



Abgeschwächte Totalreflexion im Infraroten an einem Mischsystem

Dr. Bernd Neumann

Einleitung

Seit ihrer Einführung in den 1960er Jahren hat sich die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) in der Infrarot-(IR)-Spektroskopie mittlerweile als analytische Messmethode fest etabliert. Eine ihrer besonderen Stärken liegt dabei in der Möglichkeit, stark absorbierende Proben bei einer gleichzeitig sehr einfachen Probenpräparation messen zu können.

Das Messprinzip basiert auf einer Totalreflexion, die man im Alltag z.B. während der heißen Sommermonate auf stark erhitzten oder auf frisch geteerten Straßen wahrnehmen kann. Hier werden der Himmel sowie Teile der Umgebung an heißen Luftschichten kontinuierlich bis hin zur Totalreflexion reflektiert, so dass ein Eindruck von spiegelnden Wasseroberflächen erzeugt wird. Die sehr heiße Luft in unmittelbarer Nähe der Fahrbahnoberfläche besitzt eine kleinere Brechzahl als die darüber liegenden kälteren Schichten. Da diese Brechzahlunterschiede nur sehr gering sind, ist auch der Beobachtungswinkel zur Horizontalen sehr klein, so dass eine spiegelnde Oberfläche stets am Horizont in weiter Ferne liegt und mit jeder Annäherung verschwindet bzw. in größerer Ferne (bei kleinerem Winkel zur Horizontalen) erneut auftaucht.

Für analytische Anwendungen lassen sich die Brechzahlunterschiede von Probe und Substrat festlegen. Bei einem ATR-Prisma aus Diamant mit einer Brechzahl von 2,4 lassen sich viele Substanzen mit kleinerer Brechzahl auf das Prisma aufbringen und somit untersuchen. Bei der abgeschwächten Totalreflexion dringt nur ein kleiner Bruchteil des IR-Strahls in das optisch dünnere Medium ein, welches i.d.R. die Probe darstellt, wodurch der nahezu totalreflektierte Primär-

strahl etwas an Intensität durch Absorption des optisch dünneren Mediums verliert (Abbildung 1). Aus einer Reflexionsmessung wird somit effektiv eine Transmissionsmessung des optisch dünneren Mediums generiert.

Streng betrachtet ist die Totalreflexion immer eine abgeschwächte Totalreflexion. Die Abschwächung lässt sich noch verstärken, wenn der IR-Strahl mehrfach an der Grenzfläche zwischen Prisma und Probe reflektiert wird. Die Anzahl der Reflexionen wird im Wesentlichen durch die Größe des ATR-Prismas bestimmt, welches Einsatz findet.

Bei quantitativen Gehaltsbestimmungen flüssiger Proben mittels IR-Spektroskopie werden i.d.R. Transmissionsmessungen in Küvetten mit definierter Schichtdicke durchgeführt. Meist lassen sich dann lineare Kalibrationsgleichungen anwenden, wie sie nach dem Lambert-Beerschen Gesetz innerhalb bestimmter Grenzen auch zu erwarten sind.

Bei der ATR-Technik hingegen ist eine Schichtdicke nicht klar definiert bzw. sie ist variabel. Man spricht hierbei alternativ von der Eindringtiefe der IR-Strahlung [1]. Diese ist abhängig von den Brechzahlen der Proben und des ATR-Prismas, dem Einfallswinkel und der Wellenlänge bzw. der Wellenzahl, wie im nachfolgenden Abschnitt Eindringtiefe weiter beschrieben wird.

Mit einer entsprechenden Kalibrierung werden jedoch ebenfalls quantitative Bestimmungen mittels ATR-Technik möglich. Im Folgenden wird dazu ein Beispiel einer nicht linearen Kalibrierung auf Basis einer binären Mischungsreihe aus einem aliphatischen Kohlenwasserstoff (Heptan) und einem aromatischen Silikonöl präsentiert, die sich in ihren Brechzahlen deutlich voneinander unterscheiden.

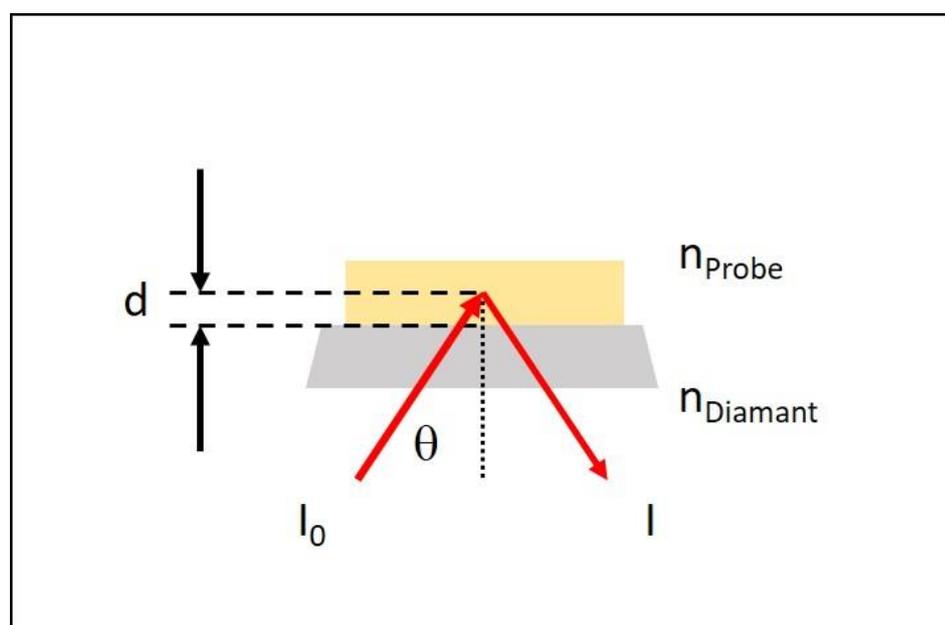


Abb. 1: Schematische Darstellung der Eindringtiefe bei der abgeschwächten Totalreflexion.

Eindringtiefe

Die Eindringtiefe d bei der abgeschwächten Totalreflexion ist die Strecke innerhalb des optisch dünneren Mediums, bei der die Intensität I des IR-Strahls auf $1/e$, also ca. 37 % seiner Primärintensität I_0 , abgefallen ist. Sie hängt von der verwendeten Wellenlänge, dem Einfallswinkel sowie den Brechzahlen des Mediums und des ATR-Materials ab.

$$d = \frac{\lambda}{2\pi n_{\text{Diamant}} \times \sqrt{\sin^2(\theta) - \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Diamant}}^2}}} \quad (1)$$

Mit

- d: Eindringtiefe
- λ : Wellenlänge
- n_{Diamant} : Brechzahl von Diamant
- n_{Probe} : Brechzahl der Probe
- θ : Einfallswinkel (zum Lot der Oberfläche)

Nach Gleichung (1) ergeben sich Eindringtiefen von ca. 0,5-3 μm für Wellenlängen von 2500-14286 nm bzw. Wellenzahlen von 4000-700 cm^{-1} und für Brechzahlen wie $n_{\text{Probe}} = 1,5$ und $n_{\text{Diamant}} = 2,4$.

Bandenlagen

Die IR-Spektren von Heptan und dem aromatischen Silikonöl zeigen neben wenigen Gemeinsamkeiten überwiegend deutliche Unterschiede. Gemeinsam ist beiden das Auftreten von CH-Signalen im Bereich um 2900 cm^{-1} . Das Spektrum des Silikonöls weist zudem die für aromatische Verbindungen typischen CH-Signale im Bereich von 3000-3100 cm^{-1} sowie 1600-2000 cm^{-1} auf. Charakteristisch für das Silikonöl sind die intensiven SiO-Signale im Bereich von 900-1200 cm^{-1} (Abbildung 2 und 3).

Kalibrierung

Zur Kalibrierung wurden Mischungen aus 1-90 Gew.-% Silikonöl in Heptan hergestellt und auf einer Diamant-ATR-Einheit vermessen. Für die Auswertung stand der Wellenzahlbereich von 900-1200 cm^{-1} im Fokus, da in diesem das Silikonöl maximal und das Heptan nur minimal absorbiert (Abbildung 3). Spe-

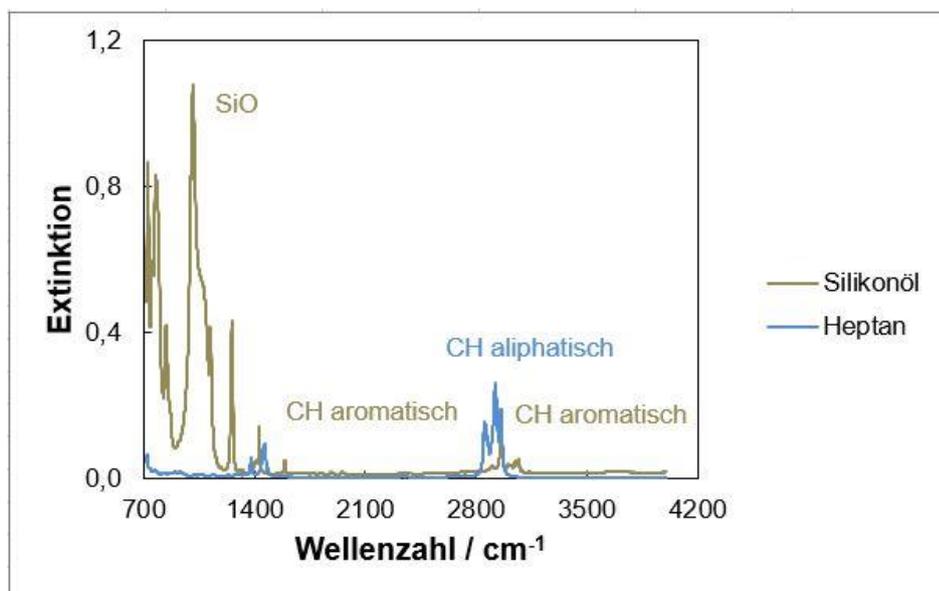


Abb. 2: ATR-IR-Spektren von Silikonöl und Heptan zu jeweils 100 %.

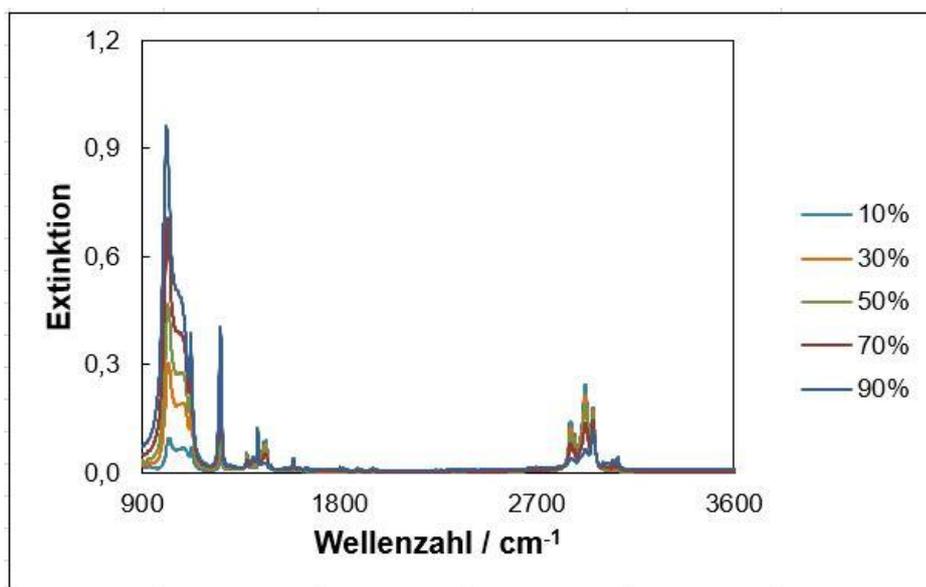


Abb. 3: Ausgewählte ATR-IR-Spektren von Silikonöl in Heptan (10-90 Gew.-%) dargestellt im Wellenzahlbereich von 900-3600 cm^{-1} .

ziell wurde die Extinktion bei 1014 cm^{-1} herangezogen.

Bei idealem Verhalten, also bei gleichen Brechzahlen sowie der Abwesenheit von intermolekularen Wechselwirkungen, wären die Spektren additiv. Die Extinktionen der Mischungen ließen sich dann einfach aus den Spektren der beiden Reinkomponenten über ihre jeweiligen Extinktionskoeffizienten und molaren Konzentrationen berechnen. Der Einfachheit halber wurden hier jedoch nur die Extinktionen über ihre Massenanteile gewichtet (Abbildung 4).

Das Diagramm der gemessenen Extinktionswerte, aufgetragen über die Massenanteile an Silikonöl, liefert jedoch einen gekrümmten Verlauf (Abbildung 5). Dieser resultiert aus der Tatsache, dass sich die Brechzahlen der untersuchten Mischungen mit der jeweiligen Zusammensetzung ändern. Damit ändern sich auch die jeweiligen Eindringtiefen wodurch die Extinktionen zusätzlich beeinflusst werden. Zudem werden die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Heptan und Silikonöl nicht zu vernachlässigen sein, sodass insgesamt die größten Abweichungen von einer ide-

alen Additivität erwartungsgemäß bei einer 1:1 Mischung der beiden Flüssigkeiten auftreten.

An die gemessenen Extinktionswerte wurde eine nicht-lineare Kalibrationsgleichung mit zwei Parametern angepasst:

$$E_M = y = \frac{A \times w_s}{B - w_s} \tag{2}$$

Mit
 E_M : Extinktion der jeweiligen Mischung bei 1014 cm^{-1}
 w_s : Massenanteil Silikonöl in Heptan
 A, B: Konstanten

Die Konstanten wurden über eine Minimierung der Fehlerquadratsumme bestimmt:

$$FQS = \sum_v (y_{berechnet,v} - y_{gemessen,v})^2 \rightarrow \min \tag{3}$$

Mit
 FQS: Fehlerquadratsumme
 $y_{berechnet,v}$: berechneter Wert für die Wellenzahl v
 $y_{gemessen,v}$: gemessener Wert für die Wellenzahl v

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NWG, BSG) lassen sich aus dem 100 % Heptan-Spektrum im Bereich von 900-1200 cm^{-1} abschätzen, welches einen Blindwert von $BW = 0,0098$ und eine Standardabweichung in der Extinktion von $\sigma = 0,0032$ liefert. Für die Nachweisgrenze in Extinktionseinheiten kann $BW + 3\sigma$ und für die Bestimmungsgrenze $BW + 10\sigma$ angesetzt werden. Für die Nachweis- und Bestimmungsgrenze in Massenanteilen ergeben sich dann in Kombination mit Gleichung (2):

$$NWG = \frac{(BW + 3\sigma) \times B}{A + (BW + 3\sigma)} = 0,023 = 2,3 \text{ Gew.-%} \tag{4}$$

$$BSG = \frac{(BW + 10\sigma) \times B}{A + (BW + 10\sigma)} = 0,049 = 4,9 \text{ Gew.-%} \tag{5}$$

Demnach lassen sich für das gewählte Beispiel Gehalte erst ab ca. 5 Gew.-% Silikonöl gesichert bestimmen.

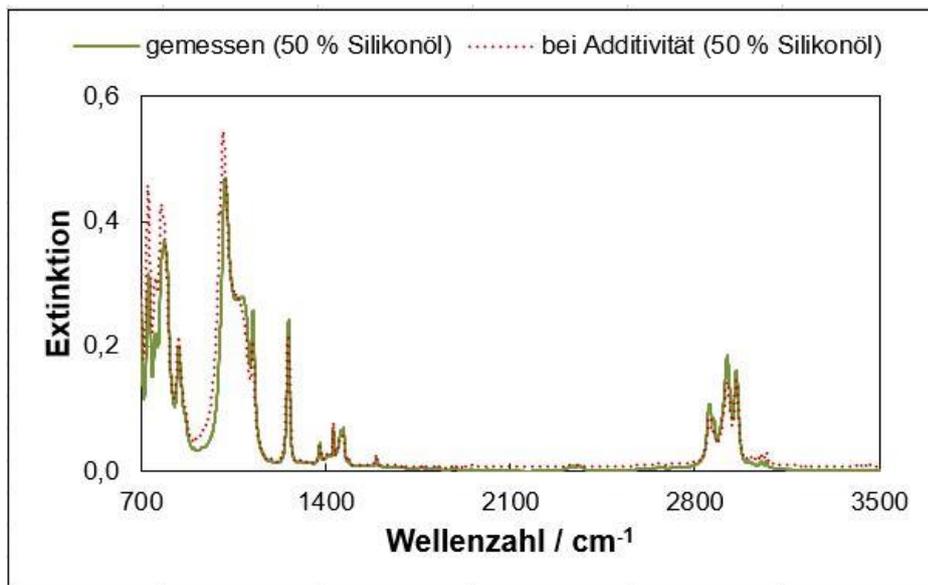


Abb. 4: Gemessenes IR-Spektrum von 50 Gew.-% Silikonöl in Heptan im Vergleich zu einem berechneten auf der Annahme idealer Additivität.

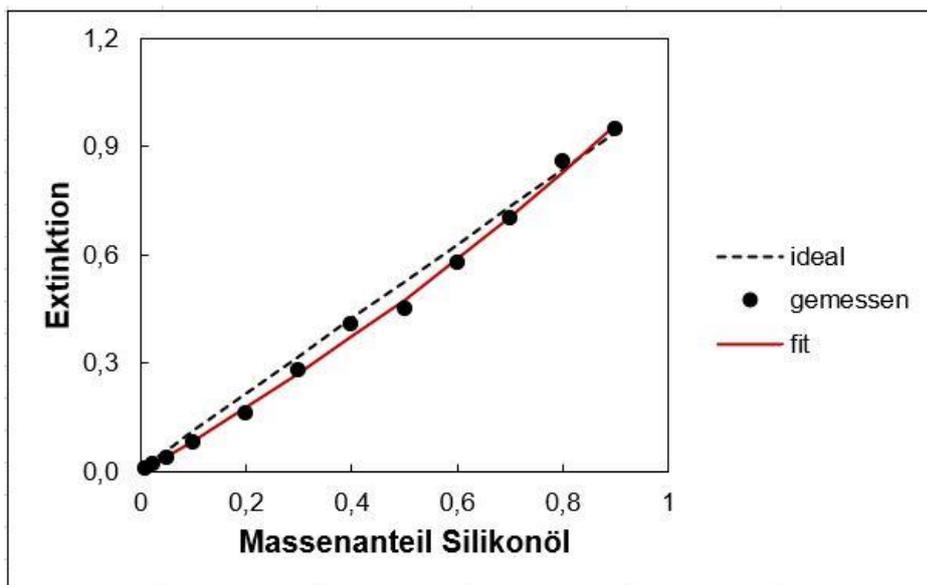


Abb. 5: Extinktionswerte bei 1014 cm^{-1} für verschiedene Massenanteile an Silikonöl in Heptan mit angepasster Kurve nach Gln. 2 (fit).

Korrelation

Um die Ähnlichkeit von Spektren zu quantifizieren, wird häufig die Korrelation bzw. der Korrelationskoeffizient (r) verwendet, wie in Gleichung (6) dargestellt.

Mit
 r : Korrelationskoeffizient
 $E_{Probe,v}$: Extinktion der Probe bei der Wellenzahl v
 $E_{Probe,m}$: mittlere Extinktion im gesamten Wellenzahlintervall
 $E_{Ref,v}$: Extinktion der Referenz bei der Wellenzahl v
 $E_{Ref,m}$: mittlere Extinktion im gesamten Wellenzahlintervall

$$r = \frac{\sum_v (E_{Probe,v} - E_{Probe,m}) \times (E_{Ref,v} - E_{Ref,m})}{\sqrt{\sum_v (E_{Probe,v} - E_{Probe,m})^2 \times \sum_v (E_{Ref,v} - E_{Ref,m})^2}} \tag{6}$$

Im Rahmen von Qualitätskontrollen wird oftmals ein Korrelationskoeffizient von 0,95 als Grenzwert für die Akzeptanz von Chargen angesehen. Aus einem r von 0,95 kann jedoch nicht unmittelbar auf den Gehalt einer möglichen Verunreinigung geschlossen werden. Eine Übereinstimmung von 95 % bedeutet nicht, dass 5 % einer Verunreinigung in der Probe vorhanden sind. Zudem ist die Angabe des Wellenzahlintervalls entscheidend, was die Empfindlichkeit des Korrelationskoeffizienten anbetrifft. Am vorliegenden Beispiel soll dies einmal für den kompletten Wellenzahlbereich von 700-4000 cm^{-1} sowie für den zur Kalibration ausgewählten von 900-1200 cm^{-1} demonstriert werden.

Bei einem Silikonölgehalt von Null wird das Spektrum von Heptan mit sich selbst korreliert und liefert eine maximale Übereinstimmung von 100 % ($r = 1$). Mit steigendem Silikonölgehalt wird die Korrelation geringer, da sich die Spektren zunehmend voneinander unterscheiden. Diese Unterschiede fallen jedoch über einen Konzentrationsbereich bis 20 Gew.-% Silikonöl nicht so stark ins Gewicht, wenn der gesamte Wellenzahlbereich von 700-4000 cm^{-1} der Spektren zu Grunde gelegt wird (Abbildung 6). Wesentlich empfindlicher ist der Korrelationskoeffizient hingegen dann, wenn der Wellenzahlbereich auf 900-1200 cm^{-1} eingeschränkt wird, da in diesem die größten Veränderungen zu beobachten sind. Bemerkenswert hierbei ist, dass bereits bei der aus der Kalibration ermittelten analytischen Nachweisgrenze von ca. 2 Gew.-% Silikonöl der Kalibrationskoeffizient mit ca. 0,3 im eingeschränkten Wellenzahlbereich deutlich kleiner ist als im uneingeschränkten. Es kann also durchaus hilfreich sein, bei der Betrachtung von Korrelationskoeffizienten das Wellenzahlintervall zu variieren.

Linearkombination von IR-Spektren

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie groß die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Anteilen werden können, wenn man vereinfachend eine lineare Additivität der Extinktionswerte der Spektren in einem bi-

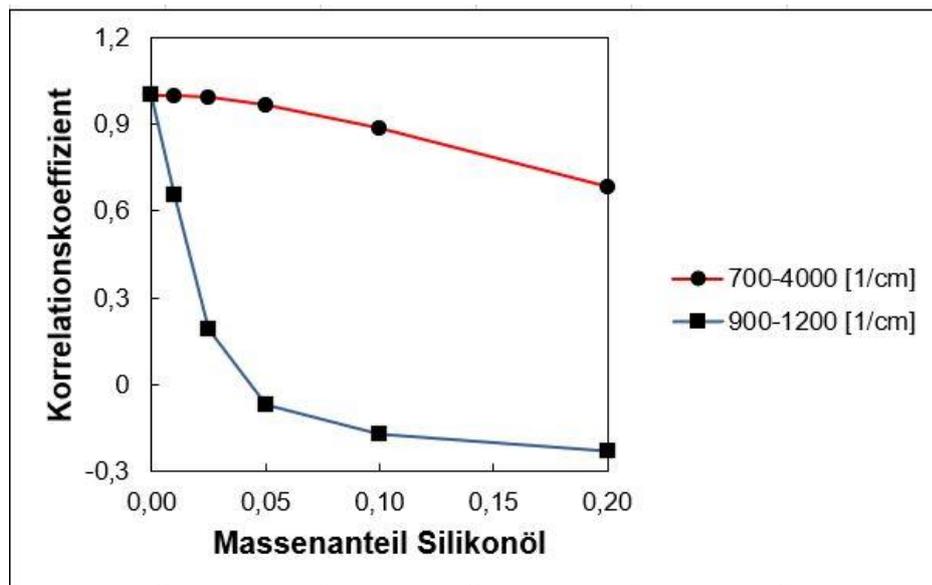


Abb. 6: Korrelationskoeffizienten für IR-Spektren von Heptan mit verschiedenen Silikonölgehalten für zwei verschiedene Wellenzahlintervalle.

nären flüssigen Mischsystem annimmt. Hierzu wurde jeweils ein gemessenes Spektrum der Kalibrationsreihe bekannter Zusammensetzung als Summe der Spektren von Heptan und Silikonöl unbekannter Zusammensetzung aufgefasst. Mit Hilfe einer Fehlerquadratsummen-Minimierung wurden die jeweiligen Anteile an Heptan und Silikonöl bestimmt:

$$E_M = y = k \times [w_S \times E_S + (1 - w_S) \times E_H] \quad (7)$$

Mit

- E_M : Extinktion der Mischung im gesamten Wellenzahlintervall
- k : Skalierungsfaktor
- w_S : Anteil an Silikonöl
- $1 - w_S$: Anteil an Heptan
- E_S : Extinktion von Silikonöl im gesamten Wellenzahlintervall
- E_H : Extinktion von Heptan im gesamten Wellenzahlintervall

Abbildung 7 zeigt das Ergebnis für eine Spektrenanpassung nach Gleichung 4 für eine 1:1-Mischung aus Silikonöl und Heptan. 40,4 % Silikonöl wurden berechnet, 50 % beträgt der Soll-Anteil.

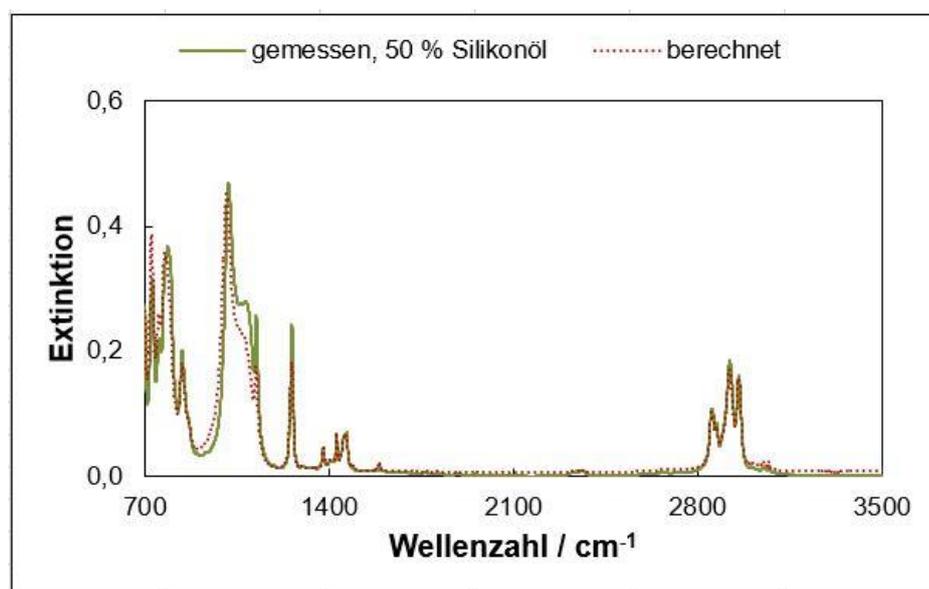


Abb. 7: Gemessenes ATR-IR-Spektrum für 50 Gew.-% Silikonöl in Heptan im Vergleich zu dem nach Gln. 3 berechneten Spektrum.

Das Ergebnis ist zwar nicht besonders genau, es waren jedoch nur drei Spektren zu messen im Vergleich zu einer umfangreichen Kalibrationsreihe mit 14 Spektren. In Tabelle 1 sind die Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Gehalten in Gew.-%, bestimmt über eine Kalibration sowie über eine Linearkombination, aufgelistet. Bei der Kalibrationsmethode schwanken die relativen Abweichungen zufällig und betragen minimal 1 % und maximal 18 %. Bei der weniger aufwendigen Linearkombination sind die berechneten Gehalte systematisch kleiner als die Sollwerte. Die relativen Abweichungen liegen zwischen 3 % und 40 %.

Fazit

Mit entsprechender Kalibrierung sind IR-ATR-Messungen ebenso verwendbar wie IR-Transmissionsmessungen in Küvetten mit definierter Schichtdicke. Korrelationsanalysen können sich als empfindliche Werkzeuge für das Aufspüren von Verunreinigungen erweisen, sofern die passenden Wellenzahlintervalle ausgewählt werden. Für halbquantitative Analysen binärer Gemische unbekannter Zusammensetzung stellt die beschriebene Linearkombination aus den jeweiligen IR-Spektren der Reinkomponenten eine interessante Möglichkeit dar, mit relativ geringem Aufwand einen guten Schätzwert der Zusammensetzung zu erhalten.

Tab. 1: Gegenüberstellung berechneter Gehalte an Silikonöl über eine Kalibration¹ und über eine Linearkombination² sowie die relativen Abweichungen.

W _{Silikonöl, soll}	W _{Silikonöl, berechnet¹}	rel. Abw. in %	W _{Silikonöl, berechnet²}	rel. Abw. in %
0,010	0,012	18,1	0,006	-40,0
0,025	0,024	-5,7	0,015	-40,0
0,050	0,047	-6,3	0,038	-24,0
0,100	0,093	-7,3	0,075	-25,0
0,20	0,18	-9,3	0,151	-24,5
0,30	0,31	2,6	0,259	-13,7
0,40	0,44	9,0	0,372	-7,0
0,50	0,47	-5,2	0,404	-19,2
0,60	0,59	1,4	0,505	-5,8
0,70	0,69	-0,8	0,610	-12,9
0,80	0,82	2,8	0,764	-4,5
0,90	0,89	-1,1	0,873	-3,0

Literatur

[1] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, Wiley VCH, 2003, 123 ff