

L u l i thông tin c n thi t:

1. a ch t i:



2. Di n àn trao i: www.myyagy.com/mientay

3. Liên h v i ng i qu n lí trang web:

Yahoo: thanhlam1910_2006@yahoo.com

Gmail: frbwrthes@gmail.com

I. SỬ DỤNG FT-RAMAN:

1. Giới thiệu về FT-Raman:

FT-Raman là phương pháp khảo sát tương tự như phương pháp Raman thông thường. Tuy nhiên, điểm khác biệt ở đây là FT-Raman thường nghiên cứu ở phổ có các mức gần hồng ngoại.

Nhờ sự khác biệt trên mà FT-Raman có được một số ưu điểm so với phổ Raman thông thường. Những khác biệt này được thể hiện qua bảng 1.

Ưu điểm	Hạn chế
<ul style="list-style-type: none">- Giảm được ảnh hưởng của hiệu ứng huỳnh quang- Độ phân giải cao- Tần số chính xác- Có cả Stokes và anti-Stokes cũng một lúc- Có thể đo phổ Raman và phổ hồng ngoại trên cùng 1 thiết bị	<ul style="list-style-type: none">- Không thể loại bỏ hết hiệu ứng huỳnh quang ở nền, đặc biệt là ở vùng gần hồng ngoại.- Không thay thế được phổ laser Raman- Không thể nhận ra những tạp chất mật độ thấp bằng cách trừ phổ.- Không thể nghiên cứu ở nhiệt độ cao hơn 150°C.

Bảng 1: Ưu điểm và hạn chế của phương pháp FT-Raman.

2. Phổ FT-Raman trong công nghiệp sơn:

a. Mục đích:

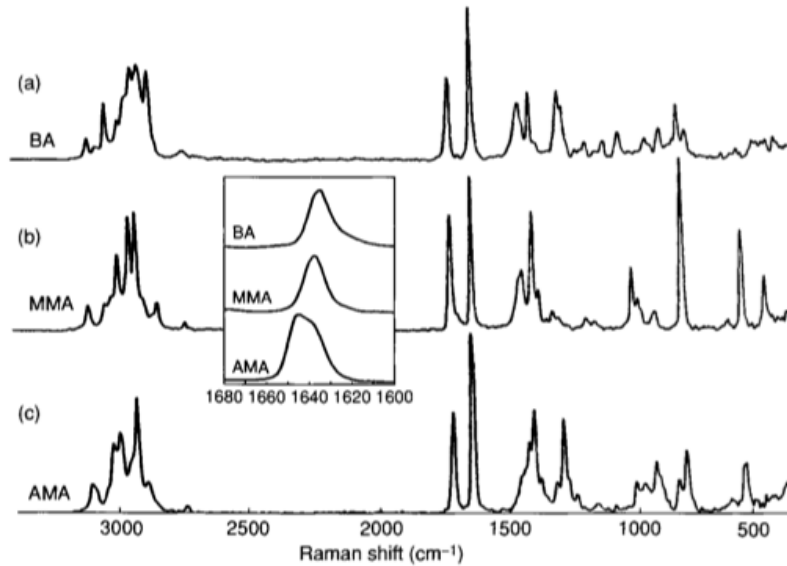
Nhựa lactic là một thành phần quan trọng trong việc phát triển hệ thống sơn ngậm nước. Người ta thường sản xuất nhựa lactic bằng phương pháp polyme hóa nhũ tương. Ưu điểm của phương pháp này là có thể kiểm soát được kích thước và hình dạng của các cao phân tử polyme. Tuy nhiên, việc nghiên cứu sử dụng phương pháp này vẫn gặp khó khăn trong nhiều năm. Nguyên nhân là do phổ của các hợp chất polyme hóa thường không rõ bởi sự hiện diện của nước (ví dụ như phổ ở vùng gần hồng ngoại).

Nhờ có phổ Raman, việc nghiên cứu trở nên dễ dàng hơn vì loại bỏ được ảnh hưởng của nước đến chất lượng dải phổ. Bằng cách sử dụng phổ FT-Raman, người ta có thể theo dõi quá trình polyme hóa của một hợp chất cao phân tử.

b. Ứng dụng:

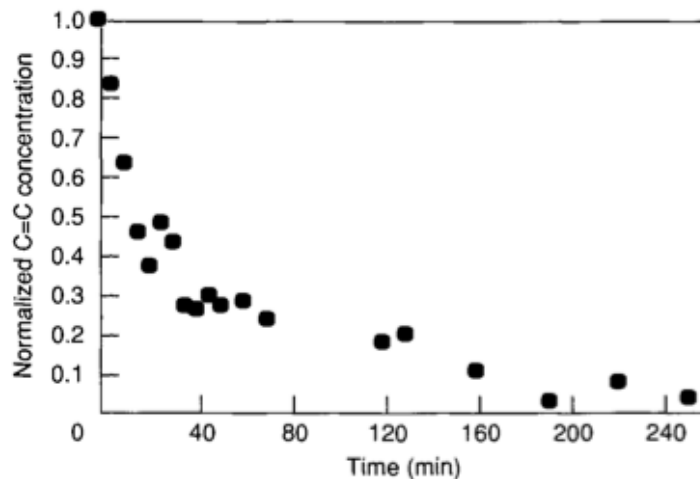
Có 4 thành tố chính tạo thành quá trình polymer hóa: các đơn phân tử không tan trong nước, nước, chất mồi và chất chuyển thể sữa. Trong đó các đơn phân tử thường dùng gồm 3 loại: BA (butyl acrylate), MMA (methyl methacrylate), và AMA (allyl methacrylate).

Bằng cách quan sát phổ FT-Raman của các đơn phân tử theo thời gian, người ta sẽ hiểu rõ quá trình polymer hóa xảy ra như thế nào, có những thay đổi như thế nào, quá trình chuyển từ thể lỏng sang rắn thay đổi như thế nào, mật độ pha chất, thời gian phản ứng ảnh hưởng như thế nào đến chất lượng sản phẩm.

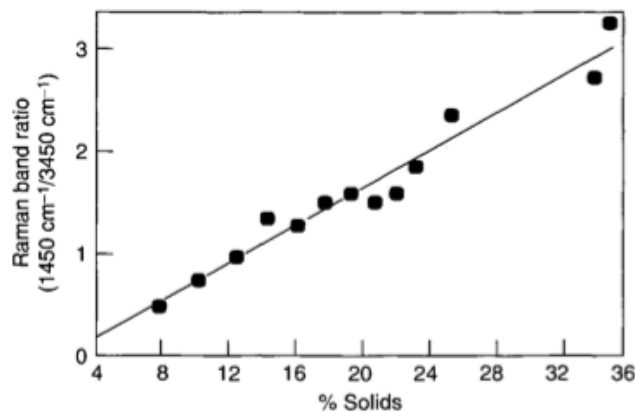


Hình II.2.1: Phổ FT-Raman của các đơn phân tử: (a) BA, (b) MMA, (c) AMA. Bảng nhỏ thể hiện vùng phổ C=C.

Hình II.2.1 thể hiện phổ FT-Raman của các đơn phân tử BA, MMA, AMA. Cần chú ý đến vùng phổ C=C nằm ở các mức 1650 và 1630 cm⁻¹. Theo thời gian phản ứng polymer hóa nhũ tương xảy ra, số lượng nối đôi C=C này sẽ giảm dần đi. Hình II.2.2 thể hiện sự thay đổi của mật độ nối đôi phụ thuộc vào thời gian phản ứng. Nhận xét thấy là sau thời gian khoảng 2 đến 3 tiếng, mật độ nối đôi giảm chỉ còn từ 5% đến dưới 20%.



Hình II.2.2: Mật độ của nối đôi C=C thay đổi theo thời gian



Hình II.2.3: Mối liên hệ giữa tỉ lệ nồng độ giữa hai dải 1450 cm^{-1} và 3450 cm^{-1} với mật độ chất rắn xuất hiện trong quá trình nhũ hóa.

Trong quá trình polyme hóa này, các chất ở dạng thể rắn tạo ra. Hình II.2.3 cho biết sự phụ thuộc của tỉ số S/N vào tỉ lệ % chất rắn được tạo thành. Tỉ số S/N được đo giữa dải CH_2 biến dạng (1450 cm^{-1}) và dải nền (3450 cm^{-1}). Kết quả cho thấy tỉ lệ là 1:1 ở mức 12% chất rắn, tăng lên 2:1 ở 24%. Một thí nghiệm khác cho thấy nếu xét dải nền ở 2500 cm^{-1} thì sẽ đạt mức 10:1 ở 7% chất rắn, tăng lên 70:1 ở 35%. Điều này cho thấy phổ càng rõ khi tỉ lệ % chất rắn được tạo ra tăng.

3. Ứng dụng phổ FT-Raman trong công nghiệp thực phẩm:

a. Mục đích:

Trước đây, người ta có nhu cầu nghiên cứu về thành phần của thực phẩm bằng phương pháp Raman. Tuy nhiên, phương pháp này gặp khó khăn khi gặp hiện tượng phát xạ huỳnh quang. Sau này, FT-Raman ra đời, khắc phục hiện tượng này thì việc nghiên cứu mới phát triển.

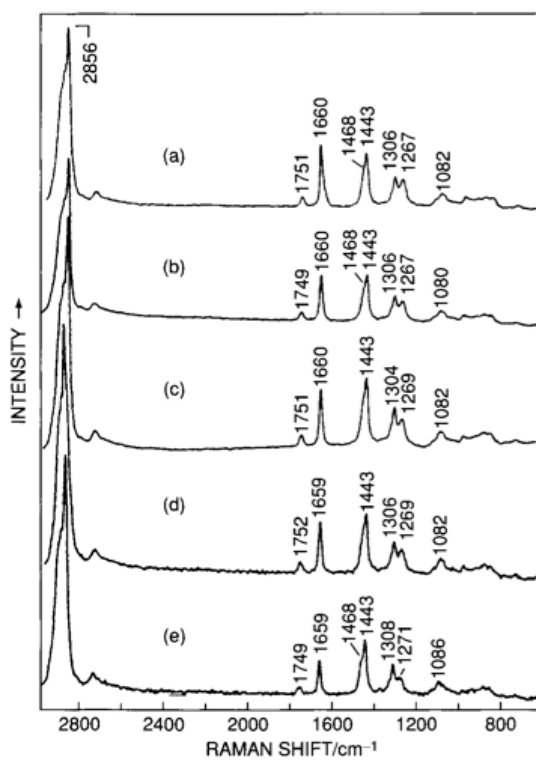
b. Ứng dụng:

Một ứng dụng FT-Raman trong công nghiệp thực phẩm là khảo sát chỉ số iod trong các loại chất béo như: dầu, bơ, mỡ.

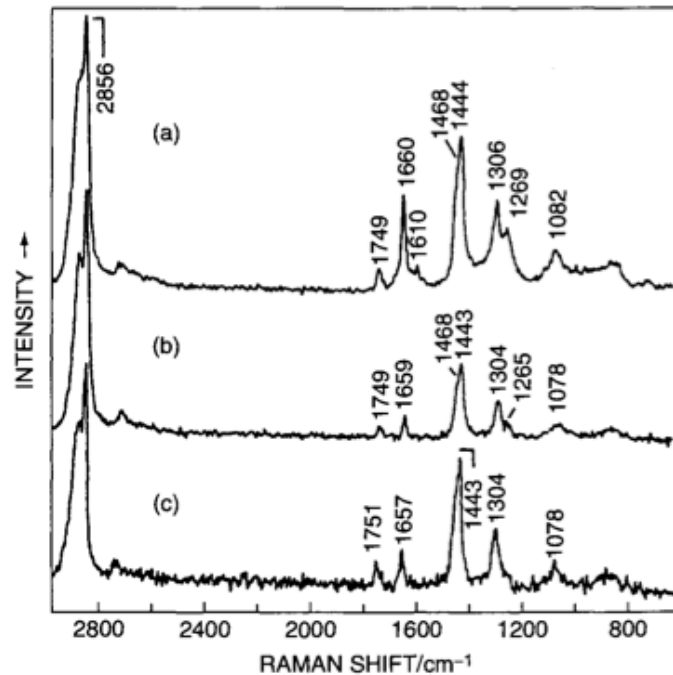
Chỉ số iod là khối lượng iod có thể thêm vào 100 g chất béo, đặc trưng cho mức độ chưa no của acid béo. Trong công nghiệp thực phẩm, sản phẩm chỉ số iod càng cao thì sản phẩm đó càng tốt cho sức khỏe.

Có nhiều cách để xác định chỉ số iod. Một cách trong số đó là sử dụng phương pháp thừa trừ: cho dư một lượng iod vào chất béo, xác định lượng iod thừa còn lại (bằng số đo), rồi trừ lại với lượng ban đầu sẽ cho ra lượng iod đã phản ứng. Một cách khác cho kết quả chi tiết hơn là xác định lượng nối đôi còn dư lại trong acid béo để biết lượng iod còn có thể thêm vào.

Có 2 loại cấu hình nối đôi trong acid béo chưa no: cis và trans (xem hình II.3.1). Trong phổ Raman, cis nằm ở mức 1660 cm^{-1} , trans nằm ở mức $1670 - 1680\text{ cm}^{-1}$, còn cấu hình $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)$ no nằm ở mức 1443 cm^{-1} . Hình II.3.2 và II.3.3 cho ta hình ảnh phổ của một số loại acid béo. Trong đó có các đỉnh thể hiện trong đó có cis, trans hoặc cấu hình no.

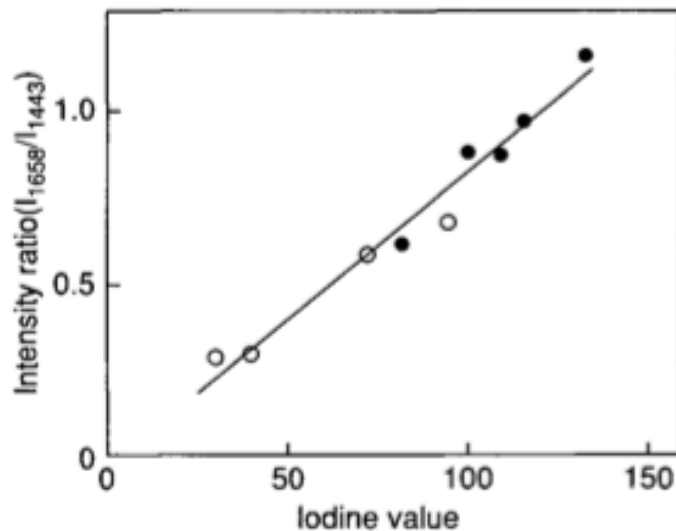


Hình II.3.2: Phổ FT-Raman của: (a) dầu hướng dương; (b) dầu bắp; (c) dầu vừng; (d) dầu hạt; (e) dầu oliu



Hình II.3.3: Phổ FT-Raman của (a) đậu phộng; (b) mỡ bò; (c) bơ

Chỉ số iod cao hay thấp sẽ được xác định dựa vào tỉ lệ của cis/trans so với tỉ lệ cấu hình no. Hình II.3.4 cho thấy sự phụ thuộc của chỉ số iod vào tỉ lệ I_{1658}/I_{1443} .



Hình II.3.4: đồ thị so sánh chỉ số iod với tỉ lệ cường độ I_{1658}/I_{1443}

4. Ứng dụng phổ FT-Raman trong công nghiệp nhuộm:

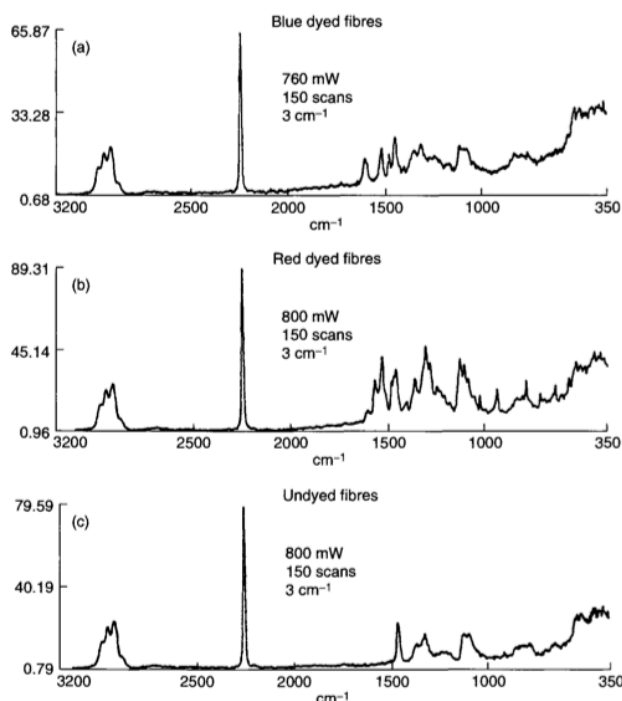
a. Mục đích:

Để xác định phẩm chất của thuốc nhuộm (phẩm màu), người ta thường sử dụng phổ của nó. Tuy nhiên, phổ Raman không cho ra kết quả tốt do các phẩm màu này thường phát huỳnh quang khi bị kích thích trong vùng khả kiến. Do vậy, người ta chuyển sang sử dụng phổ FT-Raman. Ưu điểm của phổ này là nó làm giảm ảnh hưởng của huỳnh quang hoặc các tác nhân khác.

Tuy nhiên, trong quá trình thu phổ, người ta thấy phổ FT-Raman thu được lại là phổ của sợi đã được nhuộm. Do vậy, để thu được chính xác phổ của thuốc nhuộm, người ta phải trừ phổ thu được với phổ của sợi chưa được nhuộm.

b. Ứng dụng:

Ở đây, chúng ta sử dụng phổ FT-Raman để khảo sát các chất nhuộm trong sợi acrylic. Sợi acrylic bao gồm acrylonitrile (94%) và hợp chất cao phân tử methacrylate (6%). Hình II.4.1 cho thấy phổ FT-Raman của các sợi đã được nhuộm màu xanh, đỏ và sợi chưa nhuộm màu. Có thể thấy các phổ có dạng tương đồng tuy nhiên số lượng và vị trí các đỉnh có khác nhau.



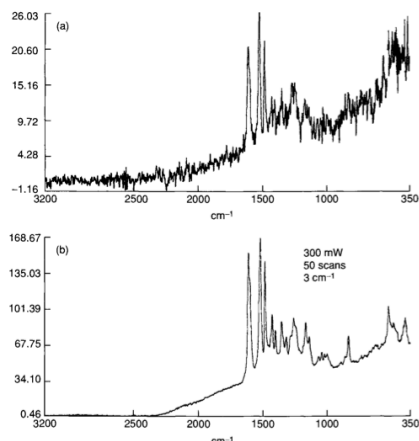
Hình II.4.1: Phổ FT-Raman của các sợi: (a) nhuộm xanh, (b) nhuộm đỏ, (c) chưa nhuộm.

Như đã nói ở trên, để có phổ của chất nhuộm màu xanh thì người ta phải lấy phổ (a) nhuộm xanh trừ phổ (c) chưa nhuộm. Kết quả là thu được phổ như hình II.4.2. So sánh phổ này với phổ FT-Raman của cobalt thì ta thấy dạng phổ là rất giống nhau. Từ đây cho phép ta kết luận, màu xanh của chất nhuộm là của cobalt.

Đánh giá:

- Phương pháp này có ưu điểm so với phương pháp phổ hồng ngoại ở chỗ phổ hồng ngoại sẽ bị hấp thụ ở mạnh ở hợp chất polyme nên nó sẽ không thể bị loại trừ trên máy tính.

- Tuy nhiên, việc lấy phổ ở đây phải diễn ra nhanh do chỉ có một số ít thuốc nhuộm (1 - 2%) là cho ra các dải phân biệt được, phần còn lại chịu ảnh hưởng của sợi acrylic nên bị nhiễu. Người ta có thể khắc phục bằng cách kết hợp thêm giảm kích cỡ của thiết bị thu để giảm kích cỡ của sợi.



Hình II.4.2: Phổ FT-Raman của (a) sợi màu xanh sau khi đã trừ cho phổ của sợi chưa nhuộm; (b) cobalt nguyên chất

5. Ứng dụng của FT-Raman trong công nghiệp hóa dầu:

a. Mục đích:

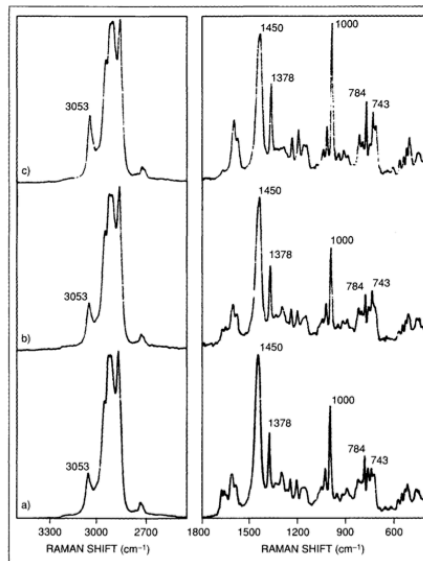
Trong công nghiệp hóa dầu, người ta thường pha trộn nhiều loại phụ gia và hóa chất khác nhau vào sản phẩm. Ví dụ như do yêu cầu về việc xăng phải không chì mà vẫn giữ hiệu quả đối với các động cơ đã giảm tỉ lệ nén, các công ty xăng dầu phải thay đổi thành phần chất tham gia để có thể tăng thêm nhiều nhánh ankan và aromatic bằng cách thêm vào các chất phụ gia như benzen, toluen. Khi đó, nhu cầu cần đặt ra là phải khảo sát xem tỉ lệ thành phần nào là tốt nhất, hiệu quả nhất.

Tuy nhiên, việc khảo sát thành phần các chất có trong xăng dầu thường gặp khó khăn do phương pháp phổ Raman gặp nhiễu huỳnh quang. Với phương pháp FT-Raman, việc nghiên cứu trở nên dễ dàng hơn.

b. Ứng dụng:

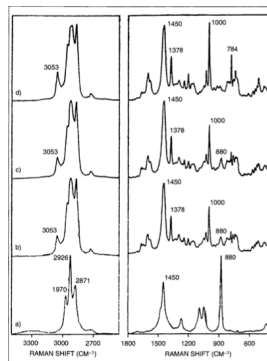
Một ứng dụng cụ thể là khảo sát sự thay đổi chỉ số octan với những thành phần chất cấu tạo khác nhau.

Hình II.5.1 cho thấy mối liên hệ của chỉ số octan vào tỉ lệ methyl/methylene ($3053/2870\text{ cm}^{-1}$) và tỉ lệ chất phụ gia thuộc nhóm acromatic ($1000/2870\text{ cm}^{-1}$). Ngoài ra, còn có các chất phụ gia cũng ảnh hưởng đến chỉ số octan: toluen (780 cm^{-1}), t-butyl (743 cm^{-1}). Các mức này có cường độ càng lớn khi chỉ số octan càng tăng.



Hình II.5.1: Phổ FT-Raman của xăng (a) octan 87; (b) octan 89; (c) octan 93.

Người ta cũng biết rằng tất cả các loại xăng thương mại đều có pha rượu (ethanol). Hình II.5.2 cho thấy sự ảnh hưởng của tỉ lệ rượu (880 cm^{-1}) pha vào đối với chỉ số octan. Để nhận thấy là ở mức octan 90 thì không có sự hiện diện của rượu. Như vậy, rượu pha càng nhiều, chỉ số octan càng giảm.



Hình II.5.2: Phổ FT-Raman của (a) rượu; (b) xăng 87 octan; (c) xăng 90 octan

Phương pháp phổ hồng ngoại cũng cho ra kết quả tương tự nhưng phổ Raman nhạy hơn khi nhận biết các hydrocarbon chưa no.

6. Ứng dụng của FT-Raman trong khoa học hình sự:

a. Mục đích:

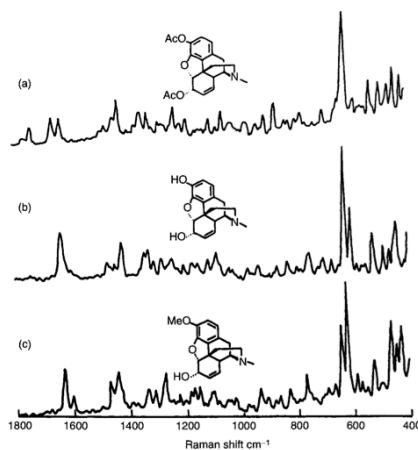
Hoạt động khoa học hình sự bao gồm phân tích hiện trường, xét nghiệm chất cấm luôn đòi hỏi phải phân tích phổ. Tuy nhiên, trước đây, do ảnh hưởng của phổ huỳnh quang và tốn kém thời gian chuẩn bị mẫu, phương pháp phổ Raman ít được sử dụng.

Phổ FT-Raman xuất hiện đã khắc phục nhược điểm trên và được ứng dụng vào nhiều hoạt động trong khoa học hình sự.

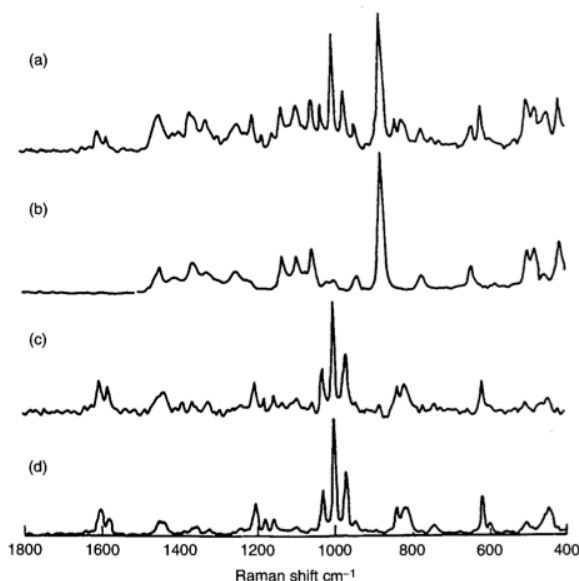
b. Ứng dụng:

Một trong những ứng dụng thường thấy là: Khi chiếu laser Nd:YAG ở bước sóng 1,064 μm , dùng đầu nhận GaInAs, hoạt động ở dải từ 400 - 3200 cm^{-1} và công suất 200 mW, người ta có thể xác định được các loại chất gây nghiện như: heroine, morphine, codeine, amphetamine.

Hạn chế của ứng dụng này là không sử dụng được với các chất liệu có hàm lượng hợp chất phát quang mạnh hoặc vật liệu quá tối.



Hình II.6.1: Phổ FT-Raman của một số hợp chất gây nghiện: (a) heroin, (b) morphine, (c) codeine; quét 50 lần trong 3 phút, độ phân giải 6 cm^{-1} , công suất 200 mW.



Hình II.6.2: Phổ FT-Raman: (a) 23% amphetamine sulfate trong sorbitol, (b) sorbitol nguyên chất, (c) phổ amphetamine sulfate dự đoán sau khi trừ sorbitol, (d) phổ amphetamine sulfate thu được trên thực tế.

III. CÁC ỨNG DỤNG KHÁC:

1. Phổ Raman laser sử dụng trong nghiên cứu sự ăn mòn kim loại:

Người ta cũng thường sử dụng phổ Raman laser để nghiên cứu sự ăn mòn bề mặt của các kim loại cũng như sự tạo thành các màng mỏng trên bề mặt. Các kim loại thường được khảo sát là: Pb, Ag, Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Ti, Au, Sn, thép không gỉ...

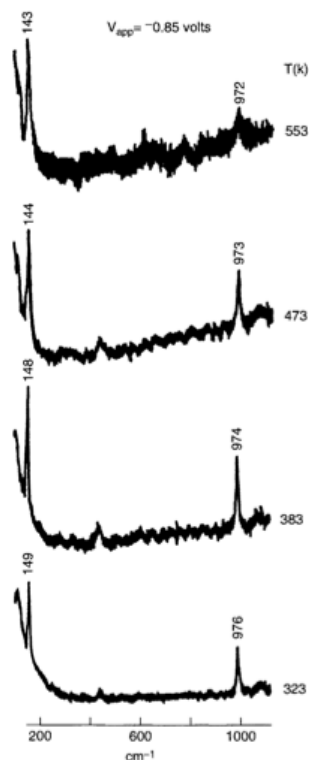
Phương pháp phổ biến thường dùng là: sử dụng laser Ar+, Kr+ và laser được nhuộm màu kết hợp với một số thiết bị thu như dây diode, ống nhân quang... Từ đó thu được phổ của bề mặt cần khảo sát thay đổi theo các điều kiện như nhiệt độ, điện thế...

Ứng dụng:

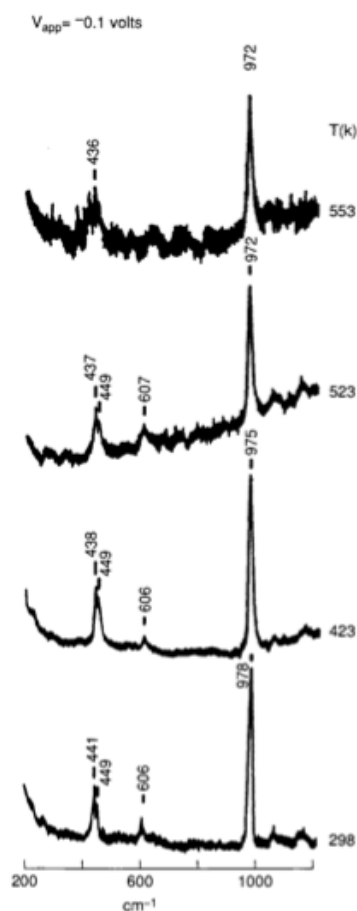
Có thể sử dụng phương pháp này để nghiên cứu sự ăn mòn của chì trong dd Na_2SO_4 .

Thí nghiệm gồm: một điện cực làm bằng chì (anot) đặt trong heli, một điện cực hỗ trợ bên ngoài làm bằng Ag/Ag₂SO₄ được kết nối thông qua một teflon chứa đầy zirconi oxit và dd $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$.

Hình III.1.1 mô tả sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phổ FT-Raman thu được khi thực hiện thí nghiệm ở điện thế -0,85 V. Có thể thấy ngay phổ này dày lên ở nhiệt độ 553K. Trên phổ, ta thấy có 2 đỉnh là 149 và 976 cm^{-1} . Đó là 2 đỉnh lần lượt của PbO và SO₄²⁻. Hình ảnh phổ phép ta kết luận là có 2 pha chất: PbOPbSO₄ và 3PbOPbSO₄.H₂O (ngậm nước) trên bề mặt. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả có được khi thực hiện bằng nhiễu xạ tia X. Hình III.1.2 là kết quả thu được ở -0,1 V. Phổ này cho thấy có 3 pha ở bề mặt: PbSO₄, PbOPbSO₄ và 3PbOPbSO₄.H₂O.



Hình III.1.1: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phổ Raman của chì trong dung dịch loãng pha với Na_2SO_4 ở điện thế -0,85 V.



Hình III.1.2: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phổ Raman của chỉ trong dung dịch lỏng pha với Na_2SO_4 ở điện thế $-0,1 \text{ V}$.

2. Ứng dụng phổ Raman trong nghiên cứu môi trường:

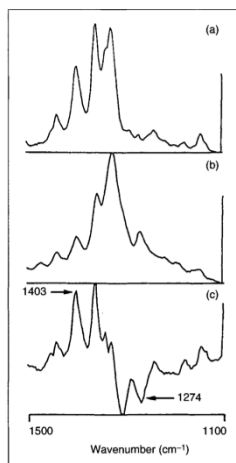
a. Xác định các ion kim loại trong nước:

Nước ngầm chảy trong lòng đất thường lẫn các tạp chất nguy hiểm như các ion kim loại, có thể gây ảnh hưởng đến sức khỏe nếu đi vào hệ thống cấp nước. Do vậy, cần phải có phương pháp xác định các ion này tại chỗ và theo thời gian thực. Phương pháp được sử dụng ở đây là SERS.

Nguyên tắc của SERS là đo sự thay đổi phổ Raman của một chất chỉ thị (có khả năng kết hợp với các ion kim loại), từ đó suy ra sự hiện diện ion kim loại. Chất chỉ thị thường dùng là EBT (Eriochrome Black T), PAR, cresol đỏ, metyl đỏ... Mỗi loại chất chỉ thị có thể cho biết sự có mặt của một hoặc một số ion trong nước.

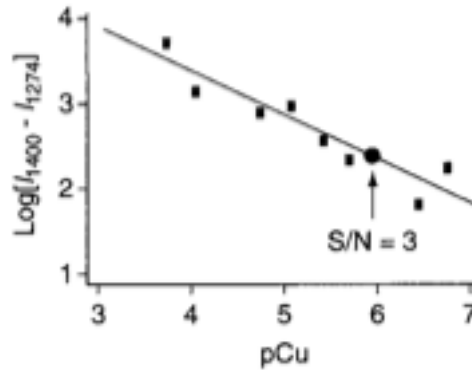
Một số kết quả thu được:

* Xác định Cu^{2+} bằng EBT:



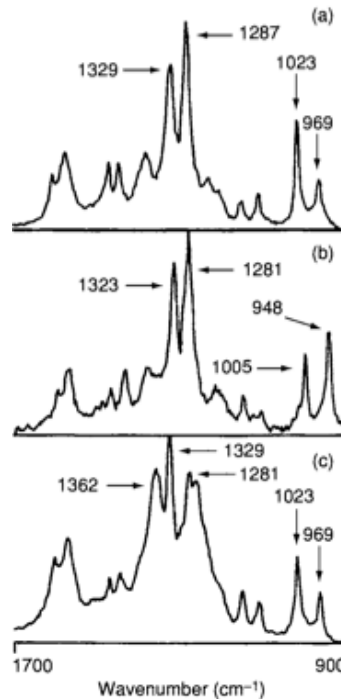
Hình III.2.1: Phổ SERS của (a) hỗn hợp EBT và Cu^{2+} ; (b) chỉ có EBT; (c) sự khác biệt về phổ của (a) và (b), thực chất là lấy (a) - (b). Quan sát sự khác biệt này, ta có thể kết luận về sự có mặt của ion Cu^{2+} trong hợp chất.

Hình III.2.1 cho thấy đỉnh 1403 cm^{-1} là của Cu^{2+} , 1274 cm^{-1} là của EBT (đỉnh này bị biến mất trong phổ hỗn hợp). Dựa vào tỉ số cường độ của 2 đỉnh này, người ta có thể biết được nồng độ của Cu^{2+} . Hình III.2.2 là đường cong hiệu chuẩn được sử dụng.



Hình III.2.2: Đường cong hiệu chuẩn để xác định nồng độ Cu^{2+} bằng EBT.

* Xác định Pb^{2+} và Fe^{3+} bằng PAR:



Hình III.2.3: Phổ SERS của (a) dd PAR; (b) có thêm Pb^{2+} ; (c) có thêm Fe^{3+}

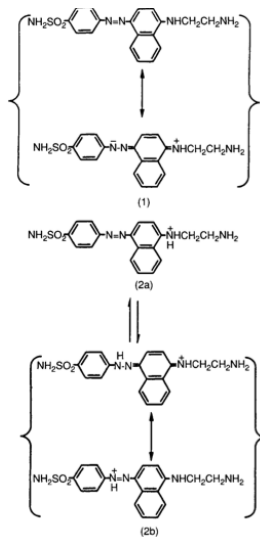
Hình III.2.3 cho biết 3 đỉnh: PAR ($1323 - 1329 \text{ cm}^{-1}$), Pb^{2+} (1005 cm^{-1}), Fe^{3+} (1362 cm^{-1}). Kết hợp phổ này với đường cong hiệu chuẩn, ta có thể biết được nồng độ của 2 ion kia có trong nước.

b.Xác định sự có mặt ion nitric trong nước:

Một lượng lớn ion nitric (NO_2) là dấu hiệu cho thấy sự ô nhiễm đang lan rộng. Có nhiều phương pháp được sử dụng để đo nồng độ ion nitric, tuy nhiên, đa số đều gặp những khó khăn khác nhau. Trong đó, phương pháp SERRS (phổ Raman cộng hưởng bề mặt) thường được sử dụng nhờ độ nhạy cao và có thể thể nhận biết ngay cả nồng độ ion thấp.

Nguyên tắc của phương pháp này là đưa ion nitric về một loại phẩm màu tên là azo và sau đó sẽ khảo sát hiệu ứng SERRS dựa trên phổ của azo.

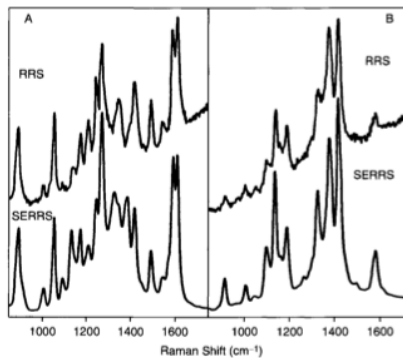
Azo có 2 hai dạng là azo và hydrazone. Điểm khác biệt giữa 2 dạng này là vị trí của nối đôi $\text{N}=\text{N}$ (xem hình III.2.4)



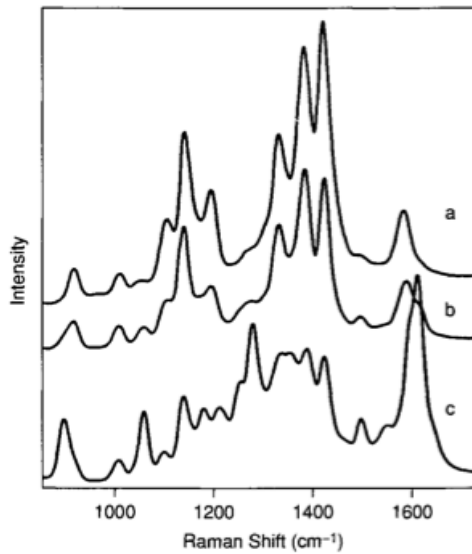
Hình III.2.4: Dạng (1) azo; (2) hydrazone của thuốc nhuộm azo

Một số kết quả:

Hình III.2.5 thể hiện phổ SERRS của azo so sánh phổ của RR. Ở dung dịch bazơ, thấy 2 phổ tương đồng. Ở dung dịch acid, ta thấy sự xuất hiện của 2 đỉnh mới là 1328 và 1383 cm^{-1} . Như vậy, sử dụng dung dịch axit có thể định lượng nitric bằng phương pháp SERRS tốt hơn dùng RR.



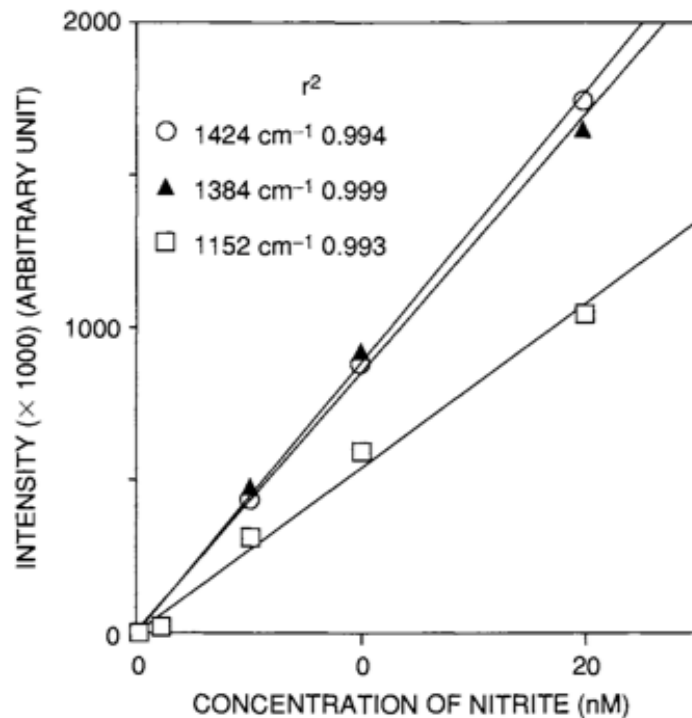
Hình III.2.5: So sánh phổ SERRS và RR của 2 dung dịch (A) pH = 2; (B) pH = 12



Hình III.2.6: Phổ SERRS của azo ở những dung dịch pH khác nhau (a) pH = 12; (b) pH = 7; (c) pH = 1

Hình III.2.6 thể hiện phổ SERRS của azo ở những dung dịch có độ pH khác nhau. Trên phổ này, cần chú ý đến đỉnh 1328 và 1283 ở dung dịch bazơ thấy rất rõ, có thể dùng để phân tích định tính.

Hình III.2.7 là đường cong phân tích thể hiện sự liên hệ giữa nồng độ azo (thể hiện qua cường độ các đỉnh) và nồng độ nitric, thường được dùng để hiệu chuẩn kết quả. Người ta thường sử dụng đơn vị nM để chính xác hơn. Giới hạn nhận biết của phương pháp này là 0,02 nM.



Hình III.2.7: Xác định nồng độ nitric bằng cường độ của các đỉnh 1424, 1384, 1152 cm^{-1} .

Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, thực hiện nhanh, có thể tái thực hiện nhiều lần. Trong khi đó các phương pháp khác như phương pháp laser huỳnh quang độ nhạy cao đòi hỏi phải có nhiệt độ thấp và chuẩn bị mẫu khá phức tạp.

3. Ứng dụng khác:

- **Trong lọc quặng kim loại:** khảo sát sự xuất hiện của các phức chất amin của Cobalt, Niken, đồng và ammonica sulfate.

- **Công nghiệp khai thác gỗ và sản xuất giấy:** sử dụng laser Nd:YAG để tạo phổ FT-Raman để xác định thành phần của gỗ thông đen, chất xơ, gỗ cứng và hemicellulose.

- **Khảo sát khí gas thiên nhiên:** người ta thường đo mức tiêu thụ khí ga bằng BTU (British thermal units). BTU này có thể được đo bằng phổ hấp thụ hồng ngoại của các hydrocarbon. Tuy nhiên, có thể đo thêm được có gốc nitơ bằng phương pháp Raman.

- **Lĩnh vực y tế:** do việc sử dụng phổ IR và NIR thường bị nhiễu do sự có mặt của nước nên người ta sử dụng Raman để khảo sát các thành phần của thuốc như: acetaminophen, ibuprofen...

...