

# Diffusionsmålinger med Ramanspektroskopi

Viden om diffusion er i mange sammenhænge af stor betydning. Her beskrives en simpel måde til at studere diffusion i væsker

Af Susanne Brunsgaard Hansen<sup>a</sup>, Rolf W. Berg<sup>b</sup>, Alexander Shapiro<sup>c</sup> og Erling H. Stenby<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Grønlands Tekniske Gymnasium, Sisimiut, <sup>b</sup>Kemisk Institut, DTU, <sup>c</sup>Center for Faseligevægte og Separationsprocesser (IVC-SEP), Institut for Kemiteknik, DTU

Mange vigtige kemiske reaktioner foregår i væskefasen. Diffusion bestemmer hastigheden, hvormed reaktanter mødes.

Diffusion er kort fortalt en spredning af molekyler som følge af molekylernes egne bevægelser. Molekylerne bevæger sig »tilfældigt« rundt i væsken. Men er der koncentrationsforskelle vil stoftransporten udligne forskellen ved diffusion fra en høj koncentration til en lav koncentration. Ligevægt indtræder, når koncentrationen er ens i hele opløsningen.

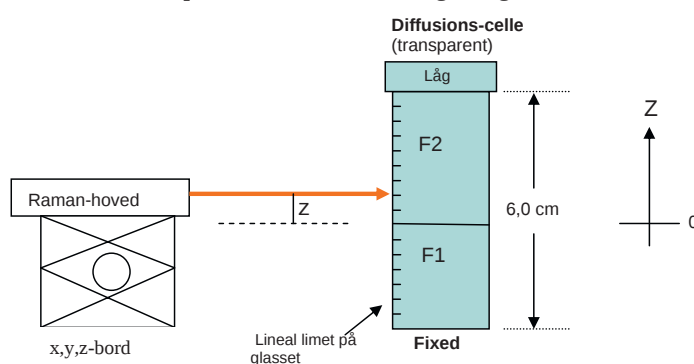
Et diffusionseksperiment kan beskrives visuelt ved følgende eksempel. Man kan forestille sig, at vand hældes i et glas. Vha. en sprøjte anbringes derefter forsigtigt en farvet væske i bunden af glasset, under vandet. Væsken kan f.eks. være opløst kobbersulfat. Den skarpe grænseflade mellem vand og kobbersulfatopløsningen bliver i løbet af nogle timer diffus. Efter lang tid er de to opløsninger fuldstændig blandet, selv om glasset hele tiden har stået helt stille. Væskerne er blevet blandet gennem diffusion.

## Få eksperimentelle data

Diffusionshastigheden kan variere meget alt efter arten af væsker. Desuden stiger diffusionshastigheden med temperaturen (molekylerne bevæger sig hurtigere). I mange tilfælde er det af stor betydning at kende informationer om diffusion, f.eks. inden for olie-gas-efterforskning. Diffusion er en af de vigtigste mekanismer, der styrer fordelingen af hydrocarboner i et reservoir. Grundet trykket vil olien og gassen som regel selv søge opad, men ofte vil man kunne øge udbyttet ved at benytte injektion af vand eller gas (f.eks. CO<sub>2</sub>) i reservoiret gennem en nabobrønd. Dette vil øge

trykket i reservoiret og dermed presse olien og gassen op til overfladen. Dvs. at diffusion af CO<sub>2</sub> er en væsentlig parameter.

Det er ofte sagt, at det er svært at udføre diffusionsmålinger. Af den grund findes der forholdsvis få eksperimentelle data i litteraturen. Data er imidlertid af både stor praktisk og teoretisk betydning for at kunne modellere. På basis af en model kan man så forsøge at forudsige, hvordan en blanding opfører sig i et tryk- og temperaturområde, hvor der ikke findes målinger. Det er vigtigt, idet man f.eks. ved, at diffusionskoefficienter af gasser i polymerer ændres markant, når temperaturen ændres blot nogle få grader.



Figur 2. Illustration af diffusionsopstillingen.

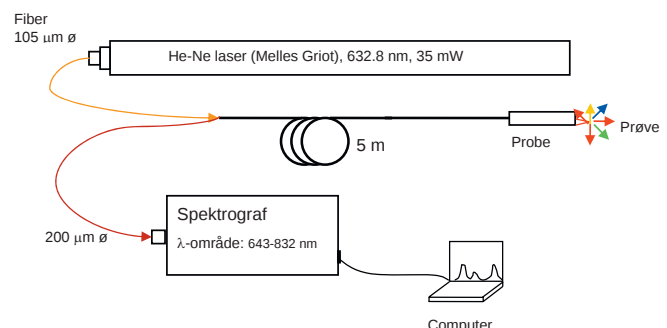
For at kunne bestemme diffusionshastigheder/konstanter er det nødvendigt at kende koncentrationsændringer gennem diffusionen. Ramanspektroskopi er et rigtigt godt værktøj til at måle koncentrationer i væsker og gasser. Vi har tidligere i Dansk Kemi præsenteret metoder til at bestemme aromatindehold i benzin [1] samt analyse af gasblandinger/naturgas [2].

I det følgende beskrives kort Ramanspektroskopi, og vi skitserer, hvordan vi i princippet på en simpel måde har målt koncentrationsændringer under diffusion. Og den nødvendige databehandling gennemgås, så diffusionshastighed og diffusionskonstanter kan bestemmes. Vi har indtil nu målt på tre væske-væske-systemer: Benzen/n-hexan (rene stoffer), benzen/cyklohexan (blandinger) samt benzen/acetone (blandinger). Her fokuserer vi på de to første.

## Ramanspektroskopi

Metoden har udviklet sig meget i de senere år (lysledere, CCD, m.m.), så den nu er smart og nem at anvende. Man kan f.eks. måle på prøver »uden at berøre«; en styrke, når man studerer diffusion.

På Kemisk Institut og Insti-



Figur 1. Illustration af et bærbart Ramanapparat.

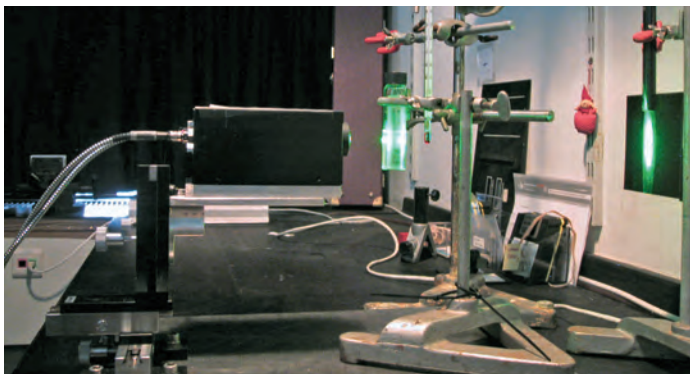
4916 3388

CLAUS DAMM

Udstyr til:

- ★ steril produktion
- ★ bioteknologi
- ★ forskning

www.clausdamm.dk



Figur 3. Foto af diffusionsopstillingen.

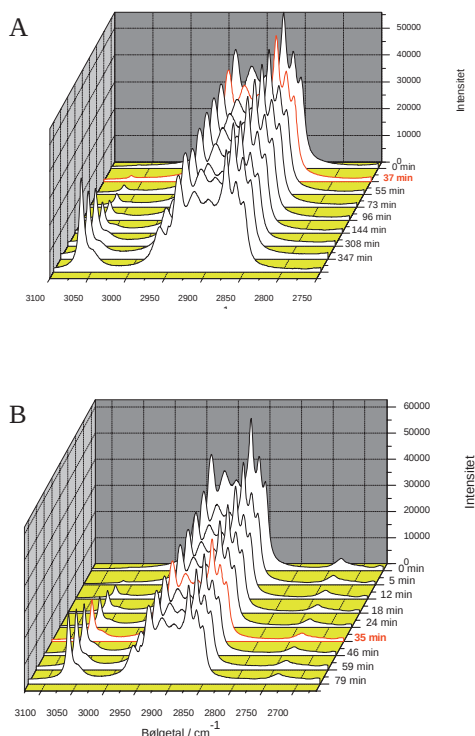
tut for Kemiteknik har vi i alt tre Ramanapparater til rådighed. Dilor [2], en moderniseret Jeol [3] samt et lille bærbart Ramanapparat af nyere dato.

Alle apparater har været anvendt i diffusionsmålingerne. De bygger alle på det samme princip. I figur 1 er vist en illustration af et bærbart Raman, hvortil der er knyttet lysledere. Man sender laserlys ind på prøven (her orange lys) og lyset spredes. Langt det meste lys spredes elastisk, dvs. det spredte lys har samme bølgelængde (farve) som det indsendte lys. En lille del af lyset spredes *uelastisk*, og det er dette lys, der analyseres. Det Ramanspredte lys opsamles, men inden det sendes videre til spektrografen, er det vigtigt at få fjernet det orange lys. I den viste illustration gøres det med et såkaldt »band pass«-filter. Lyset sendes ind i en spektrograf, skilles efter farver og detekteres ved en CCD-detektor. Farvespektret af det uelastisk spredte lys svarer til vibrationsovergange i molekylerne. Ved at studere disse får vi oplysninger om, hvad prøven indeholder af molekyler og evt. hvor meget.

## Illustration af diffusionsmålinger

Vi har designet en opstilling til vore målinger, som vist i figur 2.

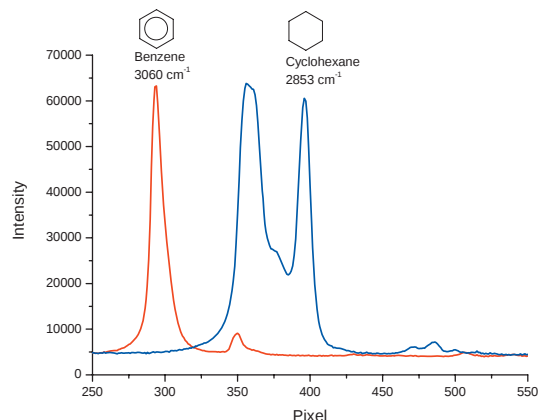
Det er vigtigt at kunne måle koncentrationsændringer ved forskellige højder (z), hvorfor vi har fastgjort Ramanhovedet (proben) på et xyz-bord. Det er således muligt at hæve og sænke laseren til en meget præcis position.



Figur 4. Benzen/n-hexan-diffusion. A: z = 0,5 cm. B: z = 2,0 cm.

Et billede af opstillingen er vist i figur 3. Diffusionscellen spændes fast, så vibrationer/rystelser ikke kan forekomme. Derfor er opstillingen placeret på en vibrationsfri plade. For at kunne fastholde en bestemt temperatur har vi til cellen fået tilknyttet et cirkulerende termostatstyret vandsystem.

Først tilsætter vi forsigtigt x ml af den »letteste« væske, her n-hexan (F2). Herefter tilsættes forsigtigt x ml af den »tungeste« væske, her benzen (F1), ved at stille en sprøjte lodret med spidsen på bunden af glasset og meget forsigtigt lade væsken komme ud (F1). Dette tidspunkt svarer til tiden 0. Vi har nu to faser (F1 og F2), og grænsefladen observeres klart (positionen kan bestemmes med



Figur 5. Ramanspektret af ren benzen (rød kurve) og cyklohexan (blå kurve).

Raman – præcist i grænselaget observeres et spektrum med meget støj). Nu starter diffusionen. Benzen vil bevæge sig mod cyklohexan og omvendt. Spektre optages løbende ved forskellige højder.

I figur 4 er vist eksempler på Ramanspektre fra dette eksperiment optaget i n-hexan-fasen ved to forskellige højder (z = 0,50 cm og z = 2,0 cm), som funktion af tiden.

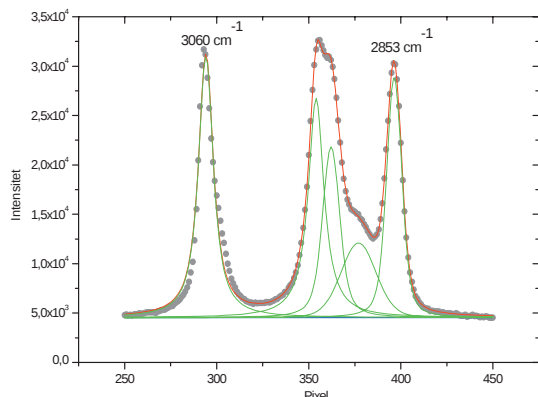
I figuren er indikeret, hvilke bånd der hidrører fra n-hexan, og hvilke der hidrører fra benzen. Det ses tydeligt, at - intensiteten af benzen-båndene stiger relativt sammenlignet med intensiteten af n-hexan-båndene, - jo nærmere grænsefladen, jo mere benzen i den øverste fase (sml. figur 4a og figur 4b, de to røde kurver).

## Hvordan bestemmer vi koncentrationer vha. Ramanspektroskopi?

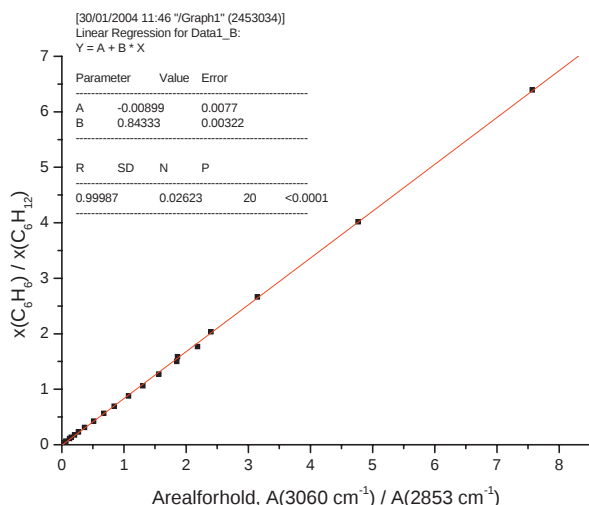
Arealet af et Ramanbånd er proportionalt med koncentrationen af det molekyle, som giver anledning til båndet. Ved at bestemme arealet under et Ramanbånd fra én komponent og arealet under et Ramanbånd fra en anden komponent er det muligt at bestemme koncentrationer (molbrøker) for begge komponenter i den binære blanding.

Princippet skitseres i det følgende for benzen/cyklohexan-systemet.

I figur 5 er vist Ramanspektre af ren benzen (rød kurve) samt



Figur 6. Ramanspektrum af en benzen/cyklohexan-blanding med kendt koncentration (eksempel). De grønne kurver er det kurveopløste spektrum.



Figur 7. Molbrøk af benzen/molbrøk af cyklohexan som funktion af arealforholdet.

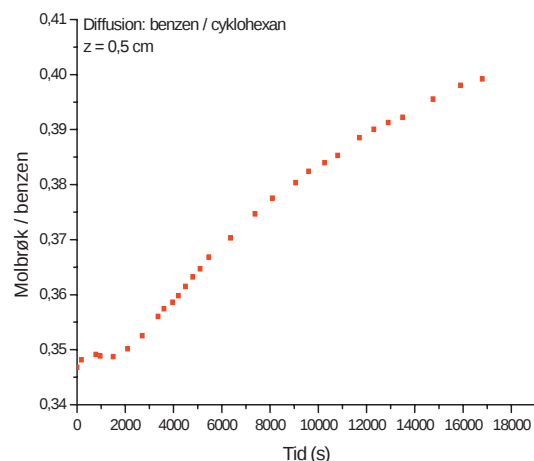
ren cyklohexan (blå kurve). Det ses, at der er »karakteristiske« bånd (ingen overlap) for begge komponenter: et benzen-bånd ved  $\sim 3063 \text{ cm}^{-1}$  og et cyklohexan-bånd ved  $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$  [5]. De viste spektre er optaget på det moderniserede Jeol apparat. Som det ses, er enheden ikke den normale enhed for Raman, bølgetallet med enheden  $\text{cm}^{-1}$ , men pixel. Kalibreringsproceduren for omregning af pixel til bølgetal er udeladt her, men gennemgået grundigt i [4]. Vi behøver ikke i foreliggende arbejde at kende bølgetallene – kun arealforholdet mellem de karakteristiske bånd.

### Kalibreringskurve til bestemmelse af »ukendte« koncentrationer.

En række benzen/cyklohexan-blandinger med *kendt* koncentration blev fremstillet og spektre optaget. Et eksempel er vist i figur 6. Spektrene blev kurveopløst vha. et fitting-program [6] og arealerne under de to karakteristiske bånd ( $\sim 3063 \text{ cm}^{-1}$  og  $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$ ) bestemt. Arealforholdet mellem disse to bånd blev plottet som funktion af molbrøksforholdet,  $X$  (benzen)/ $X$  (cyklohexan). Dette plot er vist i figur 7. Den røde kurve i figuren er den »bedste« rette linje gennem punkterne. Denne røde kurve (indikeret med en formel) blev anvendt til at bestemme koncentrationer i diffusionsmålingerne.

### Diffusionsmålinger for benzen/cyklohexan systemet

Når man laver diffusionsmålinger, er det en dårlig ide at anvende »rene« blandinger. Densitetsforskellen mellem væsker kan påvirke med *gravitet*, hvilket bevirker, at man ikke opnår en ægte diffusion. Når vi benævner F1 (startfasen) som benzenfasen, menes i det følgende ikke ren benzen, men en blanding af benzen og cyklohexan – med størst indhold af benzen. F2 (startfasen) er en blanding



Figur 8. Ramanmålte molbrøker af benzen som funktion af tid (diffusion af benzen ind i en benzen/cyklohexan-blanding). I det viste eksempel er  $c_1 = 0,589$  og  $c_2 = 0,347$ .

af de to komponenter med størst indhold af cyklohexan. Vi har opereret med en koncentrationsforskel  $\Delta X_1 \sim 0.2$  mellem de to startfaser.

I figur 8 er vist et eksempel på en diffusionsmåling, hvor molbrøken af benzen i den nederste fase var 0.598 ( $X_1$ ), og molbrøken i den øverste fase var 0.347 ( $X_2$ ) (startfaserne,  $t=0$ ). Spektre blev optaget som funktion af tid ved forskellige højder gennem nogle timer. Herefter blev arealforhold bestemt og koncentrationer (molbrøker) fundet ved førnævnte kalibreringskurve/formel. I figur 8 er vist koncentrationsprofilen for øverste fase med  $z = 0,5$ . Det ses, som forventet, at benzenindholdet i øverste fase stiger med tiden. Vha. de angivne punkter kan diffusionskonstanten for systemet findes ved at fitte med følgende formel:

$$c(C_6H_6)(x,t) = \frac{X_1 + X_2}{2} - \frac{X_1 - X_2}{2} \operatorname{erf} \left[ \frac{z}{2\sqrt{D(t)}} \right]$$

I denne formel er *erf* den såkaldte *error function* og  $D(t)$  er diffusionskonstanten med enheden  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

### Resultater

Diffusionskonstanten for det beskrevne eksempel er  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Alle fundne diffusionskonstanter for benzen/cyklohexan lå lavere sammenlignet med litteraturen. Da de er lavere, konkluderer vi, at det ikke kan skyldes gravitet. Der har været mange overvejelser og diskussioner for at finde en forklaring på de lavere værdier. Vi skønner, at vores resultater er pålidelige, men lader spørgsmålet stå åbent. Vi har efterfølgende på nøjagtig tilsvarende vis studeret benzen/acetone-systemet. Her var vores resultater i fin overensstemmelse med litteraturen. En anden gruppe har studeret diffusion i toluen/cyklohexan-systemet med Raman og fandt resultater i fin overensstemmelse med litteraturen [7].

For mere detaljerede oplysninger henviser vi til [8]. For oplysninger om vore øvrige aktiviteter se hjemmesiderne:

<http://struktur.kemi.dtu.dk/raman/raman.html>

<http://www.ivc-sep.kt.dtu.dk>

### Tak

Tak til professor Hans Wesselingh for mange frugtbare diskussioner og til ESA for økonomisk støtte.

En del af lyslederudstyret er bevilget af P. A. Fiskers Fond og DONGs Jubilæumslegat 1999. Den grønne 532 nm Spectra-Physics laser er bevilget af STVF, og det bærbare Ramanapparat er bl.a. bevilget af Dongs Jubilæumslegat 2004 samt Direktør Ib Henriksens Fond.

E-mail-adresser:

Susanne Brunsgaard Hansen: [sbh@sanilin.gl](mailto:sbh@sanilin.gl)

Rolf W. Berg: [rwb@kemi.dtu.dk](mailto:rwb@kemi.dtu.dk)

Alexander Shapiro: [ash@kt.dtu.dk](mailto:ash@kt.dtu.dk)

Erling H. Stenby: [ehs@kt.dtu.dk](mailto:ehs@kt.dtu.dk)

### Referencer:

1. S. Brunsgaard Hansen, R. W. Berg og E. H. Stenby, »Ramanspektroskopiske undersøgelser af benzin«, Dansk Kemi 81, (11), 18 (2000)
2. S. Brunsgaard Hansen, R. W. Berg og E. H. Stenby, »Ramanspektroskopiske undersøgelser af gasblandinger«, Dansk Kemi 83, (12), 15 (2002)
3. R. W. Berg, N. Kjerulf-Jensen, P. Waage Jensen og M. Nissum, »Konfokal laser Raman mikro-spektroskopi«, Dansk Kemi 76 (9), 20 (1995)
4. S. Brunsgaard Hansen, R. W. Berg og E. H. Stenby, »Upgrade of a Raman spectrometer«, Applied Spectroscopy Reviews, 39, 385 (2004)
5. B. Schrader and W. Meier, »Raman / IR Atlas of Organic Compounds«, Verlag Chemie, Weinheim, 1974 og 1977, group A
6. Origin v7.03, »The peak fitting module. Microcal Software, Inc.
7. A. Bardow, W. Marquardt, V. Göke, H.-J. Koss and K. Lucas, »Model based measurements of diffusion using Raman spectroscopy«, AIChE Journal, 49, 323 (2003)
8. R. W. Berg, S. Brunsgaard Hansen, A. Shapiro og E. H. Stenby, »Diffusion measurements in binary liquid mixtures by Raman spectroscopy«, sendt til Applied Spectroscopy september 2006