-paliwowe.info>, dostęp: lipiec 2012.
- [18] <http://uranos.cto.us.edu.pl/~kmm/podstr/wtpk.htm>, dostęp: lipiec 2012.
- [19] <http://www.ogniwa-paliwowe.com>, dostęp: lipiec 2012.
- [20] Huguet P., Morin A., Gebel G., Deabate S., Sutor A. K., Peng Z.: *In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal Raman spectroscopy*. „*Electrochemistry Communications*” 2011, vol. 13, s. 418–422.
- [21] Jager M. J., McClintic D. P., Tilotta D. C.: *Measurement of Petroleum Fuel Contamination in Water by Solid-Phase Microextraction with Direct Raman Spectroscopic Detection*. „*Applied Spectroscopy*” 2000, vol. 54, s. 1617–1623.
- [22] Janik H.: *Postępy w badaniach struktur nadcząsteczkowych segmentowych poliuretanów*. „*Polimery*” 2010, nr 6, s. 419–500.
- [23] Loppnow G. R., Shoute L., Schmidt K. J., Savage A., Hall R. H., Bulier J. T.: *UV Raman spectroscopy of hydrocarbons*. „*Philosophical Transactions of The Royal Society A*” 2004, vol. 362, s. 2461–2476, <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/362/1824/2461.full.pdf>, dostęp: lipiec 2012.
- [24] Maher R. C., Cohen L. F., Losoontorn P., Brett D. J., Brandon N. P.: *Raman spectroscopy as a probe of temperature and oxidation state for gadolinium-doped ceria used in solid oxide fuel cells*. „*The Journal of Physical Chemistry A*” 2008, vol. 112, s. 1497–1501.
- [25] Mertes S., Dippel B., Schwarzenböck A.: *Quantification of graphitic carbon in atmospheric aerosol particles by Raman spectroscopy and first application for the determination of mass absorption efficiencies*. „*Aerosol Science*” 2004, vol. 35, s. 347–361.
- [26] Moser T. P., Schrader G. L.: *Stability of model V-P-O catalysts for maleic anhydride synthesis*. „*Journal of Catalysis*” 1987, vol. 104, issue 1, s. 99–108.
- [27] Pięta P.: *Budowa i właściwości fizykochemiczne cienkich warstw C60 fulerenu, jego wybranych pochodnych, lub jednościennych nanorurek węglowych i przewodzących polimerów fulerenowych*. Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, 2009, [http://www.ichf.edu.pl/r\\_act/PhD-theses/PhD-Pieta.pdf](http://www.ichf.edu.pl/r_act/PhD-theses/PhD-Pieta.pdf), dostęp: lipiec 2012.
- [28] Polo M. C., Cifre J., Esteve J.: *Interfacial layer effects in the growth of CVD diamond*. „*Diamond and Related Materials*” 1994, vol. 3, s. 492–494.
- [29] Qi X., Ruan X., Pan C.: *Graphitization of solid carbon nanofibers at an unexpectedly low temperature*. „*Materials Letters*” 2007, vol. 61, s. 4272–4275.
- [30] Sato K., Yamaguchi M., Fujita S., Suzuki K., Mori T.: *Enhancement of the activity of calcium aluminosilicate (Ca<sub>12</sub>Al<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>33</sub>) for the combustion of diesel soot via the substitution of Ca<sup>2+</sup> ions with transition metal ions*. „*Catalysis Communications*” 2006, vol. 7, s. 132–135.
- [31] Shoute L. C. T., Schmidt K. J., Hall R. H., Webb M. A., Rifai S., Abel P., Arboleda P. H., Savage A., Bulmer J. T., Loppnow G. R.: *UV Raman Spectroscopy of Oilsands-Derived Bitumen and Commercial Petroleum Products*. „*Applied Spectroscopy*” 2002, vol. 56, s. 1308–1313.
- [32] Shubo J., Jinguo L.: *Octane Number Detection Based on Raman Spectra*. *International Conference on Electrical and Control Engineering*, 2010, s. 5365–5368.
- [33] Steinfatt I., Hoffmann G., Brouwer L., Menzel F., Brockner W.: *Preparation and Characterization of Long-Chain Di-n-Alkyl Disulfides*. „*Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*” 1998, vol. 134, s. 31–55.
- [34] Stuart Williams J. A., Bonawi-Tan W.: *Online quality control with Raman spectroscopy in pharmaceutical tablet manufacturing*. „*Journal of Manufacturing Systems*” 2004, vol. 23, issue 4, s. 299–308.
- [35] Sun Q., Qin C.: *Raman OH stretching band of water as an internal standard to determine carbonate concentrations*. „*Chemical Geology*” 2011, vol. 283, issues 3–4, s. 274–278.
- [36] Szurgot M., Tszedel I.: *Zastosowanie spektroskopii Ramana do identyfikacji minerałów meteorytu NWA 4967*. „*Rocznik Polskiego Towarzystwa Meteorytowego*” 2011, nr 2.



- [37] Tönshoff H. K. i in.: *Abrasive machining of silicon*. „CIRP Annals – Manufacturing Technology” 1990, vol. 39, s. 621–635.
- [38] Went G. T., Leu L., Rosin R. R., Bell A. T.: *The effects of structure on the catalytic activity and selectivity of  $V_2O_5/TiO_2$  for the reduction of NO by  $NH_3$* . „Journal of Catalysis” 1992, vol. 134, issue 2, s. 492–505.
- [39] Włodarczyk W.: *Podpierane montmorillonity jako katalizatory w procesach oczyszczania powietrza z chloropochodnych organicznych*. Rozprawa doktorska, AGH, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Kraków, 2007, <http://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy/9862/full9862.pdf>, dostęp: lipiec 2012.
- [40] Ye Q., Xu Q., Yu Y., Qu R., Fang Z.: *Rapid and quantitative detection of ethanol proportion in ethanol–gasoline mixtures by Raman spectroscopy*. „Optics Communications” 2009, vol. 282, s. 3785–3788.
- [41] Young R. J., Lu D., Day R. J.: *Relationship between structure and mechanical properties for aramid fibres*. „Journal Materials Science”, 1992, vol. 27, issue 20, s. 5431–5440.
- [42] Zaborski S.: *Pasywacja raczków górniczych podczas szlifowania elektrochemicznego*. Podstawy i Technologia Obróbki Ściernej. Zbiór prac XVI Naukowej Szkoły Obróbki Ściernej, 1993, s. 259–266.
- [43] Zhang H., Yang D., Ma X.: *Controllable growth of Se nanotubes and nanowires from different solvent during sonochemical process*. „Materials Letters” 2009, 63, 1–4.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.