

# Spektroskopie

im IR- und UV/VIS-Bereich

*Proben, Probengefässe,  
Probenvorbereitung*

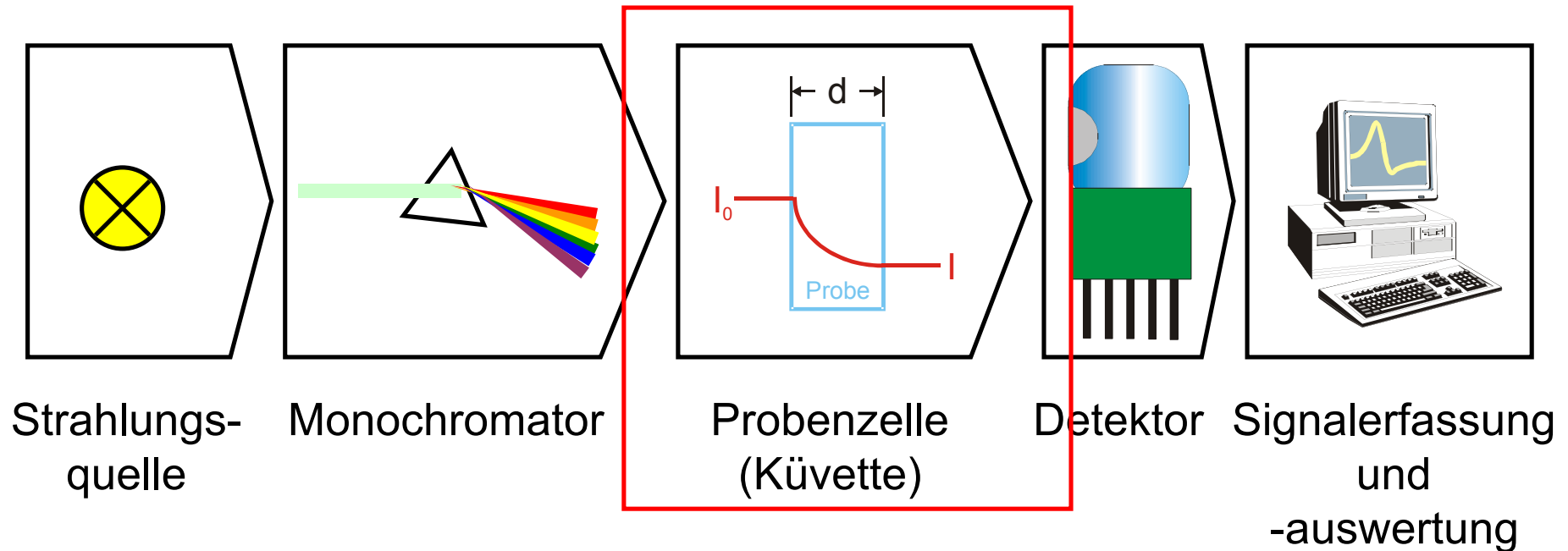
Dr. Thomas Schmid

HCI D323

[schmid@org.chem.ethz.ch](mailto:schmid@org.chem.ethz.ch)

<http://www.analytik.ethz.ch>

# Allgemeiner Aufbau eines Spektrometers



## UV- und VIS-Bereich:

Anregung elektronischer Übergänge in den äußeren Schalen  
(Valenzelektronen, chemische Bindungen, nichtbindende Orbitale)

## IR-Bereich:

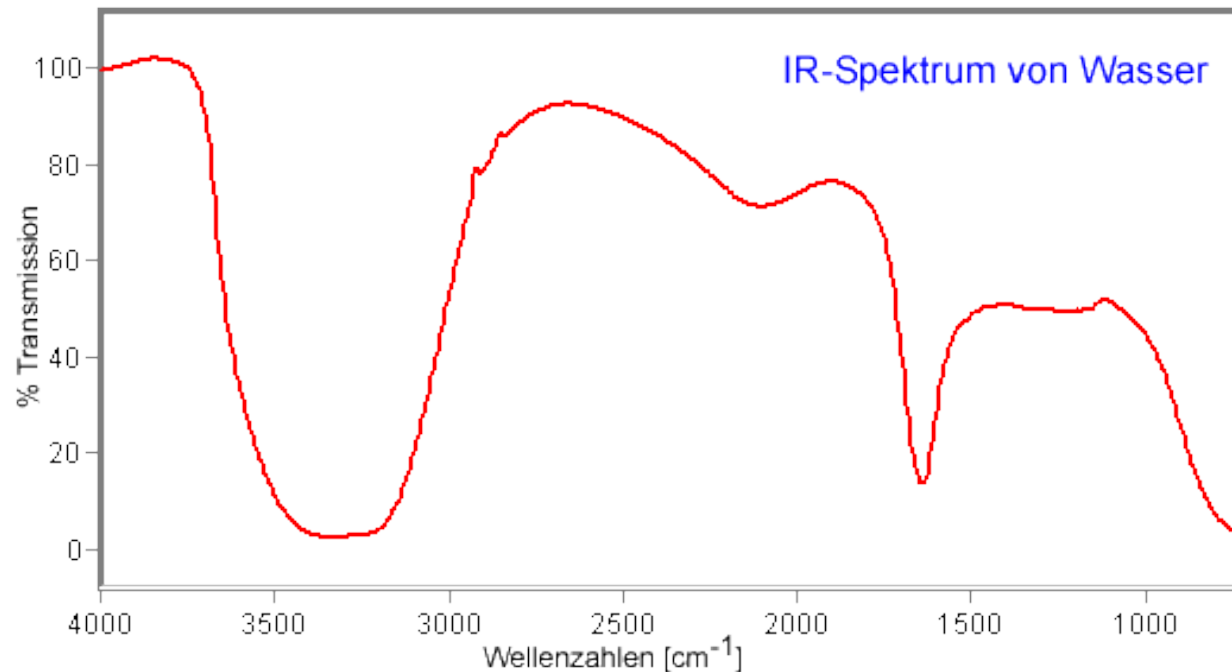
Anregung von Molekülschwingungen

# UV/VIS: Küvetten



- Material: Glas oder Kunststoff für VIS  
Quarz für UV & VIS
- Schichtdicke: 1 mm – 10 cm  
typisch 1 cm
- Probengefäß für flüssige Proben  
(flüssige Reinsubstanz oder Lösung)

# IR: Proben



- Im IR-Bereich kann man nicht mit wässrigen Proben arbeiten, da ...
  - ... Wasser in weiten Teilen des Spektrums stark absorbiert
  - ... Wasser typische Küvettenmaterialien (KBr) angreift
- Glas ist nicht IR-transparent, weshalb man auf andere Fenstermaterialien ausweichen muss (z.B. KBr)

<http://www.chemgapedia.de> – Probenvorbereitung in der IR-Spektroskopie

[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/ir\\_probenvorbereitung.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_probenvorbereitung.vlu.html)

# IR: Gase



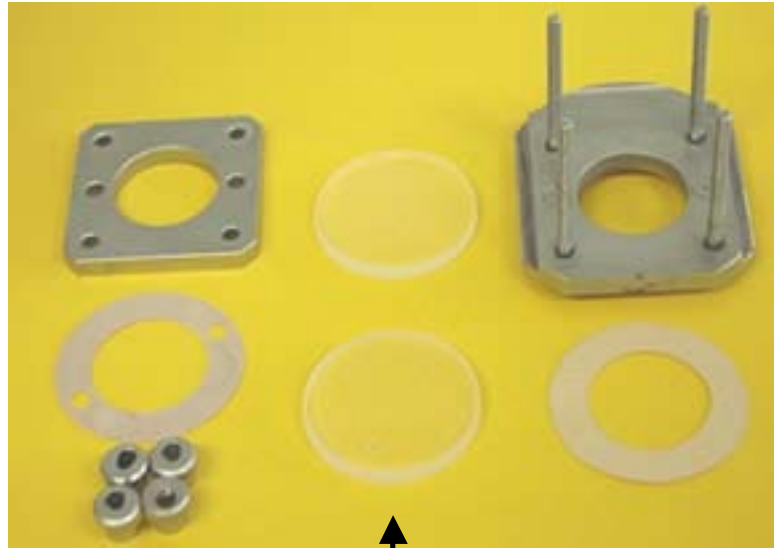
## IR-Gasküvette

Schichtdicken: 5 cm – 20 m

Verlängerung des optischen Pfades durch Mehrfachreflexionen möglich

# IR: Flüssige Proben und Lösungen

Zerlegte IR-Küvette

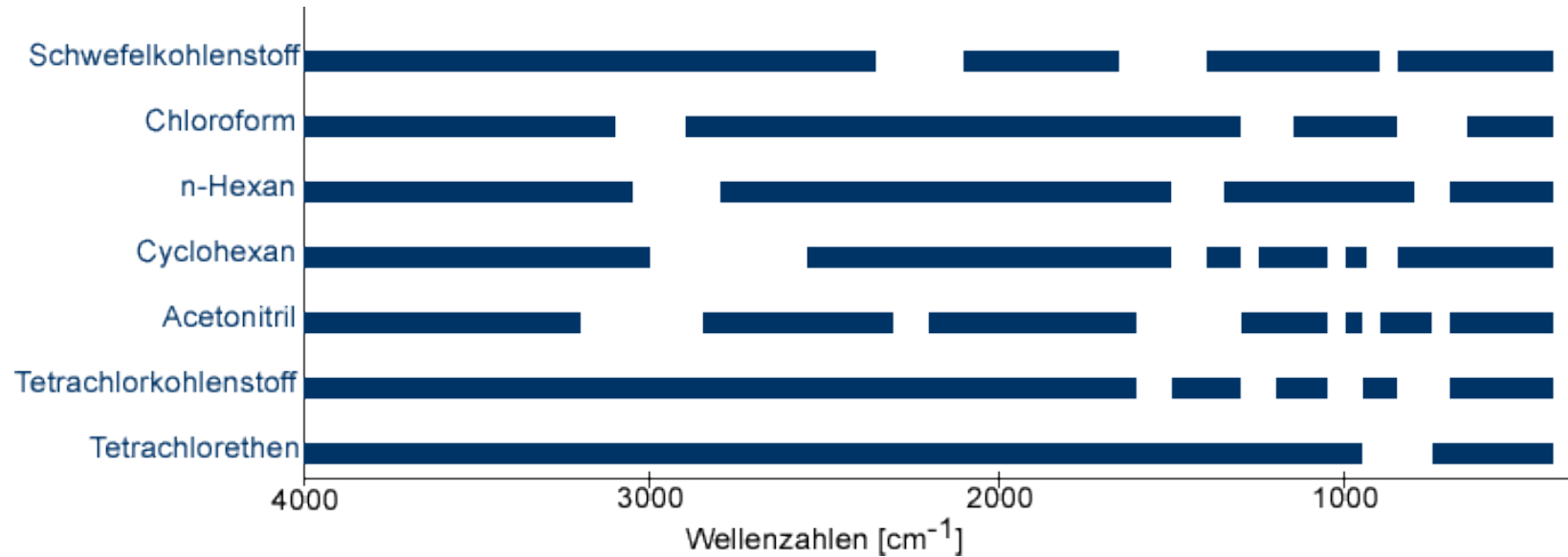


Nicht zerlegbare Küvette mit definierter Schichtdicke



Küvettenfenster aus IR-transparentem Material (z.B. KBr)

# IR: Lösungsmittel

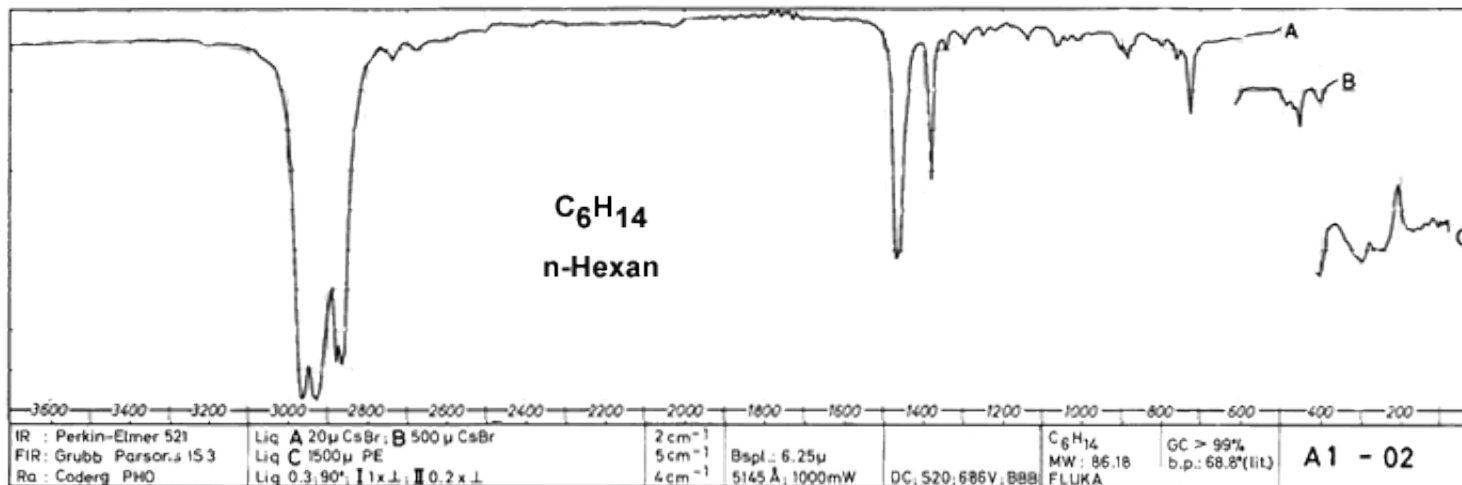
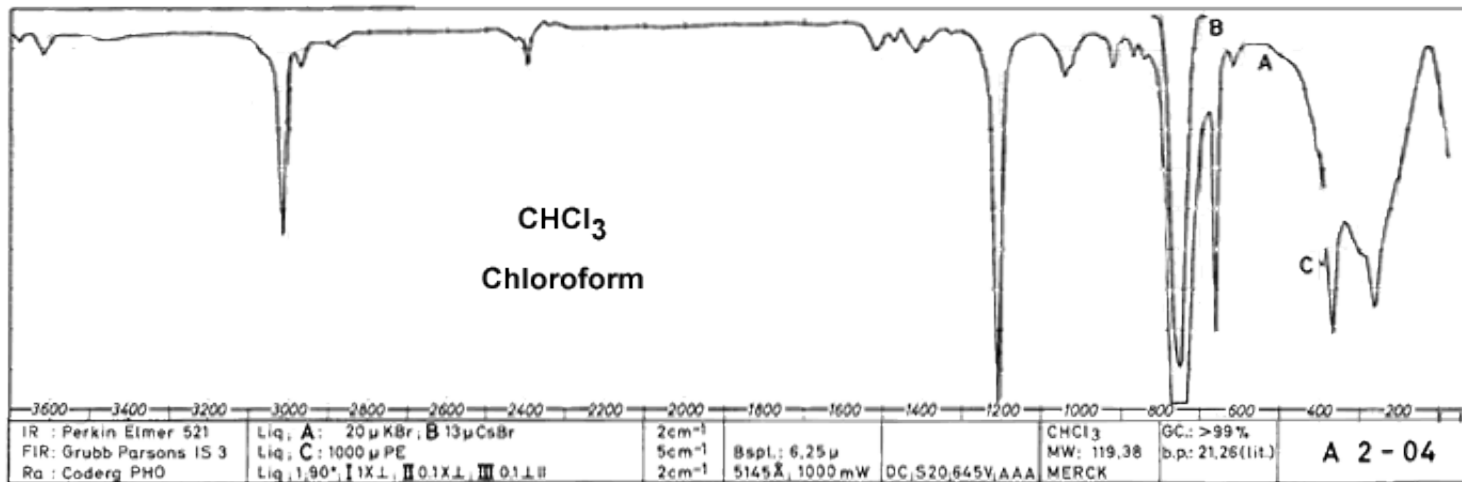


Messbereiche (blaue Balken) in verschiedenen Lösungsmittel (LM)

Die Unterbrechungen entsprechen starken Absorptionsbanden der LM. In diesen Bereichen sind Lösungen in diesen LM optisch dicht ( $T \approx 0\%$ ).

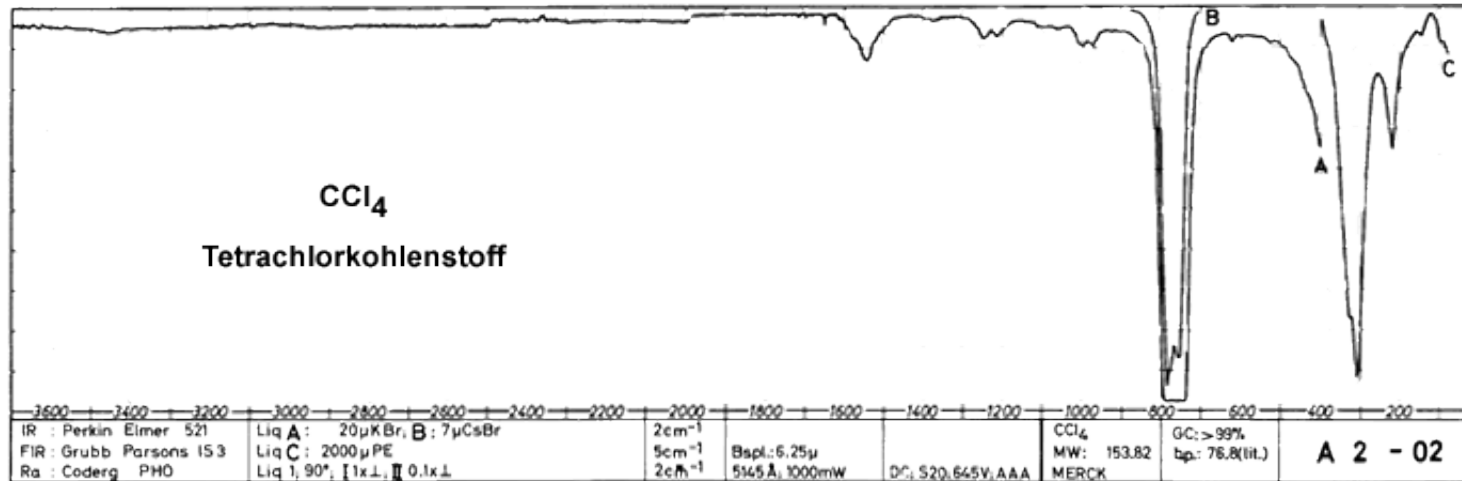
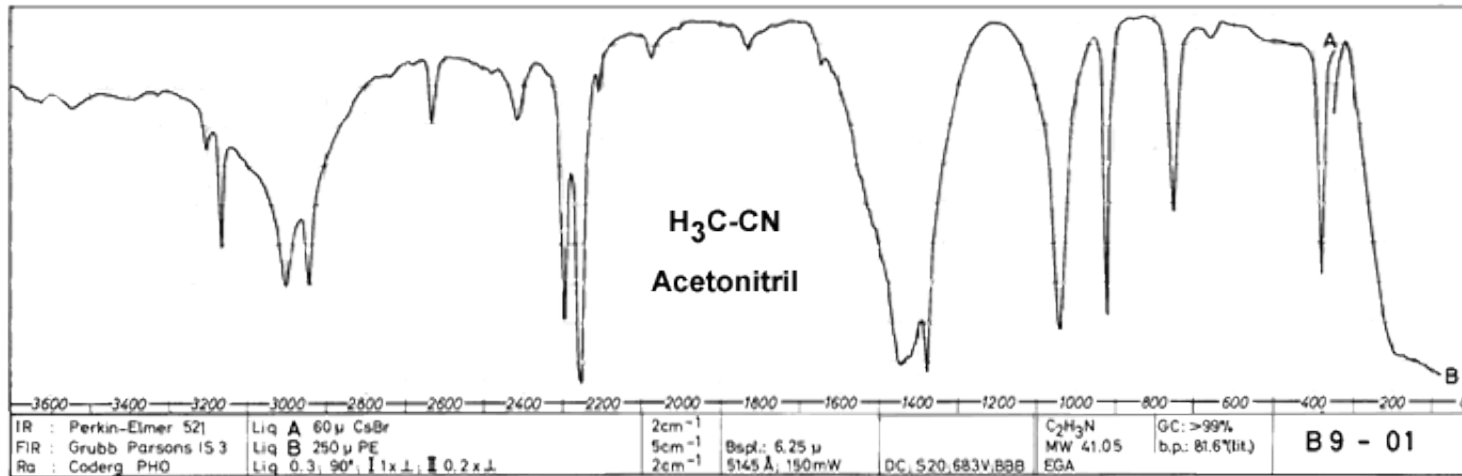
→ Sperrgebiete

# IR: Lösungsmittelspektren



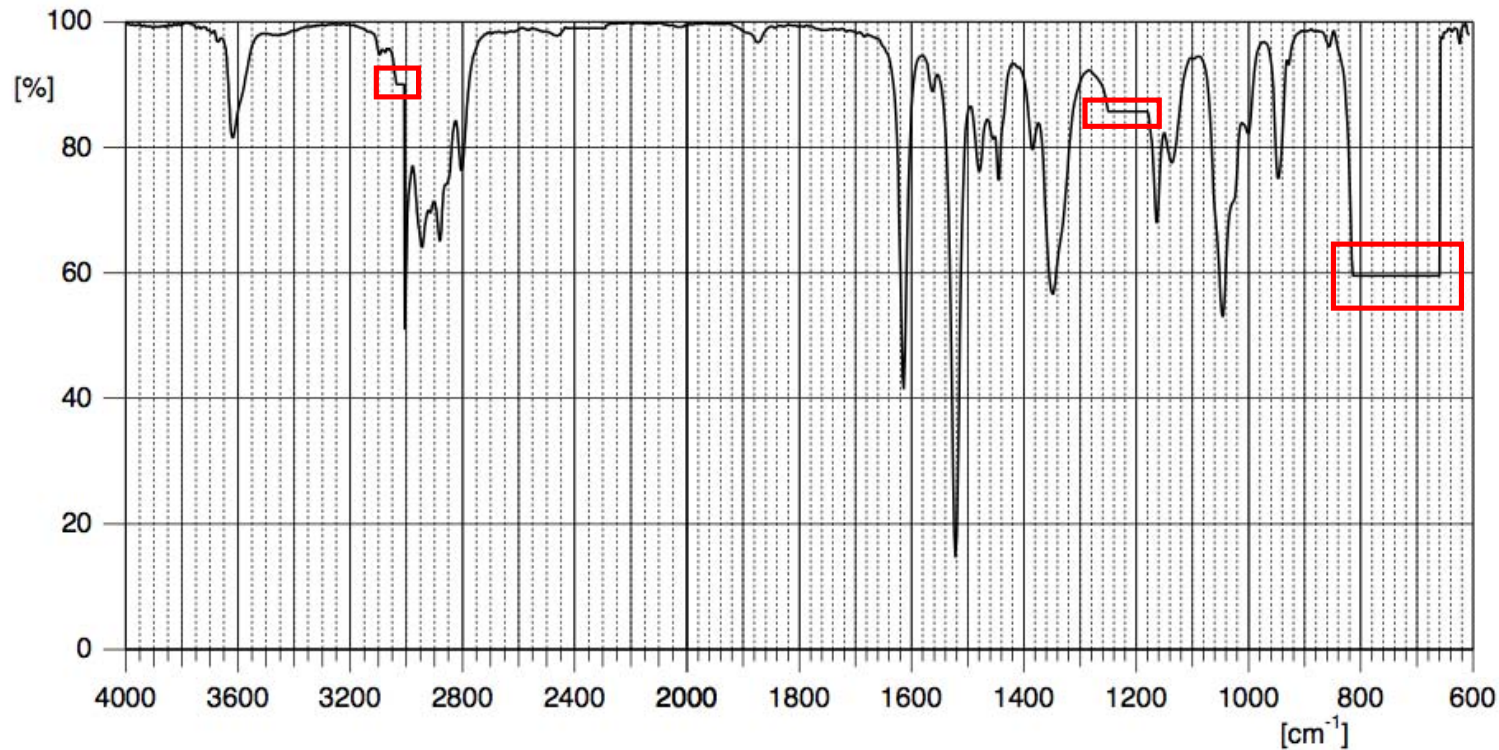


# IR: Lösungsmittelspektren



# IR: Sperrgebiete

IR: Perkin-Elmer Modell FT-IR 1600  
aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$



- Sperrgebiete sind als waagrecht “abgeschnittene” Bereiche im Spektrum zu erkennen
- In diesen Bereichen hat das Lösungsmittel starke Absorptionsbanden, weshalb sich das Spektrum hier nicht auswerten lässt.

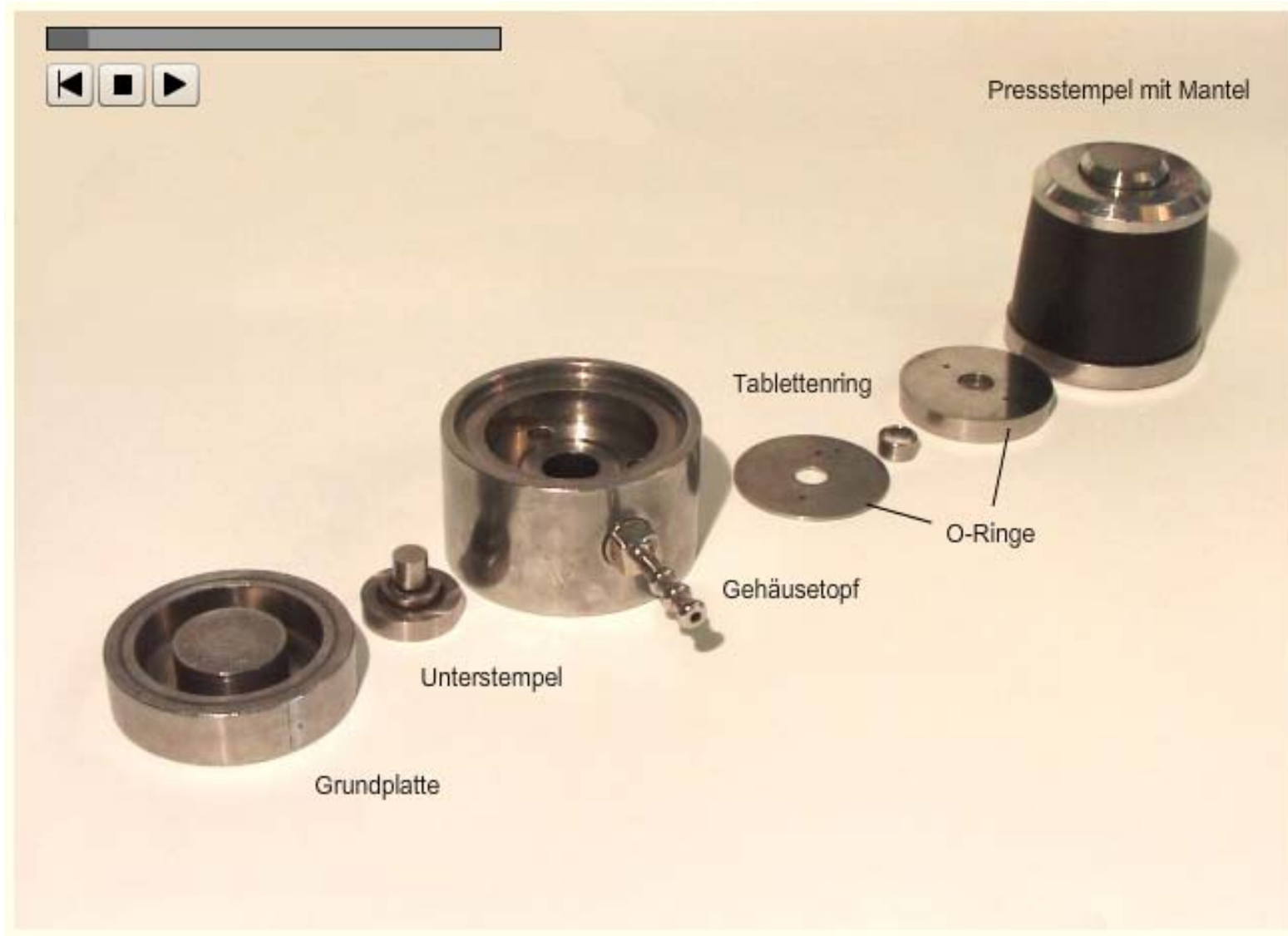
# IR: Feste Proben I: KBr-Presslinge



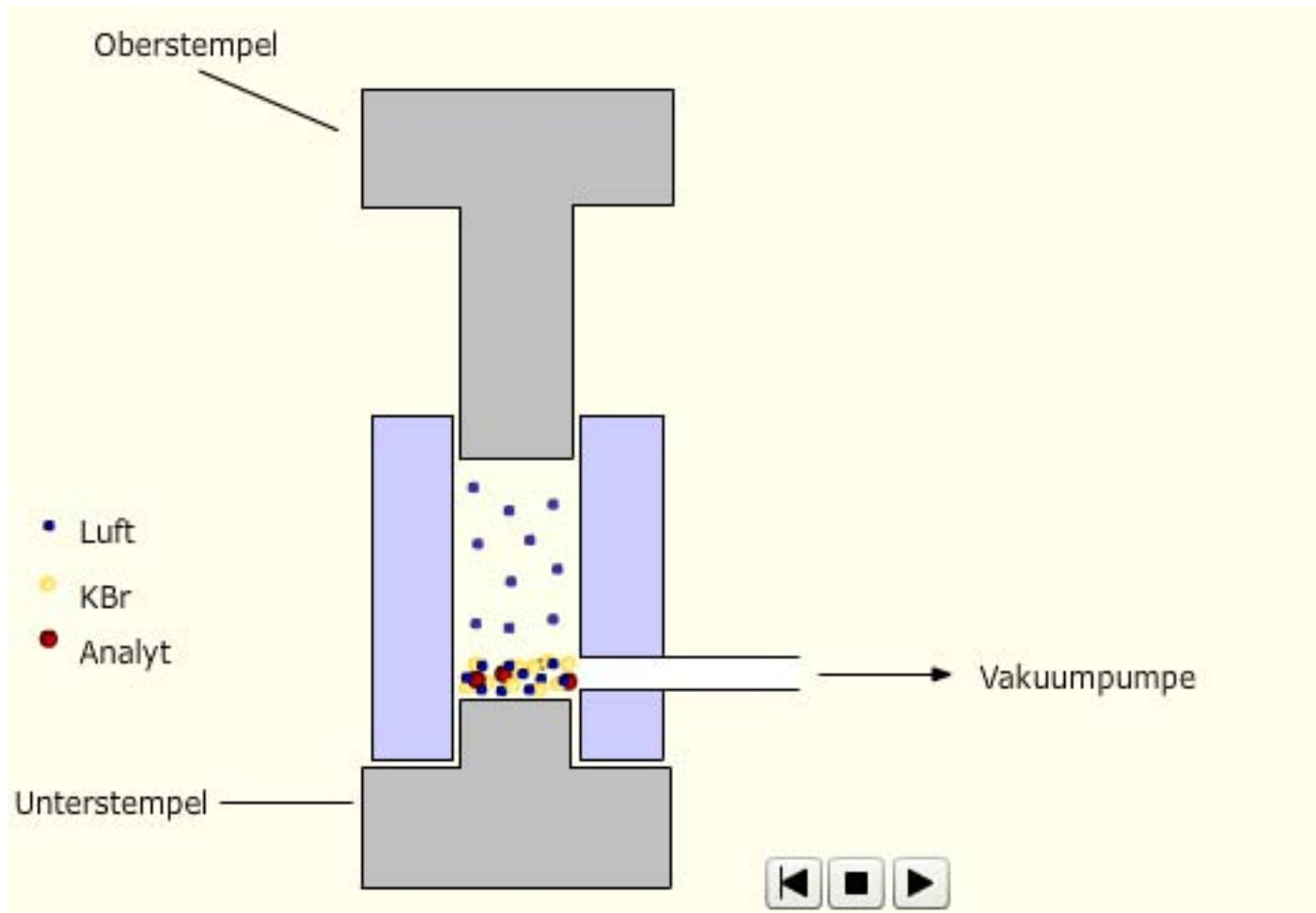
Proben werden mit KBr verrieben und bei 0.7 – 1 GPa zu Scheiben (Presslinge) gepresst.



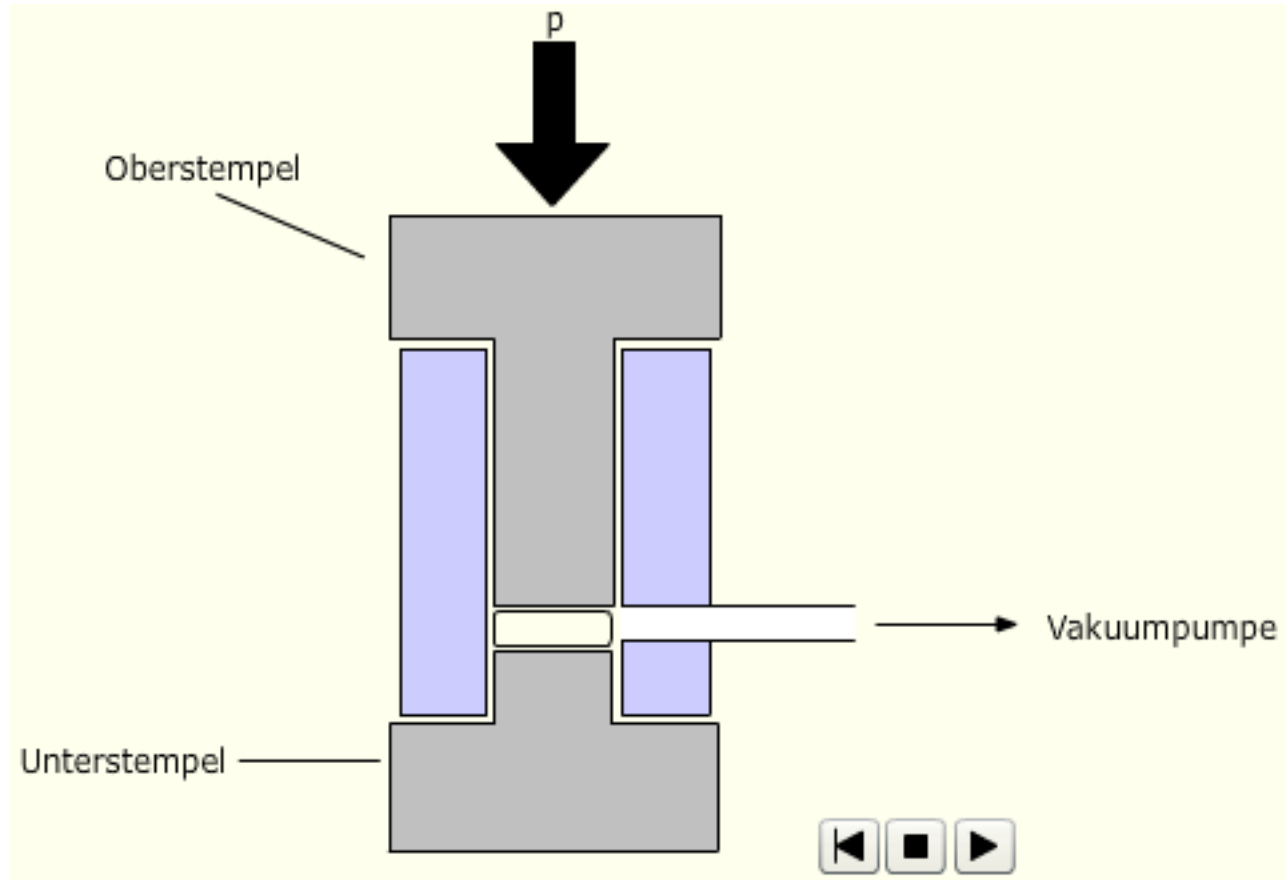
# IR: Feste Proben I: KBr-Presslinge



# IR: Feste Proben I: KBr-Presslinge



# IR: Feste Proben I: KBr-Presslinge

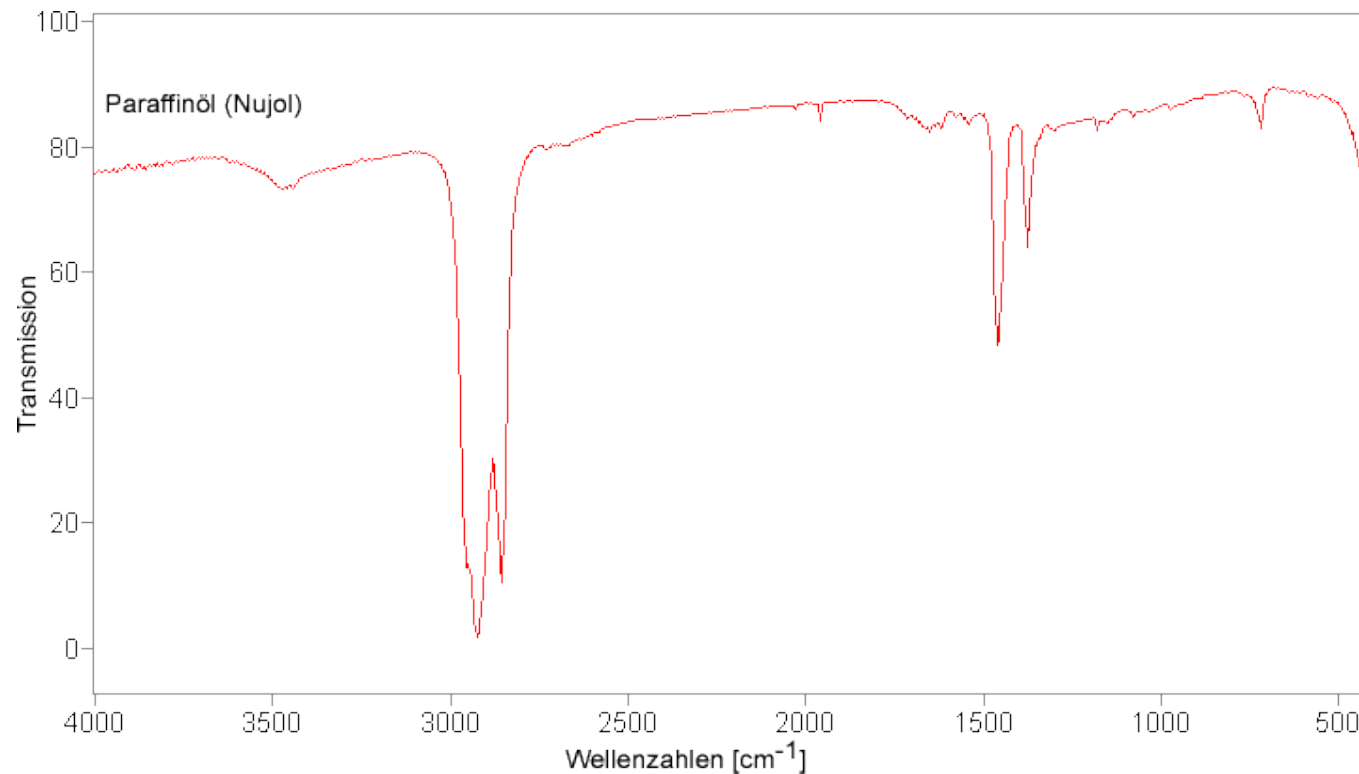


# IR: Feste Proben II: Nujol-Suspension



Proben werden mit Nujol (ein Paraffinöl) verrieben und auf ein Küvettenfenster aufgebracht.

# IR: Feste Proben II: Nujol-Suspension



## Spektrum von Nujol

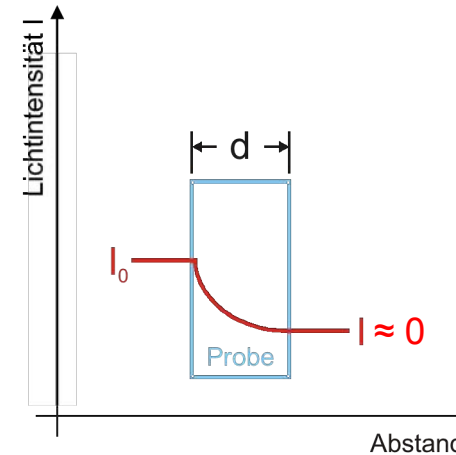
Sollen Probenbanden im Bereich der Nujol-Absorption ausgewertet werden,  
kann auf andere Einbettungssubstanzen (ohne C-H-Bindungen)  
ausgewichen werden.



# Einschränkungen für die IR-Transmissionsspektroskopie

Proben mit  $T \approx 0\%$

- Stark absorbierende Analyten
- Dicke, feste Proben
- Trübe Proben (Lichtstreuung)



Abhilfe: kleine Schichtdicke  $\ell$  (wenn stärkere Verdünnung nicht möglich)

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) c \ell \quad \text{bzw.} \quad T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon(\lambda) c \ell}$$

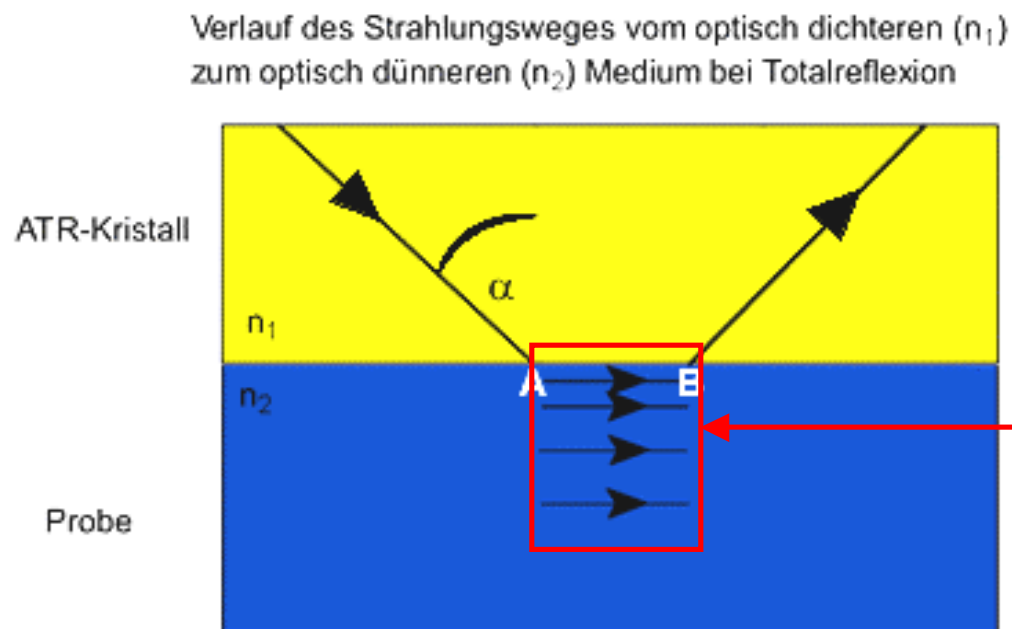
Küvettschichtdicken im Mikrometerbereich sind in der Praxis nicht möglich → Abhilfe: ATR-IR bzw. **ATR-FT-IR**

# ATR-(FT)-IR

ATR = attenuated total reflection / abgeschwächte Totalreflexion

Grenzwinkel der Totalreflexion  $\alpha_g$ :  $\sin \alpha_g = \frac{n_{\text{ATR-Kristall}}}{n_{\text{Probe}}}$

$$n_{\text{ATR-Kristall}} > n_{\text{Probe}}$$



Evaneszentes Feld dringt in die Probe ein und wird in Abhängigkeit vom Absorptionsspektrum abgeschwächt

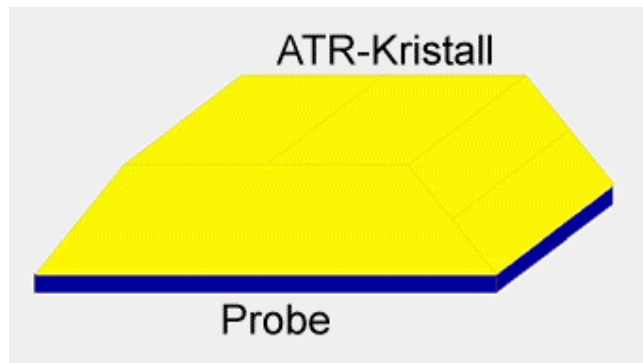
Evaneszentes Feld: exponentiell abklingendes Feld

Eindringtiefe  $\propto \lambda$

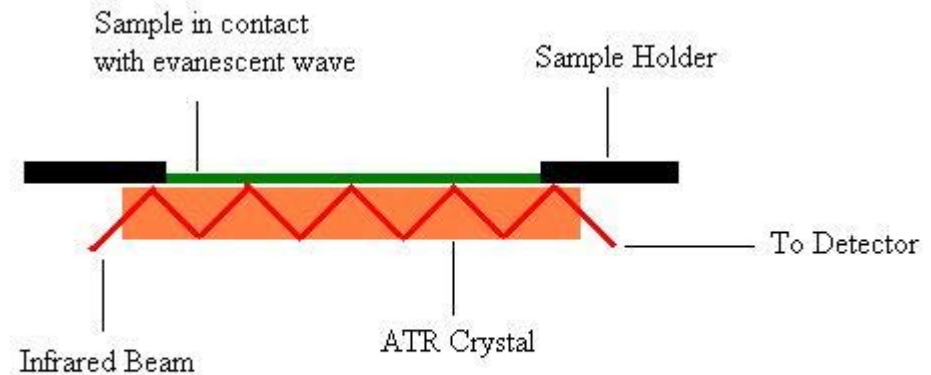
Eindringtiefe(IR): wenige  $\mu\text{m}$

Schichtdicke  $l \propto$  Eindringtiefe

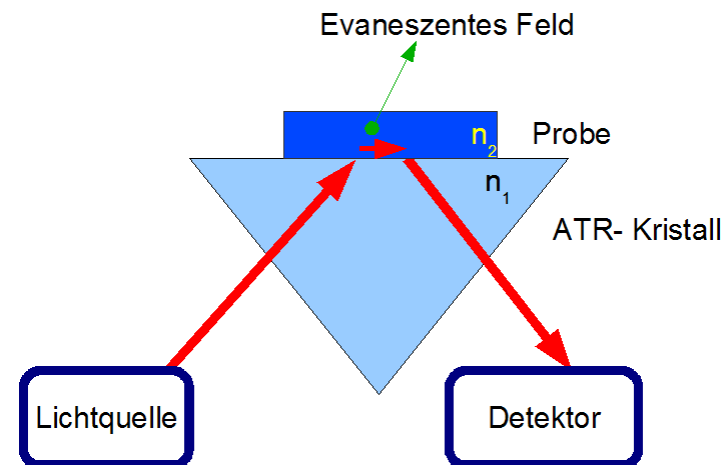
# ATR-(FT)-IR



**ATR-Kristall: Materialien:**  
z.B. Si, Ge, ZnSe, AgCl,  
**Diamant (kostenintensiv,  
aber mechanisch stabil!)**

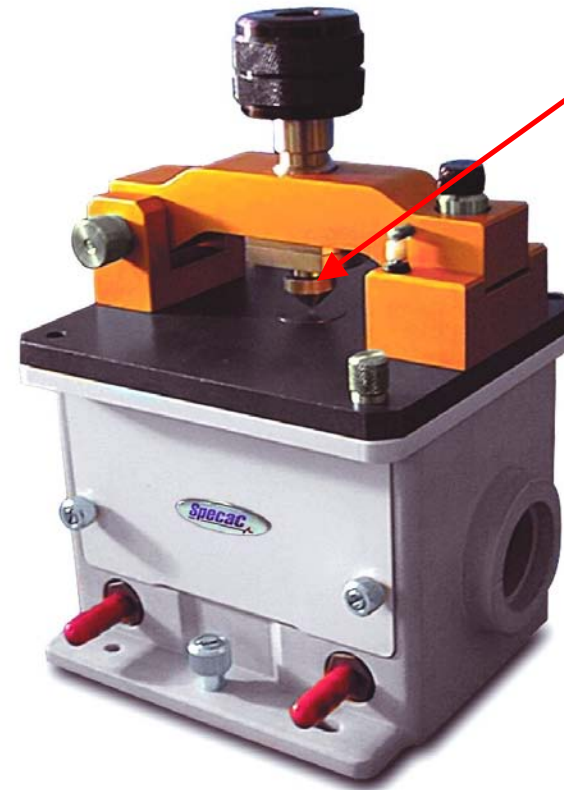
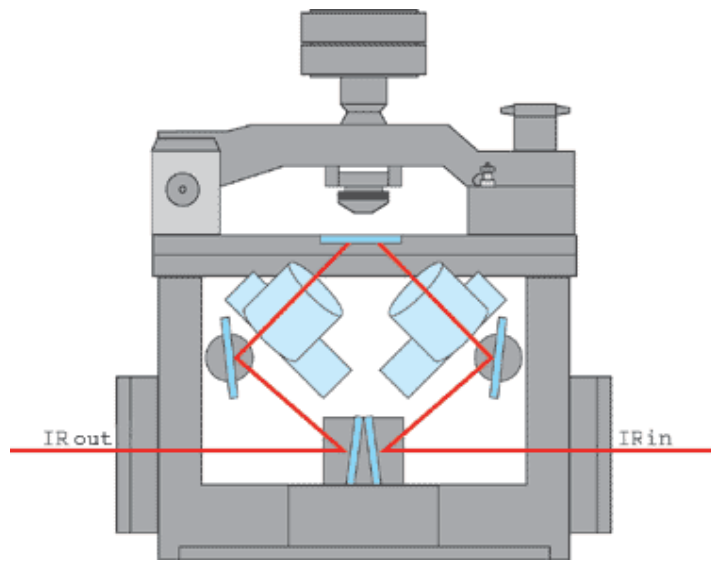


*ATR-Zelle mit Mehrfachreflexionen*



*ATR-Zelle mit Einfachreflexion*

# ATR-(FT)-IR



Vorrichtung  
zum Andrücken  
fester Proben  
(Eindringtiefe  
im  $\mu\text{m}$ -Bereich!)

Golden Gate™: häufigste Variante der ATR-FT-IR-Spektroskopie

# ATR-FT-IR



*FT-IR-Spektrometer mit Golden Gate™-ATR*



# ATR-(FT)-IR

## **Vorteile:**

- Stark absorbierende feste und flüssige Proben messbar
- Dicke feste Proben messbar
- Eine Vielzahl fester Proben lässt sich ohne aufwändige Probenvorbereitung untersuchen
- Oberflächensensitive Methode

## **Nachteile:**

- Intensitätsverhältnisse verschiedener Banden im Spektrum lassen sich nicht 1:1 mit FT-IR-Transmissionsspektren vergleichen (moderne FT-IR-Software ermöglicht aber "ATR-Kompensation")
- Direkter Kontakt zwischen Probe und ATR-Element → Kontamination
- Empfindlichkeit direkt auf der ATR-Oberfläche am höchsten → Kontamination durch z.B. Fingerabdrücke wirken sich aus
- Oberflächensensitive Methode (wenige  $\mu\text{m}$ ) → Vorsicht bei der Interpretation der Ergebnisse geschichteter Proben
- Eindringtiefe ist wellenlängenabhängig

# Zusammenfassung: Proben

**UV/VIS:** Küvetten (Glas für VIS, Quarz für UV/VIS)

---

**IR:**

**Gase:** Gasküvetten mit IR-transparenten Fenstern (z.B. KBr)

**Flüssigkeiten**

**& Lösungen:** Küvetten mit IR-transparenten Fenstern (z.B. KBr)  
ATR-Technik

**Feststoffe:** Lösen z.B. in Chloroform und in Küvette messen  
(Achtung: lösungsmittelspezifische Sperrgebiete!!)

KBr-Pressling  
Nujol-Suspension  
ATR-Technik