

DSC - Raman联用



DSC-Raman联用 技术应用于 对乙酰氨基酚 多晶型研究

引言

在研究固体物质相变等问题时，差示扫描量热法（Differential Scanning Calorimetry, DSC）与拉曼光谱（Raman Spectroscopy）经常被作为互补的分析技术来使用。将DSC与拉曼技术联用，可以在单一的DSC热流数据之外增加物质结构定性信息。物质多晶型研究就是DSC-Raman联用技术的典型应用实例。在热处理过程中，对乙酰氨基酚可以在多种晶型间进行转换。拉曼光谱可以识别不同的晶型，而DSC技术则通过温度扫描获知室温下可能不稳定的晶型间相互关系。为了准确获得样品在DSC不同阶段的拉曼光谱，必需保证两种测量过程的同时性。

在热分析技术与光谱分析技术联用时，需要考虑测试过程中两种方法的相互影响。对于DSC-Raman联用技术来说，主要的争议在于拉曼光谱测试所用到的激光是否会对样品温度造成扰动。借助于PerkinElmer®独特的双炉设计功率补偿式DSC仪器，样品主体温度可以得到精确的控制，拉曼激光引起的热量变化也可以被迅速抵消，从而使拉曼光谱测试过程对样品温度的影响被降至最低。此外，PerkinElmer的RamanStation™拉曼光谱仪只有在收集光谱时才将激光投射到样品上，也有助于减小对样品温度的影响。上述技术特点将人为引入的误差降至最低，保证了DSC-Raman联用系统测试结果的准确可靠。

实验部分

通过光纤探头将PerkinElmer DSC 8500差示扫描量热仪与PerkinElmer RamanStation拉曼光谱仪连接在一起,以构成此处使用的DSC-Raman联用系统。光纤探头与DSC的盖子结合在一起,通过附加的透镜将激光聚焦在样品上并收集拉曼散射信号。测量光谱时可以使用敞口的样品坩埚,也可以使用具有石英盖子的坩埚。实验过程中加热速率为每分钟10或20度,光谱采集的样品温度间隔为1或2度。虽然拉曼光谱测试所用到的激光能量会影响DSC测量,但是DSC 8500仪器中的双炉设计与快速响应能力可以将样品温度扰动最小化。温度循环过程中样品拉曼光谱强度变化曲线与DSC热流曲线相对应,证实了两种测试方法得到的是相同状态下的样品信号。样品发生热转换时,在DSC热流曲线上出现峰值信号,而在拉曼光谱强度变化曲线上表现为阶梯式转折(如图1所示)。

结果分析

不同形态对乙酰氨基酚的拉曼光谱如图2所示。虽然晶型I与晶型III的光谱看起来很相似,但是存在显著的谱带位移,而晶型II的光谱则与前两者有明显的不同。熔融态与无定形态样品的光谱非常相似,其谱带显著宽于结晶态样品的光谱。

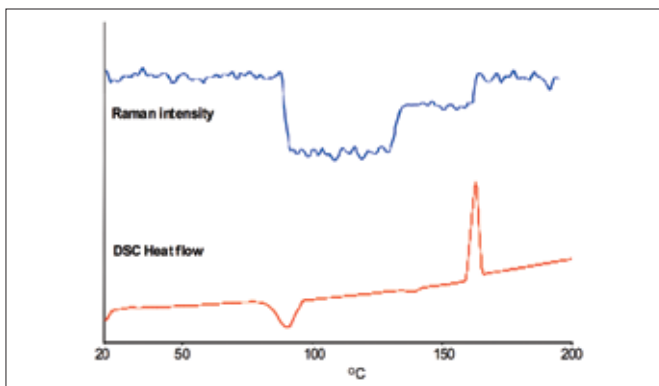


图1 由DSC热流和拉曼光谱得到的对乙酰氨基酚热谱

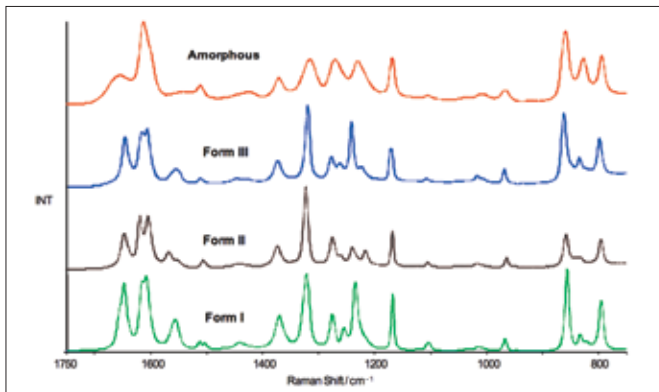


图2 不同形态对乙酰氨基酚的拉曼光谱

研究不同形态对乙酰氨基酚的相互关系需要借助DSC测量数据。市场产品中的对乙酰氨基酚大都为热力学上最稳定的晶型I。但是,熔融态样品冷却后产生的一般是无定形态样品。图3所示为无定形态样品从30°C加热到200°C过程中的热谱和拉曼光谱。无定形态样品在加热到约80°C时结晶为晶型III,继续加热到约130°C时转化为晶型II,并在进一步加热到约160°C时发生熔融。

在室温下,无定形态对乙酰氨基酚可以结晶为晶型II。虽然图3所示晶型II在160°C时发生熔融,但是从室温下开始加热时晶型II可以转化为晶型I。图4所示为晶型II样品从20°C加热到200°C、冷却到20°C、再次加热到200°C这一过程的拉曼光谱强度变化曲线(或称为“拉曼热谱”)和相应的拉曼光谱。在加热到约120°C时发生晶型II到晶型I的转变,并随之在约170°C时融化。冷却之后,无定形态样品经历预期中的变化过程,先转变为晶型III,再转变为晶型II。从晶型II转变到晶型I的过程并非一直都能观察到。

如果不加热的话,无定形态对乙酰氨基酚的结晶过程非常缓慢。如果有一些小颗粒作为晶核,结晶过程便可加速。从熔融态开始以每分钟10度的速率冷却时,含有少量氧化锌的对乙酰氨基酚样品在约100°C时发生结晶。图5所示结晶前后的样品拉曼光谱表明,此时所得到的样品为晶型III。

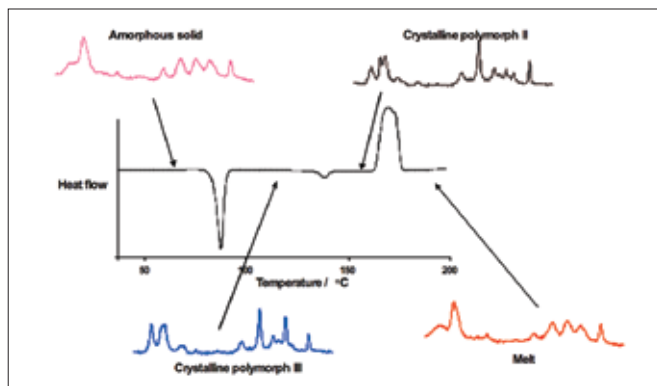


图3 对乙酰氨基酚在DSC过程不同阶段的拉曼光谱

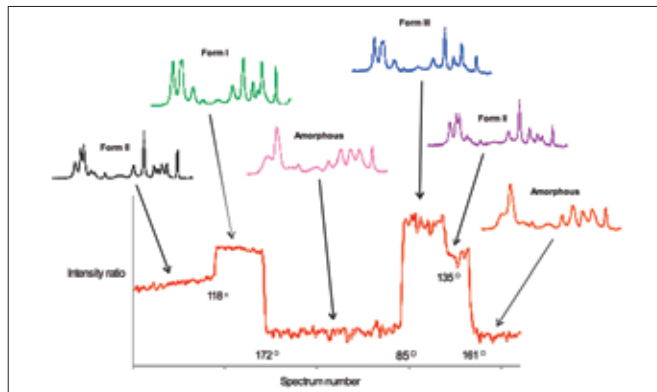


图4 初始态为晶型II的对乙酰氨基酚拉曼热谱和光谱

结论

对乙酰氨基酚可以在多种形态间相互转换，而且转换过程具有不确定性。使用DSC-Raman联用技术，可以准确识别任意转换过程中样品所处的形态。

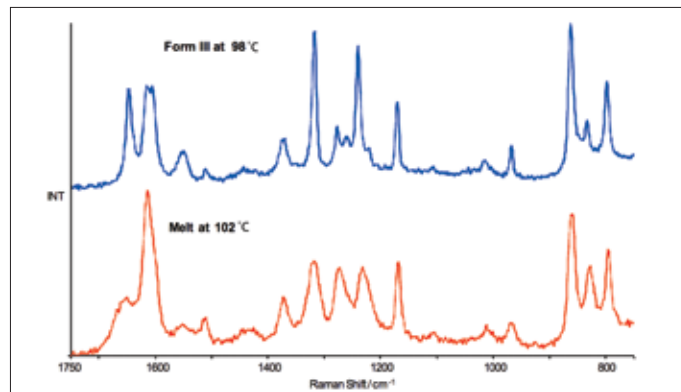


图5 冷却结晶前后对乙酰氨基酚的拉曼光谱

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：800 820 5046 或 021-38769510

传真：021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。