

FTIR-mikroskopi

– nye muligheder for analyse og visualisering

Fourier Transform InfraRød spektroskopi (FTIR) er en velkendt kemisk analysemetode, der kan anvendes til mange formål. To eksempler, der viser fordelene ved FTIR-mikroskopi præsenteres i denne artikel.

Marianne Strange, polymerspecialist og Daniela Bach, polymerspecialist, Afd. for Kemi & Plast, FORCE Technology

Første eksempel er en analyse af den fysiske udstrækning af en kemisk nedbrydning af en polymer, forårsaget af en accelereret ældningstest med UV-eksponering, svarende til en udendørseksponering på adskillige år. Vha. FTIR-mikroskopi-teknikken kan man visualisere kemien og på den måde se, hvordan materialer bliver nedbrudt fra overfladen og ned i plastmaterialet. Det andet eksempel viser, hvordan man kan anvende teknikken til at analysere den kemiske sammensætning af en kompleks flerlagsfolie. Her vises eksempler på analyse af lavpermeationsfolier, som bruges til bagforsegling af solcellemoduler, for at beskytte elektronikken inde i solcellen mod fugt.

FTIR – Fourier Transform InfraRød spektroskopi

Infrarød spektroskopi er en af de mest anvendte teknikker til identifikation af kemiske forbindelser og materialer, herunder væsker, faste stoffer og gasser, via deres evne til karakteristisk absorption af infrarød stråling.

Metoden baserer sig på, at atomerne i et molekyle bevæger sig i forhold til hinanden med meget veldefinerede frekvenser for specifikke funktionelle grupper. De simpleste former for bevægelser eller vibrationer, der kan ses i infrarød spektroskopi, kaldes stræk og bøj, som illustreret i figur 1. Hastigheden af bevægelserne, eller vibrationsfrekvenserne, afhænger bl.a. af de indgående atomers masse, idet tungere atomer fører til langsommere vibrationer end lette atomer.

Det infrarøde spektrum af en prøve optages ved at sende infrarødt lys af varierende bølglængde, og dermed fotonenergier, ind i det materiale, der skal analyseres. Hvis fotonenergien svarer til den mængde energi, der kræves for at gøre en molekylær vibration et niveau kraftigere, absorberes den af molekylet. Andre fotoner får lov til at pas-

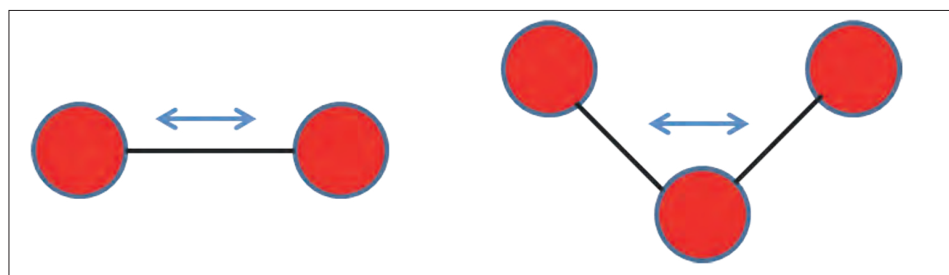
sere materialet. Ved registrering af det transmitterede lys for mange forskellige bølglængder opnås et infrarødt absorptionsspektrum, der kan afsløre detaljer om molekylstrukturen i den prøve, der analyseres (figur 2).

Som vist i figur 2 afbildes transmitteret lys i % som funktion af bølgetallet (wavenumber). Bølgetallet er reciprok værdien af lysets bølglængde og angives ofte som antal bølger pr. cm (altså i cm^{-1}). Ofte kan en lang række af de observerede absorptionstoppe i området mel-

FTIR mikroskopi giver nye muligheder for:

- At kunne karakterisere og identificere meget små prøver.
- At visualisere FTIR-signalet og dermed kemien på et område af prøven.
- At kunne måle i transmission, refleksion og ATR-mode på små områder.

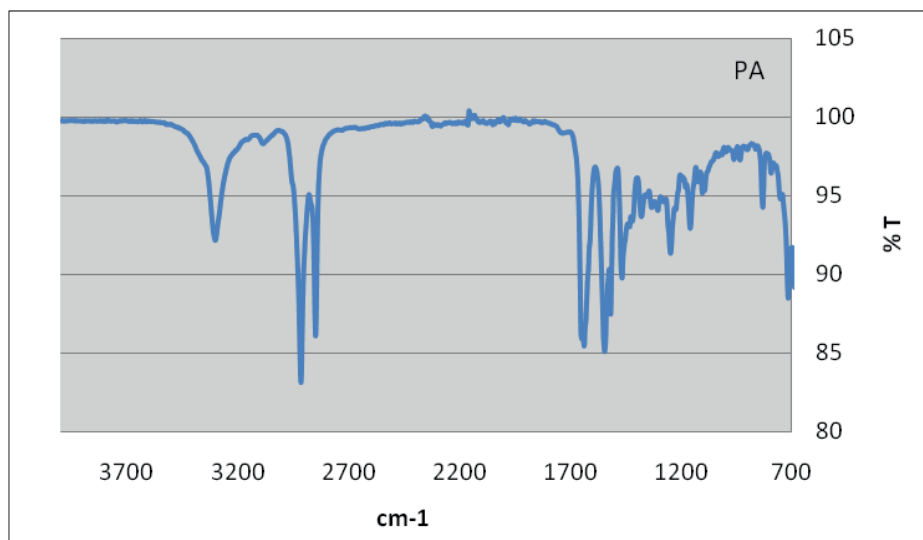
lem 4000 cm^{-1} og 1000 cm^{-1} tilordnes bestemte funktionelle grupper i prøven, og anvendes til identifikation af prøvens kemiske struktur eller sammensætning. Området under 1000 cm^{-1} betegnes ofte som "finger-print"-området, da absorptionsmønstret sædvanligvis er for komplekst til en individuel tilordning af toppene, men til gengæld karakteristisk for hvert enkelt stof/materiale. Moderne spektrometre benytter Fourier transformerings-metoden til at måle absorptionsspektret. En Fourier transformering forbinder frekvens og tid med et matematisk udtryk, der gør det muligt meget hurtigt at måle absorptionsbidrag fra et stort område. Desuden kan man med Fourier transformeringen få en semi-kvantitativ analyse af sin prøve.



Figur 1. Illustration af bevægelser i molekyler, stræk (venstre) og bøjning (højre).

FTIR-ATR-teknik til overfladeanalyse

På faste materialer kan man, med en refleksionsopstilling, anvende en teknik, der kun analyserer den yderste mikrometer af materialet. Denne metode kaldes FTIR-ATR, hvor ATR står for "Attenueret Total Refleksion". Princippet er her, at en lysstråle, der rammer en grænseflade mellem et materiale med et højt brydningsindeks, og et medium med lavere brydningsindeks, vil blive to-



Figur 2. Et typisk FTIR-spektrum, her vist for et almindeligt plastmateriale, polyamid (nylon).

talt reflekteret ved indfaldsvinkler mindre end en materialeafhængig kritisk vinkel. Der vil dermed ikke kunne detekteres noget lys i materialet/mediet med lavere brydningsindeks langt væk fra grænsefladen. Derimod vil der være en kort hale af lys ind i mediet, for IR-stråling typisk en mikrometer, tæt ved grænsefladen. Hvis mediet med lavere brydningsindeks (overfladezonen af det analyserede emne) absorberer specifikke IR-bølgelængder inden for dette område, vil det reflekterede lys mangle disse bølgelængder.

ATR-teknikken vinder større og større udbredelse, fordi den næsten ikke kræver nogen prøveforberedelse, men teknikken kræver dog, at der kan opnås god fysisk kontakt mellem ATR-krystalmaterialet og prøven.

FTIR-mikroskopi

Med et FTIR-mikroskop åbner der sig endnu flere muligheder med FTIR-teknikken, både i form af analyse af meget små områder el-

Only one solution for every need? Yes.

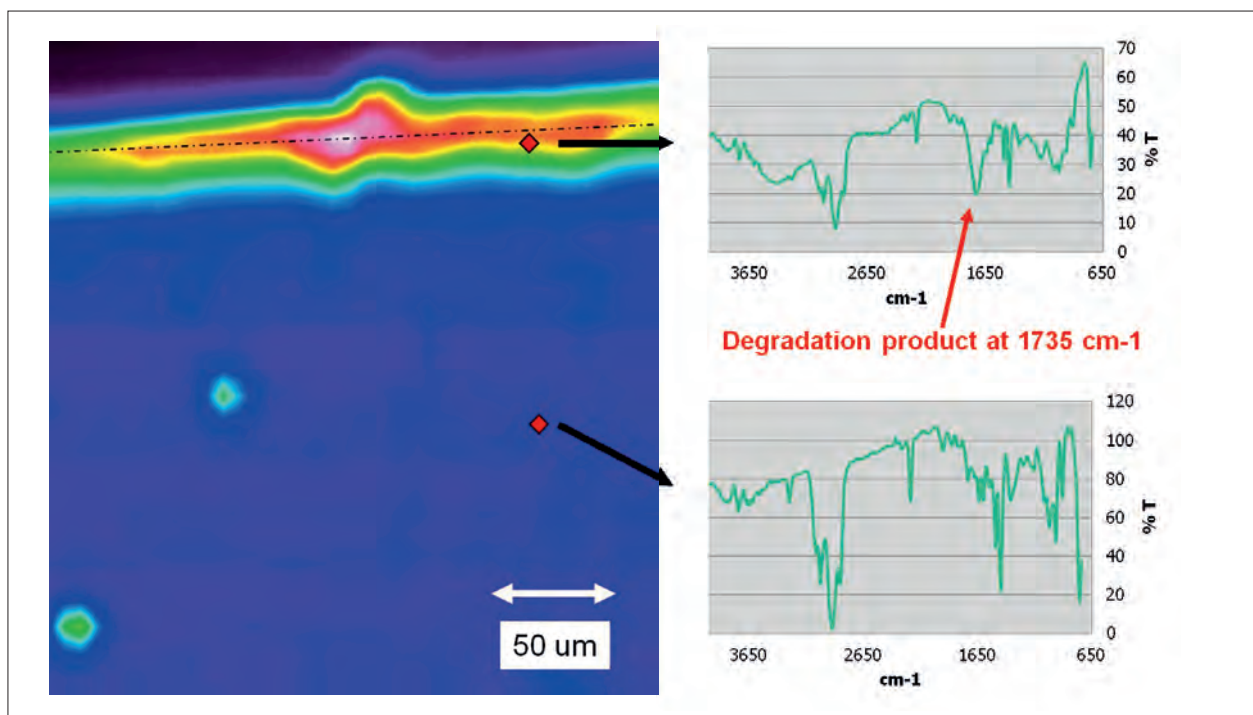
The new BX3 research system – built by your needs.

Our target group is just you, and when it comes to millions of different 'yous' in this world, it has been quite a challenge, to suit everyone. Our ambition was to keep all of you working just the way you like to work. So we developed a high-quality microscope system – the new BX3 series – which adapts to you and your requirements, not vice versa. Working with cellSens, an intelligent and upgradeable imaging software, the BX3 series is able to satisfy your individual needs, even if they change over the years.

For further information: microscopy@olympus-europa.com,
www.microscopy.olympus.eu

OLYMPUS

Your Vision, Our Future



Figur 3. Nedbrydning af overfladen.

ler partikler og muligheden for visualisering af kemien over større områder.

FORCE Technology har, med støtte fra Det Strategiske Forskningsråd, Forsknings- og Innovationsstyrelsen, investeret i et hurtigt FTIR-mikroskop, som også inkluderer en mikro-ATR enhed, der betyder, at man, udover FTIR-opmåling i traditionel transmissionsmode og reflektionsmode, også kemisk kan analysere og visualisere overflader og områder med nogle få mikrometers opløsning.

Analyse af nedbrydningen i et plastmateriale

Nedbrydningen, og specielt udbredelsen af en nedbrydning, af polymaterialer kan relativt nemt undersøges med FTIR-mikroskopi. Et blåt ABS prøveemne (ABS = Acrylonitril Butadien Styren copolymer) blev på oversiden eksponeret for lys og varme, under kontrollerede forhold, i en accelereret test i en vejrlighedsmaskine (Weather-Ometer®). Efter eksponeringen så den eksponerede side tydelig "vejrbid" ud, med misfarvninger karakteristisk for et materiale udsat for alt for meget UV-lys.

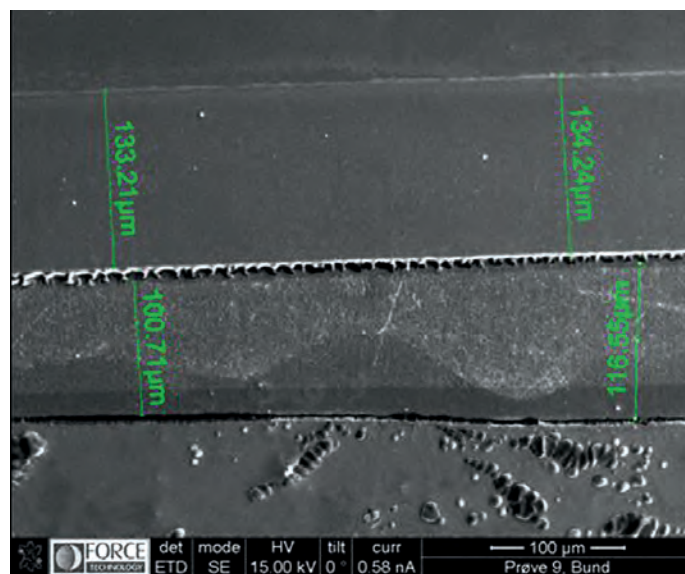
Før eksponeringen blev både overfladen og resten af prøven undersøgt med traditionel FTIR-ATR-spektroskopi. Efter eksponeringen blev et tværsnit af prøven undersøgt med FTIR-mikroskopet i transmissionsmode (mikrotom skåret, få mikrometer tyndt).

FTIR-analysen, illustreret i figur 3, viser, hvordan overfladen af det eksponerede emne er blevet nedbrudt. Nye FTIR-absorptionstoppe blev observeret ved omkring 3400 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} og derunder, hvilket er karakteristisk for oxidative nedbrydningsprodukter (-OH- og -CO-grupper). Inde i prøven var FTIR-spektret stort set identisk med spektret for den ueksponerede prøve.

Ved at følge koncentrationen af et specifikt nedbrydningsprodukt (IR-absorptionen ved 1735 cm^{-1}) kan det konkluderes, at emnet kun er nedbrudt i overfladen, i de yderste ca. $40\text{ }\mu\text{m}$. Længere nede/inde i ABS-materialer ses ingen nedbrydning. Denne teknik kan derfor, med fordel, anvendes til skadesanalyser og studier af nedbrydningen af polymermaterialer.

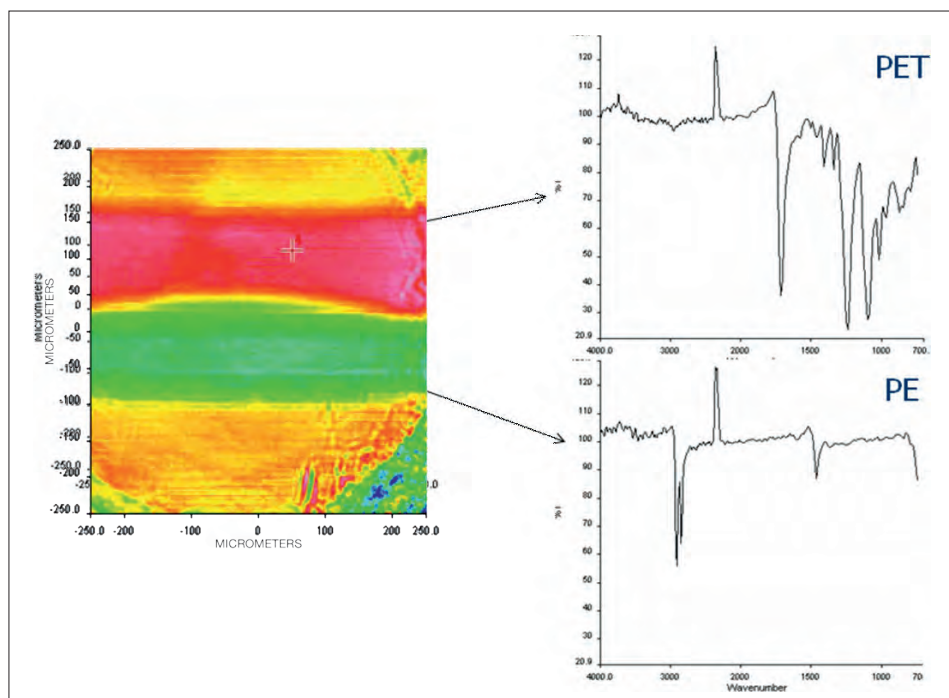
Analyse af bagsidefolier til solcellemoduler

I solcellemoduler bruger man tynde lavpermeationsfolier for at beskytte elektronikken i modulet. Folierne er ofte sammensat af forskel-



Figur 4. SEM-billede af en barrierefolie.

lige materialer med forskellige funktioner. Det skyldes, at der ikke findes ét materiale, der alene kan opfylde alle de krav, der stilles til folien, i form af barriereegenskaber, mekanisk stabilitet, formbarhed og vedhæftning. Foliernes sammensætning kan, hvis de består af mere end 2 lag, være vanskelige at karakterisere. Billede 4 viser et SEM-billede (Scanning Electron Microscopy) af en kommercielt tilgængelig barrierefolie. Folieprøven blev indstøbt i epoxy og derefter planslebet inden analysen. Billede 5 viser resultatet af FTIR-mikroskopien, hvor man kan se tre forskellige farver, der illustrerer tre forskellige kemiske sammensætninger. Det grønne og røde er folien, der består af to forskellige polymerer, henholdsvis polyethylen (PE) og polyethylenterephthalat (PET). Den gule farve illustrerer indstøbningsmassen (epoxy). I dette tilfælde bestod lavpermeationsfolien altså kun af to forskellige materialer, men i mange tilfælde består de kommercielle folier af 3 eller flere forskellige materialer, som nemt kan identificeres med FTIR-mikroskopi.



Figur 5. FTIR-mikroskopi-billede af barrierefolie fra figur 4.

Anvendelsesområder

- Identificering af rene stoffer og sammensatte materialer, herunder plast- og gummimaterialer.
- Analyse af tynde fibre.
- Analyse af små fragmenter af lak og maling, herunder bindemidler og pigmenter.
- Identificering af meget små partikulære forureninger.
- Dokumentation af fordelingen af aktive stoffer i pulverprøver/tabletter.
- Dokumentation af homogeniteten mellem forskellige batch.
- Kortlægning af organiske forureninger på metalliske overflader.
- Analyse og visualisering af polymerlaminater og polymersvejsninger.
- Fejlanalyser, skade- og havariundersøgelser

E-mail-adresse

Marianne Strange: mqs@force.dk

Daniela Bach: dnb@force.dk

Kilde

Karakterisering af overflader, Niels B. Larsen, Dansk Polymercenter, Forskningscenter Risø.

Pumpsil: Platin-hærdede silikoneslanger

- Fuldstændig sporbarhed med laser-indgraveret varenr., lot. nr. og sidste anvendelsesdato
- Velegnet til engangsbrug
- Komplet bio-pharm certificering - USP Class VI, ISO10993, FDA CFR 177.2600

PureWeld® XL svejsbare, pumpe og transport slanger

- ADCF, svejse- og varmemeforseglbare slanger
- Ingen afskalning ved pumpning i op til 48 timer
- Fremragende flow-stabilitet og driftstid ved brug i peristaltiske pumper

Detaljerede valideringspakker og overensstemmelsescertifikater er tilgængelige on-line

**WATSON
MARLOW**
Tubing

Watson-Marlow Bredel Alitea Flexicon MasoSine
flexicon@flexicon.dk www.watson-marlow.dk

Tel: 57 67 11 55

Watson-Marlow...Innovation in Full Flow

wmb-491