

Theorie der FT-IR Spektroskopie

GASMET FT-IR Analysator

CALCMET Software

Überarbeitet von
G. Zwick und P. Basmer

INHALT

| | |
|--|----|
| Theorie der FT-IR Spektroskopie | 1 |
| INHALT | 2 |
| 1 EINLEITUNG | 3 |
| 2 IR SPEKTROSKOPIE | 3 |
| 2.1 Elektromagnetische Strahlung | 4 |
| 2.2 Infrarotspektren | 7 |
| 2.2.1 Normalschwingungen | 7 |
| 2.3 Das IR-Spektrum | 9 |
| 2.4 Interpretation von IR-Spektren | 11 |
| 2.4.1 Bereich der X-H Streckschwingungen ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$) | 11 |
| 2.4.2 Bereich der 3-fach Bindungen ($2500-2000\text{ cm}^{-1}$) | 12 |
| 2.4.3 Bereich der Doppelbindungen ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$) | 12 |
| 2.4.4 "Fingerprint" Bereich ($1500-400\text{ cm}^{-1}$) | 13 |
| 3 FT-IR SPEKTROSKOPIE | 13 |
| 3.1 Fourier Transformation | 18 |
| 3.2 Trunkation und Apodisation | 19 |
| 3.3 Auflösung und Signal-Rausch Verhältnis | 20 |
| 3.4 Vorteile der FT-IR Spektroskopie | 25 |
| 3.4.1 Jacquinot Vorteil (Lichtdurchsatz = throughput) | 25 |
| 3.4.2 Fellgett – Vorteil (Multiplex) | 26 |
| 3.4.2.1 Vorteil der Geschwindigkeit | 26 |
| 3.4.3 Connes (linearity) Vorteil (Wellenzahl Kalibrierung) | 27 |
| 4 HARDWARE DES FT-IR SPEKTROMETERS GASMET | 28 |
| 4.1 IR-Quelle | 28 |
| 4.2 Interferometer | 30 |
| 4.2.1 Das Temet Karussell Interferometer | 30 |
| 4.3 Messzellen | 33 |
| 4.4 Detektoren | 35 |
| 4.4.1 DTGS | 36 |
| 4.4.2 MCT – LN ₂ MCT (LN ₂ = Kühlung durch flüssigen Stickstoff) | 36 |
| 4.5 Elektronik | 36 |
| 5 QUANTITATIVE ANALYSE VON GASPHASENSPEKTREN | 37 |
| 5.1 Berechnung der Konzentration | 38 |
| 5.2 Behandlung von Spektren | 40 |
| 5.2.1 Korrektur der Basislinie | 40 |
| 5.2.2 Signalglättung | 41 |
| 5.2.3 Kurvenanpassung | 41 |
| 6 CALCMET tm SOFTWARE zur ANALYSE VON GASSPEKTREN | 42 |
| 6.1 Kalibrierung | 43 |
| 6.2 Nullspektrum (Hintergrundspektrum) | 44 |
| 6.3 Messbibliothek einstellen | 45 |
| 6.4 Spektrum messen und auswerten | 46 |
| 6.5 Multi-Komponenten FT-IR Analyse von unbekanntem Gasgemischen | 48 |
| 6.5.1 CALCMET TM Bibliothekssuche | 51 |

1 EINLEITUNG

Die Infrarot Spektroskopie ist eines der besten Werkzeuge für den analytischen Chemiker. Seit einigen Jahren wird die FT-IR Spektrometrie im Labor und bei der industriellen Gasanalyse eingesetzt. Die Vorteile der FT-IR Messmethode liegen in der Möglichkeit der Mehrkomponentenmessung, der guten Empfindlichkeit, der ausgezeichneten Selektivität, der Schnelligkeit und der Einfachheit der Kalibrierung (1, s. 5.). Die Infrarot Spektroskopie kann sowohl für qualitative als auch für die quantitative Analyse eingesetzt werden.

Der mathematische Prozess der Fourier Analyse wird in der Signalanalyse weitverbreitet angewendet. Die Methode ist nach Baron Jean Baptiste Joseph Fourier benannt, der die Beziehung zwischen der Frequenz und der Zeitdomäne erkannte. Die Bezeichnung Infrarot bezieht sich auf den Wellenlängenbereich, den das Spektrometer für die Messung einsetzt. Dieser, für das Auge unsichtbare Bereich, liegt zwischen dem sichtbaren und dem Radiowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums. Ein FT-IR Spektrometer ist ein Instrument, welches ein qualitatives und quantitatives IR-Spektrum aufnimmt und Informationen über die vorhandenen Moleküle liefert.

2 IR- SPEKTROSKOPIE

Die Infrarot Spektroskopie ist heute eine der wichtigsten analytischen Methoden für den analytischen Chemiker. IR Spektrometer sind seit den 1940er Jahren erhältlich. Damals arbeiteten die Geräte mit Prismen als dispersives Element. Mitte der 50er Jahre wurden Gitterspektrometer eingeführt. Der größte Fortschritt wurde durch die Einführung der Fourier Transform Spektrometer erzielt. Diese Gerätetypen besitzen ein Interferometer und wenden die eingeführte Methode der mathematischen Fourier Transformation an.

Die Infrarot Spektroskopie ist eine Technik, die auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung im IR Wellenlängenbereich und Molekülen basiert. Die Atome innerhalb von Molekülen nehmen Schwingungs- und Rotationsenergie auf. Ein Infrarot Spektrum wird erhalten, wenn Strahlung durch eine Probe geschickt und bestimmt wird, wie viel der eingehenden Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Die Energie, bei der ein Absorptionspeak gemessen wird, entspricht der Schwingungsenergie einer chemischen Bindung in einem Molekül.

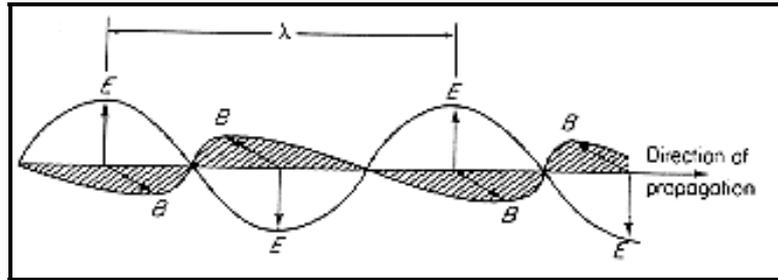
2.1 Elektromagnetische Strahlung

Das elektromagnetische Spektrum kann in verschiedene Wellenlängenbereiche unterteilt werden: Radiowellen und Kurzwellen haben Wellenlängen größer als 0,1 m, Mikrowellen zwischen 30 cm und 500 μm (Mikrometer). Der Infrarot Bereich wird in das ferne (500-50 μm), mittlere (50-2,5 μm) und nahe Infrarot (2,5 –m 0,75 μm) aufgeteilt. Die sichtbare Region (VIS) liegt zwischen 800 und 400 nm (Nanometer) und das nahe UV und das Vakuum Ultraviolett (UV) erstreckt sich von 400 bis 200 bzw. 100 nm. Die analytischen Methoden der Molekülspektroskopie basieren auf Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Lichtquanten mit unterschiedlichen Energien. Die Methoden werden nach dem spektralen Bereich benannt und bewirken verschiedene Effekte an den Molekülen. (Figur 1), die je nach Energieniveau Elektronenanregung, Molekülschwingung oder Molekülrotation hervorrufen. (2, s. 329-332, 3, s. 54-55.)

| Energieübertragung | Molekül Rotation | | | | Molekül-Schwingung | | | Elektronenanregung | | | |
|-----------------------------------|------------------------|-----------|-------------|-----------|---|-----------|-----------|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| Spektroskopische Methode | Mikrowellen Absorption | | | | Infrarot Spektroskopie | | | UV-VIS Spektroskopie | | | |
| Spektralbereich | Radiowellen | | Mikrowellen | | Infrarot (IR) fernes mittleres nahes | | | Sichtbar | UV | Röntgen | |
| Wellenlänge [m] | 10 | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} | 10^{-9} |
| $\lambda = \frac{c}{\nu}$ | | 1 m | | | 1 mm | | | 1 μm | | | 1 nm |
| Frequenz [Hz] | 10^7 | 10^9 | | 10^{11} | | 10^{13} | | 10^{15} | | | 10^{17} |
| $\nu = \frac{c}{\lambda}$ | | | | | | | | | | | |
| Wellenzahl [cm^{-1}] | 10^{-3} | 10^{-1} | | 10 | | 10^3 | | 10^5 | | | 10^7 |
| $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ | | | | | | | | | | | |

Figur 1 Elektromagnetische Strahlung.

Die Natur der verschiedenen Strahlungsfrequenzen wurden von Maxwell's klassischer Theorie beschrieben. Danach kann die Strahlung als zwei oszillierende, aufeinander senkrecht stehende, elektrische und magnetische Felder beschrieben werden. Die beiden Felder sind in Phase und pflanzen sich in Form einer Sinuswelle fort. (Figur 2).



Figur 2 Eine elektromagnetische Welle. Die Feldvektoren sind als E (elektrisch) und B (magnetisch) dargestellt. (4, s. 4)

Eine bedeutende Entdeckung war, dass sich alle Wellen im Vakuum mit der gleichen Geschwindigkeit, nämlich der Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen. Sie beträgt $c = 2.997925 \times 10^8$ m/s. Die Wellenlänge λ kann aus der folgenden Gleichung ermittelt werden (5, s. 183-189, 6 s. 2-3.):

$$c = \lambda \nu \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

wobei

c Lichtgeschwindigkeit

λ Wellenlänge

ν Frequenz (Anzahl der Schwingungen pro Sekunde [s^{-1} oder Hz])

Die Einheit der Wellenzahl wird weitverbreitet in der Spektroskopie verwendet. Sie wird in cm^{-1} Ausgedrückt. Sie beschreibt die Anzahl der elektromagnetischen Wellen in einer Strecke von 1 cm:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

Die Einheit hat den Vorteil, dass sie linear mit der Energie ansteigt.

Arbeiten von Einstein, Planck und Bohr zeigen, dass die Energie in Quanten aufgeteilt ist, wie die Planck'sche Gleichung beschreibt: (5, s. 232):

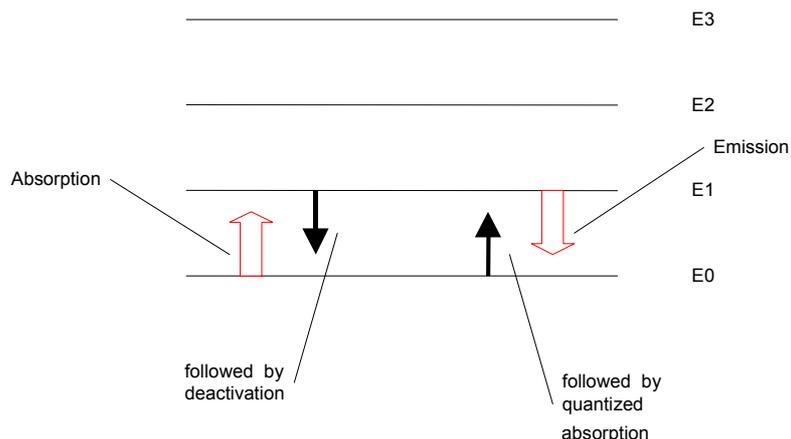
$$E = h\nu \quad (3)$$

wobei

h Planck'sche Konstante ($h=6.626 \times 10^{-34}$ Js)

ν Frequenz

Prozesse die einen Wechsel im elektronischen Zustand von Molekülen oder Atomen beschreiben, einschließlich solche wie Induzierung von Molekülschwingung und Rotation durch IR Energie, können mit Termen von diskreten Energieniveaus $E_0, E_1, E_2, \text{etc.}$, ausgedrückt werden (Figur 3).



Figur 3 Diskrete Energieniveaus.

Jedes Atom oder Molekül existiert in einem dieser Energiezustände. Sind große Mengen von Molekülen vorhanden, so gibt es eine bestimmte Verteilung der verschiedenen Energiezustände. Sobald eines der Atome oder Moleküle mit Energie in Wechselwirkung tritt, wird ein Energie- oder Lichtquant entweder emittiert oder absorbiert. In jedem Fall muss dieses Energiequant einem definierten Energieunterschied $E_1-E_0, E_2-E_1, \text{etc.}$ entsprechen.

Insofern ist die Frequenz der Emission bzw. Absorption der Strahlung für einen Übergang z.B. zwischen E_0 und E_1 gegeben durch folgende Beziehung: (4, s. 5):

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (4)$$

2.2 Infrarotspektren

Die IR Strahlung besitzt genug Energie, um Übergänge in den Niveaus für Schwingungen und Rotationen im Molekül hervorzurufen. Die Energieniveaus liegen zwischen 160 und 2400 KJ/mol (7, s.105). Eine Folge davon ist, dass IR Spektren definierte Eigenschaften zeigen, die charakteristisch für bestimmte Molekülschwingungen sind und zur Identifizierung herangezogen werden können. Unterschiedliche Moleküle absorbieren bei unterschiedlichen Wellenlängen. Keine zwei Spektren sind vollkommen identisch. Ein IR Spektrum enthält neben der qualitativen auch die quantitative Information für die Probe.

Die Atome im Molekül lassen sich als Kugeln darstellen, die mit Federn (= chemische Bindung) zusammengehalten werden. Im folgenden Kapitel wird dieser Sachverhalt beschrieben. Bei einer Schwingung muss sich gleichzeitig das Dipolmoment ändern. Ansonsten ist die Schwingung nicht infrarotaktiv. Deshalb absorbieren gleichartige Diatome wie N₂, O₂, H₂, Cl₂ sowie Edelgase keine IR Energie (8, s. 135.)

Wir verstehen die Wechselwirkung von IR Strahlung mit Molekülen in der Gasphase als Änderungen des Dipolmoments in Verbindung mit dem Auftreten von Schwingungen und Rotationen. Jedoch kann an dieser Stelle nicht auf Details der klassischen bzw. Quantentheorie der IR Spektroskopie eingegangen werden. Wir verweisen auf die entsprechende Literatur (6).

2.2.1 Normalschwingungen

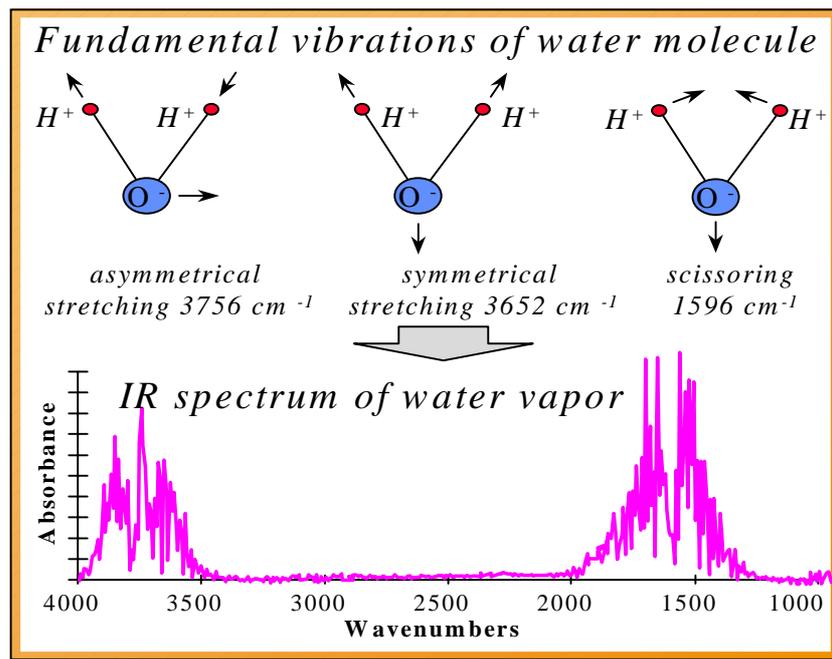
Normalschwingungen sind bestimmte Bewegungen von Atomen bzw. Atomgruppen im Molekül. Sie werden als voneinander unabhängig betrachtet in dem Sinne, dass eine Schwingung selbst keine andere Normalschwingung im Molekül anregt.

Jedes Atom im Molekül kann Bewegungen in allen 3 Raumrichtungen durchführen. Ein System von N Massenpunkten hat also 3N Freiheitsgrade. Jedoch führen 3 Bewegungen in der gleichen Richtung bei gleichzeitiger Verschiebung des Schwerpunktes nicht zu

einer IR aktiven Schwingung. Drei andere Bewegungen führen nur zu einer Rotation um den Schwerpunkt des Moleküls. Bei linearen, zweiatomigen Moleküle (wie z.B. NO) ist die Zahl der Freiheitsgrade $3N-5 = 1$. Es gibt hier 3 Freiheitsgrade der Translation und 2 Freiheitsgrade der Rotation, die nicht IR aktiv sind. Es ist nur eine Schwingung der beiden Atome mit einer Veränderung der Bindungslänge möglich. (4, s. 7.)

Bei mehratomigen Molekülen ist die Zahl der Freiheitsgrade größer. Jedes Atom im Molekül kann in allen 3 Raumrichtungen schwingen.

Bei 3-atomigen Molekülen wird zwischen linearen und gewinkelten Molekülen unterschieden. Bei linearen Molekülen (wie CO_2) beträgt die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade $3N-5 = 4$ und für nicht-lineare Moleküle (wie Wasser H_2O) $3N-6 = 3$. Sowohl CO_2 als auch H_2O haben 3 Translationsfreiheitsgrade. Wasser hat 3 Rotationsfreiheitsgrade, aber das lineare CO_2 hat nur zwei davon, weil es keine Rotation um die Molekülachse gibt. Ein 3-atomiges, gewinkeltes Molekül wie H_2O erzeugt 3 Normalschwingungen, eine symmetrische Valenzschwingung, eine asymmetrische Valenzschwingung und eine Deformationsschwingung (Beugeschwingung mit Winkelveränderung). (9, s. 135.)



Figur 4 Schwingungen des Wassermoleküls

Figur 4 zeigt die 3 Valenzschwingungen des gewinkelten, 3-atomigen Wassermoleküls. Jede Schwingung hat ihre charakteristische Frequenz.

Ein großes Molekül zeigt viele Schwingungen, die das ganze Molekül betreffen. Einige

dieser Schwingungen können individuellen Bindungen oder funktionellen Gruppen zugeordnet werden. Lokalisierte Schwingungen können auch Streck-, Beuge-, Scheren-, Schaukel-, Torsions- oder Nickschwingungen sein. (10, s. 31.)

2.3 Das IR-Spektrum

Das Infrarot Spektrum ist eine graphische Darstellung der Transmission der IR-Strahlung als Funktion der Wellenlänge. Meist wird jedoch gegen die Wellenzahl aufgetragen, die eine lineare x-Achsenkala erlaubt. Nach Stuart (4, s. 19) zeigen die meisten kommerziellen Spektrometer das Spektrum mit abnehmender Wellenzahl von links nach rechts.

Das IR-Spektrum kann in drei Regionen eingeteilt werden, in das ferne IR ($400 - 0 \text{ cm}^{-1}$), das mittlere IR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) und das nahe IR ($14285 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Die meisten Anwendungen finden im mittleren IR statt, jedoch liefern auch das ferne und das nahe IR in manchen Fällen nützliche Informationen.

Manchmal wird die Skala zwischen 4000 und 1800 cm^{-1} gestaucht und diejenige zwischen 1800 und 400 cm^{-1} gespreizt dargestellt, um die interessanten Eigenschaften besser erkennen zu können (Jaarinen & Niiranen (11, s. 88)).

Die Ordinatenkala kann entweder als Transmission oder Absorption (= Extinktion im dt. Sprachgebrauch) dargestellt werden. Das Transmissionsspektrum zeigt die Lichtdurchlässigkeit durch das Gas als Funktion der Wellenlänge (Wellenzahl). Die Transmission T für jede Wellenlänge ist die Intensität der IR-Strahlung die aus der Messzelle durchgegangen ist, geteilt durch die Intensität der IR-Strahlung, die in die Zelle eintritt. Wird keine Energie bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert, so ist der Wert für $T = 1$ (bzw. 100 % ist durchgegangen).

Ist die Eingangsintensität I_0 und die Ausgangsintensität I , so kann die Transmission wie folgt ausgedrückt werden:

$$T = I/I_0 \quad (5)$$

wobei

T Transmission

- I_0 Eingangsintensität (vor der Probe)
 I Ausgangsintensität (nach der Probe)

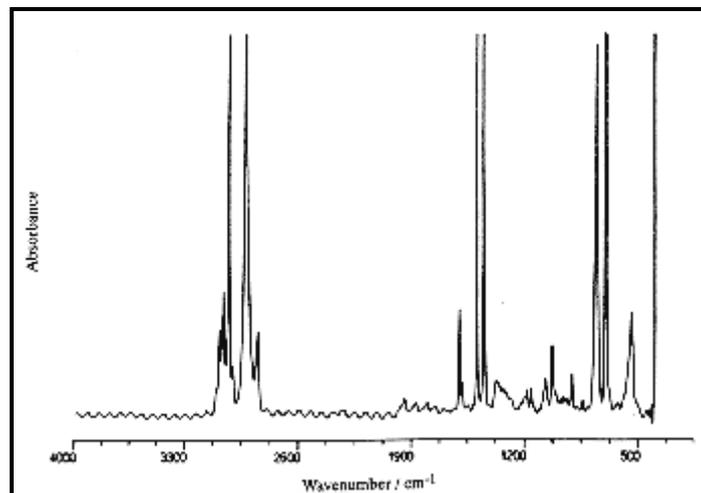
Daneben kann die Absorption der IR-Strahlung dargestellt werden. Die Absorption A ist der dekadische Logarithmus der reziproken Transmission. (12, s. 8):

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

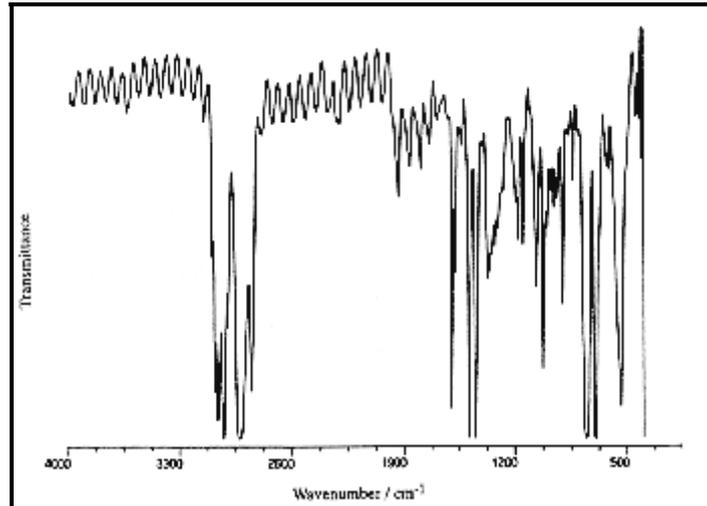
wobei

- A Absorption (Extinktion)
 T Transmission

Der Vorteil der Absorptionsskala liegt darin, dass die Absorption direkt proportional der optischen Weglänge der Messzelle und der Konzentration ist. Die beiden folgenden Bilder 5 und 6 zeigen die unterschiedliche Darstellungsweise von Transmission und Absorptionsspektren.



Figur 5 Absorptionsspektrum von Polystyrol. (4, s. 20)



Figur 6 Transmissionsspektrum von Polystyrol. (4, s. 21)

2.4 Interpretation von IR-Spektren

Die Interpretation von Spektren wird dadurch vereinfacht, dass gewisse Absorptionsbanden, die als Gruppenfrequenzen bezeichnet werden, bestimmten Teilen im Molekül zugeordnet werden können. Der Bereich des mittleren Infrarot wird in 4 Bereiche je nach Typ der Gruppenfrequenz aufgeteilt. (13, s. 59.) Eine detaillierte Tafel mit Gruppenfrequenzen befindet sich in Anhang 2 (14, s. 197).

2.4.1 Bereich der X-H Streckschwingungen ($4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$)

Alle Grundschwingungen im Bereich zwischen 4000 und 2500 cm^{-1} können X-H Streckschwingungen zugeordnet werden. (X = beliebiges Atom). Die O-H Streckschwingung erzeugt eine breite Bande im Bereich von $3700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ und die N-H Streckschwingung meist im Bereich zwischen 3400 und 3300 cm^{-1} . (13, s. 60). Letztere ist weniger breit als die erstere und kann so unterschieden werden. Moleküle mit $-\text{NH}_2$ -Gruppen zeigen eine Doubletstruktur, während sekundäre Amine eine scharfe Bande zeigen.

Die C-H Streckschwingung aliphatischer Kohlenwasserstoffe zeigt sich im Bereich $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$. Sie sind leicht verbreitert und von mittlerer Intensität. Gehört die C-H Gruppe einer Doppelbindung oder einem aromatischen System an, so liegt die Streckfrequenz

höher bei $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Somit lassen sich aliphatische von anderen Schwingungen unterscheiden (13, s. 60.)

Deuterierte Moleküle zeigen die C-D Streckschwingung um einen Faktor 0,73 niedriger als die C-H Schwingung (13, s. 60). Die Masse von Deuterium ist größer als diejenige von Wasserstoff. S-H Streckschwingungen sind meist sehr schwach und manchmal gar nicht zu sehen.

2.4.2 Bereich der 3-fach Bindungen ($2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$)

Die Absorption der Streckschwingung von 3-fach-Bindungen liegt aufgrund großer Bindungsstärken im Bereich von $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ Bindung absorbiert bei $2300 - 2050 \text{ cm}^{-1}$ und die Nitrilgruppe $\text{C}\equiv\text{N}$ bei $2300 - 2200 \text{ cm}^{-1}$. (13, s. 60-61.) $\text{C}\equiv\text{C}$ Signale sind meist schwach und $\text{C}\equiv\text{N}$ Signale von mittlerer Intensität.

X-H Streckschwingungen liegen ebenfalls im Bereich von $2400 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, wenn X ein Atom mit großer Masse wie P, Si oder Br ist.

2.4.3 Bereich der Doppelbindungen ($2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$)

Die Hauptbanden in diesem Bereich sind Streckschwingungen von $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{O}$ Bindungen. Die Carbonylbande kann sehr einfach im IR-Spektrum erkannt werden (4, s.61.). Sie ist meistens die intensivste Bande. Je nach Typ liegt sie bei $1830 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. Metallcarbonyle wie z.B. $\text{Ni}(\text{CO})$ absorbieren dagegen im Bereich oberhalb 2000 cm^{-1} .

Die $\text{C}=\text{C}$ Streckschwingung ist schwächer und liegt um 1650 cm^{-1} . Oft tritt sie aufgrund von Symmetrie oder Dipolmoment gar nicht auf.. Die intensivere $\text{C}=\text{N}$ Streckschwingung liegt ebenfalls in diesem Bereich.

Die intensive N-H Beugeschwingung von Aminen liegt bei $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Es ist empfehlenswert die N-H Streckschwingung oberhalb 3000 cm^{-1} zu überprüfen, um Verwechslungen auszuschließen (13, s.61.)

2.4.4 “Fingerprint” Bereich ($1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$)

Der Bereich zwischen 1500 und 400 cm^{-1} wird als Fingerprintbereich (Fingerabdruck) bezeichnet, weil auch ähnliche Moleküle hier oft Unterschiede im Spektrum aufweisen.

Viele Schwingungen verhalten sich nicht ideal und können um mehrere 100 Wellenzahlen verschoben sein. Nach Stuart (4, s. 66) trifft dies auf die meisten Beuge- und Gerüstschwingungen im Bereich $1500 - 650 \text{ cm}^{-1}$ zu. Dies wird auf elektronische Effekte im Molekül zurückgeführt. Ein Spektrum eines Moleküls kann mehrere hundert Absorptionsbanden enthalten. Jedoch braucht man zur Identifizierung nur einen kleinen Teil davon zu erklären.

Die meisten Einfachbindungen absorbieren bei ähnlichen Wellenlängen. Deshalb treten oft Kopplungen auf. Die Kopplung mit elektromagnetischer Strahlung tritt auf, wenn ein schwingendes Molekül ein oszillierendes Dipolmoment erzeugt, welches mit dem elektrischen Feld der Strahlung wechselwirkt (15, s. 106.). Das beobachtete Muster hängt von Molekülskelett ab und die Banden werden durch Schwingungen von Teilen des Skeletts erzeugt. C-C Streckschwingungen können z.B. auch mit C-H Beugeschwingungen koppeln (13, s. 61).

Die C-O Streckschwingung ist meist hilfreich bei der Identifizierung. Die Frequenz variiert zwischen 1400 und 1000 cm^{-1} . Falls in diesem Bereich keine intensive Bande zu sehen ist, ist meist auch keine C-O Bindung im Molekül vorhanden. Aromatische Ringe zeigen meist zwei relativ scharfe Banden bei 1600 und 1500 cm^{-1} . Aromatische Ringsysteme und Alkane zeigen hier ebenfalls charakteristische Banden.

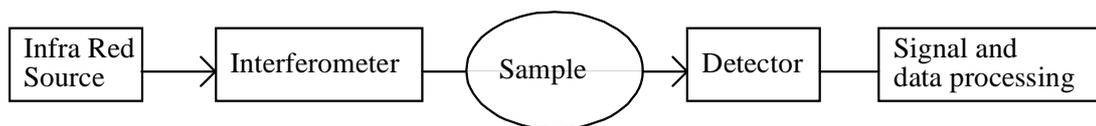
3 FT-IR SPEKTROSKOPIE

Die Entwicklung der Interferometrie wurde im Jahre 1880 initiiert, als Dr. Albert A. Michelson sein Interferometer erfand um einerseits die Lichtgeschwindigkeit zu messen und andererseits den Standard Meter mit einer bekannten Wellenlänge einer Spektrallinie zu definieren versuchte (16, s. 17.). Die FT-IR Methode basiert auf der alten Idee der Interferenz zweier Strahlen, die ein Interferogramm ergibt. Ein Interferogramm ist das Signal, welches aus 2 Strahlen erzeugt wird. Das Interferogramm ist die Intensität der

Interferenz als Funktion eines optischen Wegunterschiedes. Die beiden Domänen Weg und Frequenz sind durch die mathematische Fourier Transformation vertauschbar.

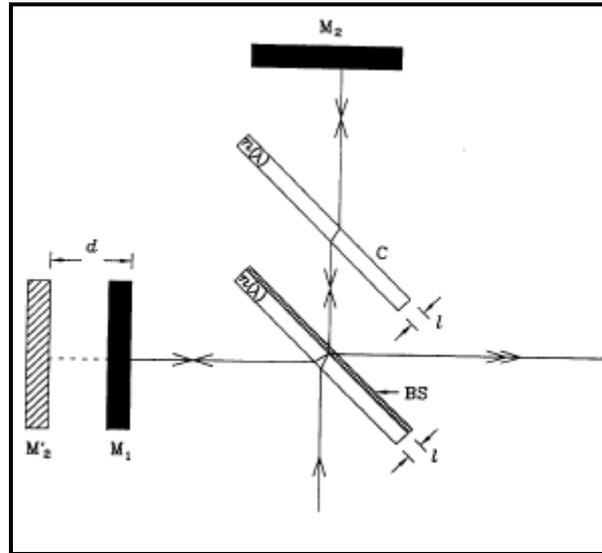
Obwohl der optische Aufbau des Michelson Interferometers seit mehr als 100 Jahren bekannt ist, führten erst die Vorteile der Datenverarbeitung Ende der 70er/ Anfang der 80er Jahre dazu, dass die Technik erfolgreich angewendet werden konnte. Jedoch ist die industrielle Anwendung erst in den letzten Jahren möglich geworden. Die Anzahl der FT-IR Anwendungen steigt stetig an. (17, s. 266.)

Heute gibt es eine Reihe verschiedener FT-IR Spektrometer, die sich meist in den Interferometern unterscheiden. Ein typisches FT-IR Spektrometer besteht aus einer Strahlungsquelle, dem Interferometer (Modulator), einer Messzelle, einem Detektor und der notwendigen Elektronik und Datenauswertung. (Figur 7).



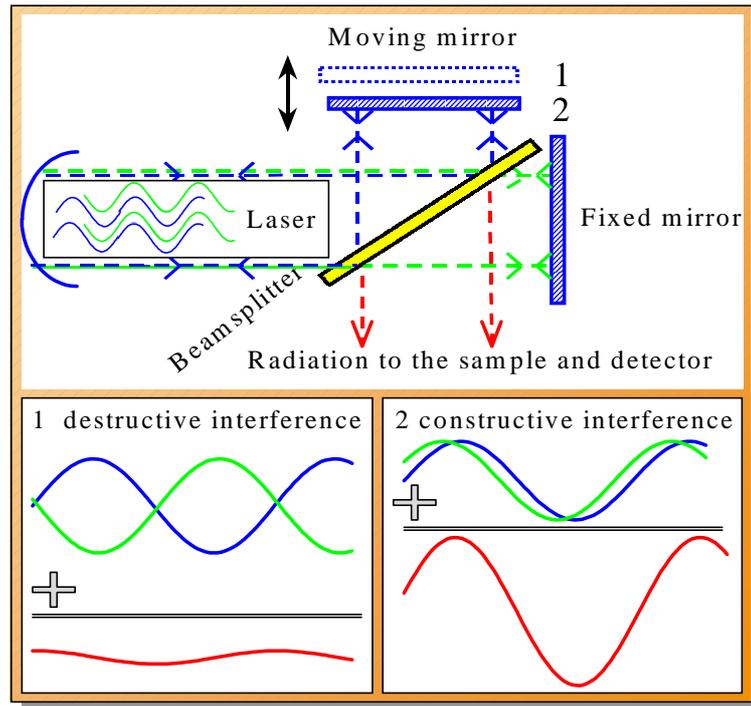
Figur 7 Komponenten eines FT-IR Spektrometers.

Die zugrundeliegende Idee eines Interferometers kann anhand eines klassischen Michelson Interferometers erklärt werden. Eine IR-Quelle emittiert eine breitbandige Strahlung im Infrarot Wellenlängenbereich. Die IR Strahlung wird auf den Strahlteiler des Interferometers gelenkt. Das Interferometer besteht neben dem Strahlteiler noch aus einem festen und einem beweglichen Spiegel. (Figur 8).



Figur 8 Das Michelson Interferometer. M_1 und M_2 sind der feste und der bewegliche Spiegel; BS ist der Strahlteiler (Beamsplitter) und C ist ein Korrekturspiegel. (17, s. 275)

Im Interferometer wird die IR Strahlung moduliert. Die IR Strahlung der Quelle wird am Strahlteiler in zwei gleiche Teilstrahlen aufgeteilt. Der Strahlteiler ist halbdurchlässig. Er reflektiert eine Hälfte des IR-Strahls und lässt die andere Hälfte durch. Beide Teilstrahlen werden an den Spiegeln zurückreflektiert. Sie gehen den gleichen Weg zurück und treffen sich wieder am Strahlteiler. Dort tritt das Phänomen der Interferenz zwischen den beiden Strahlen auf. (Figur 9).



Figur 9 Destructive und konstruktive Interferenz

Die Interferenz ist ein Phänomen, das beobachtet werden kann, wenn sich zwei Lichtstrahlen so beeinflussen, dass sich ihre Wellen so addieren, dass entweder eine erhöhte oder eine erniedrigte Amplitude resultiert. Bei einer konstruktiven Interferenz treffen sich 2 Strahlen mit gleicher Frequenz in gleicher Phase. Bei einer destruktiven Interferenz treffen sich 2 Strahlen gleicher Frequenz mit einem Phasenunterschied von genau einer halben Wellenlänge. Zudem existieren alle Zwischenstufen. Bei der destruktiven Interferenz wird der Lichtstrahl ausgelöscht. Bei der komplett konstruktiven Interferenz resultiert eine Erhöhung der Intensität mit dem Quadrat der Amplitude der Wellen. (vgl. Figur 9)

$$I = A_1^2 + A_2^2 \quad (7)$$

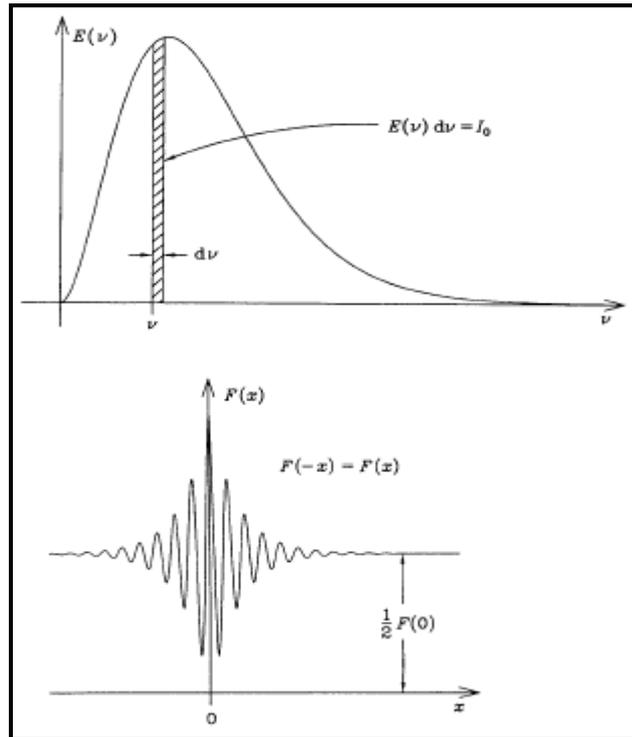
wobei

I Intensität
 A₁ und A₂ Amplituden

1) Destruktive Interferenz: beide Wellen addieren sich zu einer kleineren Intensität (wenn die Phasendifferenz gleich der $\frac{1}{2}$ Wellenlänge ist, erfolgt komplette Auslöschung. Das gleiche gilt für Vielfache der Frequenz $\lambda (n + \frac{1}{2})$, n ist eine ganze Zahl)

2) Konstruktive Interferenz: beide Wellen addieren sich zu einer höheren Amplitude/ Intensität

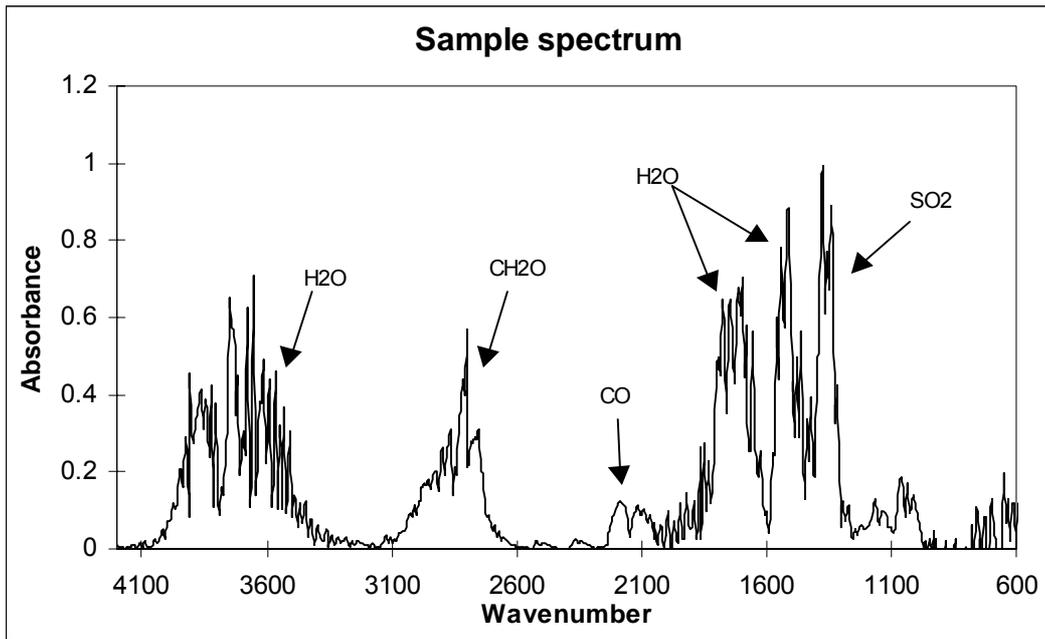
Die das Interferometer verlassende Strahlung ist das Interferogramm. Das Interferometer erzeugt für eine bestimmte Wellenlänge eine Kosinuswelle in der Wegdomäne des Interferometers. In Figur 10 ist ein Interferogramm aufgezeichnet, welches durch eine breitbandige Strahlung erzeugt wird.



Figur 10 Interferogramm (unten) einer breitbandigen Strahlung (oben) (17, s. 276)

Das Interferogramm wird durch die Messzelle geleitet. Die Gasmoleküle absorbieren bei charakteristischen Wellenlängen der eintretenden modulierten Strahlung. Dann wird die Intensität der Strahlung an einem Detektor gemessen. Das Signal wird digitalisiert, von einem Rechner die Fourier-Transformation durchgeführt und so ein IR-Spektrum der Probe erhalten.

Figur 11 zeigt ein IR-Spektrum eines Gasmisches, welches aus CO (500 ppm), SO₂ (200 ppm), Formaldehyd (500 ppm) und Wasser H₂O (1 %) besteht.



Figur 11 IR-Spektrum eines Gasmischtes

3.1 Fourier Transformation

Die Prinzipien und die Umsetzung der Fourier Transformationsspektroskopie kann nur dann voll verstanden werden, wenn man weiß wie Fourier Integrale mathematisch behandelt werden und die Theoreme, die dahinter stecken, verstanden werden. Hier wird die Fourier Transformation nur kurz behandelt, ohne in mathematische Einzelheiten zu gehen. Ansonsten wird auf die Literatur verwiesen. (16, 18).

Die Fourier Transformation ist der mathematische Prozess, um ein Signal Amplitude-Zeit in ein Signal Amplitude-Frequenz oder umgekehrt zu konvertieren. Die Daten werden in der Zeitdomäne schnell gesammelt und dann durch die Fourier Analyse in die konventionelle Frequenzdomäne umgerechnet. Die benötigte Zeit für einen Scan ist sehr kurz geworden. Deshalb ist es möglich, Daten hintereinander zu sammeln und zu mitteln.. Des weiteren ist es möglich, die Daten mit geeigneten Funktionen neu zu berechnen, um digitale Filter bzw. andere nützliche Signalmanipulationen zu erreichen. Dazu ist eine inverse Fourier Transformation notwendig, um die neu berechneten Daten wieder in die Originalform zu bringen (15, s. 25, 19, s. 25-42.)

Die wichtigste Gleichung stellt eine Beziehung der am Detektor gemessenen Lichtintensität $I(x)$ und der spektralen Energiedichte bei einer bestimmten Wellenlänge ν her, bezeichnet mit $B(\nu)$.

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi \nu x \, d\nu \quad (8)$$

Dies ist die eine Hälfte eines Kosinus Fourier Transformations- Paares, dessen andere Hälfte

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos 2\pi \nu x \, dx \quad (9)$$

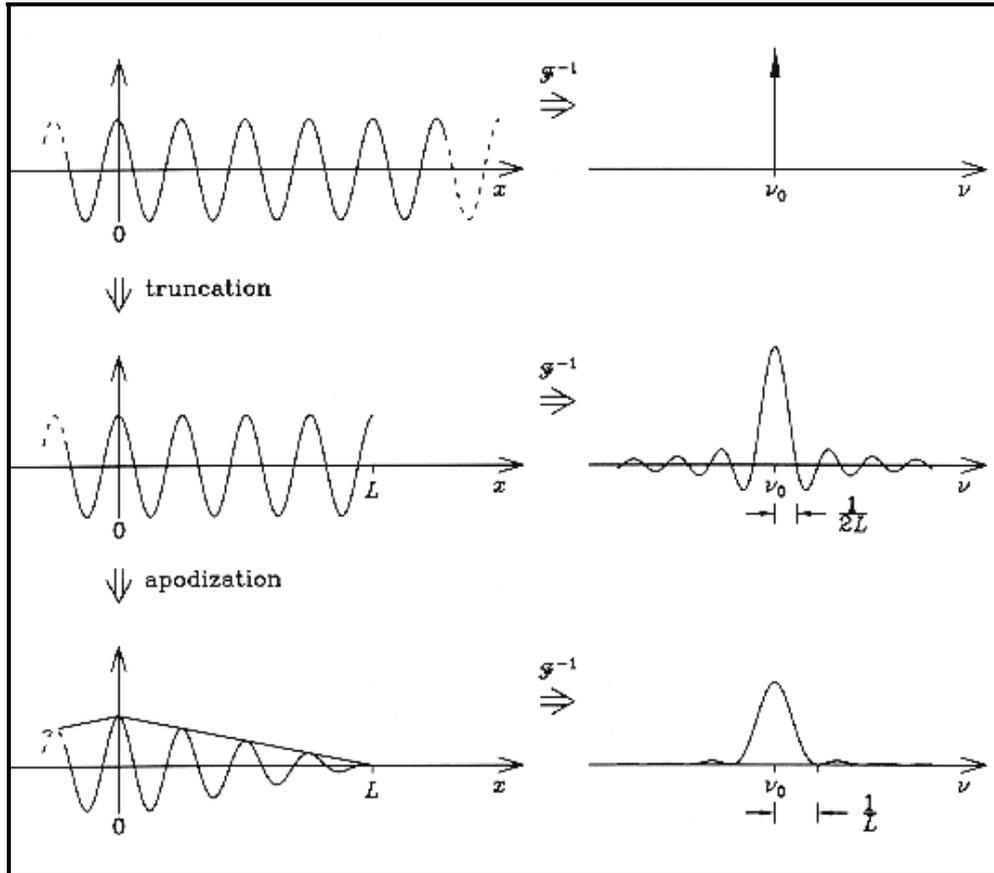
ist.

Die beiden Gleichungen sind konvertierbar, und werden als Fourier Transform Paar bezeichnet. Im ersten Teil wird die Veränderung der Energiedichte als Funktion der Weglängendifferenz beschrieben. Dies ist das Interferenzmuster. Der zweite Teil zeigt die Veränderung der Intensität als Funktion der Wellenzahl. Beide Paare können durch die mathematische Methode der Fourier Transformation ineinander übergeführt werden. (19, s. 25-42).

Nach Bell (16, s. 237) hat erst die Anwendung eines neuen mathematischen Algorithmus von Cooley and Turkey (1965), als Fast Fourier Transformation bezeichnet (FFT), den weitverbreiteten Einsatz von FT-IR Geräten ermöglicht. FFT reduziert die Rechenzeit enorm.

3.2 Truncation und Apodisation

Wenn unendlich lange Kosinuswellen einer Fourier Transformation unterworfen werden, erhält man sehr enge spektrale Linien. In der Praxis ist jedoch der Weg des beweglichen Spiegels begrenzt. Die Datenaufnahme wird an einem bestimmten Punkt L abgebrochen (Truncation). Die resultierende Spektrallinie hat eine sinc-Form ($\text{sinc}x = \sin x \times x^{-1}$), d.h. kleine Seitenbanden. Diese Form ist wenig beliebt. Die Linienform kann durch Apodisation verändert werden. Hierbei wird das Interferogrammsignal mit einer bestimmten Funktion (meist eine Dreiecksfunktion) multipliziert. (20, s. 8-9, 4, s. 29-30.)



Figur 12 Apodisation. (Multiplikation mit einer Dreiecksfunktion) (22, s. 9)

In Figur 12 sind Truncation und Apodisation dargestellt. Links oben ist eine unendlich lange Kosinusfunktion dargestellt. Die Welle wird am Punkt L abgeschnitten (Truncation). Anschließend wird mit einer Dreiecksfunktion apodisiert. Rechts ist jeweils das Ergebnisspektrum dargestellt: eine Deltafunktion, eine Sinc-Funktion und eine Sinc^2 -Funktion.

3.3 Auflösung und Signal-Rausch Verhältnis

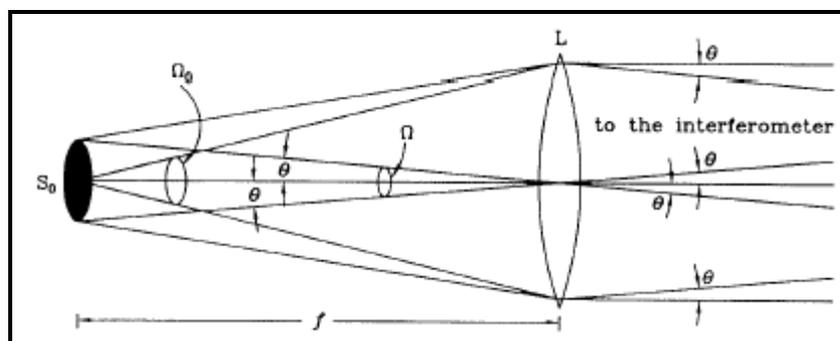
Die Auflösung gibt eine Information darüber, ob 2 nebeneinander liegende Linien in einem Spektrum unterschieden werden können. Eine hohe Auflösung erlaubt die genaue Bestimmung der Lage einer Bande und reduziert die Überlagerung verschiedener Banden. Wenn es möglich wäre mit unendlich großer Auflösung zu messen, würden keine Abweichungen vom Beer'schen Gesetz aufgrund großer Konzentrationsunterschiede

auftreten. Wird die Auflösung erhöht, entstehen andere Probleme wie z.B. erhöhter Signalrausch, der eine genaue Analyse erschwert.

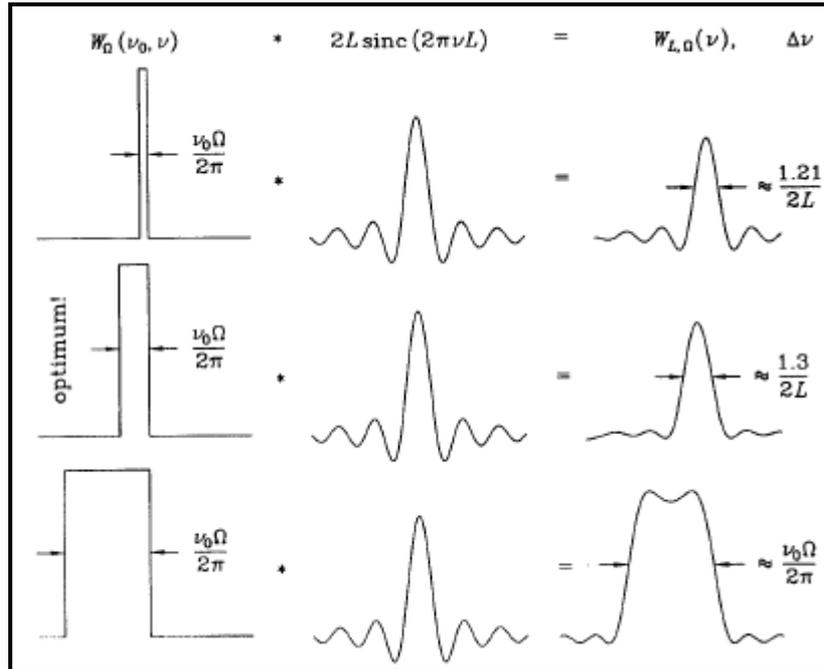
Die Auflösung hat verschiedene Auswirkungen auf die Arbeitsweise von FT-IR Spektrometern, die für die Gasphasenmessung verwendet werden. Normalerweise wird bei Gasphasenmessungen mit einer Auflösung von $0,5 - 8 \text{ cm}^{-1}$ (21, s. 132) gearbeitet. Die Auswahl der Auflösung hängt davon ab, welche Feinstrukturen des IR-Spektrums gesehen werden müssen. Folgende Faktoren sind bei der Auswahl der Auflösung wichtig:

- 1) Hat die Auflösung eine Auswirkung auf das gewünschte Ergebnis?
- 2) Hat die Auflösung eine Auswirkung auf die Nachweisgrenze?
- 3) Welche optimale Auflösung wird benötigt um eine spezielle Komponente in einer Gasmatrix zu messen?

Figur 13 zeigt eine IR Quelle S_0 die sich in der fokalen Ebene der Sammellinse L befindet, die eine Brennweite von f hat. Ω ist der Winkel mit dem die Quelle gesehen wird und θ ist der Winkel unter dem der Radius der Quelle gesehen wird.



Figur 13 Eine größere IR Quelle S_0 . (17, s. 277)



Figur 14 Totale Instrument Linienform als Funktion von $W_{L,\Omega}(\nu)$. (17, s. 278)

Zwei Faktoren definieren die spektrale Auslösung eines FT-IR Spektrometers, nämlich die maximale Weglängendifferenz des Interferometers sowie der Winkel Ω .

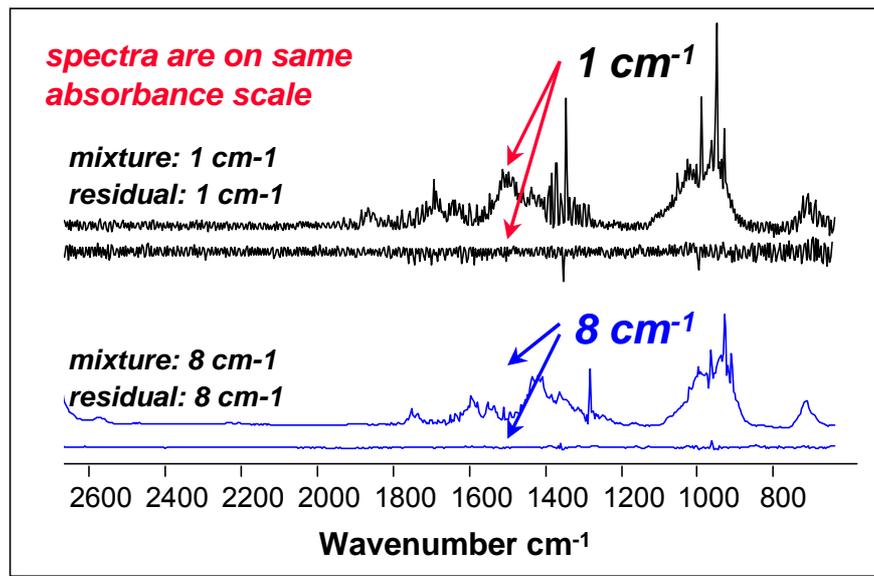
Der Winkel Ω hat einen direkten Einfluss auf die Form und die Breite der resultierenden Linienfunktion. Die Situation wird anhand von 3 Beispielen mit 3 verschiedenen Ω erklärt.

Wenn $\Delta\nu$ die spektrale Auflösung des FT-IR Spektrometers ist und L die maximale optische Weglängendifferenz des Interferometers, dann wird die optimale Auflösung gegeben durch (20, s.11):

$$\Delta\nu \approx \frac{1.3}{2L} \quad (10)$$

Bei vielen Anwendungen in der Gasphasenmessung wird eine Auflösung von 1 cm^{-1} oder weniger gewählt. (hochauflösend). Diese Auswahl ist gut, wenn das Spektrum visuell untersucht werden soll, speziell um z.B. unbekannte Verunreinigungen zu finden. Hohe Auflösung benötigt allerdings längere Mess- und Rechenzeiten. Das Signal-Rausch Verhältnis wird immer schlechter bei höherer Auflösung. Um die gewünschte Eigenschaft des Ergebnisses zu erreichen, muss die optimale Auflösung gefunden werden (22, s. 1159, 21, s. 132.).

Nach Untersuchungen von Larjava et.al. (23, s. 1284-1290), bietet ein niedrig-auflösendes FT-IR Spektrometer einige nützliche Vorteile im Vergleich zur traditionellen hochauflösenden Gasphasenspektroskopie und dies besonders in Anwendungen außerhalb des Labors. Erstens können Spektren mit hohem Signal-Rausch Verhältnis (signal-to-noise ratio = SNR) auch unter Feldbedingungen ohne die Notwendigkeit von Flüssigstickstoff gekühlten Detektoren aufgenommen werden. Zweitens ist der dynamische Konzentrationsmessbereich größer als bei niedrig auflösenden Spektrometern, da die Absorptionswerte bei hoher Konzentration niedriger sind. Einerseits lassen sich kleine Konzentrationen besser messen, weil der Rausch kleiner ist. Drittens ist die Messgeschwindigkeit kürzer und der Platzbedarf für die Messdaten kleiner. Niedrig auflösende FT-IR Spektrometer können einfach und robust gebaut werden. Figur 15 zeigt den Unterschied zwischen niedriger und hoher Auflösung. Das Signal-Rausch Verhältnis ist bei niedriger Auflösung (z.B. von 8 cm^{-1}) besser als bei hoher Auflösung.



Figur 15 Unterschied zwischen hoher und niedriger Auflösung (24)

In

Tafel 1 sind die relativen Signal-Rausch Verhältnisse bei verschiedenen Auflösungen aufgelistet. Theoretisch liefert eine Auflösung von 8 ein um einen Faktor von 716 besseres Signal-Rausch Verhältnis als eine Auflösung von 0.1!

Tafel 1 Relatives SNR bei unterschiedlicher Auflösung. (25, s. 1)

| Auflösung | Signalrausch im Vergleich zur Auflösung 8 cm ⁻¹ |
|-----------|--|
| 8 | 1 |
| 4 | 2.8 |
| 2 | 8 |
| 1 | 23 |
| 0.5 | 64 |
| 0.1 | 716 |

Um alle Vorteile von niedriger Auflösung zu haben, muss der optische Durchgang optimiert sein.. Typischerweise können hochauflösende Spektrometer die SNR-Eigenschaften eines optimierten niedrig auflösenden Gerätes nicht erreichen, selbst wenn dort die Auflösung variabel ist.

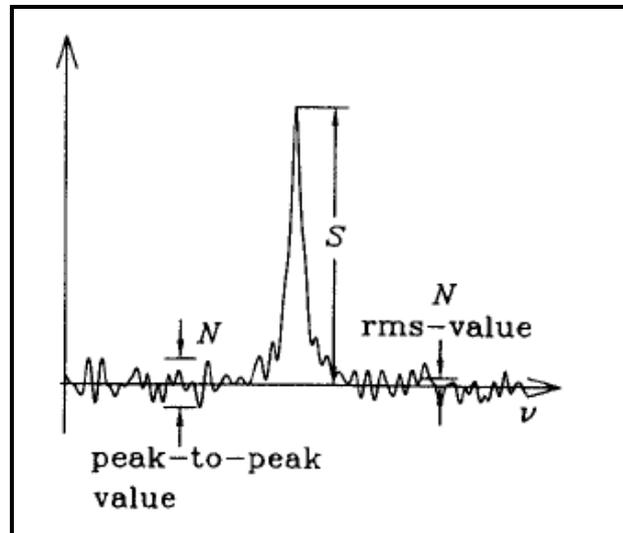
In der FT-IR Spektrometrie, wie bei anderen spektroskopischen Methoden, sind das Signal-Rausch Verhältnis (SNR) und die Auflösung miteinander gekoppelt. Eine Erhöhung der spektralen Auslösung führt immer zu einem schlechteren Signal-Rausch Verhältnis.

Das SNR eines Spektrum wirkt sich auf die Genauigkeit der Quantifizierung stärker aus als die Auflösung. Deshalb muss das SNR maximiert werden, soll ein möglichst kleiner Fehler in der quantitativen Messung erhalten werden.

Nach Jaakkola (1, s. 9) hängt das Signal-Rausch Verhältnis eines FT-IR Spektrums von folgenden Faktoren ab:

- 1) Detektionsvermögen des Detektors bei einer bestimmten Wellenzahl und Modulationsfrequenz
- 2) Gesamte Spektrometereffizienz
- 3) IR Quellentemperatur und Quellenintensität
- 4) Messzeit
- 5) Spektrale Auflösung
- 6) Optischer Durchgang des Spektrometers

Das SNR (Figur 16) ist definiert als Verhältnis eines Peaks mit der Höhe S zur Wurzel aus dem gemittelten (rms) Rauschwert bzw. dem Peak-Peak Rauschwert. SNR wird in Transmission oder Absorption angegeben.



Figur 16 Definition des Signal-Rausch Verhältnisses (SNR) (17, s. 271.)

3.4 Vorteile der FT-IR Spektroskopie

Fourier-Transform Infrarot Spektrometer weisen mehrere signifikante Vorteile gegenüber dispersiven bzw. Gitterspektrometern auf. Die Hauptvorteile werden als Jacquinot, Fellgett und Connes Vorteil bezeichnet.

3.4.1 Jacquinot Vorteil (Lichtdurchsatz = Throughput)

FT-IR Spektrometer benötigen keinen Spalt oder Blenden, besonders nicht bei hohen Auflösungen. Die gesamte Energie der IR-Quelle kann permanent durch die Probe geschickt werden. Die Energie am Detektor ist deshalb bei gleicher Auflösung und Messzeit viel höher als in Gitterspektrometern. (17, s. 279.):

$$\frac{(S/N)_{FT}}{(S/N)_G} \approx 200 \quad (11)$$

wobei

$(S/N)_{FT}$ Signal-Rausch Verhältnis in FT-IR Spektrometern

$(S/N)_G$ Signal-Rausch Verhältnis in Gitterspektrometern

Bei optimaler Auflösung ist die Fläche der runden Apertur von FT-IR Geräten ca. 200 mal größer als der Spalt von Gitterspektrometern.

3.4.2 Fellgett – Vorteil (Multiplex)

Bei FT-IR Spektrometern werden alle Wellenlängen ν zur gleichen Zeit gemessen. Der Fellgett Vorteil beruht auf der Verbesserung von SNR in einer bestimmten Messzeit. Der Fellgett Vorteil ist proportional zur Wurzel aus der Anzahl der aufgelösten Elemente die gemessen werden. Und es werden eine große Anzahl dieser Elemente simultan gemessen.. Der Fellgett Multiplex Vorteil ist gegeben durch (16, s. 25):

$$\frac{(S/N)_{FT}}{(S/N)_G} = \sqrt{M} \quad (12)$$

wobei

M aufgelöste Spektralelemente, $\nu_2 - \nu_1 = M\Delta\nu$.

FT-IR Spektrometer sind aufgrund des Fellgett Vorteils bis zu 500 mal schneller als Gitterspektrometer (11, s. 94).

3.4.2.1 Vorteil der Geschwindigkeit

Der Vorteil der Geschwindigkeit ist ein besonderes Merkmal der FT-IR Spektrometrie. Der bewegliche Spiegel kann kleine Wegstrecken schnell überbrücken. Zusammen mit dem Jaquinot Vorteil (gutes SNR) ist es möglich, Spektren in Millisekunden zu messen (4, s. 28.). Das SNR verbessert sich proportional zur Wurzel aus der Messzeit.

3.4.3 Connes (linearity) Vorteil (Wellenzahl Kalibrierung)

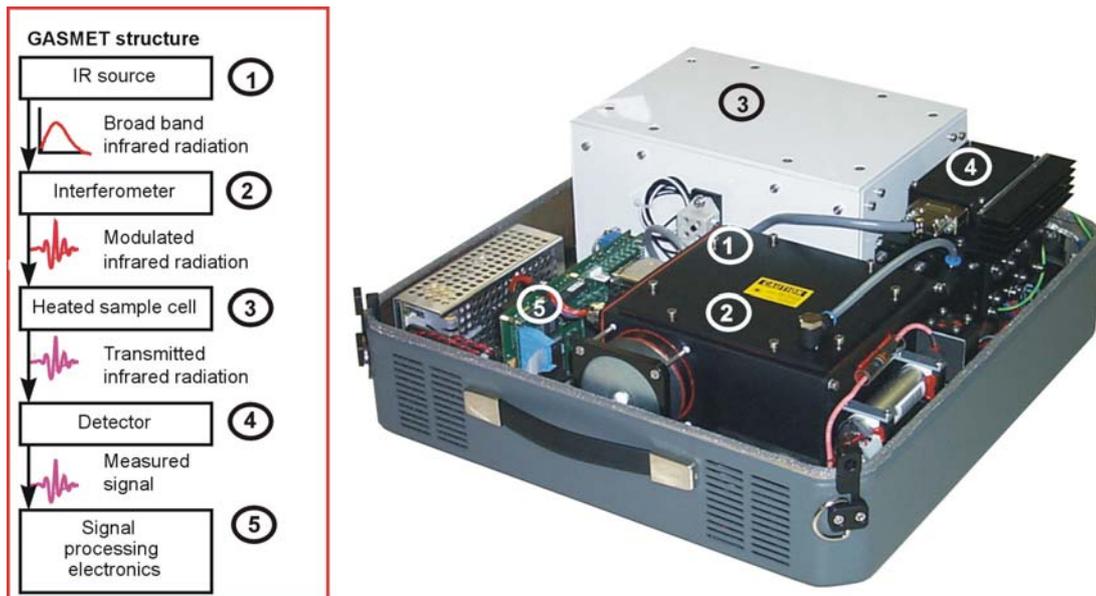
Der Linearitätsvorteil von FT-IR Spektrometern beruht auf der Stabilität der Wellenlängenskala (20, s. 15):

$$v_{obs} = \cos t \times v_{true} \quad (13)$$

Die ständige Kontrolle der Wellenlänge wird durch einen HeNe-Referenzlaser erreicht, mit dem permanent die optische Wegdifferenz bestimmt wird. Bei FT-IR Spektrometern ermöglicht die Interferometermessung des Lasersignals die Erzeugung einer linearen Wellenzahlskala. Ein Laser ist eine monochromatische Lichtquelle. Der Referenzlaser (normalerweise He-Ne Laser), erlaubt die permanente Messung des optischen Wegunterschiedes der beiden Teilstrahlen des Interferometers. Der Laser besitzt einen eigenen Detektor und erzeugt ein eigenes Interferogramm. Da seine Wellenlänge bekannt und konstant ist, kann das Signal zur äquidistanten Abtastung des Gesamt Interferogramms verwendet werden. Durch die bekannten Lasermaxima wird die Wellenlängenskala automatisch konstant und damit linear und genau. Die gute Wiederholbarkeit der Wellenlängen durch die Verwendung eines Lasers ermöglicht es, Spektren aus Bibliotheken für Mehrkomponentenmessung zu benutzen.

4 HARDWARE DES FT-IR SPEKTROMETERS GASMET

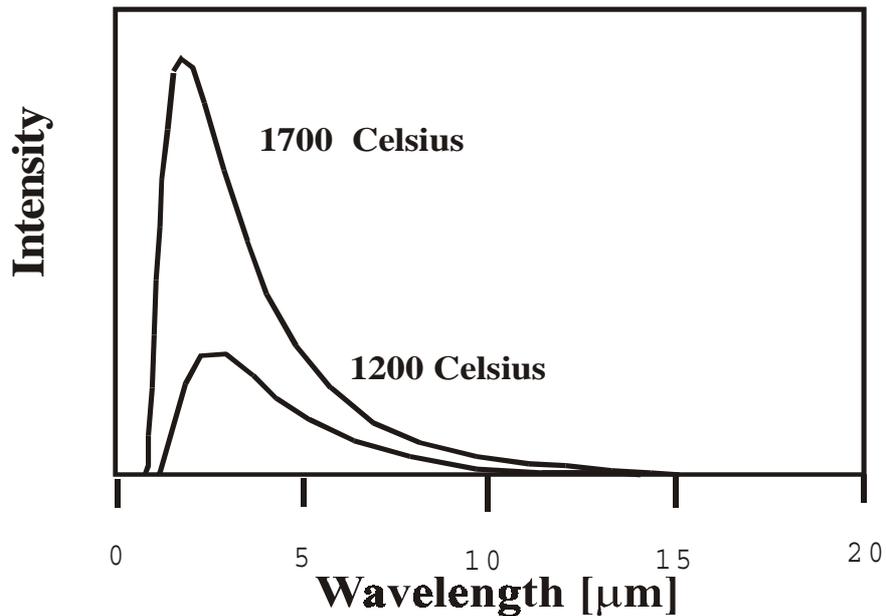
In Kapitel 3 wurden FT-IR Spektrometer generell beschrieben. In diesem Kapitel geht es speziell um die Gasanalysatoren der GASMET™ Reihe. Figur 17 zeigt den Aufbau des tragbaren Gasanalysators GASMET™ Dx-4000 .



Figur 17 Struktur und Aufbau des Gasanalysators GASMET™ Dx-4000 .

4.1 IR-Quelle

Im allgemeinen werden IR-Quellen mit breitbandiger Strahlung verwendet, deren Wellenlängenbereich vom fernen IR bis zum Sichtbaren reicht. Die Arbeitstemperatur ist normalerweise höher als 1200 °C. Die breitbandigen IR-Quellen sind einfach Strahler des Typs Schwarze Körper. Der einzige einstellbare Parameter ist die Temperatur. Je höher die Temperatur, desto größer die Intensität (17, s. 267). Bei höherer Temperatur verschiebt sich das Maximum der Strahlung zu höheren Wellenlängen (Figur 18).



Figur 18 Intensität der Strahlung eines schwarzen Körpers bei verschiedenen Wellenlängen. (11, s. 89)

Am meisten werden Globare als IR Quellen verwendet (Siliziumcarbid), sowie auch Nernst Stifte und NiCr-Wicklungen.

Das Material von Nernst Stiften ist eine Mischung aus Zircon-, Yttrium-, Thorium- und Lanthanoxiden. Nernst Stifte arbeiten bei Temperaturen über 1700 °C mit einer Intensität von 60 % der Strahlung des schwarzen Körpers. Die max. Intensität liegt bei 7100 cm⁻¹. Nernst Stifte müssen vorgewärmt werden.

Globare sind aus keramischem Siliziumcarbid (SiC) hergestellt und mechanisch stabiler als Nernst Stifte. Sie arbeiten bei 1200 -1300 °C und ihre Intensität ist 75 % der Strahlung des schwarzen Körpers. Das Maximum liegt bei 5200 cm⁻¹. Bei niedriger Wellenlänge nimmt die Energie ab. Eine Vorwärmung ist nicht notwendig. Heute werden Globare weitverbreitet verwendet, so auch beim GASMET™ (11, s. 89-90.).

4.2 Interferometer

Der wichtigste Teil des FT-IR Spektrometers ist das Modulatorsystem. Davon erhält das Spektrometer auch seinen Namen. (17, s. 267.). Eine Reihe von verschiedenen Interferometern werden verwendet, die sich meist vom einfachen Michelson Typ ableiten.

In Kapitel 3 wurde die prinzipielle Natur und Idee des Michelson Interferometers mit planaren Spiegel erklärt. Hier werden die Gründe dargelegt, die zur Entwicklung eines anderen Interferometers geführt haben.

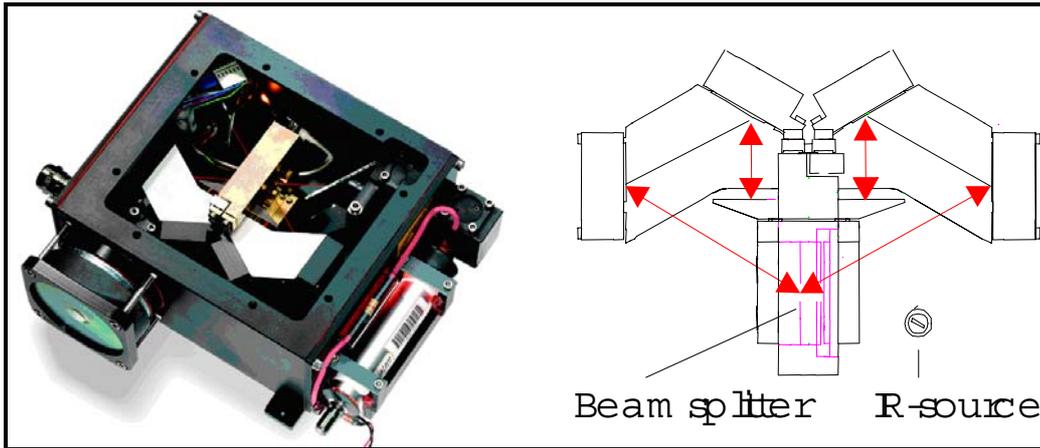
Der größte Nachteil eines Michelson Interferometers ist das Kippen des beweglichen Planarspiegels während eines Scans. Es ist bekannt, dass der Kippwinkel dieses Planarspiegels maximal $\lambda/8D$ betragen darf, wobei λ die untersuchte Wellenlänge und D der Durchmesser des beweglichen Spiegels ist. Diese feine Bewegung eines Spiegels ist technisch nur schwer zu realisieren. (17, s. 280.).

Das Michelson Interferometer ist anfällig für Modulationsveränderungen, die durch Vibrationen und Temperaturänderungen hervorgerufen werden. Die Modulationsveränderungen rufen Fehler und Instabilitäten im gemessenen Spektrum hervor, welche wiederum die analytische Empfindlichkeit und Genauigkeit des Ergebnisses verschlechtern.

Aufgrund der Nachteile des Michelson Designs wurden andere Lösungen gesucht wie z.B. Katzenaugenreflektoren, Cube-Corner-Spiegel und schwingende Interferometer.

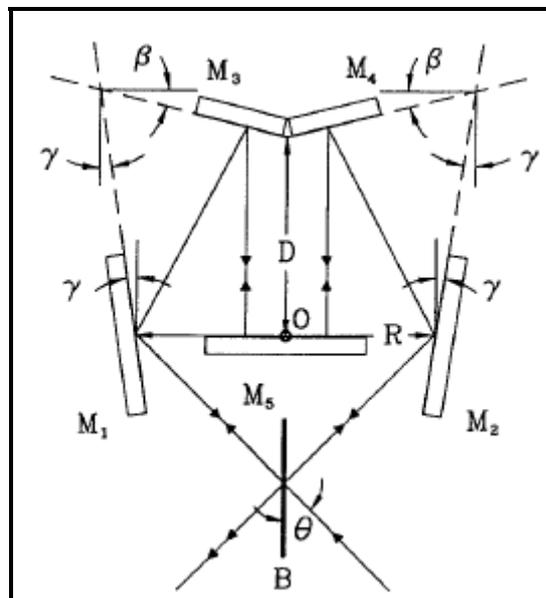
4.2.1 Das Temet Karussell Interferometer

Das Interferometer, welches in den neuen GASMETTM Gasanalysatoren verwendet wird, ist ein Temet Karussell Interferometer (Figur 19). Es ist ein neuer Typ eines schwingenden Interferometers, entworfen von Prof. Jyrki Kauppinen.



Figur 19 Temet Karussell Interferometer.

Das Karussell Interferometer besteht aus 5 planaren Spiegeln. Die optische Wegdifferenz wird durch eine Rotationsbewegung von 4 der Spiegel erreicht. Das Interferometer ist von äußeren Einflüssen wie Verbiegen oder Deformationen der Montageplatte unbeeinflusst. Der Aufbau ist sehr kompakt. Wegen seiner Stabilität und einfachen Bauweise kann es in klein bauende FT-IR Geräte in Wellenlängenbereichen vom fernen IR bis sogar zum UV verwendet werden.



Figur 20 Optisches Layout des Temet Karussell Interferometers. (27, s. 6082)

Figur 20 zeigt das optische Layout dieses Interferometers. Das Interferometer besteht aus dem Strahlteiler B und fünf Planarspiegeln. M_1 - M_5 . Der Winkel γ bestimmt die Richtung der Seitenspiegel M_1 und M_2 , und der Winkel β diejenigen der Spiegel M_3 und M_4 .

Der Strahlteiler B und Spiegel M_5 sind fest montiert. Die Spiegel M_1 , M_2 , M_3 und M_4 sind auf einem Karussell montiert, welches um die Achse O.

Der Eingangsstrahl trifft den Strahlteiler mit dem Winkel θ . Der durchgehende Strahl trifft auf der linken Seite des Interferometers zuerst Spiegel M_1 , dann M_3 und dann den Endspiegel M_5 . Der Strahl trifft den Spiegel M_5 senkrecht, sofern die Bedingung

$$2\gamma + 2\beta = \theta \quad (14)$$

erfüllt ist. Er wird reflektiert und geht dann den gleichen Weg zurück. (27, s. 6082). Der am Strahlteiler reflektierte Teilstrahl geht den analogen Weg auf der rechten Interferometerseite.

Der optische Wegunterschied wird durch die Rotationsbewegung der Karussells erzeugt, auf dem die Spiegel M_1 , M_2 , M_3 und M_4 montiert sind. Bewegt sich das Karussell gegen den Uhrzeigersinn, ist der optische Lichtweg auf der linken Seite kürzer als der auf der rechten und umgekehrt. Verglichen mit dem Michelson Design, ist die optische Wegdifferenz größer bei kleinerer Spiegelbewegung.

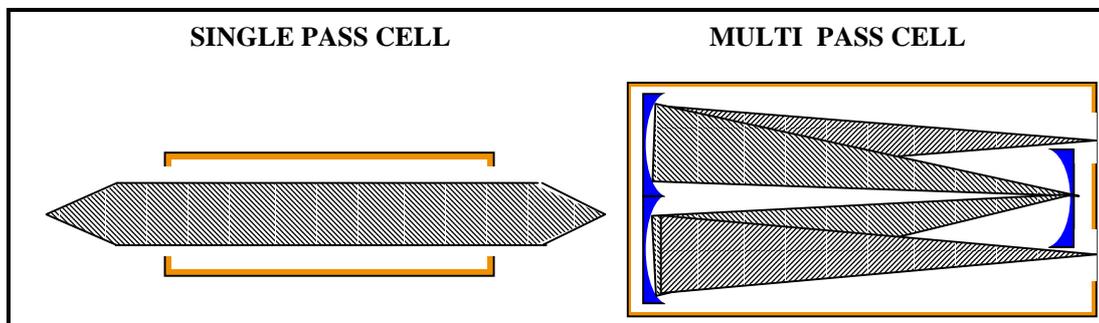
Kauppinen etc. (27, s. 6083-6085) hat den Einfluss kleiner Störungen durch Vibrationen und Deformationen der mechanischen Struktur untersucht. Es resultieren mehrere Vorteile des Karussell Interferometers. Am wichtigsten ist die kleine, kompakte, symmetrische und kostengünstig herzustellende Konstruktion zu nennen, auch weil nur Planarspiegel verwendet werden. Das Interferometer ist äußerst stabil. Die Modulation ist unabhängig von jeglichen Bewegungen der Basisplatte. Deshalb ist es weitgehend immun gegen Änderungen der Umgebungsbedingungen, wie sich ändernde Temperatur und Druck. Es eignet sich auch für Anwendungen mit niedriger Auflösung.

Jedes Interferometer muss bei der Produktion strenge Schock- und Temperaturtests ($\pm 20^\circ\text{C}$) überstehen. Auch militärische Anforderungen betreffend Vibrationstest werden erfüllt (MIL-STD-810C, partf).

4.3 Messzellen

Um Gase zu messen, muss eine geeignete Messzelle zur Verfügung stehen. Die Gasmesszellen des GASMET™ Gasanalysators besitzen einen Aluminiumkörper und Swagelok Schlauchanschlüsse. Die Oberflächen der Gasmesszelle und der Spiegel sind vollkommen mit einer Gold- Schutzschicht überzogen. Die Schutzschicht macht die Zellen auch geeignet für schwierige Anwendungen, bei denen z.B. korrosive Gase und gleichzeitig ein hoher Wassergehalt anwesend sind. Wichtig ist auch die Wahl des Materials der Zellenfenster. Das Material muss für die IR Strahlung durchlässig sein. Deshalb werden im allgemeinen Alkalihalide wie BaF_2 , ZnSe , AgCl , AgBr , NaCl verwendet.

Der GASMET™ Gasanalysator wird mit 2 verschiedenen Typen von Zellen ausgestattet werden. Nämlich Durchlichtzellen und Reflexionszellen (White Zellen) (Figur 21).



Figur 21 Grundstruktur von Durchlichtzellen und Reflexionszellen



Figur 22 Körper der Reflexionszelle mit mehreren Lichtdurchgängen .

Die Durchlichtzellen haben feste optische Weglängen von 4 cm oder 10 cm. Die White Zellen (Figur 22) haben feste optische Weglängen zwischen 40 cm und 980 cm. Die zu verwendende optische Weglänge hängt von den Konzentrationen der Messgase ab. Je größer die Konzentrationen, desto kleiner der optische Lichtweg, und umgekehrt.

Bei den White Zellen wird der Lichtstrahl an den Spiegeln der Zellenenden mehrfach reflektiert. Die Spiegeloberflächen hier sind aus dem Metall der Endplatten gearbeitet. Die beiden Hälften der hinteren Spiegel haben unterschiedliche Krümmungen, so dass der Lichtstrahl über die vordere Spiegelfläche „wandert“, bis das Austrittsfenster zum Detektor getroffen wird. Bei diesen Spiegeltypen sind keine Justierarbeiten notwendig (Figur 23). Deshalb haben sie eine hohe Stabilität. Der Absorptionsweg des Lichts in Langwegzellen ist vergrößert und deshalb die Empfindlichkeit wesentlich erhöht im Vergleich zu Durchlichtzellen (28, s. 1-2).



Figur 23 Goldbeschichteter Spiegel der Gasmesszelle

Die im GASMET™ verwendete Langwegzelle (White Zelle) hat mehrere bemerkenswerte Eigenschaften. Wegen der festen Konstruktion gibt es keine bewegliche Teile oder Einstellschrauben und folgedessen eine große mechanische Stabilität.

Die optische Transmission ist sehr hoch. Die optischen Eigenschaften sind von der IR-Quelle bis zum Detektor hin als Ganzes optimiert. Eine spezielle Software zur Verfolgung des Lichtstrahles wurde für die Entwicklung der Optik angewendet. Der Einfluss jedes Parameters auf den Weg des Lichtstrahles konnte schon in der Entwicklungsphase studiert werden.

4.4 Detektoren

Der Detektor ist ein wichtiger Teil des IR Spektrometers, weil er das maximal mögliche SNR und damit die minimale Messzeit bestimmt. Es gibt 2 Kategorien von IR-Detektoren: thermische Detektoren (DTGS) und Quantendetektoren (MCT). Der GASMET™ Gasanalysator kann je nach Anwendung entweder mit DTGS oder mit MCT ausgestattet werden. Der zugängliche Wellenlängenbereich hängt vom Detektor ab.

Die Empfindlichkeit von Detektoren wird durch den Begriff „noise equivalent power“ (NEP) beschrieben. NEP gibt das Verhältnis zwischen der mittleren Rauschspannung V_{rms} und dem Ansprechverhalten, ausgedrückt in Spannung, an.

4.4.1 DTGS

Am meisten wird für thermische Detektoren deuteriertes Triglycinsulfat (DTGS) verwendet. Thermische Detektoren reagieren auf die Änderung der Temperatur des Materials, die durch die Absorption von IR Licht hervorgerufen wird. Das Ausgangssignal wird in Form einer thermoelektrischen Kraft (Thermospannung) erzeugt, als Änderung des elektrischen Widerstandes eines Leiters, oder einer Druckänderung eines Edelgases. Thermische Detektoren sprechen über einen weiten Wellenlängenbereich auf Strahlung an. Jedoch sind sie meistens recht langsam, typischerweise im Bereich von 0,001 bis 0,1 s. Das Spannungsansprechverhalten bei den pyroelektrischen Detektoren bei der Frequenz f ist ungefähr proportional zu $1/f$. Die DTGS Detektoren sind für den mittleren IR-Bereich geeignet. Ein DTGS Detektor arbeitet typischerweise im Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} (17, s. 268, 21, s. 125). Bei dem GASMET gibt es auch thermoelektrisch gekühlte MCT.

4.4.2 MCT – LN₂MCT (LN₂ = Kühlung durch flüssigen Stickstoff)

Der MCT (Mercury Cadmium Tellurid) Detektor ist ein Quantendetektor, der sich durch hohes Ansprechverhalten und hohe Geschwindigkeit auszeichnet. Hier setzt die IR Strahlung die Elektronen durch den lichtelektrischen Effekt frei. Um eine gute Empfindlichkeit zu erhalten, muss der MCT Detektor durch flüssigen Stickstoff oder ein Peltier Element gekühlt werden. Peltier gekühlte MCT Detektoren, wie sie der GASMET Analysator verwendet, arbeiten im Wellenzahlbereich von 4000 bis 900 cm^{-1} (17, s. 268). Sind sie mit flüssigem Stickstoff gekühlt, können sich auch von 6000 bis 600 cm^{-1} arbeiten.

4.5 Elektronik

FT-IR Spektrometer werden von Computern gesteuert. Die Hauptkomponente ist also ein Mikroprozessor, der das Spektrometer steuert, die Daten aufnimmt und diese berechnet, speichert und anzeigt. Der Computer ist ein wichtiges Teil um die notwendigen FT-IR Berechnungen vorzunehmen. Der Rechner kann im Analysator selbst oder auch extern arbeiten. Weitere Elektronikteile sind der Detektor-Vorverstärker und ein

Hauptsignalverstärker, A/D-Wandler, elektronische Band-Pass Filter und Netzteile. Die Anzahl der Datenbits und die Geschwindigkeit des A/D-Wandlers müssen groß genug sein, um ein gutes SNR zu gewährleisten.

5 QUANTITATIVE ANALYSE VON GASPHASENSPEKTREN

Nach Ferraro & Krishnan (29, s. 398) werden für die quantitative Mehrkomponentenauswertung von IR Spektren statistische Methoden wie Partial Least Squares (PLS), Principal Component Regression (PCR), inverse Q-Matrix, Inverse Least Squares (ILS) und Classical Least Squares (CLS) verwendet. Jede dieser Methoden ist bei der Auswertung von Gasspektren anwendbar. Die Kalibrierarbeit ist vor allem bei der CLS Methode einfach, da nur Kalibrierspektren mit je einem Gas benötigt werden. CLS ist eine Methode, die versucht die Spektrallinien anzupassen, die selbst in direkter Beziehung zum bekannten physikalischen Lambert-Beer Gesetz stehen.

Die CALCMET Software ist ein modifizierter Classical Least Squares (CLS) Analysenalgorithmus, der versucht ein gemessenes Spektrum mit einem Satz von Spektren einzelner Komponenten zu beschreiben. Die Basislinie des Messspektrums wird mathematisch errechnet um Störungen der Basislinie zu korrigieren. Zusätzlich zur Intensitätsinformation jeder Absorptionsbande, wird auch die Form der Linien bei der Spektrenanpassung (fit) berücksichtigt. Es werden hier also mehr Informationen zur qualitativen und quantitativen Auswertung des Spektrums eines unbekanntes Gasgemisches herangezogen. Deshalb können die Kalibrierspektren von Reinkomponenten in der Analysenbibliothek verwendet werden. Die Software versucht eine lineare Kombination der einzelnen Kalibrierspektren zu finden, die das unbekannte Gemischspektrum am besten beschreibt. Da der Algorithmus einen linearen Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration voraussetzt, muss in manchen Fällen noch eine Korrektur der Linearität vorgenommen werden, wenn über einen großen dynamischen Konzentrationsbereich gemessen wird.

Der CLS Analysenalgorithmus benötigt die Kalibrierspektren von einzelnen Komponenten. Die Spektren aller Hauptkomponenten müssen bei der Berechnung vorhanden sein, damit ein gutes Ergebnis erhalten wird. Dank einer effektiven Datenkompression können alle Datenpunkte im Ergebnis verwendet werden. Man hat festgestellt, dass nicht nur die

Wellenbereiche verwendet werden sollen, in denen die Komponenten absorbieren. Dies könnte die Kompensation von Bandenüberlagerungen und damit das Ergebnis der Analyse sogar verschlechtern (1, s. 8.).

5.1 Berechnung der Konzentration

Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt den quantitativen Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration eines Gases im IR-Spektrum.

$$\log(I_0 / I) = \log(1/T) = A = \varepsilon * c * d \quad (15)$$

wobei

| | |
|---------------|--|
| I_0 | Intensität am Eingang der Messzelle |
| I | Intensität am Ausgang der Zelle nach dem Probendurchgang |
| A | Absorption (Extinktion) |
| T | Transmission |
| ε | Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge |
| d | optische Weglänge der Messzelle |
| c | Konzentration der Komponente |

Der Absorptionskoeffizient ε ist spezifisch für jedes Molekül und beschreibt die Fähigkeit bei einer bestimmten Wellenlänge IR- Energie absorbieren zu können. Der Wert variiert mit der Wellenlänge und dem Molekül, ist aber für ein gegebenes Molekül für eine gegebene Wellenlänge konstant. Die optische Weglänge d ist die Strecke, die der IR-Strahl in der Messzelle zurücklegt und in der Probenmoleküle angetroffen werden. Die Konzentration c ist die Menge der Probenmoleküle. Wenn die optische Weglänge konstant ist, sagt das Beer'sche Gesetz aus, dass die Absorption bei einer definierten Wellenlänge direkt proportional der Konzentration ist. Da das Beer'sche Gesetz additiv gilt, ist die Gesamtaborption A proportional der Summe aller Werte für ε , c und d für jede Gaskomponente im Gemisch (3, s. 61-63, 30, s. 340-341).

Dabei gelten zwei Voraussetzungen, nämlich dass die Strahlung monochromatisch ist und dass sich der Absorptionskoeffizient nicht mit der Konzentration verändert. Für kleine Konzentrationen und niedrige Absorptionswerte ist die Absorption linear mit der

Konzentration. Wenn der Konzentrationsbereich hoch ist, können jedoch Änderungen auftreten und es gibt Abweichungen vom Beer'schen Gesetz.

Änderungen im Gasdruck können eine Bandenverbreiterung erzeugen. Die Rotationsfeinstruktur der Absorptionsbanden wird breiter, weil die Moleküle untereinander in Wechselwirkung treten. Dabei werden alle anderen IR- Banden ebenfalls verbreitert.

Bei höherer Temperatur verändert sich die Verteilung der Moleküle in den verschiedenen Energieniveaus. Dies kann die Form von Absorptionslinien verändern und auch zusätzliche Absorptionen („heiße Peaks“) erzeugen, die bei tieferer Temperatur nicht zu sehen sind.

Bei der Berechnung der Konzentration von Gasen ermittelt die Software des GASMET™ Analysators die Anzahl der Gasmoleküle in der Messzelle (12, s. 10-11). Die Anzahl der Gasmoleküle hängt nach dem Gasgesetz auch linear vom Druck, sowie umgekehrt linear von der Gastemperatur ab.

$$pV = nRT \quad (16)$$

wobei

| | |
|---|-----------------------------------|
| p | Druck |
| V | Volumen |
| n | Anzahl der Gasmoleküle im Volumen |
| T | Temperatur |
| R | Gaskonstante |

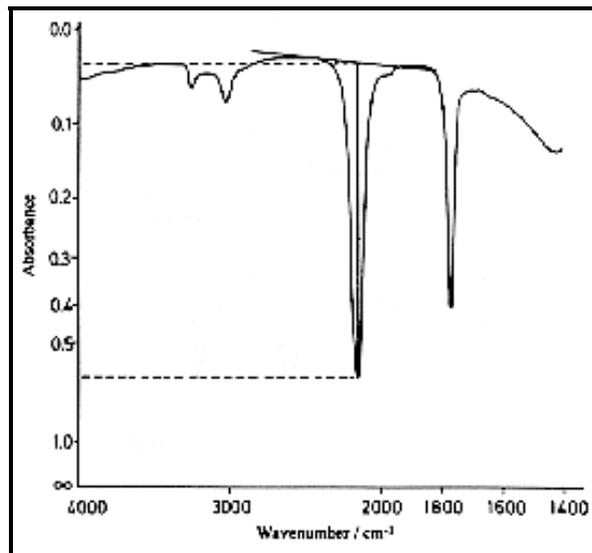
Jede Änderung der Temperatur und des Druckes des Gases hat einen Einfluss auf die Konzentration.

5.2 Behandlung von Spektren

Wie bereits erwähnt, gibt es eine Reihe verschiedener Methoden, um den Anwendern von FT-IR Spektrometern die qualitative und quantitative Auswertung von IR-Spektren zu ermöglichen. Im Folgenden werden einige Methoden um FT-IR Gasspektren zu behandeln, beschrieben.

5.2.1 Korrektur der Basislinie

Normalerweise werden bei der quantitativen IR Spektroskopie die Werte der Basislinie verwendet, die die beiden Punkte mit der kleinsten Absorption eines Peaks verbinden, wobei man gerne einen flachen Teil der Basislinie heranzieht. (4, s. 76). Man verwendet die Absorptionsdifferenz zwischen der Basislinie und dem Peakmaximum. (Figur 24).



Figur 24 Baselinienkorrektur. (4, s. 76)

5.2.2 Signalglättung

Bei der quantitativen Auswertung ist das Signal-Rausch Verhältnis (SNR) einer der wichtigsten Faktoren. Der Rausch in einem Spektrum kann durch verschiedene Glättungsmethoden verringert werden. Bestimmte Eigenschaften des Spektrums werden mathematisch behandelt um den Rausch zu verkleinern. Nach der Glättung entspricht das Spektrum meist einem solchen, welches bei geringerer Auflösung aufgenommen wurde.

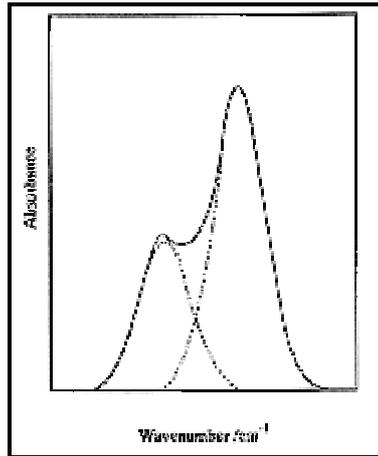
5.2.3 Kurvenanpassung

Quantitative Werte für stark überlappende Banden können durch verschiedene Prozeduren der Kurvenanpassungen erhalten werden. Viele dieser Prozeduren basieren auf dem Classical Least Squares (CLS) Algorithmus (4, s. 81).

Bei der Least Squares Methode wird versucht, die Summe der Fehlerquadrate, d.h. die Abweichungen bei allen Wellenlängen zwischen dem gemessenen Spektrum und dem aus den summierten Kalibrierspektren der Einzelkomponenten berechneten Spektrum, zu minimieren. Bei der Prozedur werden die Banden der Komponenten bei allen Wellenlängen betrachtet und das Programm bestimmt den Anteil der einzelnen Komponentenspektren im Gesamtspektrum.

Neben den Variablen Peakhöhe und Peakbreite, muss auch der Typ der Kurvenform in Betracht gezogen werden.

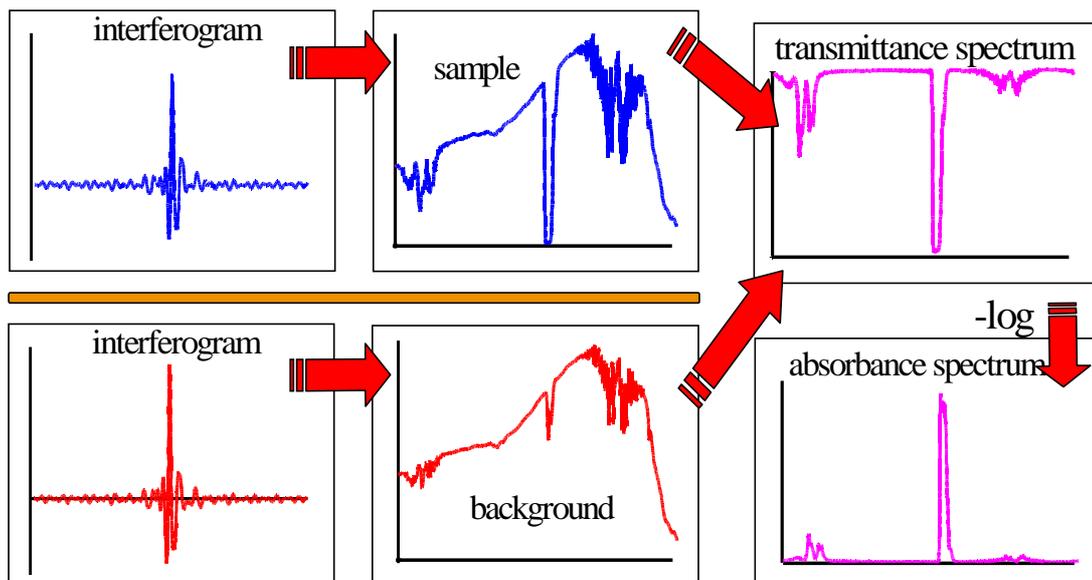
Ein Beispiel von überlappenden IR Absorptionen zeigt. Figur 25.



Figur 25 Kurvenanpassung von überlappenden IR Banden. (4, s. 82)

6 CALCMET™ SOFTWARE ZUR ANALYSE VON GASSPEKTREN

Um eine Gasanalyse durchzuführen werden ein Messspektrum, ein Nullspektrum sowie die Kalibrierspektren (Referenzspektren) benötigt. Die Abfolge der Messung ist in Figur 26 dargestellt. Aus den jeweiligen Interferogrammen werden durch Fourier Transformation die Absorptionsspektren der Probe und des Hintergrunds (Nullspektrum) errechnet. Beide werden durch einander dividiert und logarithmiert. Die vorher aufgenommenen Referenzspektren liegen als Dateien in der Messbibliothek vor. Anschließend kann das Ergebnis berechnet werden.



Figur 26 Aufnahme eines Spektrums

Vor einer Messung muss ein Nullspektrum gemessen werden. Es wird zur Kompensation eventueller Änderungen im Analysator verwendet. Das Hintergrundspektrum wird gemessen, nachdem die Zelle mit IR- inaktivem Gase wie z.B. Stickstoff gefüllt wurde. Das Hintergrundspektrum muss im Automatikbetrieb nur in größeren Abständen erneuert werden. Das SNR des Analysators kann entweder mit der 100 % Linie (I/I_0) oder durch das Absorptionsspektrum ($-\log I/I_0$) des Nullgases bestimmt werden.

Das Messspektrum kann erst nach einer Aufnahme des Nullspektrums gemessen werden. Hierzu wird die Messzelle mit dem Messgas gefüllt und das Spektrum aufgenommen. Die Transmission ist das Verhältnis von Messspektrum und Nullspektrum bei allen Wellenlängen. 100 % Transmission zeigt, dass alle Energie ohne Verlust durch die Zelle geht. Ist die Transmission kleiner als 100 %, so wird ein Teil der Strahlung durch Moleküle absorbiert.

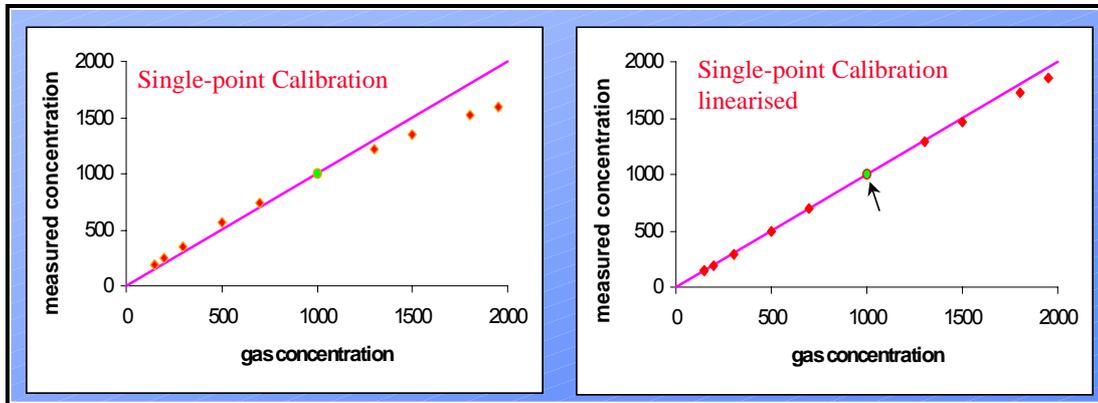
Das Absorptionsspektrum wird aus dem Transmissionsspektrum als negativer Logarithmus errechnet. Hohe Absorptionen bedeuten starke Absorption von IR Strahlen durch die Probenmoleküle.

6.1 Kalibrierung

Bei der Calcmel Software wird jedes Gas kalibriert, indem ein Prüfgasspektrum der Komponenten aufgenommen wird. Die Prüfgase müssen rein sein (>99%). Der Messbereich hängt von der Anwendung ab. Die Prüfgaskonzentrationen sollten im gewünschten Messbereich liegen. Im Normalfall werden Wasser und CO₂ in die Kalibrierung mit aufgenommen, weil sie oft als Verunreinigungen bzw. als Beikomponenten vorkommen. Die Kalibrierung erfolgt normalerweise bei Umgebungsdruck und mit Flussraten von etwa 2 l/min. Prüfgase können direkt aus Flaschen entnommen und eventuell mit reinem Stickstoff (99.9999 = 5.0) in den gewünschten Messbereich verdünnt werden.

Falls der Messbereich groß und die Absorption des Gases nicht linear ist, (wie z.B. bei CO), ist es wichtig eine Linearisierung der Absorption/ Konzentrationsfunktion vorzunehmen (Figur 27). Hierbei werden Korrekturfaktoren ermittelt. Danach kann die

Konzentration um den Kalibrierpunkt richtig angezeigt werden. Zusätzlich werden meist mehrere Kalibrierpunkte aufgenommen und jeder Punkt linearisiert



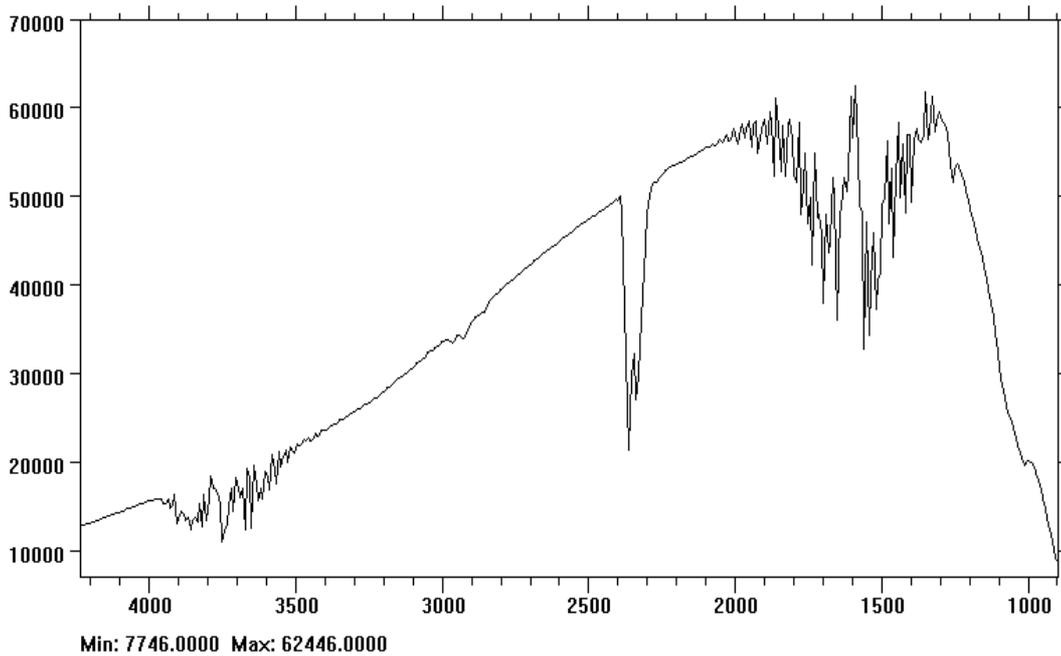
Figur 27 Linearität zwischen Konzentration und Absorption

6.2 Nullspektrum (Hintergrundspektrum)

Vor einer Messung muss ein Hintergrundspektrum gemessen werden, damit das Absorptionsspektrum erzeugt werden kann. Vor der Hintergrundmessung muss der Analysator stabile Bedingungen erreicht haben. Messzelle und Interferometer müssen bei stabiler Temperatur sein.

Der Nullpunkt wird mit N_2 , Ar oder Synluft gefüllter Messzelle aufgenommen. Andere IR-aktive Gase und Messgas dürfen sich nicht in der Messzelle befinden. Die Messzelle wird daher mehrere Minuten mit dem Nullgas gespült. Die Messzeit für den Hintergrund ist immer länger als diejenige für das Messspektrum. Falls sich die Umgebungsbedingungen ändern, muss das Nullspektrum eventuell neu aufgenommen werden.

Ein typisches Nullspektrum zeigt Figur 28. Das Nullspektrum wird immer als Einstrahlspektrum gezeigt, welches der absoluten Intensität der IR Strahlung entspricht, die nach dem Durchgang durch die mit Nullgas gefüllten Zelle den Detektor erreicht. Alle folgenden Messspektren sind immer mit dem aktuellen Nullspektrum korrigiert, welches als Nullpunkt dient. Aus dem Nullpunkt bei allen Wellenlängen wird das Transmissions- bzw. Absorptionsspektrum gewonnen.

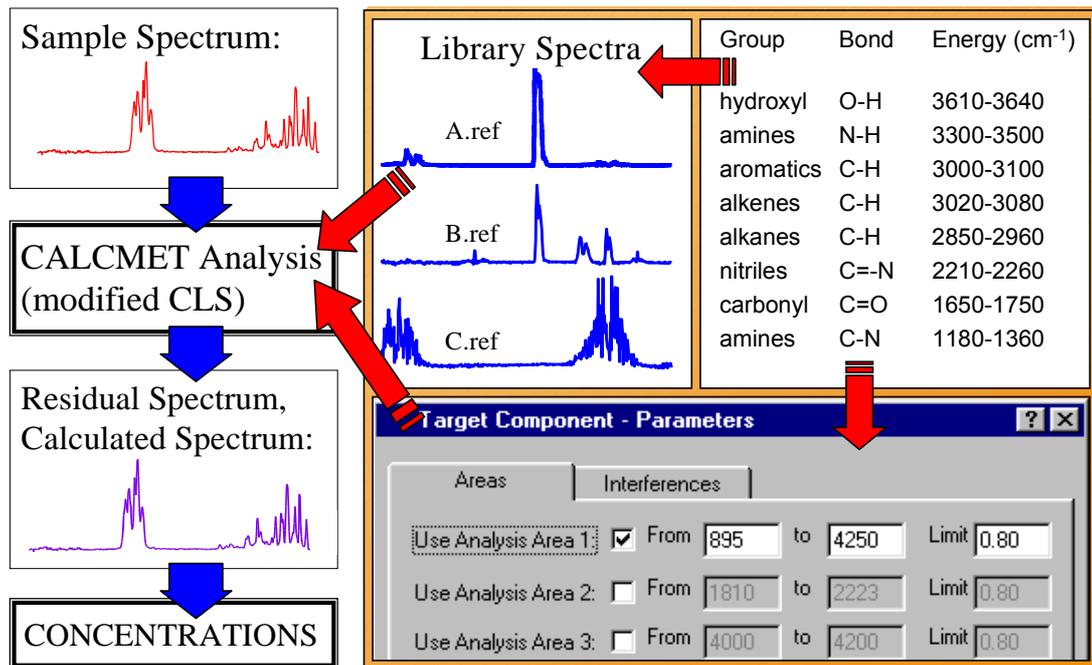


Figur 28 Typisches Hintergrundspektrum (Nullspektrum).

Nullspektren sehen meist wie hier dargestellt aus. Der Absorptionspeak bei 2350 cm^{-1} resultiert von CO_2 welches sich im optischen Lichtweg außerhalb der Messzelle befindet. Die kleineren Peaks im Bereich $1300 - 1800\text{ cm}^{-1}$ resultieren von Luftfeuchte im optischen Lichtweg des Interferometers und der Transferoptik.

6.3 Messbibliothek einstellen

Die Messbibliothek muss die Referenzspektren aller Komponenten im Messgas enthalten. Um beste Ergebnisse zu erhalten müssen alle vorhandenen Komponenten an der Auswertung teilnehmen. Mindestens ein Referenzspektrum pro Komponente ist notwendig. Falls der Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration einer Komponente im gewünschten Messbereich nicht linear ist, muss zusätzlich linearisiert werden. Bei weiten Messbereichen werden mehrere Referenzspektren mit unterschiedlicher Konzentration hinterlegt. Die Software sucht sich dann diejenige Referenz zur Auswertung aus, die am nächsten der ersten berechneten Konzentration liegt.



Figur 29 Optimierung der Ergebnisse.

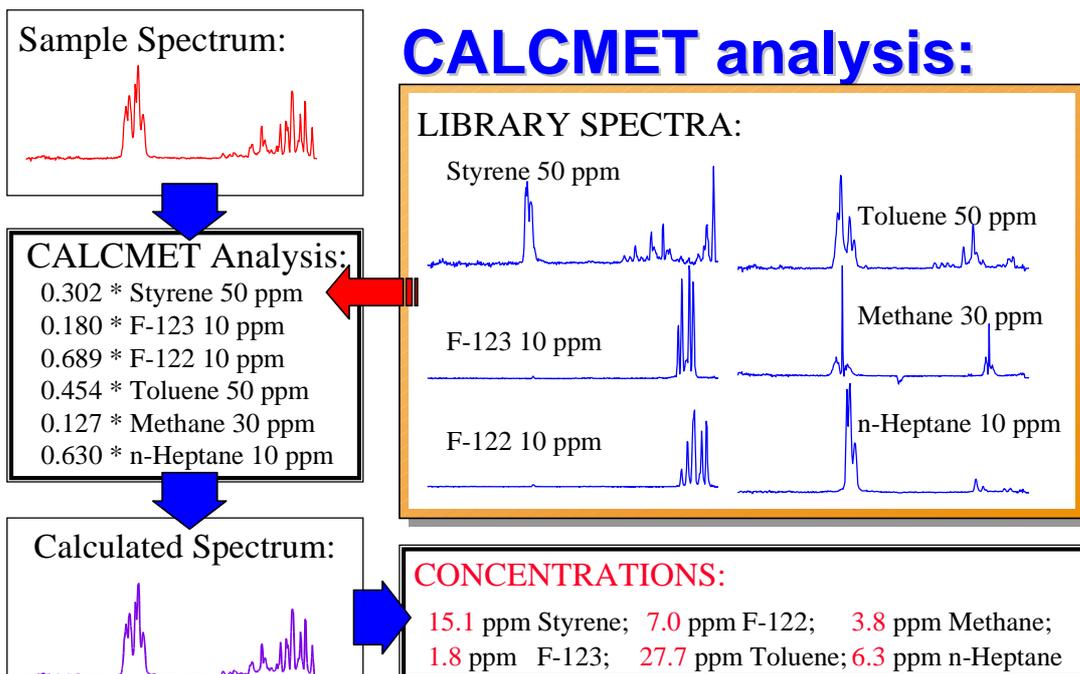
Zur Optimierung der Ergebnisse müssen Wellenlängenbereiche zur Auswertung jeder Komponente eingestellt werden (Figur 29). Der aktive Wellenlängenbereich kann aus 1, 2 oder 3 Bereichen bestehen. Normalerweise haben die Messkomponenten in diesen Bereichen die Hauptabsorptionen. Die Bereiche sollten mindestens 200 Wellenzahlen breit sein.

Die CALCMET™ Software führt immer eine automatische Basislinienkorrektur aus. Dabei werden Änderungen der Basislinie (Verschieben, Kippen) korrigiert (31, s. 24-25).

6.4 Spektrum messen und auswerten

Nach der Aufnahme des Hintergrundspektrums kann die Probe gemessen werden. Hierbei kann entweder eine einzelne Messung oder eine automatische Messung mit zyklischer Wiederholung ausgeführt werden. Die Messung erfolgt nach den eingestellten Parametern z.B. für die Messdauer. Eine gute Messung erfordert die Aufnahme eines guten Hintergrundspektrums (gerade Basislinie, kein Wasser und CO₂), die korrekte Einstellung der Messbibliothek und ein gutes Probenspektrum.

Die errechneten Ergebnisse basieren auf den Konzentrationen der ausgewählten Kalibrierspektren der aktiven Messbibliothek (Figur 30). Wenn z.B. ein Peak in einem Messspektrum für eine bestimmte Komponente doppelt so groß ist wie im Kalibrierspektrum der betreffenden Komponente, so wird auch die Konzentrationsanzeige den doppelten Wert zeigen. Hierbei werden auch die speziellen Bedingungen (optische Weglänge, Druck, Temperatur) berücksichtigt, bei denen kalibriert und gemessen wurde. Das Ergebnis kann nur gut sein, wenn die Kalibrierspektren in Ordnung sind.

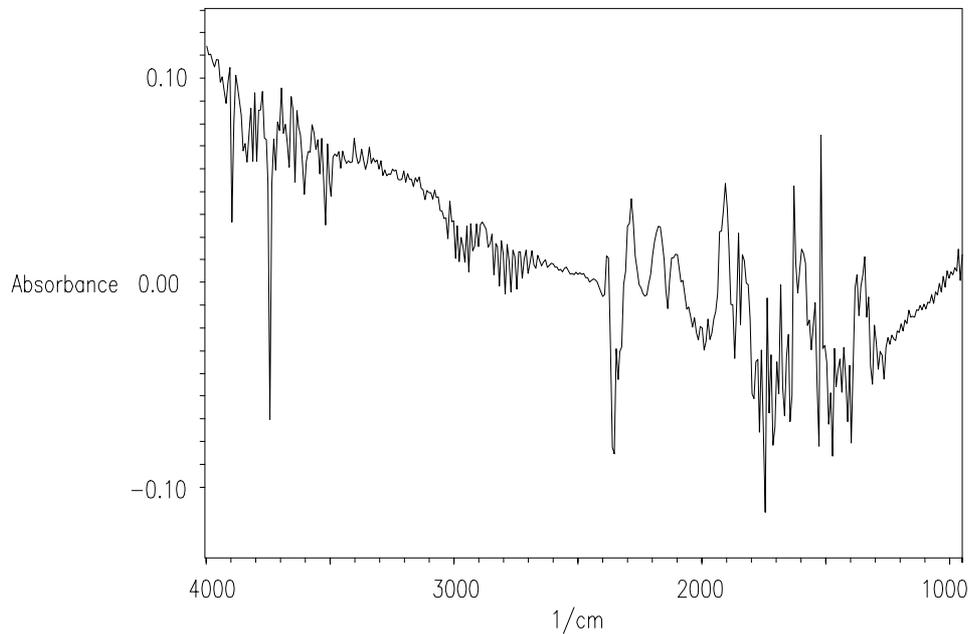


Figur 30 Auswertung eines Messspektrums.

Die Güte der Auswertung kann durch eine Betrachtung des Restspektrums überprüft werden. Das Restspektrum ist die Differenz des gemessenen und des berechneten Spektrums. Wenn dieser Unterschied bei allen Wellenlängen sehr klein ist, konnte die Software bei den vorgegebenen Einstellungen eine gute lineare Kombination der Referenzspektren bilden.

Wenn aber das Restspektrum nicht ausgewertete Signale zeigt, ist dies ein Zeichen dafür, dass das Ergebnis nicht vertrauenswürdig ist, bzw. dass die Messbibliothek nicht vollständig eingerichtet ist, um das Spektrum korrekt zu beschreiben. (Figur 31). Positive Absorptionen sind ein Hinweis dafür, dass in der Probe noch unbekannte Gase

vorhanden sind. Ein weiterer Hinweis für eine schlechte Auswertung ist eine gekrümmte oder gekippte Basislinie im Restspektrum.



Figur 31 Restspektrum einer schlechten Auswertung

Bei guter Auswertung haben die Restpeaks Höhen von weniger als 0,01 Absorptionseinheiten.

6.5 Multi-Komponenten FT-IR Analyse von unbekanntem Gasgemischen

Die wichtigsten Aufgaben für FT-IR Spektrometer sind die qualitative und quantitative Analyse von unbekanntem Gasgemischen (17, s. 285.). Bei Mehrkomponentenmessung liegt das Gemischspektrum vor und es ist nicht bekannt, welche Gase mit welchen Konzentrationen vorliegen.

Bis jetzt hat man Gasphasenspektren auf einem FT-IR Spektrometer bei maximaler Auflösung aufgenommen, und anschließend versucht Komponenten im Spektrum visuell oder per Computer zu identifizieren. Es gibt kommerzielle Suchprogramme, die eine Korrelation zwischen dem beobachteten Spektrum und Bibliotheksspektren herstellen.

Normalerweise wird hier die Subtraktionstechnik angewendet: das Bibliotheksspektrum wird mit einem Faktor multipliziert und vom beobachteten Gemischspektrum abgezogen. Die Konstante, aus der wiederum die Konzentration errechnet wird, wird so gewählt, dass

das Komponentenspektrum nach der Subtraktion gerade vom Probenspektrum verschwindet. Diese Methode erfordert eine hohe Auflösung ($0.1-0.5 \text{ cm}^{-1}$) und ist nur von einem geschulten Anwender auszuführen und schwierig zu automatisieren.

Der GASMET™ Gasanalysator arbeitet nach einer neuen Methode (17, s. 286.). Diese basiert auf niedriger Auflösung (8 cm^{-1}) und dem Mehrkomponenten Algorithmus CALCMET™, wo die Auflösung kein begrenzender Faktor ist. Niedrige Auflösung bietet eine Reihe von Vorteilen in der Gasanalyse, wie z.B. kurze Messzeiten, kurz genug für die Prozesskontrolle. Da weniger Spektraldaten benötigt werden, sind auch die Rechenzeiten kürzer, auch wenn nur ein normaler PC verwendet wird. Es sind Mess- und Rechenzeiten von 1 Sekunde möglich.

Der Algorithmus Classical Least Squares (CLS, modifiziert) des GASMET™ wurde von Saarinen und Kauppinen entwickelt (32). Er verwendet vorberechnete Informationen, um die Auswertung so einfach und schnell wie möglich zu gestalten. Es wird ein Satz von Referenzspektren für die Auswertung vorgegeben. Hieraus wird ein Satz orthogonaler Vektoren vorbereitet.

Mit s wird das gemessene Spektrum beschrieben und mit $\{K^j \mid j=1, \dots, m\}$ der Satz von Referenzspektren aus der Bibliothek, mit dem s erklärt werden soll. Man verwendet die Absorptionsskala, wobei die Referenzen eventuell noch linearisiert sind. Nach dem Beer'schen Gesetz ist s eine lineare Kombination aller Spektren K^j :

$$s = \sum_{j=1}^M x_j K^j \quad (17)$$

Die Aufgabe ist nun, jeden einzelnen Koeffizienten x_j zu bestimmen, mit denen s am besten erklärt wird. Aus den einzelnen x_j und den zugehörigen Referenzkonzentrationen lassen sich dann die realen Konzentrationen errechnen.

Weil die Spektren aus einzelnen Punkten v_1, \dots, v_n bestehen, können s und K^j als Vektoren behandelt werden:

$$x_1 \begin{pmatrix} K_{11} \\ K_{21} \\ M \\ K_{N1} \end{pmatrix} + x_2 \begin{pmatrix} K_{12} \\ K_{22} \\ M \\ K_{N2} \end{pmatrix} + K + x_M \begin{pmatrix} K_{1M} \\ K_{2M} \\ M \\ K_{NM} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ M \\ S_N \end{pmatrix} \quad (18)$$

Diese Gleichung kann zur Matrixgleichung vereinfacht werden, indem alle Vektoren in einer Matrix K zusammen gefasst werden:

$$Kx = s \quad (19)$$

wobei

$$K = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{21} & K & K_{1M} \\ K_{21} & K_{22} & K & K_{2M} \\ M & M & & M \\ K_{N1} & K_{N2} & K & K_{NM} \end{pmatrix}$$

und x der Koeffizientenvektor ist

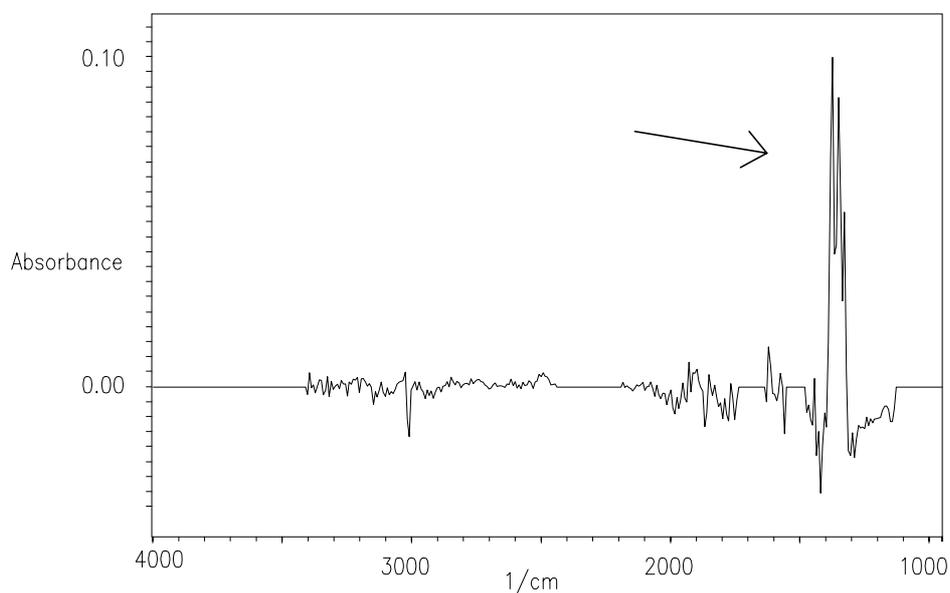
$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ M \\ x_M \end{pmatrix}$$

Alle Spektren, die aus einem Satz von M reinen Spektren erklärt werden können, lassen sich in der Form Kx ausdrücken. Auch wenn der Satz $\{K^j \mid j=1, \dots, M\}$ alle Komponenten des Gemischen einschließt, enthält das Spektrum immer Signalrausch, so dass s nie exakt in dem durch die Vektoren K_j erzeugten Vektorraum liegt. (32, s. 1-6, 33, s. 953-954, 34). Deshalb besteht die Aufgabe noch darin, den Restvektor $s - Kx$ zu minimieren.

Die Konzentrationen können mit diesem Verfahren schnell berechnet werden. Die Referenzspektren in der Messbibliothek können zudem leicht ausgetauscht werden, so dass das System flexibel verschiedene Rechnungen erlaubt. Es gibt kein Problem mit dem Hintergrund, weil dieser mathematisch generiert und berücksichtigt werden kann. Aus dem Unterschied zwischen dem gemessenen und berechneten Spektrum kann die Güte der Auswertung abgeschätzt werden. Figur 30 illustriert die CALCMET™ Analyse.

Falls das unbekannte Spektrum Komponenten enthält, die nicht in der Messbibliothek angegeben sind, so lassen sich deren Signale oft im Restspektrum beobachten. Das

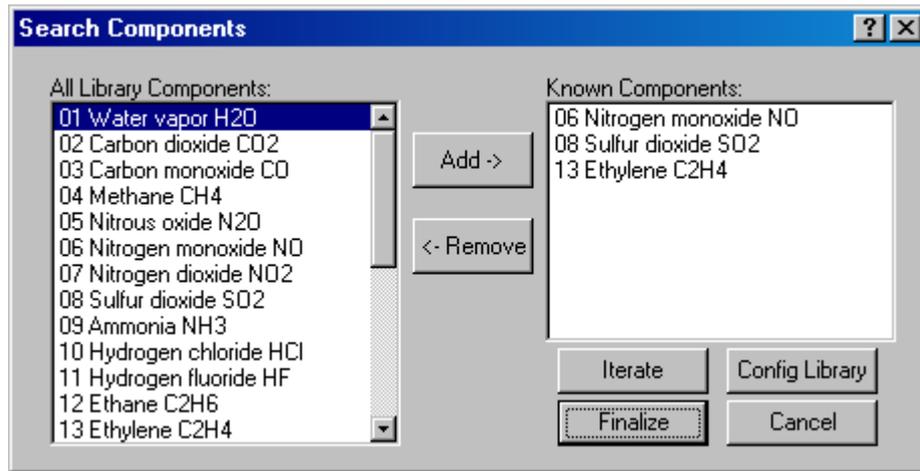
Restspektrum sollte bei quantitativen Messungen immer betrachtet werden um sicherzustellen, dass bei der Auswertung keine der Hauptkomponenten vergessen wurde.



Figur 32 Restspektrum zeigt Signale von nicht ausgewertetem SO₂.

6.5.1 CALCMET™ Bibliothekssuche

Die Software CALCMET™ für Windows besitzt auch eine Funktion zur Bibliothekssuche unbekannter Komponenten. Die Funktion basiert auf dem gleichen modifizierten CLS Algorithmus wie bei der normalen quantitativen CALCMET™ Analyse. Die Funktion gibt Vorschläge, welche unbekannt Komponenten in der Gasprobe sein können. Dazu muss zuerst eine Bibliothek ausgewählt werden, in der alle infrage kommenden Referenzspektren und Auswerteparameter vorgegeben sind.



Figur 33 Bibliothekssuche.

Wenn die Funktion Bibliothekssuche aktiviert wird, erscheint zuerst ein Dialogfenster mit den Bibliothekskomponenten auf der linken Seite. (Figur 33). Rechts kann eine Liste generiert werden, mit den Komponenten, die bereits bekannt sind. Diese Liste muss zuerst erstellt werden. Optionell kann auch durch die Funktion „Iterate“ nacheinander nach den wahrscheinlich vorhandenen Komponenten automatisch gesucht werden. Danach erfolgt die Ausführung der Funktion „Finalize“ und die Ergebnistabelle lässt sich betrachten. Alternativ kann das System auch gleich eine Messbibliothek aus den Ergebnissen erzeugen (Config Library).

| Component | Probability | Fit | Concentration |
|------------------------------|-------------|---------------|---------------|
| 08 Sulfur dioxide SO2 | 43 | 100.00 | 101.00 |
| 06 Nitrogen monoxide NO | 1 | 99.49 | 2.24 |
| 13 Ethylene C2H4 | 0 | 80.42 | 2.66 |
| | 0 | 0.00 | 0.00 |
| | 0 | 0.00 | 0.00 |
| | 0 | 0.00 | 0.00 |
| | 0 | 0.00 | 0.00 |
| | 0 | 0.00 | 0.00 |
| | 0 | 0.00 | 0.00 |
| | 0 | 0.00 | 0.00 |

Line=0 Next=0 p=1013 d= 240 T=180 O2= 1.00 Aux= 1.00 Ts= -1

Figur 34 Ergebnis der Bibliothekssuche

In der Ergebnistabelle wird eine Liste von Komponenten gezeigt, die sich wahrscheinlich in der Probe befinden. (Figur 34). Die Auswertung basiert immer auf der ausgewählten Bibliothek und den aktuellen Einstellungen. Die wahrscheinlichsten Komponenten stehen oben. Die Komponenten mit höchster Wahrscheinlichkeit sind markiert.

In der Spalte „Fit“ ist angegeben, wie gut das Referenzspektrum der Komponenten in das Messspektrum passt. Der Wert sollte nahe bei 100 liegen. Zudem sollte die angegebene Konzentration über der Nachweisgrenze liegen. Aus den beiden Werten ermittelt die Software einen Wahrscheinlichkeitswert. Konzentrationen in %-Vol. werden in ppm umgerechnet.

LITERATURZITATE

1. Jaakkola, P., Industrial Applications of Low Resolution FT-IR Gas Phase Spectrometry. Turku 1997. Turun yliopiston julkaisuja A I 222. 115 s. ISBN 951-29-0991-X
2. Boeker, E. & Grondelle, R., Environmental Physics, Second edition. John Wiley & Sons, Chichester, England 1999, 435 s. ISBN 0-471-99779X
3. Mitra, S. & Kebbekus B.B., Environmental Chemical Analysis, Blackie Academic & Professional, London, England 1998, 323 s. ISBN 0-7514-0456-X
4. Stuart, B. & George, W. & McIntyre, P., Modern Infrared Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester, England 1996, 177 s. ISBN 0-471-95916-2
5. Mäkelä, M. & Mäkelä, R. & Siltanen. O., Insinöörikoulutuksen fysiikka, Second edition. Tammertekniikka, Tampere, Finland 1995, 308 s. ISBN 951-9004-55-6
6. Hollas, J.M., Modern Spectroscopy. Third edition. John Wiley & Sons, Chichester, England 1996, 381 s. ISBN 0-471-96522-7
7. Schwedt, G. The Essential Guide to Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Chichester, England 1997, 232 s. ISBN 0-471-97412-9
8. Härkönen, S. & Lähteenmäki, I. & Välimaa, T. Teollisuuden mittaustekniikka – Analyysimittaukset. Opetushallitus, Helsinki, Finland 1992, 161 s. 951-37-0874-8
9. Shriver, D.F. & Atkins P.W. & Langford, C.H., Inorganic Chemistry, Second edition. Oxford University press, Oxford, United Kingdom 1994, 819 s. ISBN 0-19-855397-8
10. Williams, D.H. & Fleming, I., Spectroscopic methods in organic chemistry, Fifth edition. McGraw-Hill Book Company, London, United Kingdom.
11. Jaarinen, S. & Niiranen, J., Laboratorion analyysitekniikka. Oy Edita Ab, Helsinki, Finland 1995, 193 s. ISBN 951-37-1614-7
12. Jaakkola, P. GASMET™ DX-4000 Instruction Manual. Temet Instruments, Finland 2000, 29 s.
13. Stuart, B. Biological Applications of Infrared Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester, England 1997, 187 s. 0-471-97413-7
14. Meislich, H. & Nechamkin, H. & Sharefkin, J., Theory and problems of Organic Chemistry. McGraw-Hill Publishing Company, New York, United States 1977, 465 s. ISBN 0-07-041457-2

15. Willard, H. & Merritt, L. & Dean, J. & Settle, F., Instrumental Methods of Analysis, seventh edition. International Thomson Organisation, Belmont, United States of America 1988. ISBN 0-534-98144-5.
16. Bell, J.B. Introductory Fourier Transform Spectroscopy. Academic Press, New York, United States 1972, 370 s. ISBN 70-182606
17. Kauppinen, K. & Hollberg, M., Spectrometers, Infrared. Encyclopedia of Applied Physics Vol. 19(1997), s. 265-287.
18. Zajac, A. & Hecht, E., Optics. Addison-Wesley Publishing Company, Canada 1977, 551 s. ISBN 0-201-02835-2
19. Chamberlain, J. The Principles of Interferometric Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester, Great Britain 1979, 343 s. ISBN 0-471-99719-6
20. Kauppinen, J., What Is FT-IR All About?, Turku 1999. University of Turku, Opetusmoniste, 16 s.
21. Torvela, H. Päästönmittausten perusteet. Opetushallitus, Helsinki, Finland 1993. ISBN 951-37-1025-4
22. Jaakkola, P. & Tate, J.D. & Paakkunainen, M. & Kauppinen, J. & Saarinen, P., Instrumental Resolution Considerations for Fourier Transform Infrared Gas-Phase Spectroscopy. Applied Spectroscopy Vol. 51(1997)8, s.1159-1167.
23. Larjava, K.T. & Tormonen, K.E. & Jaakkola, P. Roos, A.A., Field Measurements of flue gases from Combustion of Miscellaneous Fuels Using a Low-Resolution FTIR Gas Analyzer. Journal of the Air & Waste Management Association Vol. 47(1997), s. 1284-1290.
24. Instrumental Resolution Considerations for Fourier Transform Gas-Phase Spectroscopy. Applied Spectroscopy. Vol. 51(1997)8.
25. Jaakkola, P. Technical Information for PowerPoint Year 2000. Helsinki 2000. Temet Instruments Oy, PowerPoint presentation, 25 s.
26. Pat. U.S. 5.457.531. Movable mirror mounting mechanism in a scanning interferometer, Temet Instruments Oy, Finland (Räsänen, J.). App. 259.254, 1994-06-13 Publ. 1995-10-10. 7 s.
27. Kauppinen, J.K. & Salomaa, I.K. & Partanen J.O., Carousel interferometer. Applied Optics Vol. 34(1995)27, s. 6081-1085.

28. Stenman, F., High Efficiency Gas Cells for GASMET. 1999. Powerpoint presentation. 8 s.
29. Ferraro, J.R. & Krishnan, K. Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Industrial and Laboratory Chemical Analysis. Academic Press, San Diego, United States 1990, 519 s. ISBN 0-12-254124-1
30. Fritz, J.S. & Schenk G.H., Quantitative Analytical Chemistry, Fifth edition. Prentice Hall, New Jersey, United States of America 1987, 544 s. ISBN 0-205-10480-0
31. Peltomäki, T., CALCMET™ for Windows 95 User's Guide and reference manual. Temet Instruments Oy, Helsinki 2000, 92 s.
32. Pat. U.S. 5.313.406. Procedures for Analyzing Multicomponent FT-IR Spectra for Unknown Mixtures of Gases, Temet Instruments Oy, Finland (Kauppinen, J. Saarinen, P.). App. 896.689, 1992-06-10. Publ. 1994-05-17. 13 s.
33. Saarinen, P. & Kauppinen, J., Multicomponent Analysis of FT-IR Spectra. Applied Spectroscopy Vol. 45(1991)6, s. 953-964.
34. Kauppinen, J. & saarinen, P. & Dahlqvist, M. & Hollberg, M., Analytics and control of odorous substances of forest industry. National Board Waters and the Environment (1992).

ANHANG 1

Glossar 1 (2)

| | |
|--|---|
| Absorption | Ein Maß für die durch die Probe absorbierte Infrarotstrahlung als Funktion der Frequenz |
| Apodisation | Modifikation der Linienform durch Multiplikation des Interferogramms mit einer Wichtungsfunktion, deren Höhe sich mit der optischen Wegdifferenz ändert |
| Hintergrundspektrum | Einstrahlspektrum ohne Probe , enthält alle Geräteparameter |
| Basislinie | Grundlinie des Signals im Absorptionsspektrum |
| Strahlteiler | Ein optisches Teil im Interferometer, welches die Hälfte des Eingangsstrahles durchlässt und die andere Hälfte reflektiert |
| Beer'sches Gesetz | Das Gesetz welches den linearen Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration beschreibt (auch Lambert-Beer Gesetz) |
| Katzenaugen Retroreflektor | Eine optische Komponente, die einen Eingangsstrahl in gleicher Richtung zurück reflektiert |
| Cube Corner (Würfecken) Retroreflektor | Eine optische Komponente, die einen Eingangsstrahl in gleicher Richtung zurück reflektiert; ein Cube Corner besteht aus 3 aufeinander senkrecht stehenden Spiegeln |
| Detektor | Die Komponente, welche die Intensität der IR Strahlung misst und in ein elektrisches Signal umwandelt |
| Fast Fourier Transformation | Algorithmus zur schnellen Ausführung der Fourier Transformation (FFT) |
| Frequenz | Anzahl der Schwingungen pro Zeit (meist in Sekunden) |
| Fourier Transformation | mathematischer Algorithmus, um aus dem Interferogramm Spektraldaten zu erhalten. Hierbei wird das Intensitätssignal als Funktion der Zeit in ein Signal als Funktion der Wellenlänge umgeformt. |
| Infrarot | Elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von $0.75 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$ ($14000 - 10 \text{ cm}^{-1}$). |
| Interferogramm | Lichtintensität gemessen als Funktion des optischen Wegunterschieds |
| Interferometer | Optisches Teil, welches ein Interferenzsignal der IR Strahlung erzeugt. |
| Bandenbreite | Die Breite eines Absorptionspeaks bei halber Peakhöhe, angegeben in Wellenzahlen |
| Rausch | Gemessenes Signal, welches nicht von der Probe erzeugt wird. |
| Normalschwingung | Eine harmonische Bewegung von Atomen im Molekül. Die gesamte Schwingungsenergie eines Moleküls kann durch einige wenige voneinander unabhängigen Normalschwingungen beschrieben werden.. |

ANHANG 1

Glossar 2 (2)

| | |
|---------------------------|--|
| Referenzspektrum | Ein Spektrum einer Komponente mit bekannter Konzentration, welches zur Quantifizierung herangezogen wird. |
| Auflösung | Die Grenze, bei der sich die Absorptionen zweier Frequenzen noch unterscheiden lassen |
| Signal/ Rausch Verhältnis | Das Verhältnis der Höhe des gemessenen Signals zur Amplitude des Grundrauschens an der gleichen Stelle des Spektrums. |
| Spektrum | Graphische Darstellung der Transmission der IR Strahlung durch das Gas gegen die Wellenlänge |
| Transmission | Verhältnis der IR Strahlungsintensität die durch die Probe geht zur IR Strahlung, die in das System eintritt. |
| Wellenlänge | Eine andere Form die Frequenz der IR Strahlung auszudrücken: der Abstand zweier Wellen bei Schwingungen |
| Wellenzahl | Anzahl der Wellenlängen in einem Zentimeter. Wenn die Wellenlänge 10 μm ist, beträgt die Wellenzahl 1000 cm^{-1} . |

ANHANG 2

Gruppenfrequenzen

| $\bar{\nu}$, cm^{-1} | Structure |
|--------------------------------|--|
| 1050–1400 | C—O (in ethers, alcohols and esters) |
| 1150–1360 | SO ₂ (in sulfonic acid derivatives) |
| 1315–1475 | C—H (in alkanes) |
| 1340, 1500 | NO ₂ |
| 1450–1600 | C=C bond in aromatic ring (usually shows several peaks) |
| 1620–1680 | C=C |
| 1630–1690 | C=O (in amides O=C—N) |
| 1690–1750 | C=O (in carbonyl compounds and esters) |
| 1700–1725 | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ (in carboxylic acids) |
| 1770–1820 | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$ (in acid chlorides) |
| 2100–2200 | C=C |
| 2210–2260 | C≡N |
| 2500 | S—H |
| 2700–2800 | C—H (of aldehyde group) |
| 2500–3000 | O—H in COOH |
| 3000–3100 | C—H (C is part of aromatic ring) |
| 3300 | C—H (C is acetylenic) |
| 3020–3080 | C—H (C is ethylenic) |
| 2800–3000 | C—H (in alkanes) |
| 3300–3500 | N—H (in amines and amides) |
| 3200–3600 | O—H (in H-bonded ROH and ArOH) |
| 3600–3650 | O—H |
| 2100 | O—D |