

odenwald schule

CTA - AUSBILDUNG

13. KLASSE

INFRAROT - SPEKTROSKOPIE (IR)



BETRIEBSANLEITUNG

1. GERÄTEBESCHREIBUNG:

Das „Spectrum BX II“ von PerkinElmer ist ein modernes FT-IR Spektrometer für Routinearbeiten.

FT (Fourier Transformation) steht im Gegensatz zu den kontinuierlich arbeitenden konventionellen IR-Spektrometern (dispersive, frequenzabhängige Methode), die mittlerweile fast vollständig vom Markt verdrängt wurden.

FT-Spektrometer sind „Ein-Strahl“-Geräte; sie arbeiten nach dem Prinzip der Pulstechnik (nicht-dispersive, zeitabhängige Methode), sie sind komplexer aufgebaut und bedürfen zur Steuerung und Auswertung eines Computers.

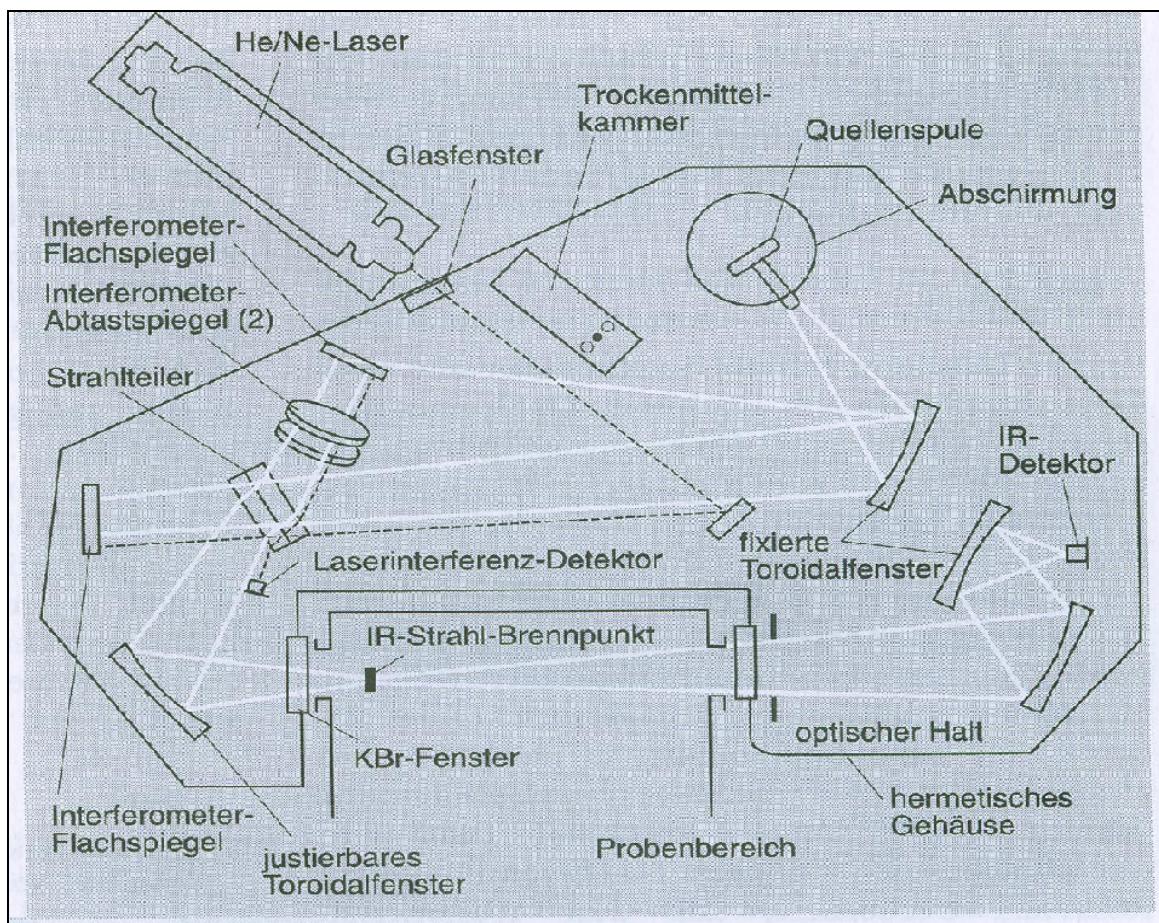


Abb. 1: Aufbau und Strahlengang eines FT-IR-Spektrometers (Skoog/Leary, S. 293)

Der Spektralbereich geht von 7800 bis 350 cm^{-1} , die Auflösung ist besser als 0,8 cm^{-1} , im Regelfall 1 bis 4 cm^{-1} .

1.1 ERKLÄRUNG UND FUNKTION DER BAUTEILE

Der „IR-Messplatz“ besteht aus zwei Bauteilen, dem Spektrometer und dem PC mit Monitor und Tastatur.

Abb. 1 zeigt Aufbau und Strahlengang eines FT-IR-Spektrometers vom Typ „BX“. Das optische System ist gekapselt und gegen Feuchtigkeit mit einem Trockenmittel ausgestattet, das halbjährlich regeneriert werden muss. Das Gerät muss deshalb auch **immer eingeschaltet** sein.

1.1.2 BAUTEILE

IR-Strahlungsquelle, Probenraum, Spiegel und Detektor sind mit konventionellen Geräten vergleichbar.

Statt eines Monochromators (Prisma oder Gitter zum Zerlegen der Strahlung) gibt es ein „Michelson-Interferometer“ (A.A. Michelson, dtsch-amerik. Physiker (1852-1931), Erfindung 1891, 1907 Nobelpreis) mit Strahlteiler und beweglichem Spiegel.

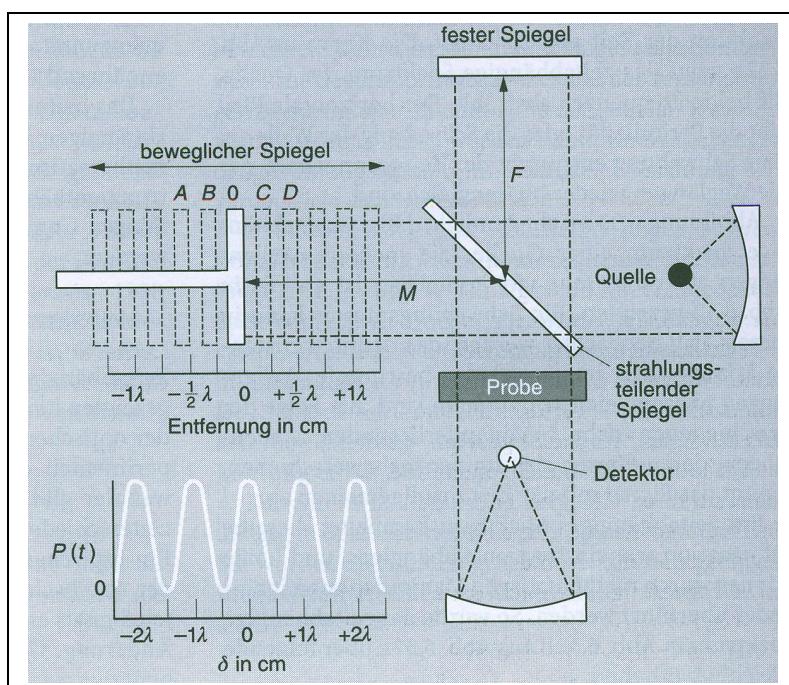


Abb.2: Michelson-Interferometer mit Kosinus-Schwingung (Skoog/Leary, S.128)

Das Interferometer produziert die zur Spektrenaufnahme nötige konstante Kosinusschwingung mit der die IR-Strahlung moduliert wird.

Zur Überwachung der Spiegelbewegung und als „internes Referenzsignal“ wird ein He/Ne-Laser verwendet. IR- und Laser-Licht durchlaufen gemeinsam das Interferometer. (Einzelheiten dazu im Theorie-Skript).

Der Strahlteiler besteht aus transparenten Materialien mit einem Brechungsindex, der eine Aufteilung in 50% Reflexion und 50% Durchlässigkeit zulässt. Es sind meist dünne Schichten (Filme) aus Germanium oder Silizium auf Natrium- oder Kaliumchlorid oder –bromid, die feuchtigkeitsempfindlich sind, so dass das System gekapselt und trocken sein muss.

Das Spektrometer liefert zunächst immer ein Interferogramm der betreffenden Probe, das dann in das Spektrum der Probe umgewandelt (umgerechnet) wird. Es ist identisch mit jenem, das mit einem konventionellen, dispersiven, frequenzabhängigen Gerät erhalten wird.

2. PROBENVORBEREITUNG

Mit dem BX können flüssige und feste Proben gemessen werden. Dazu gibt es zwei Verfahren, das konventionelle mit „Küvette“ für Flüssigkeiten und „KBr-Pressling“ für Feststoffe und ein modernes instrumentelles „ATR-Verfahren“ (Attenuated Total Reflectance, was man mit „gedämpfter Totalreflektion“ übersetzen kann) für Flüssigkeiten und Feststoffe.

2.1 FLÜSSIGKEITSKÜVETTEN

Die Küvetten bestehen aus Metallplatten, Distanzscheiben und als „Herzstück“ NaCl – Fenstern. Sie sind empfindlich gegen Feuchtigkeit und Druck und leider auch sehr teuer (Einkristalle, Pärchen 300 €). Sie müssen deshalb sorgsam behandelt werden.

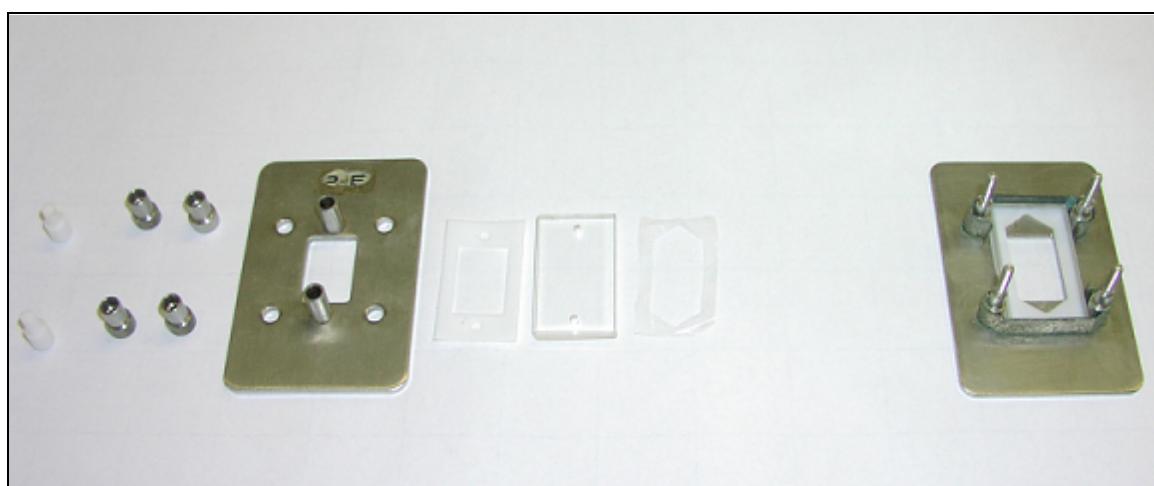


Abb. 3: Einzelteile einer zerlegten Flüssigkeitsküvette



Abb. 4: Montierte Küvette



Abb. 5: Befüllen der Küvette

Zwischen die beiden NaCl-Fenstern (ein ungebohrtes unten und ein gebohrtes oben) wird eine möglichst dünne Kunststofffolie gelegt, die die Schichtdicke vorgibt.
Das Befüllen mit Spritze sollte in „Schräglage im Abzug“ erfolgen (Abb.5).

Die Küvette wird dann einfach von oben in den nebenstehend abgebildeten Küvettenhalter im „Probengehäuse“ des Spektrometers geschoben und die Probe kann gemessen werden.
Danach wird sie vorsichtig zerlegt und die NaCl-Fenster mit Chloroform gereinigt und im Exsikkator aufbewahrt.

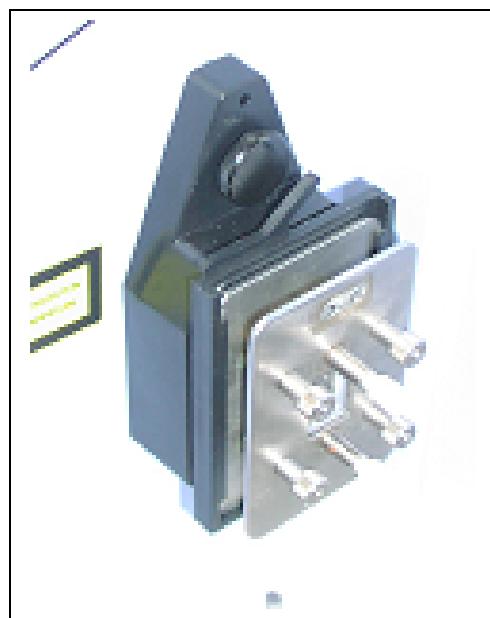


Abb. 6: Küvettenhalter mit Küvette

2.2 PRESSLING FÜR FESTSTOFFE

Feststoffe werden mit trockenem (12 h bei 105 °C) Kaliumbromid intensiv verrieben und zu einer Tablette gepresst. Menge: 300 mg KBr und 10-15 mg der Probe.



Abb. 8: Presswerkzeug

Abb. 7: Presslinghalter

Dazu gibt es Presswerkzeug (Abb. 8) und eine hydraulische Presse (Abb. 9) . Während des Pressvorganges (ca. 10 Tonnen) wird mit einer kleinen Pumpe „evakuiert“. Nach 2-3 Minuten wird das Oberteil des Presswerkzeugs auf ein passendes „Rohrstück“ gesetzt und die Tablette vorsichtig unter der Presse herausgedrückt.

Danach wird sie in den Presslinghalter (Abb. 7, vorne) eingesetzt und dieser in den Küvettenhalter (Abb. 11) gesteckt.



Abb. 9: Hydraulische Presse



Abb. 10: Presse mit Werkzeug

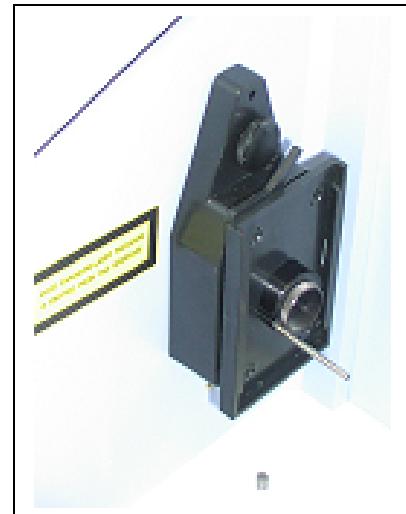


Abb. 11: Pressling im Halter

Das Gelingen des Feststoffspektrums hängt wesentlich vom trockenem KBr und seiner sorgfältigen Verreibung mit der Substanz ab.

In ersten Fall stören Wasserbanden und im zweiten beeinträchtigen Streuverluste und Bandenverzerrungen die Qualität der Aufnahme.

2.2 ATR-SPEKTREN

Messungen mit Küvetten und besonders Pressling sind zeitaufwändig und wegen der Empfindlichkeit der NaCl-Fenster mit hohen Betriebskosten verbunden und mit wässrigen Lösungen nicht möglich.

Die Entwicklung des ATR-Zubehörs ist daher sinnvoll und erleichtert wesentlich die Arbeit. Um dies wertschätzen zu können, kommen im Praktikum alle Verfahren zum Einsatz.

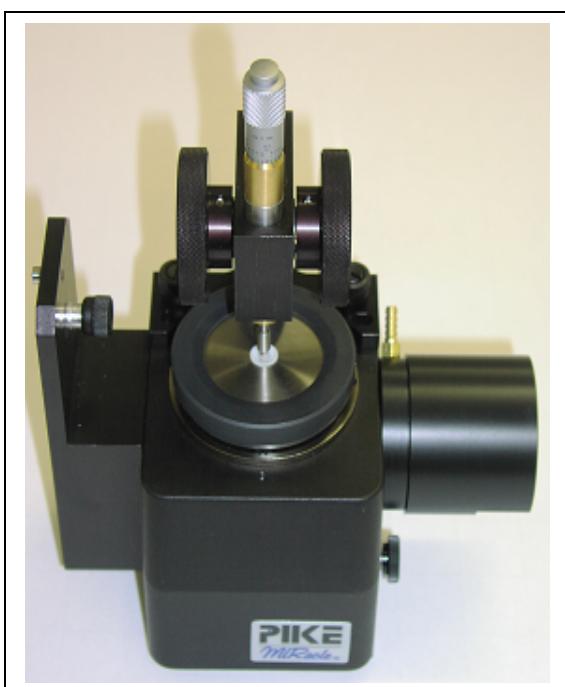


Abb.12: ATR-Proben-Zubehör

ATR steht für „Attenuated Total Reflection“ (abgeschwächte Totalreflexion) und kann als Anwendung des optischen Phänomens der Totalreflexion in der Spektroskopie angesehen werden.

Totalreflexion tritt beim Übergang in einen optisch weniger dichten Stoff auf, wenn der Brechungswinkel groß genug ist. Dann wird der Lichtstrahl so weit vom Einfallslot weg gebrochen, dass er den dichteren Stoff nicht mehr verlassen kann. (s. Abb. 14 aus Skoog, Leary, S. 311). Dabei dringt er doch ganz minimal in das weniger dichte Medium ein. Wenn dabei Absorption z. B. durch Schwingungsvorgänge eintritt, dann wird der Lichtstrahl geschwächt. Handelt es sich bei dem weniger dichten Medium um eine Probe mit charakteristischem Aufbau, so werden die Absorptions für den Aufbau charakteristisch sein.

Abb. 13: ATR im Probengehäuse montiert

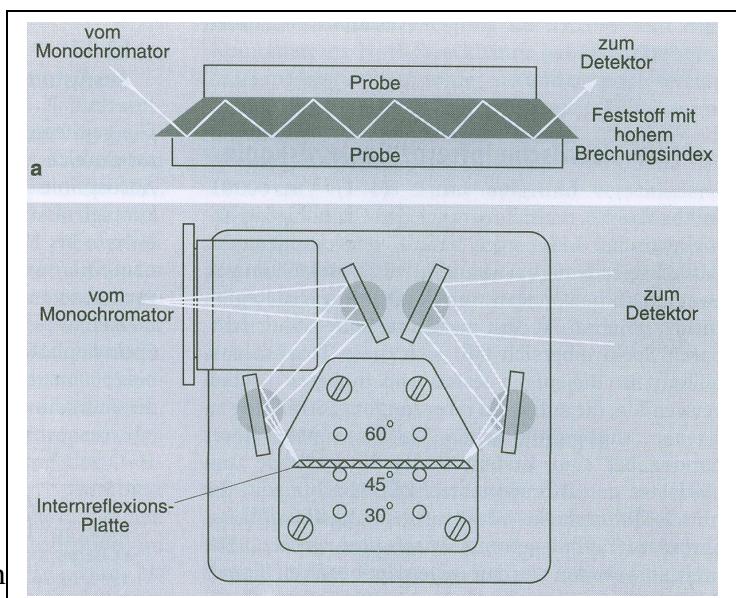


Abb. 14: „Strahlengang“ am ATR

Abb. 15 zeigt in einem Schnitt die Bestandteile der ATR.

Das Basisbauteil (base assembly) enthält Spiegel, die den IR-Strahl an den ATR-Kristall in der Mitte der „Universal-ATR-Platte“ führen. Ein zweiter Spiegel führt den vom ATR-Kristall emittierten Strahl zurück zum Detektor des Spektrometers.

Der ATR-Kristall ist der „Träger“ der Probe.

Feststoffe werden mit der Klemmschraube (clamp) auf den ATR-Kristall gedrückt.

Bei Flüssigkeiten kann die Anpress-Vorrichtung entfallen. Die dazu geeignete Platte enthält eine Vertiefung (trough), die die Probe aufnimmt. Für die Messungen reichen geringe Probenmengen.

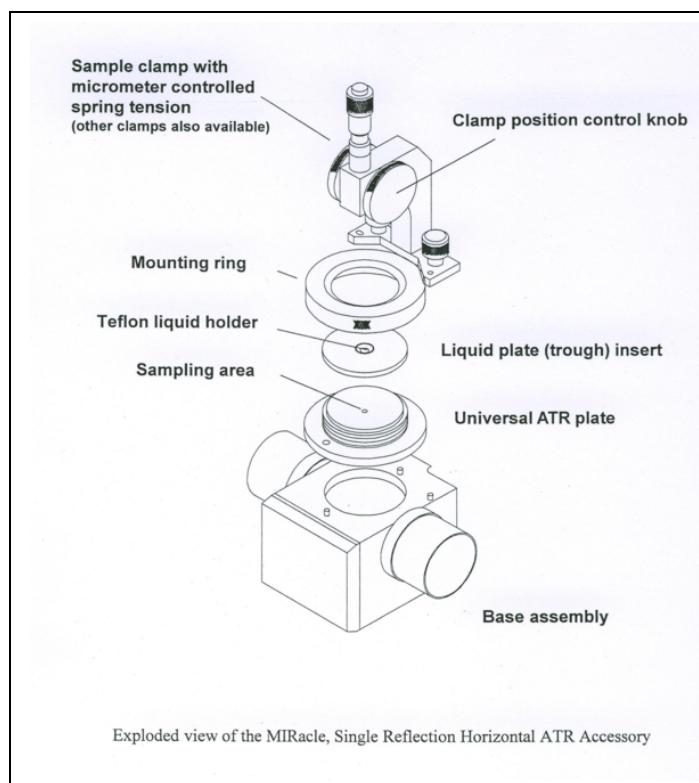


Abb. 15: Schnittzeichnung durch die ATR

Als ATR-Kristall werden verschiedene Materialien (ZnSe, Ge, Si oder Diamant) in Abhängigkeit von Preis und Aufgabenstellung angeboten. Wir haben uns für Zinkselenid entschieden.

Die Qualität eines ATR-Spektrums hängt stark vom „innigen Kontakt“ der Probe mit dem ZnSe-Kristall ab. Bei Flüssigkeiten ist das in der Regel kein Problem (leichtflüchtige?). Für Feststoffe gibt es die Klemmschraube, die mit verschiedenen Spitzen (tip) ausgerüstet werden kann. Dies ist notwendig, um den vielfältigen Probenformen optimal gerecht zu werden. Für Kristalle ist die bewegliche swivel tip (Gelenk-Spitze) empfohlen.

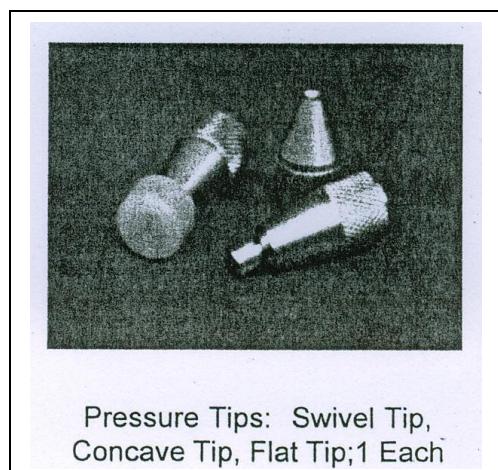


Abb. 16: „Druckspitzen-Typen“

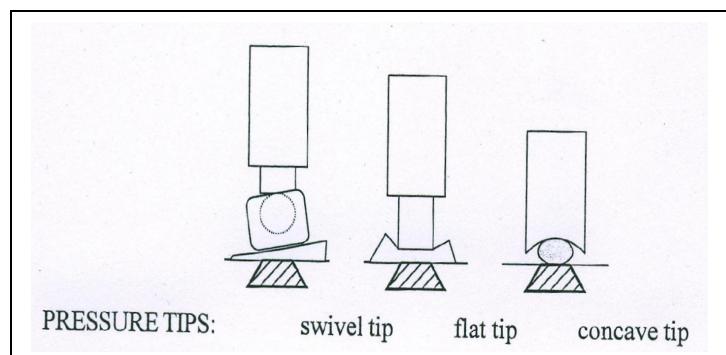


Abb.17: Druckspitzen für versch. Anwendungen

2.2.1 ATR-EINSTELLUNG FÜR FESTSTOFFE

Die Druckvorrichtung (Klemmschraube, s. nebenstehende Abb.18) besteht aus dem Druckkolben, einer Feder und der Mikrometerschraube, mit der die Federspannung und damit die Druckkraft eingestellt werden kann.

Damit wird die Einstellung unterschiedlich großer Anpressdrücke – je nach Anwendung und Notwendigkeit – ermöglicht.

Bei ATR mit Diamant-Kristall ist auch maximaler Anpressdruck möglich, bei ZnSe-Kristallen aber eher Vorsicht geboten.

Empfohlen wird eine Mikrometereinstellung von **2,0**, was einem Anpressdruck von **530 psi** (psi; Abk. für pound per square inch; **amerikanische Druckeinheit**. Umrechnung 14,5038 psi = 1 bar = 105 Pa.), entspricht 36,5 bar oder 38,3 hPa, was auch schon ganz ordentlich ist.

Die Druckvorrichtung ist in der Regel mit der Swivel-Spitze ausgerüstet und auf 2,0 eingestellt.

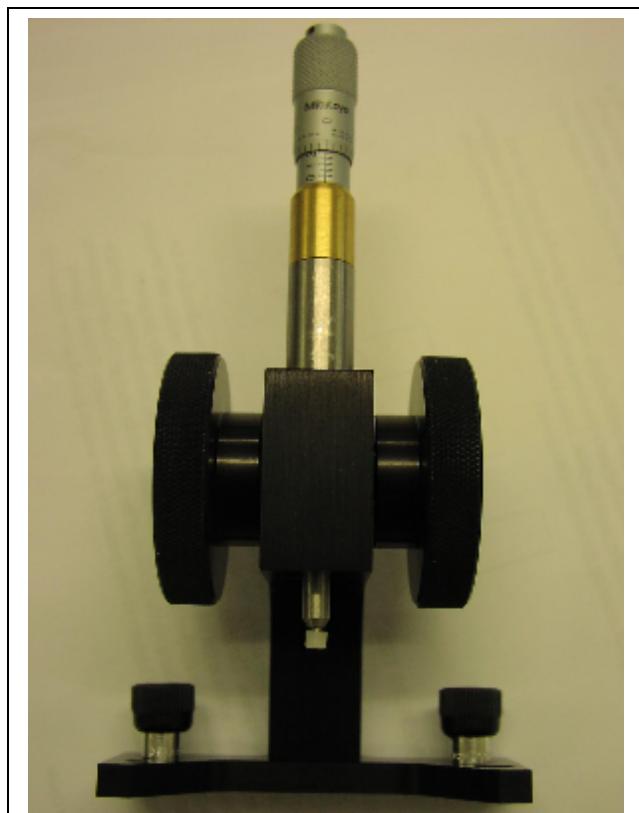


Abb. 18: ATR-Druck- bzw. Spannvorrichtung

Folgende Vorgehensweise wird empfohlen:

- Auswahl und Einbau der geeigneten Druckspitze, vorzugsweise swivel tip
- Einbau der ATR in das Probengehäuse (Austausch gegen Küvettenhalter)
- Probe auf den Kristall der ATR-Platte auftragen
- Mikrometerschraube auf 2,0 einstellen (Abb. 19)
- Mit Drehknopf (control knobs) den Druckkolben auf die Probe fahren, bis Kontakt mit der Probe hergestellt ist. (Abb. 20)
- Drehknopf weiter drehen bis das Messingteil des Druckzylinders auf der Druckspitze aufsitzt (Anschlag) (Abb. 21)



Abb. 19: „2,0 Einstellung“

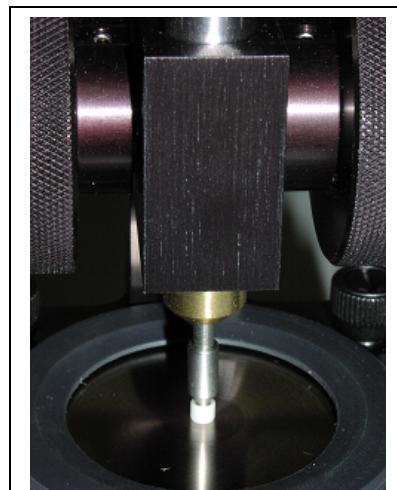


Abb. 20: „Anpressen I“

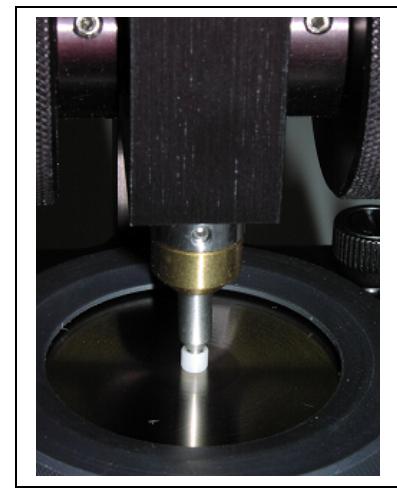


Abb. 21: „Anpressen II“

2.2.2 ATR MIT FLÜSSIGKEITEN

Beim Arbeiten mit Flüssigkeiten kann auf die „Druckvorrichtung“ verzichtet werden. Sie ist mit zwei kleinen Rändelschrauben hinten links und rechts auf dem ATR-Gehäuse fixiert und kann leicht abgenommen werden.

Damit die benötigte Menge Flüssigkeit auf den Kristall gebracht werden kann, muss die entsprechende Platte mit dem gerändelten Ring aufgeschraubt werden. (Abb. 22)

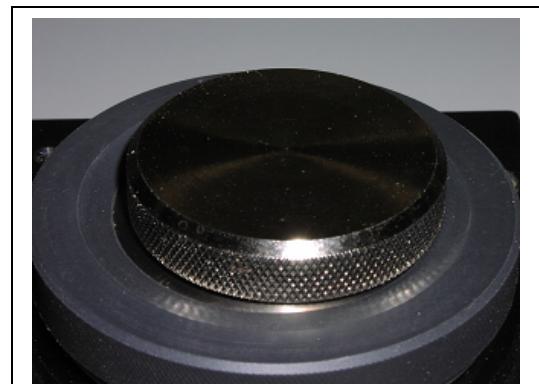
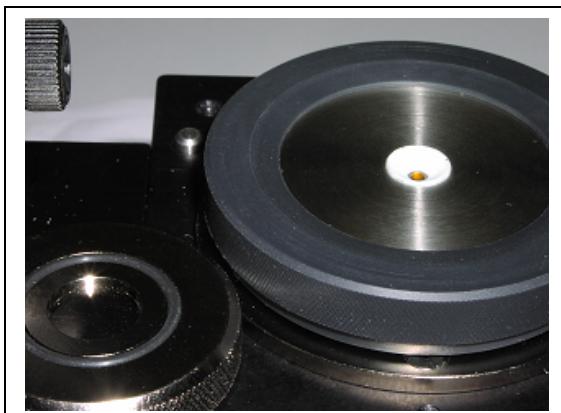


Abb. 22: Platte für Flüssigkeiten
Substanzen mit niedrigem Siedepunkt können mit einem „Spezialdeckel“ gegen ihre Flüchtigkeit geschützt werden (Abb. 23).

Die Messung kann in diesem Fall auch mit geschlossener Probenraumabdeckung durchgeführt werden.

Bei Feststoffen geht das wegen der Bauhöhe der Spannvorrichtung nicht.

2.2.3 JUSTIERUNG DER ATR

Im Gehäuse der ATR befinden sich Spiegel, die zur Totalreflexion justiert werden müssen. Dies ist nur einmal nötig, wenn die ATR für dasselbe Gerät verwendet wird und die Stellung der Justierschrauben **nicht** verändert wird. Es sind die beiden Rändelschrauben am Gehäuse rechts (siehe Abb. 11 + 12) und 2 kleine Inbus-Schrauben in der Oberseite des Gehäuses.

3. AUFNAHME VON SPEKTREN

3.1 STARTEN DES PROGRAMMS

Das Programm zur Steuerung des Spektrometers, der Aufnahme und Bearbeitung der Spektren, heißt sinnigerweise Spectrum und wird durch anklicken geöffnet.

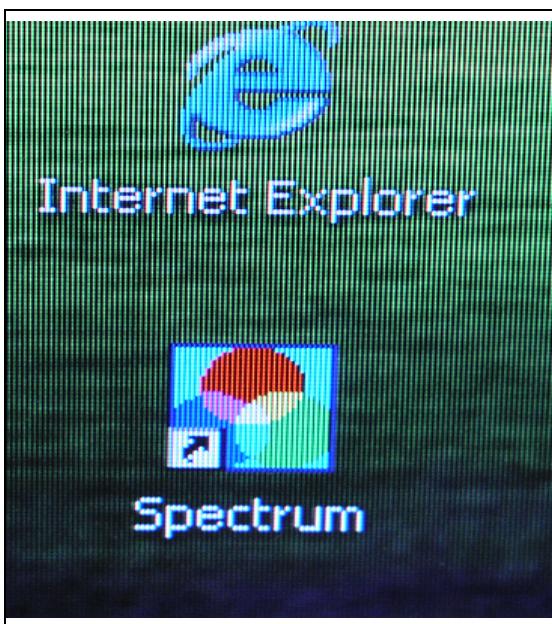


Abb. 24 desktop: IR-software „spectrum“

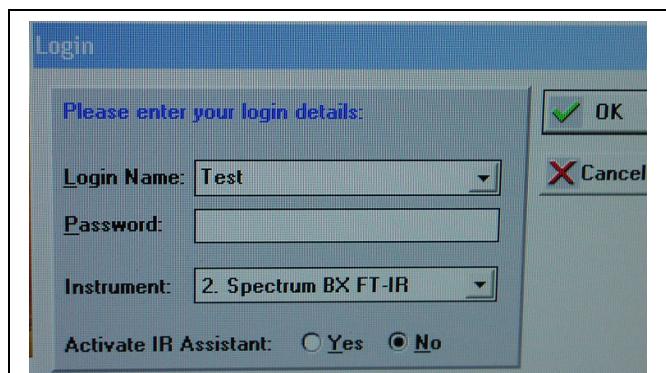


Abb. 25 Login

Mit Test oder anderen zugelassenen Namen und dem vereinbarten Password und klicken auf ok öffnet das Programm.

Es hat alle von Windows bekannten „Leistungen“ und ist auch in der Lage, die Funktions-tüchtigkeit und Leistung des Gerätes zu ermitteln und zu dokumentieren.

In der Menüleiste finden sich alle wichtigen Funktionen für Gerät, Aufnahme und Bearbeitung eines Spektrums (Abb. 26)

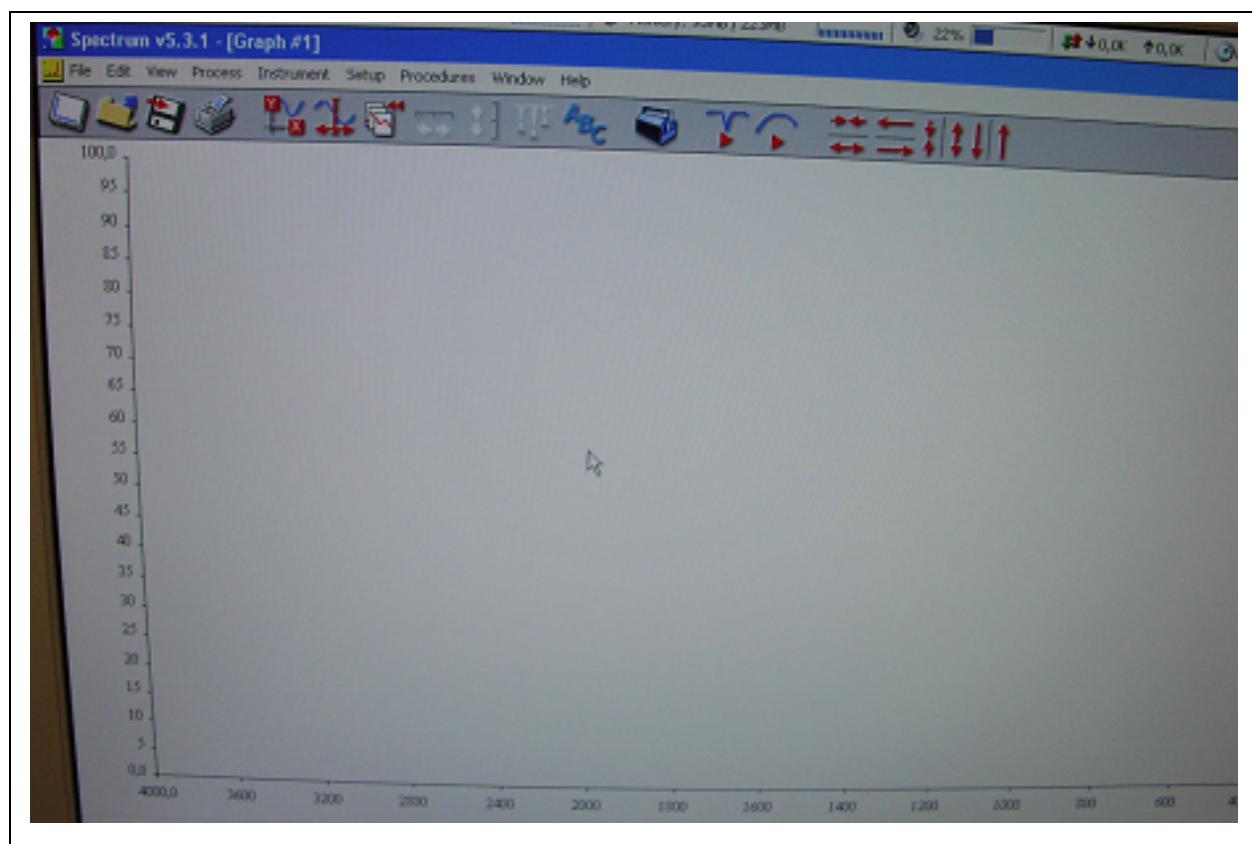


Abb. 26: Menüleiste mit Graphen für neues Spektrum

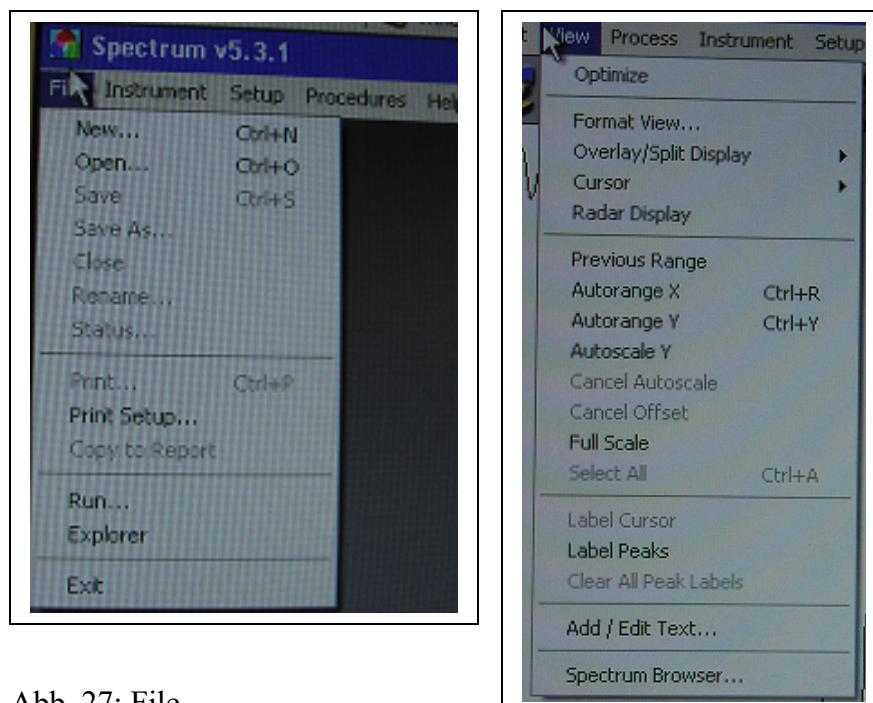


Abb. 27: File

Abb. 28: View

Abb. 29: Instrument

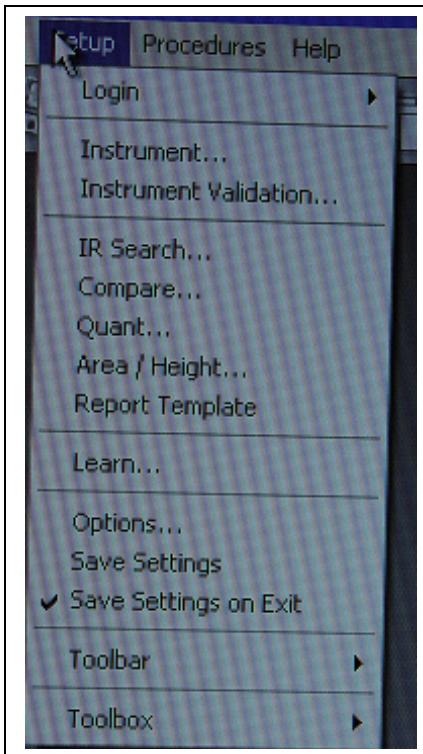


Abb. 30: Setup

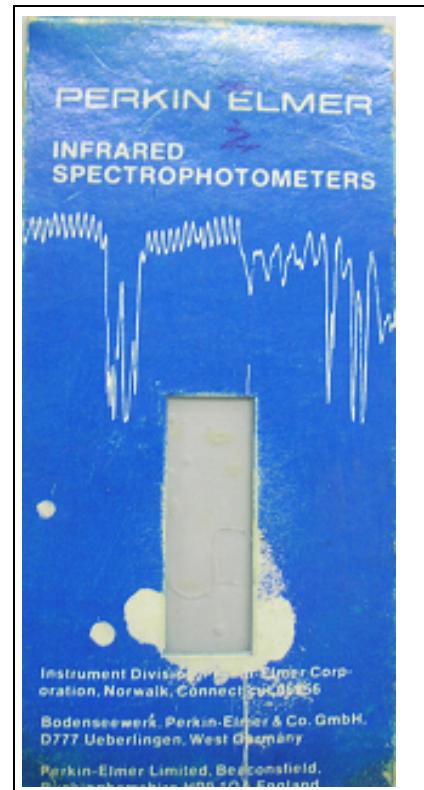


Abb. 31: Polystyrol-Standard

Der Umgang mit den “Befehlen” bedarf der Übung.

3.2 AUFNAHME VON SPEKTREN

Das Gerät ist – weil im stand-by-Betrieb- nach Starten von spectrum betriebsbereit.

Die Qualität der zu erwartenden Spektren von Proben, wird zunächst mit dem Spektrum des backgrounds und einer Referenzprobe (Abb. 31) überprüft.

Beim background bedarf es keiner „Probeneingabe“, es wird praktisch die Luft im Probenraum gemessen, für Polystyrol wird der abgebildete Streifen in den Küvettenhalter (Abb.6) geschoben.

Die Aufnahme erfolgt durch anklicken von **Instrument** (Abb. 29):

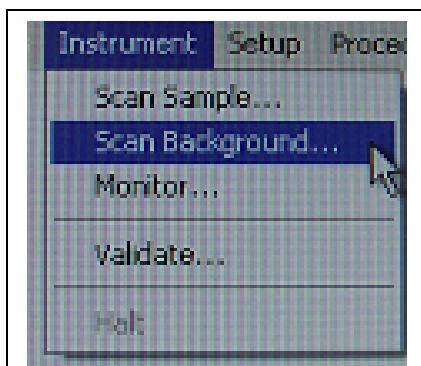


Abb. 32: Background

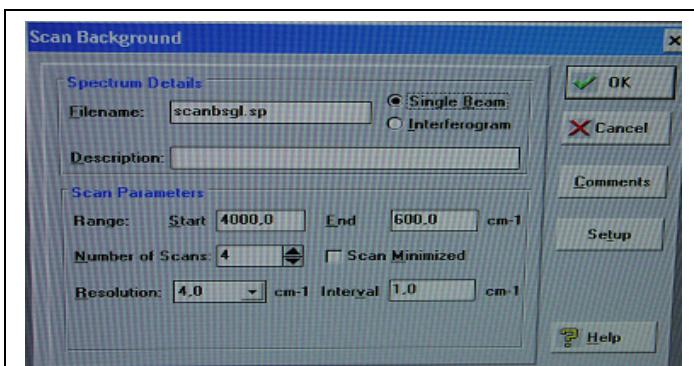


Abb. 33: Spektren-Daten für Background

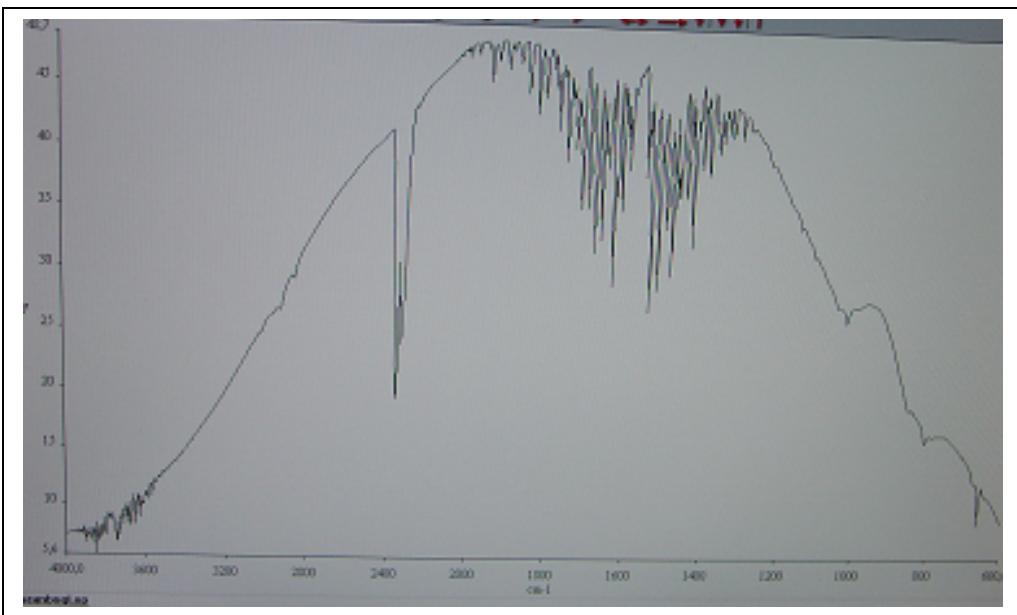


Abb. 34: Spektrum Background

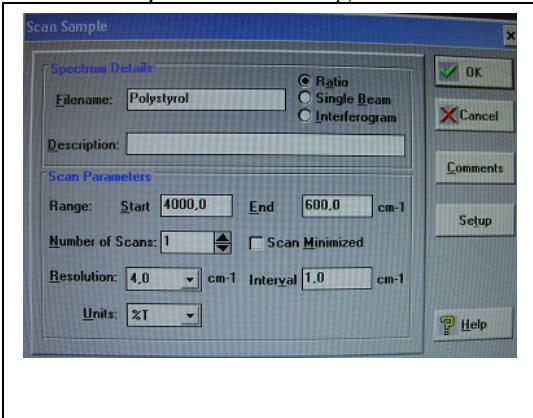


Abb. 35: Scan Polystyrol

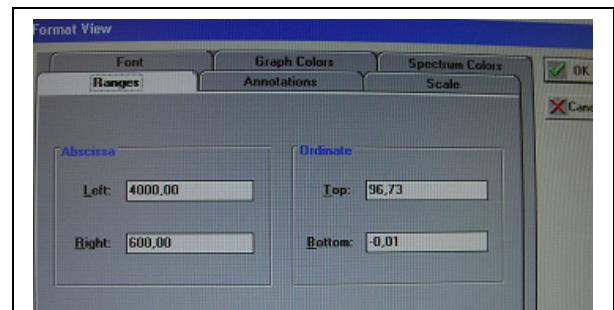


Abb. 36: Eingabe der Spektrendaten

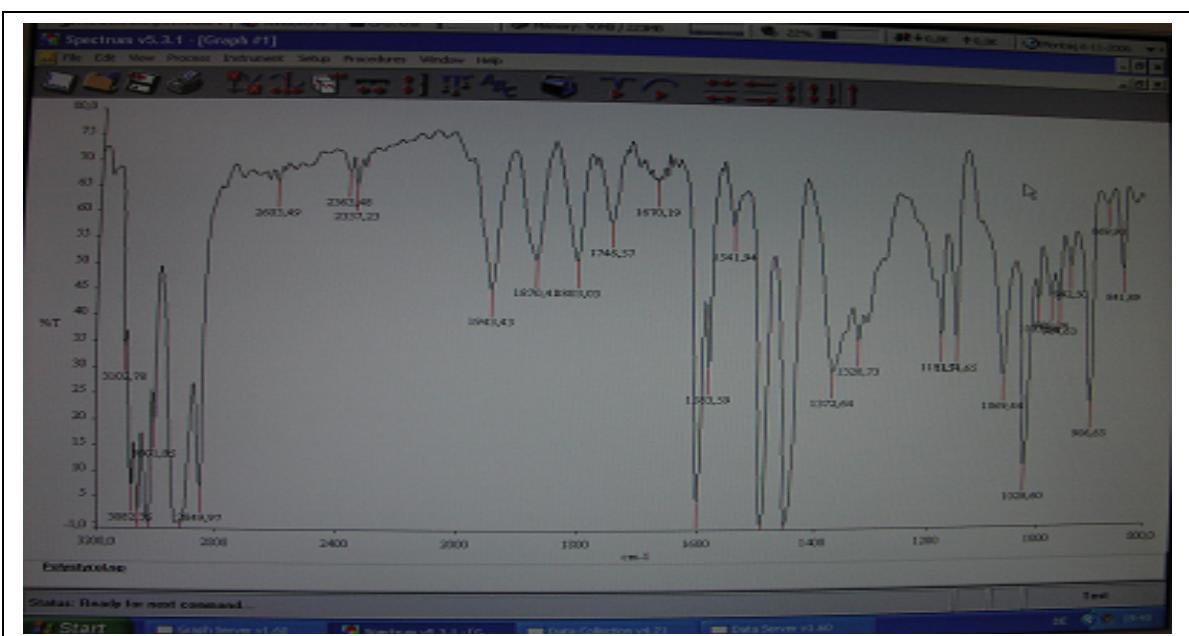


Abb. 37: „Referenzspektrum“ von Polystyrol optimiert.