

Infrarotspektroskopie als „Detektionsklave“ kombinierter Analysen-Methoden



Albrecht Rager

Heute werden höchste Trennleistungen in der Chromatographie erreicht. Die Herstellung und Abtrennung chemischer Verbindungen in nahezu 100%iger Reinheit bedarf dennoch einer sorgfältigen Identifizierung. Die Molekülspektroskopie und hier insbesondere die Infrarotspektroskopie leisten dazu große Dienste. Handelt es sich dabei doch um eine schnelle, zuverlässige und dennoch preisgünstige Identifizierungsmethode. Was kann die Infrarotspektroskopie leisten? Wie funktioniert die technische Realisierung mittels der Fourier-Geräte heute? Wo dient die IR-Spektroskopie als Detektor?

Die Infrarot(IR)-Spektroskopie als klassische molekül-spektroskopische Methode beruht auf der Wechselwirkung von Infrarotstrahlung mit molekularen Dipolmomenten der Probe und ergibt, mit Ausnahme homonuklearer zweiatomiger Moleküle und Edelgasen, für jede Substanz ein charakteristisches Spektrum.

Somit birgt die IR-Spektroskopie eine Reihe an Informationen bezüglich funktioneller Gruppen, der Struktur und selbst der Konformation optisch aktiver Moleküle in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand. Dabei unterscheiden sich die gewohnten Spektren aus fester und flüssiger Phase wesentlich von denen in der Gasphase. Lässt doch nur der gasförmige Zustand den Molekülen die Möglichkeit, sich nahezu ungehindert im Raum auszubreiten und somit isoliert von Nachbarmolekülen freie Rotationen auszuführen. Diese tauchen im Spektrum als diskrete Absorptionslinien auf und ergeben ein zunächst komplexeres Schwingungsbild als der oft einfache Aufbau des Moleküls erwarten lässt. Gerade aber die energetischen Unterschiede in der Rotationsstruktur sowie deren Erscheinungsmuster geben Auskunft über Symmetriezugehörigkeit des Moleküls und lassen darüber hinaus eine genauere Massenbestimmung der an der Schwingung beteiligten Atome zu.

Hier bewegen wir uns im Bereich der hochauflösenden FT-IR Spektroskopie, die es auch erlaubt, die Rotationsstruktur der Moleküle zu ertasten und damit die Möglichkeit bietet sogar noch Berechnungen zu Bindungsstärken in Molekülen anzustellen.

Die Fourier-Transform (FT)-Technik

Die IR-Spektroskopie mittels der FT-Technik hat heute eine weite Anwendung erfahren, liegen doch die Vorteile der Methode gegenüber

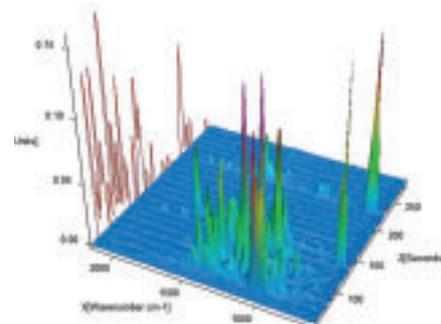


Abb. 1: 3D-Bild einer GC-IR-Trennung eines Benzin-Alkohol Gemisches. Links ist das „Total-IR-Chromatogramm“ die Gram-Schmidt-Spur gezeigt.

herkömmlichen dispersiven Spektrometern auf der Hand. Zum einen bietet die FT-Technik einen deutlich höheren Strahlungsfluss, damit verbunden eine höhere Strahlungsleistung an der Probe und am Detektor, was linear zu einem besseren Signal beiträgt („Throughput“-Vorteil). Zum anderen stellt die FT-Technik eine zeiteffiziente Messmethode dar. Ein komplettes IR-Spektrum lässt sich in Bruchteilen von Sekunden aufnehmen („Multiplex“-Vorteil).

Einige Daten am Rande. Es ist heute Stand der Technik, bis zu 100 Spektren und mehr in nur einer Sekunde mit der FT-IR Spektroskopie zu registrieren. Die dabei erreichte spektrale Auflösung beträgt dann lediglich 10 cm^{-1} aber selbst schnelle Reaktionen wie etwa Entflammungs-Vorgänge, können so mit hohem

Informationsgehalt untersucht werden. Verglichen mit bis zu einer 0.001 cm^{-1}



Abb. 2: TG-FT-IR-Kopplung einer Thermowaage mit automatischem Probenwechsler Netzsch TG 209 F1 Iris, einem Bruker FT-IR Spektrometer Tensor 27 und Quadrupol Massenspektrometer QMG 403 C Aeolos.

Keywords

FT-IR, Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, IR-Spektrum, Chromatographie, Thermogravimetrie

Auflösung, die Höchstauflösungsspektrometer erreichen, jedoch ein geradezu bescheidener Wert. Derartige Höchstauflösungsspektrometer finden ihren Einsatz neben der Strukturuntersuchung von Molekülen in der Bestimmung von Schadstoffen in der Atmosphäre oder gar Stratosphäre unseres Planeten.

Was ist eigentlich das Besondere an der FT-Technik?

Das Kernstück der FT-Spektroskopie ist das Interferometer, das als Pendant zum Monochromator im klassischen dispersiven Spektrometer anzusehen ist. Ein Interferometer besteht aus einem halbdurchlässigen Spiegel, dem Strahlteiler sowie einem festen und einem beweglichen total reflektierenden Spiegel. Diese drei einfachen Elemente müssen präzise zusammengefügt und lagerstabil zusammenwirken können. Der IR-Strahl trifft zunächst auf den Strahlteiler wird dabei zur Hälfte reflektiert und zur Hälfte durchgelassen. Diese beiden Teilstrahlen treffen jeweils senkrecht auf einen der beiden Spiegel und werden folglich in sich zurückgeworfen. Am Strahlteiler kommen diese beiden Bündel nun je nach relativer Stellung der beweglichen Spiegel zueinander zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz und man erhält an dem der Quelle entgegen gesetzten Ausgang des Interferometers die Überlagerung der Interferenzsignale aller spektralen Anteile der Strahlung.

Dieses Interferenzsignal wird in Abhängigkeit von der Position des beweglichen Interferometerspiegels vom IR-Detektor registriert („Interferogramm“), anschließend verstärkt und digital in einen PC eingelesen. Im Rechner wird in Sekundenbruchteilen durch Fourier-Transformation des Interferogramms das IR-Spektrum berechnet.

Die kombinierten Methoden

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) mit ihren beschriebenen Vorteilen gegenüber der dispersiven IR bezüglich Detektionszeit und Sensitivität hat sich bereits seit Jahren in der GC-FT-IR-Kopplung als hilfreiches Element zur Strukturbestimmung in den Fällen erwiesen, in denen die Kopplung mit der mehr sensitiven Massenspektrometrie versagt.

Die „Strukturbezogenheit“ der Schwingungsspektroskopie macht sie insbesondere in Kombination mit Trenntechniken und thermischen Methoden der Materialprüfung zu einem wichtigen Detektionselement bezüglich Art, Zu-

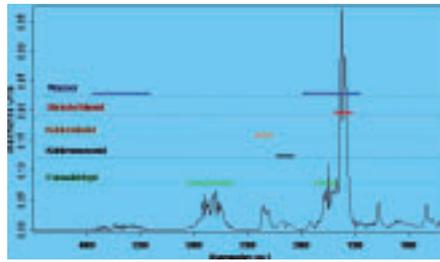


Abb. 3: TG-FT-IR-Spektrum der Zersetzung von PETN bei 195 °C.

sammensetzung und Menge an separierten bzw. evolvierten Gasen, Flüssigkeiten und Festsubstanzen. Die Detektionsmöglichkeit in allen drei Aggregatzuständen stellt einen weiteren Vorteil der IR-Detektion gegenüber einer ganzen Reihe anderer Detektoren dar. Bei der Kombination mit der Chromatographie in überkritischen Phasen werden Substanzen noch unter Drücken von einigen hundert bar vermessen.

Die klassische Kombination der gaschromatographischen Trennung und direkter IR-Detektion mittels einer „Light-pipe“, der GC-FT-IR, wurde erst durch die Einführung der schnellen FT-Methode möglich. Das von der Kapillarsäule kommende Eluat wird durch die „Light-pipe“ geführt und dabei das IR-Spektrum registriert. Die typische Verweildauer ist dabei meist auf weniger als eine Sekunde limitiert, es sollen ja bereits getrennte Komponenten nicht wieder vermischt werden. Die Aufnahmezeit für das IR-Spektrum darf somit auch nicht länger sein. Dies ist eine typische Anwendung für die FT-Methode. Da die IR-Messung nicht destruktiv ist, stehen die Komponenten im Eluat nach Durchgang durch die „Light-pipe“ unverändert zur Verfügung und können somit auch weiter eingesetzt werden.

Ohne die Vorteile der FT-Technik müssen die flüchtigen Verbindungen ausgefroren und dann in festem Zustand spektroskopiert werden. Das bringt zwar Vorteile, da die Substanzen länger detektiert werden können, jedoch muss ein erheblich größerer technischer Aufwand bewältigt werden.

Will man die Flüssigchromatographie (HPLC) mit IR-Detektion durchführen ist es nahezu unumgänglich diesen hohen Aufwand zu betreiben. Die HPLC-FT-IR-Kopplung mit wässrigen mobilen Phasen in einem direkten Durchflussmodus zu arrangieren, ist nahezu nicht möglich. Wasser als starker IR-Absorber blockiert mehr oder weniger den gesamten infraroten Spektralbereich, der zur Identifikation nötig ist. Zur Detektion der getrennten Substanzen bleibt also nur die Möglichkeit die mobile wässrige Phase zu entfernen. Hierzu steht heute eine

ganze Reihe von technisch ausgereiften Geräten am Markt zur Verfügung. Selbiger Detektionsmethode bedient sich auch die IR-Spektroskopie in Kombination mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) für Polymeruntersuchungen.

Auch die Kombination der FT-IR-Spektroskopie mit der SFC, der Chromatographie mit mobilen Phasen in überkritischen Zustand, ist, wie schon erwähnt, realisiert worden. Bei dieser Kombination werden sehr hohe Ansprüche bezüglich der Druckstabilität an die IR-Küvette gestellt. Testdrücke von 1 kbar sind hierfür durchaus üblich.

Von den klassischen chromatographischen Techniken soll die wohl „Älteste“ nicht unterschlagen werden, die Dünnschichtchromatographie (DC). In Form der Papierchromatographie, seit Urzeiten angewendet, ist die DC heute in hohe Leistungsklassen aufgestiegen. Liegen die Vorteile der DC doch auf der Hand. Das chromatographische Werkzeug der DC, die chromatographische Platte, wird nur einmal verwendet. Verunreinigungen des Systems gibt es somit nicht. Mehrere Trennungen auf nur einer einzigen Platte ist Standard. Damit sind Vergleichsläufe unter wirklich identischen Bedingungen simpel zu realisieren etc. etc. Aber! Auch die DC verlangt geradezu nach einer Methode, die die Identifizierung der getrennten Komponenten in einfacher (am besten direkt von der Platte), schneller und sicherer Weise zulässt. Die Möglichkeiten der IR-Spektroskopie Aussagen bezüglich Struktur und Funktionalität von Molekülen zu geben sollte hier ein ideales Anwendungsfeld finden.

Wo liegt das Problem der direkten DC-FT-IR-Kopplung?

Die in der DC verwendeten stationären Phasen zeigen ihrerseits leider starke Eigenabsorptionen in dem Energiebereich der Mittelinfrarot-Spektroskopie. Dadurch sind bezüglich der verwendbaren spektralen Bandbreite starke Einschränkungen gegeben, die jedoch durch „modifizierte“ Reflexionsbedingungen gemildert werden können. Durch die starke Wechselwirkung der zu bestimmenden Moleküle mit der stationären Phase verändert sich leider auch das IR-Spektrum des Moleküls. Es ist daher nicht immer möglich, die so erhaltenen Spektren direkt mit Transmissionspektren aus Datenbanken abzugleichen.

Nicht nur für die chromatographischen Methoden ist die IR-Spektroskopie als substanzspezifischer Detektor gut einsetzbar, speziell in Kombination mit thermischen Analysemethoden, wie die

Thermogravimetrie (TG) oder der Differenzthermoanalyse (DTA), zeigt sich die Stärke einer zerstörungsfreien Detektion. Besonders hilfreich ist die zerstörungsfreie Messung um aus Mischspektren einzelne Komponenten zuordnen zu können. In den Thermischen Methoden treten die freigesetzten Komponenten meist nicht als singuläre Komponenten auf, sondern sind durch die Zersetzung eines Feststoffes entstanden. Für die Interpretation von Gasphasen-IR-Spektren kommt dabei erleichternd hinzu, dass Moleküle in der Gasphase lediglich geringe Wechselwirkungen untereinander zeigen und somit bei der Messung von Mischspektren, Einzelspektren aus Datenbanken abgerufen werden können und sich subtraktiv aus dem Mischspektrum entfernen lassen. Damit ist ohne chromatographischen Trennschritt eine spektroskopische Mehrkomponententrennung möglich.

Ein kleines Beispiel hierzu: Bei der Zersetzung von Sprengstoffen treten die Zersetzungsgase sehr schnell und damit auch gleichzeitig auf. Durch die Ge-

schwindigkeit der Aufheizphase etc. lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit hier natürlich nicht beeinflussen, so dass es unumgänglich ist, die entstehenden Gase gleichzeitig zu detektieren. Abbildung 3 zeigt das Spektrum der evolvierten Gase bei der Zersetzung von Pentaerythritoltetranitrat (PETN). Das Spektrum wurde bei einer Zersetzungstemperatur von ca. 195 °C erhalten. Einfach zu erkennen sind hier Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser. Daneben lässt sich auch NO und Formaldehyd gut aus dem Mischspektrum heraus erkennen.

An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass heute selbst derart komplexe Messungen in automatisierter Weise sogar über Nacht durchgeführt werden können. Abbildung 2 zeigt eine derartige Kombination aus einer Thermowaage kombiniert mit „evolved gas analysis“ (EGA) auf Basis der IR-Spektroskopie.

In diesem kurzen und in keiner Weise vollständigen Überschweif über die Kopplungsmöglichkeiten der FT-IR-Spektroskopie zur Stoffdetektion anderwei-

ger Analysenverfahren wurden die Möglichkeiten der Auswertung nur am Rande erwähnt. Die Möglichkeiten, die die heutigen Softwareprogramme zur Auswertung und zur Darstellung der Ergebnisse bieten, sind nahezu unübersehbar. Dennoch haben gerade diese vielfältigen Softwaretools ungeahnte Welten speziell in den kombinierten Techniken geöffnet. Man denke nur an die Spektrenerlegung mittels Faktoranalyse, die heute in Sekundenbruchteilen vonstatten geht.

Dr. Albrecht Rager

Diplom-Chemiker, Studium in Tübingen, seit 1990 bei Bruker Optik GmbH, Verkauf und Applikation, Kopplungstechniken, Gasspektroskopie

Bruker Optik GmbH
Rudolf-Plank-Str. 27
76275 Ettlingen
Fax: 07243/504-698
albrecht.rager@brukeroptics.de
www.brukeroptics.de

Easy Info • 000