

Grundlagen der Instrumentellen Analytik

I. Einführung

Wintersemester 2019/20

Dr. Adam Neuba

0

Gliederung

I. Einführung

- 1.1 Literaturempfehlungen
- 1.2 Instrumentelle Analytik – Ein kurzer Überblick
- 1.3 Instrumentelle Analytik im Studium
- 1.4 Department Chemie – Zentrale Analytik

II. UV/Vis-Spektroskopie

- 2.1 Einordnung der Spektroskopie
- 2.2 Einführung
- 2.3 Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung
- 2.4 Das elektromagnetische Spektrum
- 2.5 Anregungsmöglichkeiten von Molekülen
- 2.6 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie
- 2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie
- 2.8 Probenvorbereitung: Küvetten und Lösungsmittel
- 2.9 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie
- 2.10 Charakteristische Kenngrößen und ihre Definition
- 2.11 Das Bouguer-Lambert-Beer Gesetz
- 2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen
 - Chromophore und org. Verbindungen
 - Alkene und Polyene
 - Einfach substituierte Benzole

Gliederung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

III. Molekülfloreszenz-Spektroskopie

- 3.1 Einführung
- 3.2 Theoretische Grundlagen
- 3.3 Messanordnung in der Fluoreszenzspektroskopie
- 3.4 Messung von Fluoreszenzspektren
- 3.5 Quantitative Fluoreszenzspektroskopie
- 3.6 Anwendung von Fluoreszenzspektroskopie

IV. Infrarot-Spektroskopie

- 4.1 Einführung
- 4.2 Theoretische Grundlagen, Auswahlregel für Schwingungsanregungen mit IR-Strahlung
- 4.3 Freiheitsgarde und Grundschwingungen
- 4.4 Schwingungen bei niedermolekularen Molekülen
- 4.5 Schwingungen in komplexeren Molekülen
- 4.6 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie
- 4.7 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren
- 4.8 Qualitative Spektreninterpretation
- 4.9 Quantitative IR-Spektroskopie

Folie 2

2

Gliederung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

VI. Chromatographie

- 5.1 Literaturempfehlungen
- 5.2 Einführung
- 5.3 1903: das Geburtsjahr der „Chromatographie“
- 5.4 Das Prinzip der Chromatographie
- 5.5 Definition des Begriffs Chromatographie
- 5.6 Entwicklungsrichtungen in der Chromatographie
- 5.7 Die Art des Trennungsvorgangs
- 5.8 Chromatographie im Laboralltag
- 5.9 Die stationäre Phase
- 5.10 Planare Chromatographie: Dünnschichtchromatographie
- 5.11 Dünnschichtchromatographie: Praktische Durchführung
- 5.12 Das innere Chromatogramm
- 5.13 Säulen-Gaschromatographie
- 5.14 Elution in der Säulenchromatographie
- 5.15 Das äußere Chromatogramm
- 5.16 Säulen-Flüssigchromatographie
- 5.17 Kopplungen in der Chromatographie
- 5.18 Van-Deemter-Gleichung

Folie 3

3

Gliederung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

VI. Massenspektrometrie

- 6.1 Historische Einführung
- 6.2 Theoretische Grundlagen
- 6.3 Wie ist die „Masse“ definiert?
- 6.4 Nominelle Masse, Exakte Masse, Isotope
- 6.5 Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers
- 6.6 Das Vakuumssystem
- 6.7 Die Ionenquelle
- 6.8 Der Massenanalysator
- 6.9 Der Detektor
- 6.10 Vorstellungsrunde: Massenspektrometer und ihre Besonderheiten
- 6.11 Auswertung und Interpretation von Massenspektren
- 6.12 Elektronenstoß-Ionisierung (EI)
- 6.13 Chemische-Ionisierung (CI)
- 6.14 Elektrospray-Ionisierung (ESI)
- 6.15 Chromatographie-Massenspektrometrie-Kopplungen
- 6.16 Probenvorbereitung und Probenabgabe

Folie 4

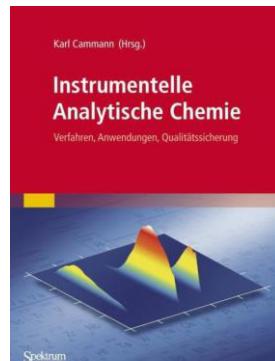
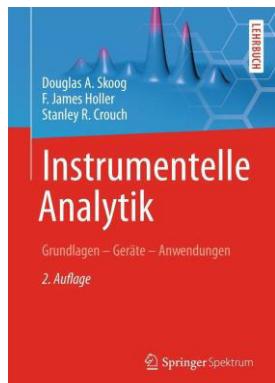
4

1.1 Literaturempfehlungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

1. Instrumentelle Analytik:
Grundlagen, Geräte und Anwendungen
Douglas A. Skoog u.a.
Springer
Neuste Auflage aus dem Jahr 2013

2. Instrumentelle Analytische Chemie:
Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung
Karl Cammann
Spektrum
Neuste Auflage aus dem Jahr 2010



Folie 5

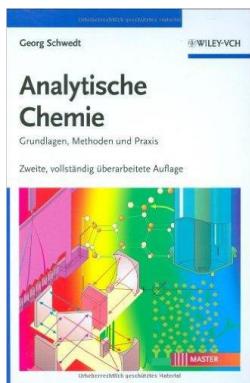
5

1.1 Literaturempfehlungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

3. Analytische Chemie
Grundlagen, Methoden und Praxis
Gregor Schwedt
Wiley-VCH

4. Instrumentelle Analytik: Theorie und Praxis
Heinz Hug
Europa Lernmittel
Neuste Auflage aus dem Jahr 2011



Folie 6

6

1.1 Literaturempfehlungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

5. Massenspektrometrie, Ein Lehrbuch
Jürgen Gross
Springer Spektrum, 2012

6. Massenspektrometrie, Eine Einführung
Budzikiewicz & Schäfer
Wiley-VCH, 2012



Folie 7

7

1.1 Literaturempfehlungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Weiterführende Literatur

5. Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie
Joseph B. Lambert u.a.
Pearson

Neuste Auflage aus dem Jahr 2012

6. Spektroskopie - Eine methodenübergreifende Darstellung vom UV- bis zum NMR-Bereich
Peter Skrabal
vdf Hochschulverlag
Neuste Auflage aus dem Jahr 2008

7. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Manfred Hesse u.a.
Thieme
Neuste Auflage aus dem Jahr 2011

8. Vorlesungsskript – Grundlagen der Instrumentellen Analytik (WS 2011/12)
Prof. Dr. Norbert Schön
Hochschule Darmstadt

9. ChemgaPedia - Einzigartige multimediale Lernenzyklopädie mit dem Fachwissen der Chemie

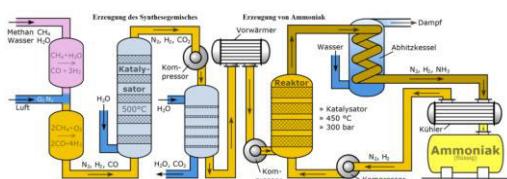
Folie 8

8

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Synthese von Ammoniak (Haber-Bosch Verfahren)



Fritz Haber (links), Carl Bosch,
Nobelpreise für Chemie 1931



Die instrumentelle Analytik beruht auf hochpräzisen Messprinzipien, die in den letzten 40 Jahren neu entwickelt worden sind, um der explosionsartig gestiegenen Anforderungen aus Industrie, Forschung, Medizin und Umwelt (u.a.) entgegenzutreten.

Folie 9

9

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Anwendungsbereiche der Instrumentellen Analytik

Herstellung & Entwicklung

- Prozesskontrolle: jeder Syntheseschritt wird ständig überprüft (on-line Analytik)
- Prozessoptimierung: z.B. Berücksichtigung ökologischer und ökonomischer Faktoren
- Prozessentwicklung: in Zusammenarbeit mit Chemikern werden neue Wege zur Lösung eines aktuellen Problems gesucht - und gefunden
- Forschung & Entwicklung von neuen Substanzen und Werkstoffen

Qualität

- Qualitätssicherung (Reinheitskontrolle) und
- Qualitätskontrolle: instrumentelle und klassische Analytik sind hier gefragt

Routineanalytik

- Massenanalytik: schnell, effizient, reproduzierbar ...
- Spurenanalytik: kleinste Mengen sind vor allem im Umweltbereich interessant - und eine analytische Herausforderung.

Folie 10

10

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Chemieprodukte

Pharmazetika



Pharmazeutische-medizinische Analytik, Diagnostik, Toxikologie, Forensik

- Routineanalytik von Körperflüssigkeiten (Blut, Speichel, Urin), Stoffwechsel-diagnostik
- Rückstandsanalytik (Metabolite in Blut und Haar), Mikroorganismen

Pflanzenschutzmittel
Düngemittel



Umweltanalytik

- Luft: z.B. Abgasanalytik, luftgetragene Schadstoffe
- Wasser: z.B. Wasserqualität, Schwermetalle, Herbizide, Pestizide, Metabolite
- Boden: z.B. Schwermetalle, PCBs, Mineralöle

Kosmetika, Textilien
Zusatzstoffe



Lebensmittelanalytik

- Qualitätskontrolle: Lebensmittelsicherheit, Einhaltung von Grenzwerten z.B. Schwermetalle, Pflanzenschutzmittel, Medikamente, Mikroorganismen
- Überwachung der Lebensmittel, Verpackungen, Kosmetika, Bedarfsgegenstände (Textilien etc.) und Futtermittel.

Folie 11

11

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

(Nano-)Werkstoffe



Werkstoffanalytik und Physikochemische Werkstoffcharakterisierung

Chemische Analytik

- nasschemischer Aufschlüsse
- Spektroskopischen, gravimetrischen und photometrischen Analysemethoden
- Rückstands- und Spurenanalytik

Phasenanalytik

- makroskopischer Ebene: Röntgendiffraktometrie (XRD)
- mikroskopischer Ebene: Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Thermische Analytik

- Thermogravimetrische Analyse (TGA) mit gekoppelter Massen- und FTIR-Spektroskopie
- Differenz-Thermoanalyse (Energieumsatzes beim Phasenübergang)
- Dilatometrie (thermischen Ausdehnung)

Folie 12

12

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

(Nano-)Werkstoffe



Werkstoffanalytik und Physikochemische Werkstoffcharakterisierung

Optische Eigenschaften

- Lichtabsorption
- Brechungsindex

Elektrische Eigenschaften

- Leitfähigkeit
- Dielektrische Eigenschaften



Mechanische Eigenschaften

- Festigkeit
- Steifigkeit
- Zähigkeit
- Abriebfestigkeit

Beständigkeit gegen:

- Chemikalien
- Korrosion
- Licht



Thermische Eigenschaften

- Dauer-Gebrauchstemperatur
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient
- Wärmeleitfähigkeit

Folie 13

13

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Forschung & Entwicklung von neuen hochspezialisierten Chemieprodukten, (funktionalisierten) Werkstoffen sowie von analytischen Instrumenten und Verfahren für innovative Anwendungen.

Instrumentelle Ausstattung:

CheMin - Chemistry & Mineralogy

XRD/XRF-Spektrometer
(X-ray Diffraction/X-ray Fluorescence Spectrometer)
APXS-Spektrometer
(Alpha Particle X-ray Spectrometer)

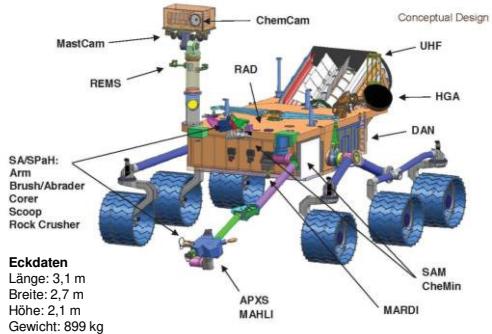
SAM - Sample Analysis at Mars

Quadrupol Massenspektrometer
Gaschromatograph
Laser-Spektrometer (CH_4 , H_2O , CO_2)

ChemCam Laser-Spektrometer (bis 7 m), Kamera
MARDI hochauflösende Kamera
MAHLI hochauflösende Kamera, Mikroskop
RAD Messung von kosmischer Strahlung
DAN Messung der Verteilung von wasserstoffhaltigen Verbindungen
REMS Messung von Temperatur, Druck,
Wind UV-Strahlung etc.
HGA/UHF Kommunikation

Marsrover Curiosity - Mars, 6. August 2012

Current Rover Configuration



Folie 14

14

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Forschung & Entwicklung von neuen hochspezialisierten Chemieprodukten, (funktionalisierten) Werkstoffen sowie von analytischen Instrumenten und Verfahren für innovative Anwendungen.

Der Tod Napoleons beschäftigt die Franzosen noch immer: Fiel der Kaiser einem Giftanschlag zum Opfer?

Mit einer neuen Haaranalyse haben italienische Wissenschaftler 2012 in der Zeitschrift "Science et Vie", festgestellt: Napoleon wurde nicht ermordet.

Neutronenaktivierungsanalyse (NAA):
Quantitative Analyse der Element- oder Isotopenzusammensetzung.

Die Probe wird im Kernreaktor mit Neutronen bestrahlt, um ihnen enthaltene Spurenelemente zum radioaktiven Zerfall anzuregen. Anschließend werden die Zerfallsprodukte mittels Gammaspektroskopie detektiert.

Fazit: die Haarproben von Napoleon (sowie der Ehefrau und Sohn) zeigen eine sukzessive Arsenaufnahme über alle Lebensphasen hinweg.

Erklärung: Schwermetalle wie Blei, Quecksilber oder Arsen wurden zu der Zeit als Antibiotika eingesetzt. Hochgiftige Arsenverbindungen wurden als Pigmente verwendet.



Napoleon Bonaparte
* 15. August 1769 in Ajaccio auf Korsika
† 5. Mai 1821 auf St. Helena

Folie 15

15

1.2 Bedeutung der Instrumentellen Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Forschung & Entwicklung von neuen hochspezialisierten Chemieprodukten, (funktionalisierten) Werkstoffen sowie von analytischen Instrumenten und Verfahren für innovative Anwendungen.

« Patch of grass » ein doppelter Van Gogh



Unter Vincent van Goghs Gemälde von einer Grasfläche haben Wissenschaftler ein weiteres Bild des Künstlers, einen Frauenkopf, sichtbar gemacht. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY, Hamburg) gelang es, unter dem in Grün gehaltenen Bild das in Braun- und Gelbtönen gehaltene Portrait zum Vorschein zu bringen. Der am Synchrotron erzeugte Röntgenstrahl ist ungefähr 10.000 mal so stark wie der beim Arzt übliche und so fein wie eine Bleistift-mine.

Gefundene Pigmente:

Vermillion = Zinnober, HgS
Neapelgelb = Blei(II)antimonat,
 $Pb(SbO_3)_2/Pb_3(Sb_3O_4)_2$
Zinkweiß = Zinkoxid, ZnO

Folie 16

16

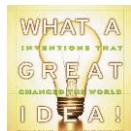
1.3 Instrumentelle Analytik im Chemiestudium

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Praktika, Projektstudium, Bachelor- und Masterarbeit, Promotion – Synthese und Prozessplanung

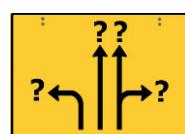
Ihre Idee,
Theorie, Modell



Ausgangsstoffe
(Edukte)



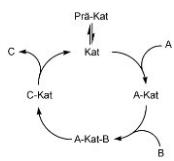
Chemische Umsetzung/
Synthese



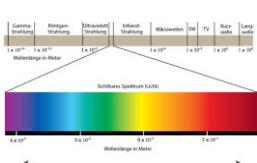
Produkte, Nebenreaktionen?
Nebenprodukte,
Verunreinigungen?



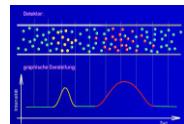
Test & Anwendung z.B.
Katalyse etc.



Weitere Charakterisierung
der Reinsubstanz mit
physikalisch-chemischen Methoden



Aufreinigung-
und Trennverfahren



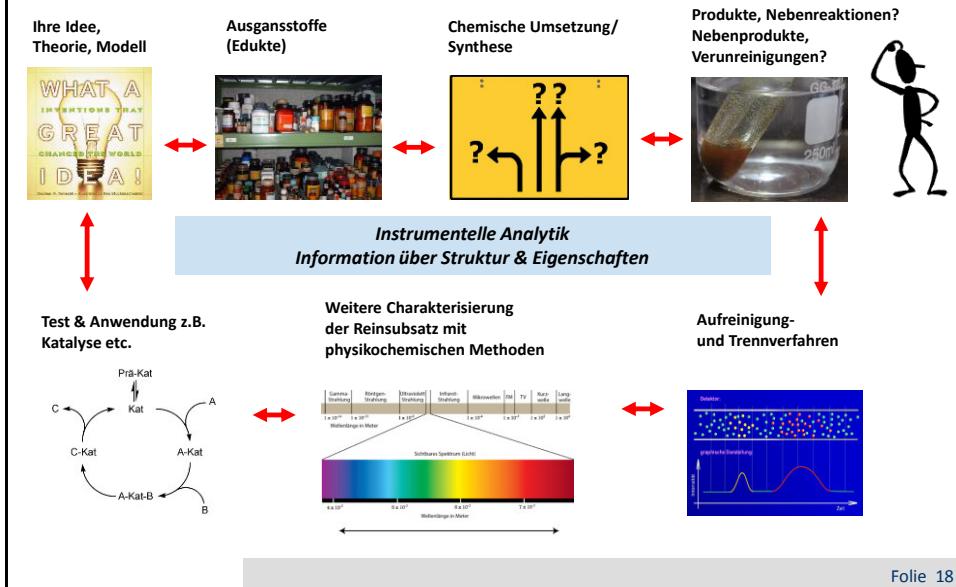
Folie 17

17

1.3 Instrumentelle Analytik im Chemiestudium

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Praktika, Projektstudium, Bachelor- und Masterarbeit, Promotion – Synthese und Prozessplanung



Folie 18

18

1.4 Department Chemie – Zentrale Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

NMR-Spektroskopie

Bruker Avance 500



Bruker Avance 300



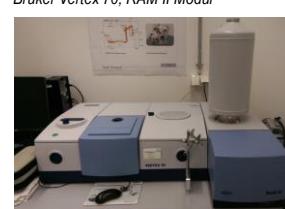
Röntgenstrukturanalyse

Bruker AXS SMART APEX Flächenzähler mit Kryoflex-Tieftemperatureinrichtung



Infrarot- und Ramanspektroskopie

Bruker Vertex 70, RAM II Modul



Folie 19

19

1.4 Department Chemie – Zentrale Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massenspektrometrie

Water Synapt G2

Quadrupol Flugzeit Massenspektrometer (Q-(oa)TOF)



Thermo Scientific DFS

Doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer



Folie 20

20

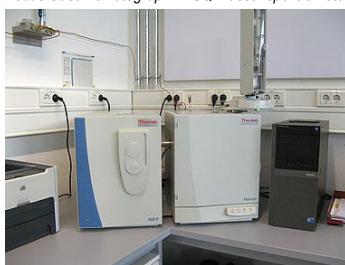
1.4 Department Chemie – Zentrale Analytik

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massenspektrometrie

GC/MS-Kopplung von Thermo Scientific

Focus Gaschromatograph / DSQ Massenspektrometer



Agilent 6890 Gaschromatograph



Mettler-Toledo TGA-MS Kupplung
Thermogravimetrie/Massenspektrometrie

Weitere fachspezifische Analyseverfahren und Instrumente sind in den einzelnen Arbeitskreisen aufgebaut und etabliert.

Folie 21

21

Grundlagen der Instrumentellen Analytik

II. UV/Vis-Spektroskopie

Wintersemester 2019/20

Dr. Adam Neuba

0

Gliederung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

II. UV/Vis-Spektroskopie

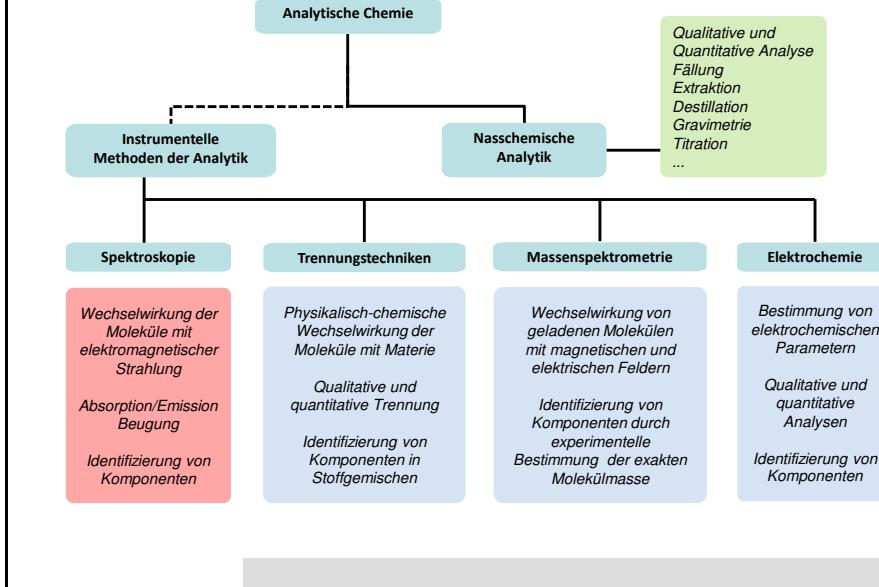
- 2.1 Einordnung der Spektroskopie
- 2.2 Einführung
- 2.3 Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung
- 2.4 Das elektromagnetische Spektrum
- 2.5 Anregungsmöglichkeiten von Molekülen
- 2.6 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie
- 2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie
- 2.8 Probenvorbereitung: Küvetten und Lösungsmittel
- 2.9 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie
- 2.10 Charakteristische Kenngrößen und ihre Definition
- 2.11 Das Bouguer-Lambert-Beer Gesetz
- 2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen
 - Chromophore und org. Verbindungen
 - Alkene und Polyene
 - Einfach substituierte Benzole

Folie 1

1

2.1 Einordnung der Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Folie 2

2

2.2 Allgemeines

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

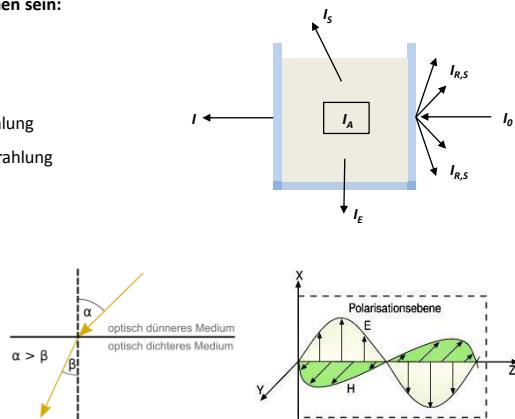
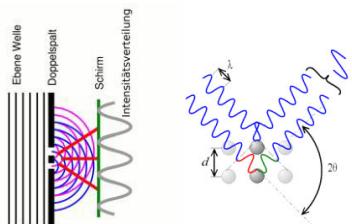
Definition des Begriffs „Spektroskopie“

(lat. *spectrum* = Bild, *skopein* = ansehen)

Spektroskopie = Wissenschaft von der Wechselwirkung von Materie mit (elektromagnetischer) Strahlung

Die dabei auftretenden Wechselwirkungen können sein:

- Absorption von Strahlung (I_A)
- Reflexion und Streuung von Strahlung (I_R, I_S)
- Beugung (Diffraction) und Brechung von Strahlung
- Drehung der Ebene von linear polarisierter Strahlung
- Emission (Aussendung) von Strahlung (I_E)



Folie 3

3

2.2 Allgemeines

Instrumentelle Methoden

Zusammenstellung der für instrumentelle Methoden genutzten chemischen und physikalischen Eigenschaften

Charakteristische Eigenschaften	Instrumentelle Methoden	Charakteristische Eigenschaften	Instrumentelle Methoden
Emission von Strahlung	Emissionspektroskopie (Röntgen-, UV-, VIS-, Elektronen-, Auger-); Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Lumineszenz (Röntgen-, UV-, VIS-)	Elektrisches Potenzial	Potentiometrie; Chronopotentiometrie
Absorption von Strahlung	Spektrophotometrie und Photometrie (Röntgen-, UV-, VIS-, IR-); photoakustische Spektroskopie; Kernresonanz-(NMR-) und Elektronenspinspektroskopie (EPR/ESR-Spektroskopie)	Elektrische Ladung	Coulometrie
Streuung von Strahlung	Turbidimetrie; Nephelometrie; Raman-Spektroskopie	Elektrischer Widerstand	Konduktometrie
Brechung von Strahlung	Refraktometrie; Interferometrie	Masse	Gravimetrie (Quarzkristall-Mikrowagen)
Beugung von Strahlung	Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden	Verhältnis Masse/Ladung	Massenspektrometrie
Polarisation von Strahlung	Polarimetrie; optische Rotationsdispersion (ORD); Circulardichroismus (CD)	Reaktionsgeschwindigkeit	Kinetische Methoden
		Thermische Eigenschaften	Thermogravimetrie (TGA); Dynamische Differenzialkalorimetrie (DDK); thermische Analysen; Messungen der Wärmeleitfähigkeit
		Radioaktivität	Aktivierungs- und Isotopenverdünnungsmethoden

Quelle: Lit. 1

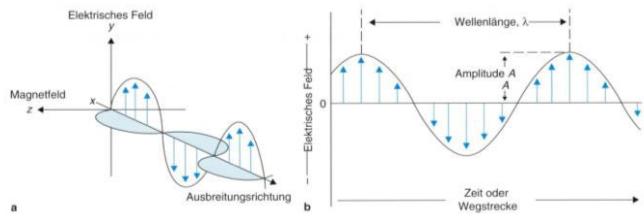
Folie 4

4

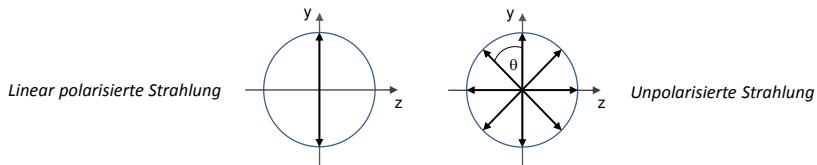
2.3 Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung

Die Wellennatur der elektromagnetischer Strahlung

Schwingungsebene des elektrischen Feldes steht senkrecht auf der Ebene des Magnetfeldes



Quelle: Lit. 1



Folie 5

5

2.3 Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Kenngrößen elektromagnetischer Strahlung

Wellenparameter

λ [m]	= Wellenlänge
v [s ⁻¹]	= c / λ , Frequenz (v sprich nü)
\tilde{v} [cm ⁻¹]	= $1 / \lambda$, Wellenzahl (sprich nü-Schlange)
A	= Amplitude (Stärke des elektrischen Feldvektors)
I	= Intensität $\sim A^2$
v_i	= $\lambda_i \cdot v_i$ [m·s ⁻¹] (Ausbreitungsgeschwindigkeit)
v_i (Vakuum)	= c (Lichtgeschwindigkeit = $3.0 \cdot 10^8$ m·s ⁻¹)
E [J, eV]	= $\hbar \cdot \frac{c}{\lambda}$ (\hbar = Planksches Wirkungsquantum)

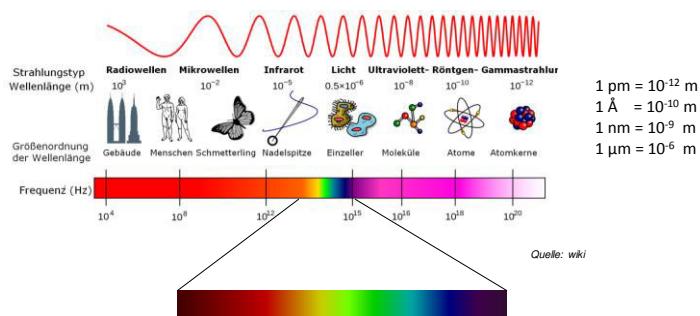
Folie 6

6

2.4 Das elektromagnetische Spektrum

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sichtbares Licht ist nur ein kleiner Teil des elektromagnetischen Spektrums



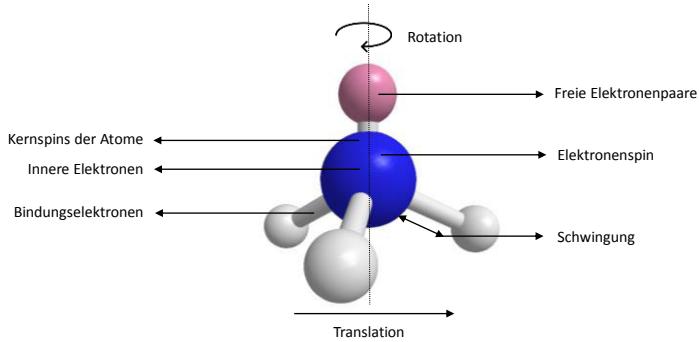
Wellenlänge	von	bis	Energie (kJ Mol ⁻¹)	Vis "optische Fenster"	Wellenlänge	von	bis
Radiowellen	> 10 km	1 m	$10^{-6} - 10^{-4}$	Rot	640	780	
Mikrowellen	1 m	1 mm	$10^{-4} - 0.001$	Orange	600	640	
Infrarotstrahlung	1 mm	780 nm	153 - 48	Gelb	570	600	
Sichtbares Licht	780 nm	380 nm	285 - 153	Grün	490	570	
Ultravioletstrahlung	380 nm	1 nm	598 - 285	Blau	430	490	
Röntgenstrahlung	1 nm	10 pm	$10^{-4} - 10^6$	Violett	380	430	
Gammastrahlen	10 pm	1 pm	$10^6 - 10^8$				

Folie 7

7

2.5 Anregungsmöglichkeiten von Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Gebräuchliche spektroskopische Methoden auf Basis elektromagnetischer Strahlung:

Art der Spektroskopie	Typischer Wellenlängenbereich*	Typischer Wellenzahlbereich, cm^{-1}	Art des Quantenübergangs
Emission von γ -Strahlung	0,005–1,4 Å	–	Atomkerne
Absorption, Emission, Fluoreszenz und Beugung von Röntgenstrahlung	0,1–100 Å	–	Innere Elektronen
Vakuum-UV-Absorption	10–180 nm	$1 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^4$	Bindungselektronen
UV/VIS-Absorption, -emission und -fluoreszenz	180–780 nm	$5 \cdot 10^4$ bis $1,3 \cdot 10^4$	Bindungselektronen
IR-Absorption und Raman-Streuung	0,78–300 μm	$1,3 \cdot 10^4$ bis $3,3 \cdot 10^1$	Rotation/Schwingung von Molekülen
Mikrowellenabsorption	0,75–375 mm	13–0,03	Rotation von Molekülen
Elektronenspinspektroskopie	3 cm	0,33	Elektronenspin im Magnetfeld
Magnetische Kernresonanz	0,6–10 m	$1,7 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^3$	Kernspin im Magnetfeld

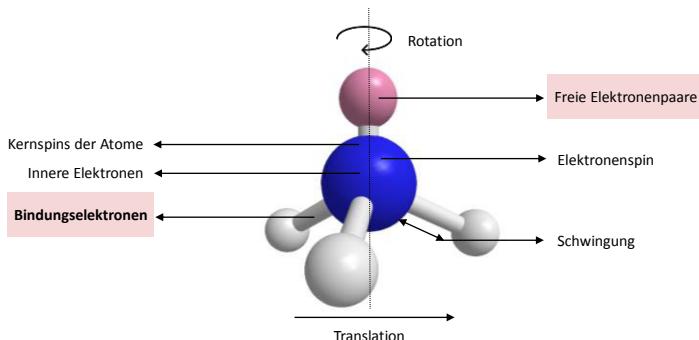
Quelle: Lit. 1

Folie 8

8

2.5 Anregungsmöglichkeiten von Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Gebräuchliche spektroskopische Methoden auf Basis elektromagnetischer Strahlung:

Art der Spektroskopie	Typischer Wellenlängenbereich*	Typischer Wellenzahlbereich, cm^{-1}	Art des Quantenübergangs
Emission von γ -Strahlung	0,005–1,4 Å	–	Atomkerne
Absorption, Emission, Fluoreszenz und Beugung von Röntgenstrahlung	0,1–100 Å	–	Innere Elektronen
Vakuum-UV-Absorption	10–180 nm	$1 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^4$	Bindungselektronen
UV/VIS-Absorption, -emission und -fluoreszenz	180–780 nm	$5 \cdot 10^4$ bis $1,3 \cdot 10^4$	Bindungselektronen
IR-Absorption und Raman-Streuung	0,78–300 μm	$1,3 \cdot 10^4$ bis $3,3 \cdot 10^1$	Rotation/Schwingung von Molekülen
Mikrowellenabsorption	0,75–375 mm	13–0,03	Rotation von Molekülen
Elektronenspinspektroskopie	3 cm	0,33	Elektronenspin im Magnetfeld
Magnetische Kernresonanz	0,6–10 m	$1,7 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^3$	Kernspin im Magnetfeld

Quelle: Lit. 1

Folie 9

9

2.6 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

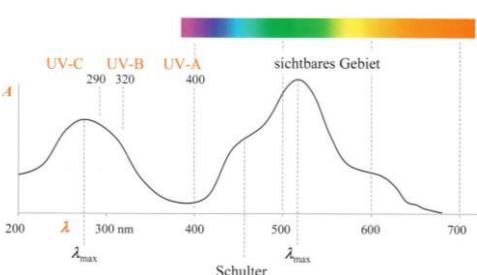
Der UV/Vis/NIR-Spektralbereich

Spektralbereich	Wellenlänge	Energie $h\nu$
	λ [nm]	E [kJ/mol]
Gesamtbereich	100 - 3000	1200 - 40
Vakuum-UV	100 - 200	1200 - 600
fernes-UV (UV-C)	280 - 200	430 - 600
mittleres-UV (UV-B)	315 - 280	380 - 430
nahes UV (UV-A)	380 - 315	315 - 380
Vis	380 - 750	315 - 160
nahes Infrarot (NIR)	750 - 3000	160 - 40

Atombindungen und Bindungsenergien (ΔH [kJ/mol])

Bindung	ΔH	Bindung	ΔH	Bindung	ΔH
C-C	348	H-H	436	N=O	607
C=C	614	H-C	413	O-N	201
C≡C	839	H-O	463	O-P	335
C-H	413	H-N	391	O-F	193
C-O	358	H-P	322	O-Cl	208
C=O	745	H-S	367	O-Br	234
C-N	305	H-F	567	O-I	234
C=N	615	H-Cl	431		
C≡N	891	H-Br	366		
C-P	264				
C-S	272				
C=S	536				
C-F	489				
C-Cl	339				
C-Br	285				
C-I	218				

Schematisches Spektrum im UV/Vis-Spektralbereich



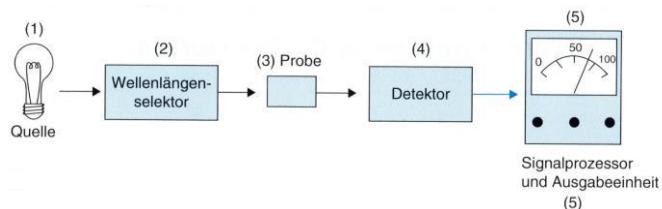
Folie 10

10

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Allgemeine Komponenten für die Molekülspektroskopie



- (1) **Strahlungsquelle:** liefert elektromagnetische Strahlung über den gewünschten Messbereich
- (2) **Wellenlängenselektor:** wählt einen begrenzten Spektralbereich für die Messung aus
- (3) **Strahlungsdurchlässiger Behälter:** enthält die Analysenprobe
- (4) **Detektor:** fängt die Strahlungsintensität auf und wandelt sie in elektrische Signale um
- (5) **Signalprozessor und Ausgabeeinheit:** erzeugt das Spektrum

(Die Einzelkomponenten können z. T. auch anders angeordnet sein)

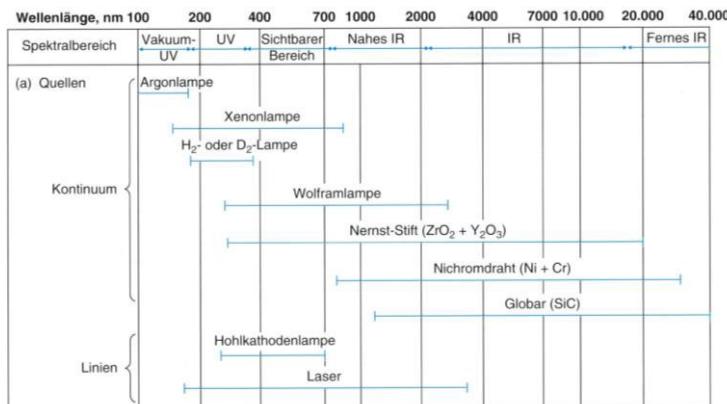
Folie 11

11

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsquellen (Übersicht)



Folie 12

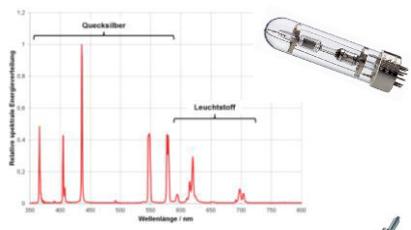
12

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

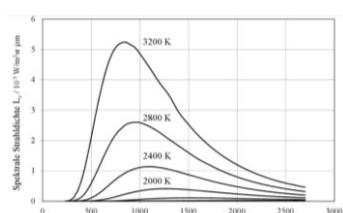
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsquelle

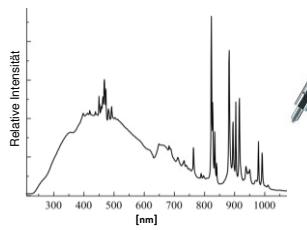
- Kontinuumsstrahler für Spektralphotometer
- Linienstrahler für den Einsatz in Photometern



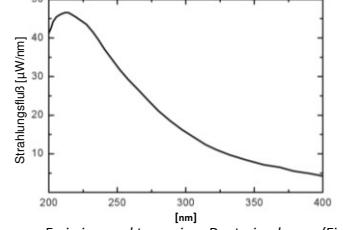
Emissionsspektrum einer Hg-Hochdrucklampe



Emissionsspektrum einer Wolfram-Halogenglühlampe



Emissionsspektrum einer Xenon-Blitzlichtlampe



Emissionsspektrum einer Deuteriumlampe (Einsatz bis 330 nm)

Folie 13

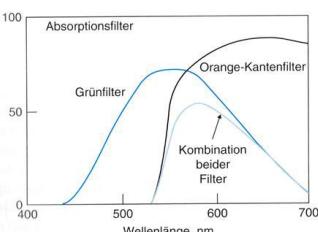
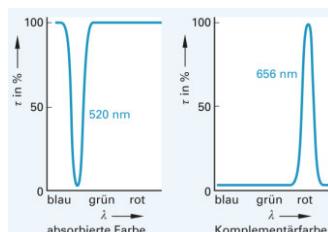
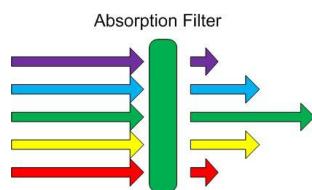
13

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Wellenlängenselektor: Filter (*nicht dispersive*)

Die Funktion des **Absorptionsfilters** beruht auf dem Prinzip der Komplementärfarbe



Quelle: Lit. 4

Transmissionsgrad von Absorptionsfiltern

Folie 14

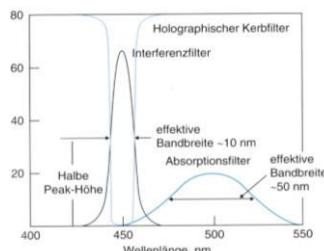
14

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

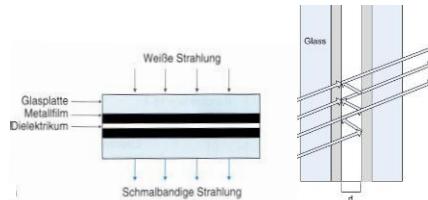
Wellenlängenselektor: Filter (*nicht dispersive*)

Die Funktion des **Interferenzfilters** beruht auf **Reflexion** und **Interferenz** von Lichtstrahlen, die an den Grenzflächen dünner Schichten aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Brechungswinkeln (Metallschichten auf Quarz) entstehen.



Transmissionsgrad und effektive Bandbreite

Quelle: Lit. 1



Schematischer Aufbau eines Interferenzfilters.

Folie 15

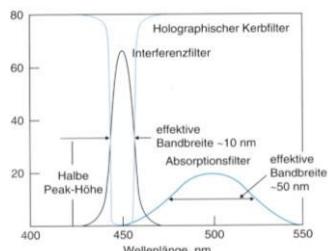
15

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

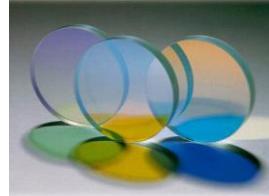
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Wellenlängenselektor: Filter (*nicht dispversiv*)

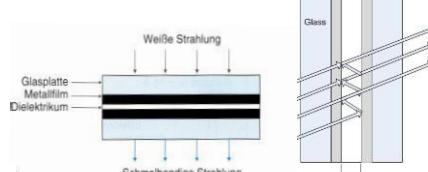
Die Funktion des **Interferenzfilters** beruht auf **Reflexion** und **Interferenz** von Lichtstrahlen, die an den Grenzflächen dünner Schichten aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Brechungssindizes (Metallschichten auf Quarz) entstehen.



Transmissionsgrad und effektive Bandbreite
Quelle: Lit. 1



Problem: Filter können bei kontinuierlich über einen großen Wellenlängenbereich scannenden Geräten, die ein Spektrum aufzeichnen, nicht eingesetzt werden.



Schematischer Aufbau eines Interferenzfilters.

Folie 16

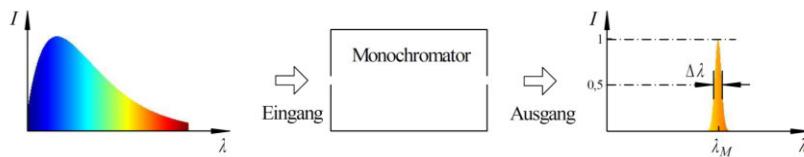
16

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Wellenlängenselektor: Monochromator (*dispversiv*)

Ein Monochromator ist ein optisches Gerät zur spektralen Isolierung einer bestimmten Wellenlänge aus einer einfallenden Menge elektromagnetischer Strahlung (z. B. UV-Strahlung, Röntgenstrahlung sichtbares Licht). Mit Hilfe eines dispersierenden Elements z.B. ein Prisma oder optisches Gitter wird ein schmaler Spektralbereich herausgefiltert. Das dispersierende Element trennt (lat. *dispersio* „Zerstreuung“, von *dispergere* „verteilen, ausbreiten, zerstreuen“) also polychromatische Strahlung in einzelne Wellenlängenbereiche auf.



Folie 17

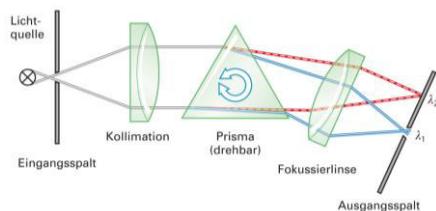
17

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

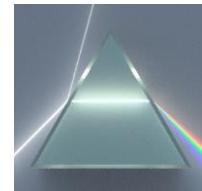
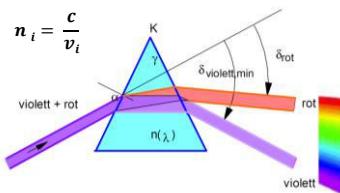
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Wellenlängenselektor: Prismenmonochromator (*dispersiv*)

Bunsen'scher Prismenmonochromator



Quelle: Lit. 4



60°-Prisma aus Quarzglas

- Um die Wellenlängen nacheinander im Ausgangspalt zu fokussieren, muss das Prisma leicht gedreht werden. Damit die Drehung proportional zu Änderung der Wellenlänge erfolgt ist ein komplexer Aufbau aus einer Vielzahl von ovalen geformten Scheiben notwendig auf dem das Prisma platziert wird.
- Technisch und mechanisch viel einfacher lässt sich monochromatisches Licht mit **Reflexionsgittern** durchführen.

Folie 18

18

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter

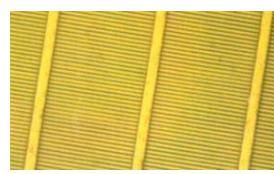
Reflektionsgitter



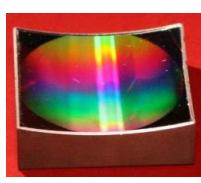
Quelle: Zeiss



Transmissionsgitter



Mikroskopaufnahme eines Transmissionsgitters. Die Gitterkonstante beträgt 1 μm.



Nach der Form der Gitter unterscheidet man:

Plangitter (ebene Gitter)
Konkavgitter

Nach Wirkungsmechanismus:
Absorptions- und Phasengitter

Nach Art der Benutzung:
Reflexions- und Transmissionsgitter

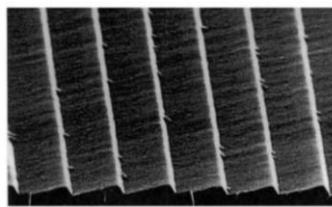
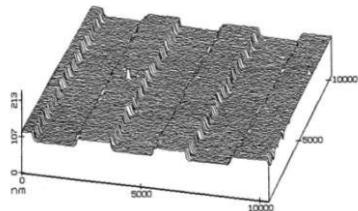
Folie 19

19

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



Aufnahme der Oberfläche eines mittels Lithographie und anschließender Ionenstrahl-Ätzen hergestellten Sägezähngitters mit einem Raster-Elektronenmikroskop (oben). Aufnahmen der Oberfläche eines holographischen Laminargitters mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop (unten).

Konkav- und Plangitter können bis von 300 bis 7000 Furchen (Sägezähne) pro mm besitzen. Sie bestehen aus einer Kunstharzoberfläche, die mit Aluminium, Gold oder Platin beschichtet ist um eine maximale Reflektion zu erhalten. Die Herstellung erfolgt mechanisch (Diamantfräse), holographisch (Laser auf Lackschicht) oder durch Ionenstrahl-Ätzen (z.B. Argonatome mit hoher Energie). Zum Einsatz kommen in der Regel jedoch nur hochwertige Replikate von „Mastergittern“, die noch den o.g. Verfahren hergestellt wurden.

Folie 20

20

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

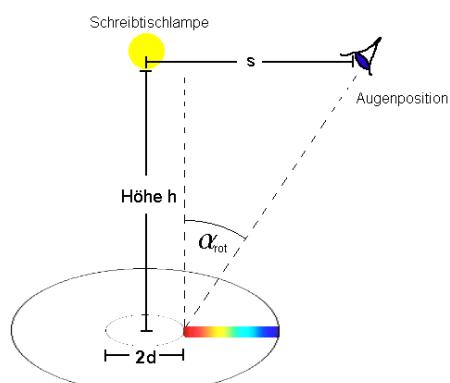
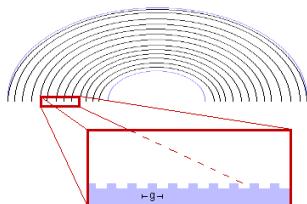
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Wellenlängenselektor: Gittermonochromator (dispersiv)

Beugung von polychromatischen Licht an einer CD



Die Vertiefungen und Erhöhungen in einer einzelnen Spurlinie reflektieren das Licht (Reflexionsschicht auf der CD Oberseite). Die Spuren einer CD verlaufen in einem festen Abstand g .



Quelle: ChemgaPedia

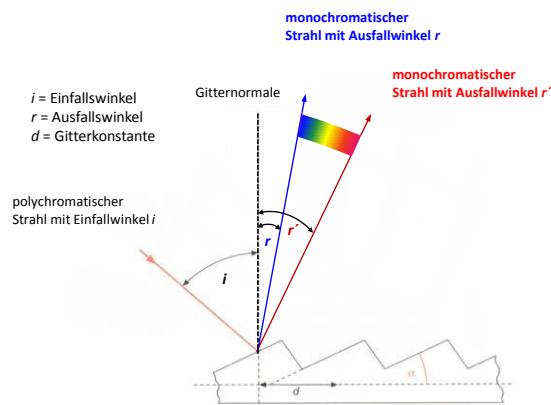
Folie 21

21

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



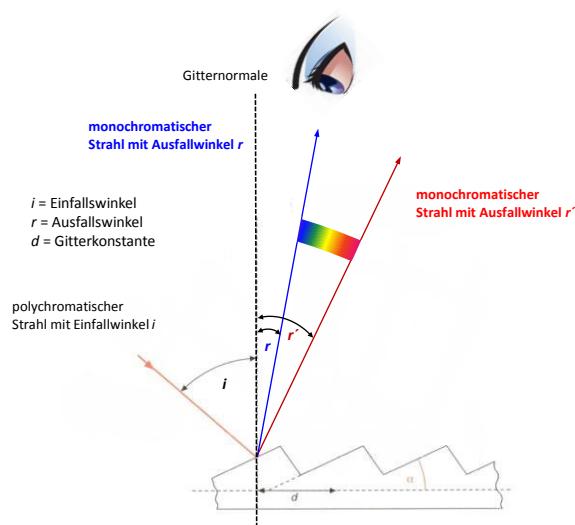
Folie 22

22

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



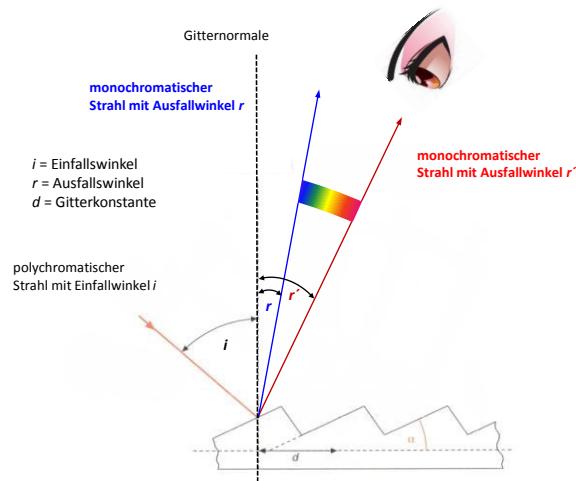
Folie 23

23

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



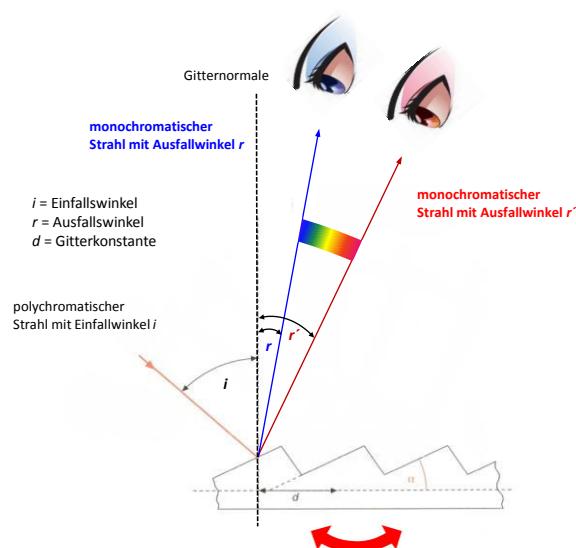
Folie 24

24

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



Folie 25

25

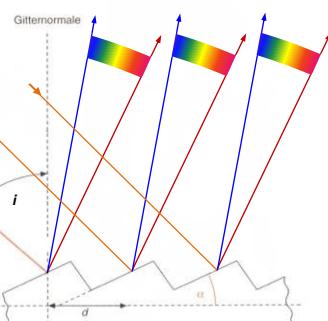
2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter

i = Einfallwinkel
 r = Ausfallwinkel
 d = Gitterkonstante

polychromatischer Strahl mit Einfallwinkel i



Interferenz am Reflexionsgitter
Gittergleichung:
 $m \cdot \lambda = d \cdot (\sin i + \sin r)$

Fällt ein paralleler, polychromatischer Lichtstrahl auf ein Reflexionsgitter, wird das Licht in seine Wellenlängen aufgefächert (Dispersion). Um eine konstruktive Interferenz zu erhalten muss für jede einzelne Wellenlänge die allgemeine Gittergleichung erfüllt sein. Die Gittergleichung gilt für jede Wellenlänge nur bei einer bestimmten Kombination(en) des Einfallwinkels und Ausfallwinkels. Durch Drehung des optischen Gitters wird für jede Wellenlänge der Einfallswinkel und der Ausfallwinkel bezüglich der Gitternormalen eingestellt, und die monochromatischen Strahlen auf den Ausgangsspalt fokussiert.

Folie 26

26

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

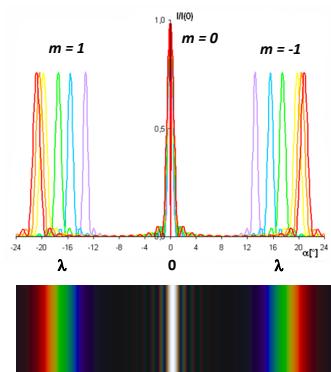
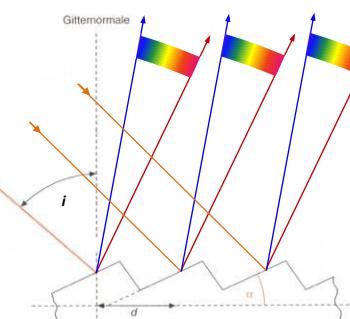
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter

i = Einfallwinkel
 r = Ausfallwinkel
 d = Gitterkonstante

polychromatischer Strahl mit Einfallwinkel i

Beugung 1. Ordnung



Fällt ein paralleler, polychromatischer Lichtstrahl auf ein Reflexionsgitter, wird das Licht in seine Wellenlängen aufgefächert (Dispersion). Um eine konstruktive Interferenz zu erhalten muss für jede einzelne Wellenlänge die allgemeine Gittergleichung erfüllt sein. Die Gittergleichung gilt für jede Wellenlänge nur bei einer bestimmten Kombination(en) des Einfallwinkels und Ausfallwinkels. Durch Drehung des optischen Gitters wird für jede Wellenlänge der Einfallswinkel und der Ausfallwinkel bezüglich der Gitternormalen eingestellt, und die monochromatischen Strahlen auf den Ausgangsspalt fokussiert.

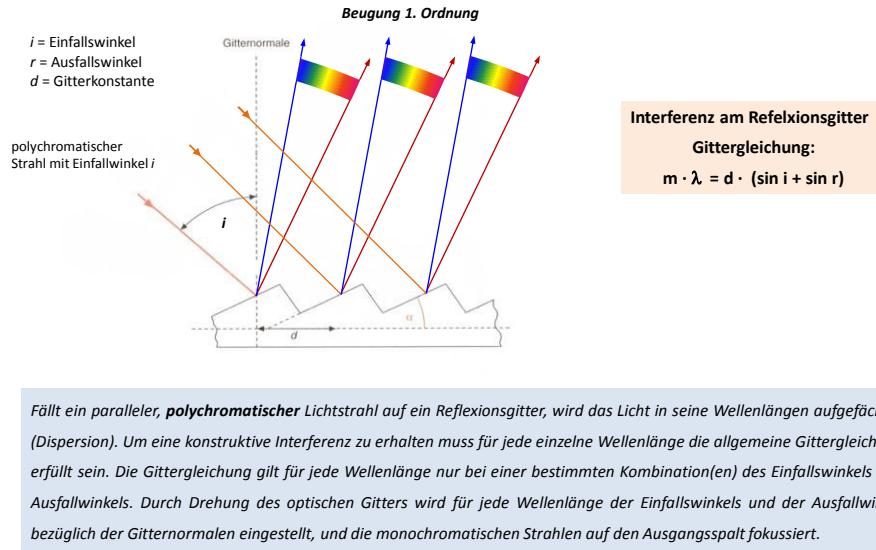
Folie 27

27

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



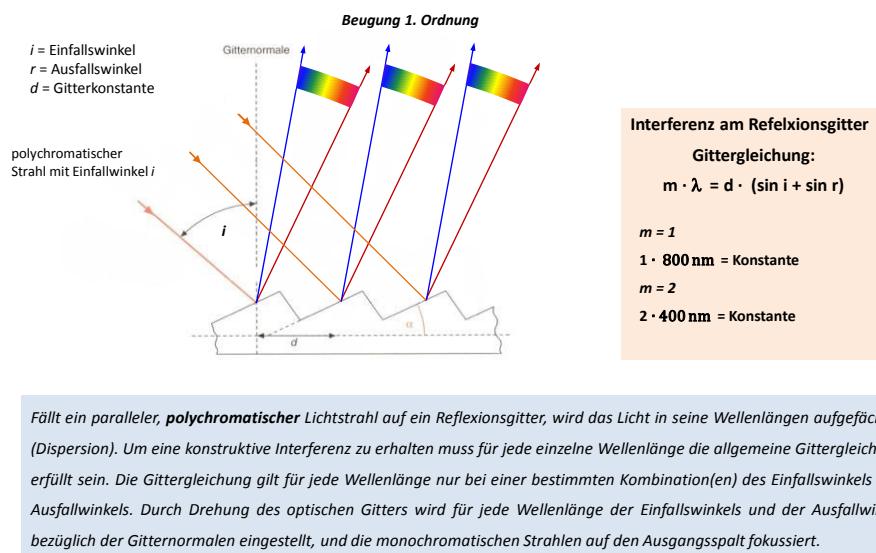
Folie 28

28

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



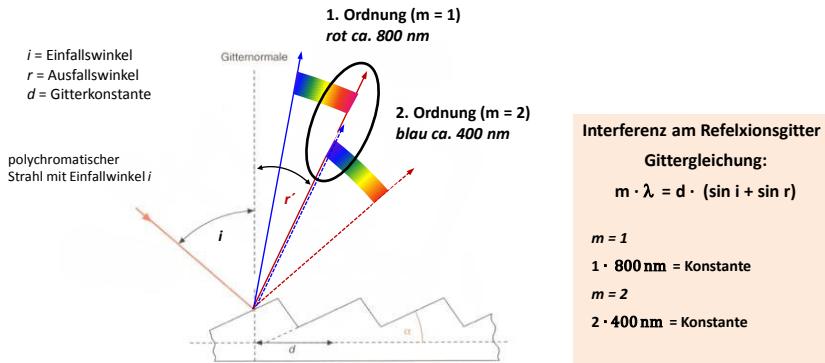
Folie 29

29

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



Neben der Beugung 1. Ordnung (bitte nicht verwechseln mit der Interferenzordnung!) werden auch höhere Beugungsordnungen mit abgeschwächter Intensität beobachtet (2, 3, 4. Ordnung etc.). Bei der Beugung 0. Ordnung wird der polychromatische Strahl nach dem Reflexionsgesetz (Einfallsinkel = Ausfallwinkel) reflektiert ohne dispersiven Effekt.

Nachteile:

- Die Eingangsintensität wird auf mehrere Ordnungen aufgespalten
- Die Beugungsordnungen überlappen untereinander

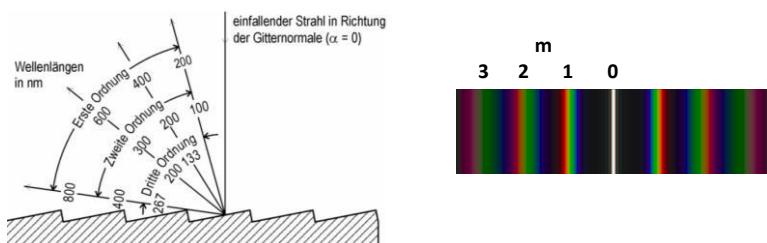
Folie 30

30

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Gitter



Neben der Beugung 1. Ordnung (bitte nicht verwechseln mit der Interferenzordnung!) werden auch höhere Beugungsordnungen mit abgeschwächter Intensität beobachtet (2, 3, 4. Ordnung etc.). Bei der Beugung 0. Ordnung wird der polychromatische Strahl nach dem Reflexionsgesetz (Einfallsinkel = Ausfallwinkel) reflektiert ohne dispersiven Effekt.

Nachteile:

- Die Eingangsintensität wird auf mehrere Ordnungen aufgespalten
- Die Beugungsordnungen überlappen untereinander

Folie 31

31

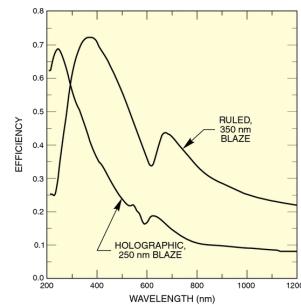
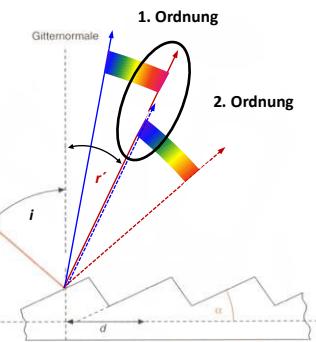
2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Blaze-Gitter

i = Einfallwinkel
 r = Ausfallwinkel
 d = Gitterkonstante

polychromatischer Strahl mit Einfallwinkel i



Optische Gitter von Echelette-Typ oder auch **Blaze-Gitter** genannt sind in Furchenform und der Furchentiefe soweit optimiert („geblazed“), dass die Beugungseffizienz für eine bestimmte Beugungsordnung maximal wird. Dazu wird möglichst viel Intensität (bis zu 90%) in einer gewünschten Beugungsordnung konzentriert, in den übrigen Ordnungen (insbesondere der nullten) hingegen minimiert. Da sich dies nur für jeweils eine Wellenlänge exakt erreichen lässt, wird stets angegeben für welche **Blaze-Wellenlänge** das Gitter optimiert („geblazed“) ist. Neben der Blaze-Wellenlänge und der Beugungsordnung ist der **Blazewinkel** die dritte charakteristische Größe eines Blazegitters.

Folie 32

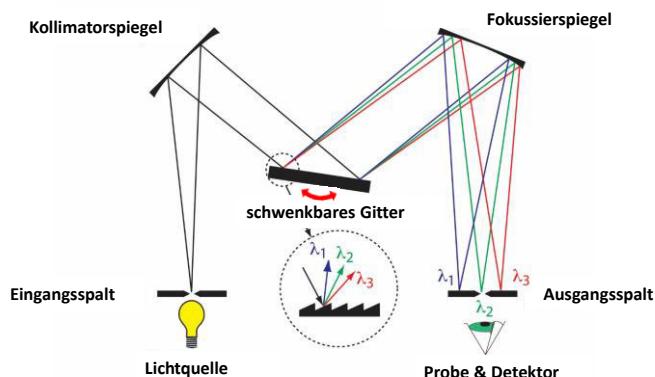
32

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Gittermonochromator (dispersiv)

Czerny-Turner-Aufstellung



1. Das vom Eintrittsspalt kommende Licht wird durch einen ersten Spiegel in ein kollimiertes Bündel verwandelt.
2. Das Bündel wird am Gitter gebeugt und mittels eines zweiten Spiegels auf den Austrittsspalt fokussiert.
3. Das austretende Licht besitzt dann eine bestimmte Wellenlänge, die durch Drehung des Gitters variiert werden kann.

Folie 33

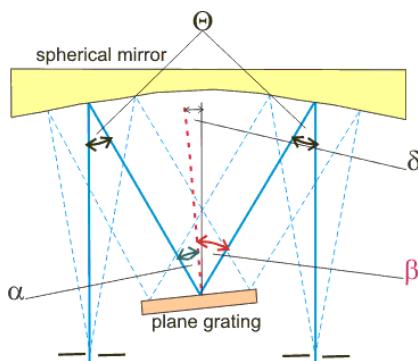
33

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Gittermonochromator (*dispersiv*)

Ebert-Fastie-Konfiguration



1. Das vom Eintrittsspalt kommende Licht wird durch einen sphärischen Spiegel in ein kollimiertes Bündel verwandelt.
2. Das Bündel wird am Gitter gebrochen und mittels eines sphärischen Spiegels auf den Austrittsspalt fokussiert.
3. Das austretende Licht besitzt dann eine bestimmte Wellenlänge, die durch Drehung des Gitters variiert werden kann.

Folie 34

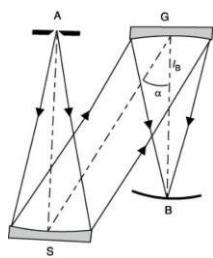
34

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

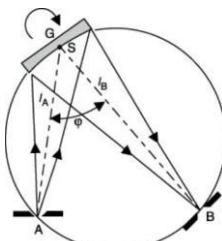
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Gittermonochromator (*dispersiv*)

Wadsworth-Aufstellung



Seya-Namioka-Aufstellung



1. Das vom Eintrittsspalt kommende Licht wird durch einen ersten Spiegel in ein kollimiertes Bündel verwandelt
2. Das Bündel wird am konkaven Gitter gebrochen und gleichzeitig auf den Austrittsspalt fokussiert

Monochromatoren mit korrigierten Konkavgittern zeigen viele schwächen (Abbildungsfehler, geringe Lichtstärke). Sie werden nur gewählt, wenn Platzgründe es nicht anders zulassen. Oder wenn Spektralgeräte mit niedriger bis mittlerer Auflösung ohne hochwertige und teure Abbildungsoptik benötigt werden.

Folie 35

35

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Leistungsmerkmale von Gittermonochromatoren

Die Qualität eines Monochromators hängt ab von der optischen Reinheit der ausgesandten Strahlung, der Fähigkeit, benachbarte Wellenlängen aufzulösen, der lichtsammelnden Leistung und der spektralen Bandbreite.

Dispersion:

Die Winkeldispersion $\Delta\phi/\Delta\lambda$ ist neben dem Auflösungsvermögen die wichtigste Eigenschaft eines dispersiv arbeitenden Monochromators. Die Winkeldispersion ist ein Maß für die wellenlängenabhängige Auffächerung des einfallenden polychromatischen Strahlenbündels.

Spektrale Reinheit:

Streustrahlung ist das Licht anderer Wellenlänge, das das Nutzlicht überlagert. Ursache dafür sind Oberflächenbeschädigungen bzw. Staub auf optischen Flächen. Abhilfe schafft die Innenflächen mit schwarzer Farbe zu bedecken.

Auflösungsvermögen:

Das Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ beschreibt die Fähigkeit, nahe bzw. aneinander liegende Wellenlängen, als getrennt zu unterscheiden. Gemessen als kleinste Differenz $\Delta\lambda$ der Wellenlängen eines Spektrums, die unterscheidbar sind.

Lichtsammelleistung:

Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu erhöhen, ist es notwendig, dass die Strahlungsenergie mit einem Maximum zum Detektor gelangt. Eine Kenngröße dafür ist die Blendenzahl $k = f/d$. Sie ist ein Maß, für die Sammlung der Strahlung die vom Eingangsspalt kommt. Sie liegt bei vielen Monochromatoren im Bereich von 1 - 10 (d = Durchmesser und f = Brennweite der Sammellinse bzw. Des Kollimators).

Folie 36

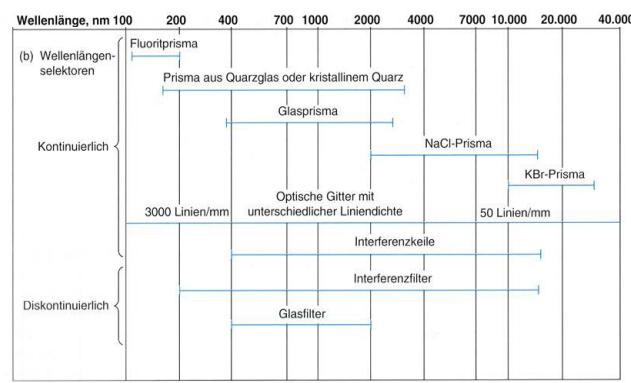
36

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Wellenlängenselektoren (Übersicht)

Einsatzbereiche von Wellenlängenselektoren:



Quelle: Lit. 1

Folie 37

37

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsdetektor (Strahlungswandler)

Ein Strahlungsdetektor (Strahlungswandler) ist in der Lage elektromagnetische Strahlung nahezu zerstörungsfrei in ein elektrisches Signal umzuwandeln.

Photonendetektoren (Quanten):	Elektrische Messgrößen:	Einsatzgebiet:
Vakuum-Photozellen	Strom	Floureszenzspektroskopie
Photomultiplier	Strom	Massenspektrometrie
Se/Si-Photoelemente	Photostrom	Röntgenbeugung
Vielquandendetektoren		UV/Vis-Spektroskopie
Photodioden (und Zeilen/Arrays) <i>(charge transfer devices)</i>	Photostrom Ladungsmenge (Spannung)	
Photowiderstände	Widerstand	IR-Spektroskopie
 Thermische Detektoren:	 Temperaturabhängige Messgröße:	 Einsatzgebiet:
Bolometer	Widerstand	IR-Spektroskopie
Thermoelemente	Spannung	
Pyrometer	Polarisation	
Golay-Zelle	Druckänderung	

Folie 38

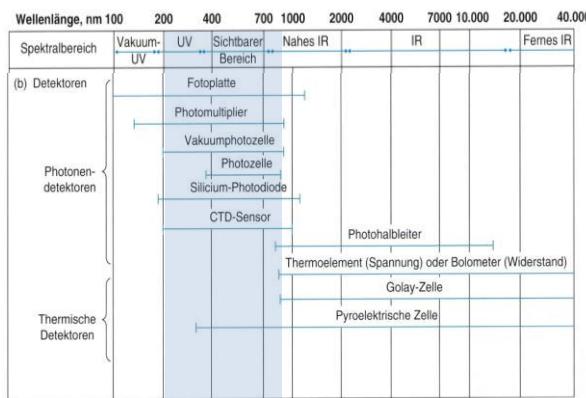
38

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsdetektor (Strahlungswandler)

Detectionsbereich von Photonen- bzw. thermischen Detektoren:



Folie 39

39

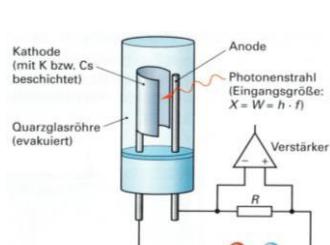
2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Photonendetektoren

Photozellen und Photomultiplier nutzen den äußereren photoelektrischen Effekt

Schematischer Aufbau einer Vakuumphotozelle



- Kathode mit photosensitiven Material beschichtet (z.B. K, Cs, BaO, später mehr dazu)
- Gemessener Strom ist proportional zu Photonenintensität
- Ein Operationsverstärker verstärkt das Signal und wandelt es in eine Spannung für den Analog-Digital-Wandler um

Folie 40

40

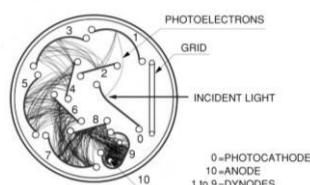
2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Photonendetektoren

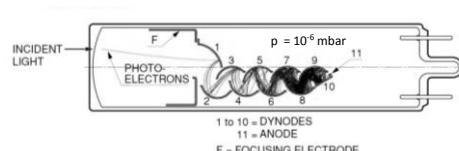
Photozellen und Photomultiplier nutzen den äußereren photoelektrischen Effekt

a Reflexion



Side-On-Photomultiplier

b Transmission



Head-On-Photomultiplier

Quelle: Hamamatsu



Hamamatsu R286, 185 - 900 nm, opt. Fenster: UV Glas, Multialkali Kathode: Na-K-Sb-Cs

Quelle: Hamamatsu



Hamamatsu R1450, 300 - 650 nm, Fenster: Borosilicate glass, Balkali Kathode: Sb-Rb-Cs

Folie 41

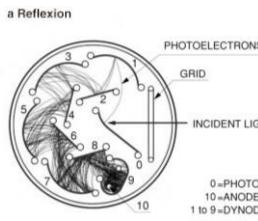
41

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

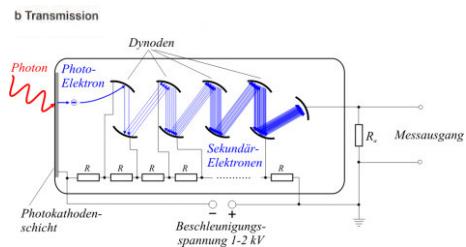
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Photonendetektoren

Photozellen und Photomultiplier nutzen den äußeren photoelektrischen Effekt



Side-On-Photomultiplier



Quelle: wiki



Hamamatsu R286, 185 - 900 nm, opt. Fenster: UV Glas, Multialkali Kathode: Na-K-Sb-Cs

Quelle: Hamamatsu



Hamamatsu R1450, 300 - 650 nm, Fenster: Borosilicate glass, Balkali Kathode: Sb-Rb-Cs



Folie 42

42

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

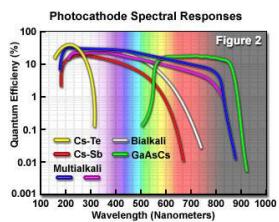
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Photonendetektoren: Photomultiplier

Kathodenmaterial und wichtige spektrale Kenngrößen (reflection mode Kathoden)

Curve Code (S number)	Photocathode Material	Window Material	Luminous Sensitivity (Typ.) ($\mu\text{A}/\text{lm}$)	Spectral Response			
				Spectral Range (nm)	Peak Wavelength (nm)	Radiant Sensitivity (mA/W)	Quantum Efficiency (%)
150M	Cs-I	MgF ₂	—	115 to 200	25.5	135	26 125
250S	Cs-Te	Quartz	—	160 to 320	62	240	37 210
250M	Cs-Te	MgF ₂	—	115 to 320	63	220	35 220
350K (S-4)	Sb-Cs	Borosilicate	40	300 to 650	48	400	15 350
350U (S-5)	Sb-Cs	UV	40	185 to 650	48	340	20 280
351U (Extd S-5)	Sb-Cs	UV	70	185 to 750	70	410	25 280
452U	Balkali	UV	120	185 to 750	90	420	30 260
456U	Low dark balkali	UV	60	185 to 680	60	400	19 300
552U	Multialkali	UV	200	185 to 900	68	400	26 260
555U	Multialkali	UV	525	185 to 900	90	450	30 260
650U	GaAs(Cs)	UV	550	185 to 930	62	300 to 800	23 300
650S	GaAs(Cs)	Quartz	550	160 to 930	62	300 to 800	23 300
851K	InGaAs(Cs)	Borosilicate	150	300 to 1040	50	400	16 370
—	InP/InGaAsP(Cs)	Borosilicate	—	300 to 1400	10	1250	1.0 1000 to 1200
—	InP/InGaAs(Cs)	Borosilicate	—	300 to 1700	10	1550	1.0 1000 to 1200

Quelle: Hamamatsu



Folie 43

43

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Photonendetektoren

Detektoren basierend auf Halbleitermaterialien nutzen den **inneren photoelektrischen Effekt**

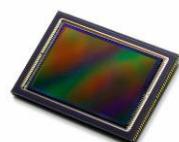
Photodioden: 1-element Dioden



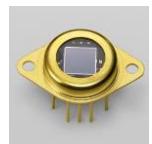
1-element Si photodiode



46-element Si photodiode array
(Hamamatsu)



CMOS photodiode sensor



1024-element CMOS photodiode array
(Hamamatsu)



CCD photodiode sensor

Folie 51

51

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Detektoren: Kriterien für die Auswahl, Vor- und Nachteile

Ein idealer Detektor sollte

- eine hohe **Empfindlichkeit** besitzen
- ein großes **Signal-Rausch-Verhältnis** aufweisen
- über einen großen Wellenlängenbereich eine **konstante Ansprechzeit** aufweisen
- am besten keinen **Dunkelstrom** liefern
- ein elektrisches Signal liefern, dass **proportional zu Strahlungsleistung** ist
- über einen weiten Intensitätsbereich eine sehr gute **Linearität** aufweisen

Photomultiplier gehören zu den empfindlichsten Strahlungsempfängern im UV/Vis und NIR-Bereich!

Sie haben eine hohe Bandbreite und geringes Rauschen. Typische Merkmale:

- Im Gegensatz zu Photozellen und Dioden: Signalumwandlung und Verstärkung in einem Bauteil!
- hohe Empfindlichkeit (Verstärkungsfaktor: 10^6 - 10^7)
- Ansprechzeit im ns-Bereich
- geringes Rauschen (Photonenrauschen in der Kathode und Dunkelstrom durch thermische Emission von Elektronen aus der Kathode oder Glaskörper)
- Wellenlängenbereich 180 – 1100 nm (abhängig vom Kathodenmaterial)



Folie 52

52

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

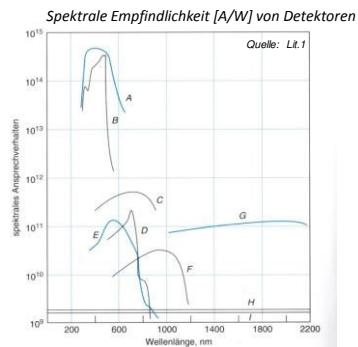
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Detektoren: Kriterien für die Auswahl, Vor- und Nachteile

Detektortypen

Typ	Physikalischer Effekt	Basart	D^* in $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{-0.5} \cdot \text{W}^{-1}$	Ansprechzeit	Wellenlängenbereich in μm	Art des Rauschens
Photodetektoren (äußerer und innerer Photoeffekt)	Außerer Photoeffekt	Photomultiplier	$5 \cdot 10^{15}$	< 15 ns	0,16 ... 0,7	Impuls
	Photodioden: Halbleiterdioden ohne äußerer Spannung (photovoltaischer Modus) ¹⁾	Si	$3 \cdot 10^{13}$	0,5 μs	0,3 ... 1,1	Impuls
	Ge	10^{12}	5 μs	0,8 ... 1,7		Impuls
	InGaAs	10^{12}	40 ns	0,8 ... 1,7		Impuls
	InSb (77 K)	10^{12}	100 ns	0,5 ... 2,5		Impuls
	HgCdZnTe	$5 \cdot 10^{10}$	100 ns	2 ... 12		Impuls
	Photoleitungs- detektoren: Halbleiter ohne Grenzschicht mit äußerer Spannung	PbS	$5 \cdot 10^{11}$	400 μs	0,7 ... 3,5	Thermisch
	PbSe	10^{10}	3 μs	1 ... 6		Thermisch
	HgCdTe (MCT)	$5 \cdot 10^8$	5 μs	2 ... 11		Thermisch
	Thermoelektrischer Effekt	Thermosäule	$3 \cdot 10^4$	0,05 ... 1 s	0,7 ... 100	Thermisch
Thermische Detektoren	Pyroelektrischer Effekt	Li-Tantalat	10^4	0,5 μs	2 ... 50	Thermisch
		DTGS	$5 \cdot 10^8$	0,5 μs	2 ... 50	Thermisch

*Die Detektivität D ist eine wichtige Vergleichsgröße zur Beurteilung von Quantendetektoren. Sie ergibt sich aus dem Quotienten: (spektrale Empfindlichkeit)/(normierten Rauschstrom)



A: Photomultiplier, B: CdS-Photowiderstand
C: GaAs-Photoelement, D: CdSe-Photowiderstand
E: Se/SeO-Photoelement, F: Si-Photodiode,
G: PbS-Photowiderstand, H: Thermoelement,
I: Golay-Zelle

Folie 53

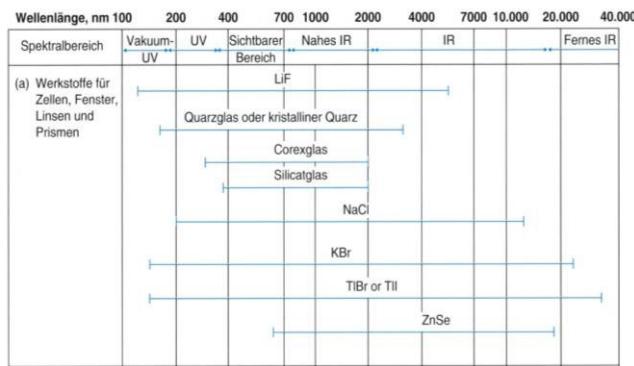
53

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsdurchlässiger Behälter (Küvetten)

Übersicht von verwendeten Küvetten-Materialien und den spektralen Einsatzbereich:



Quelle: Lit. 1

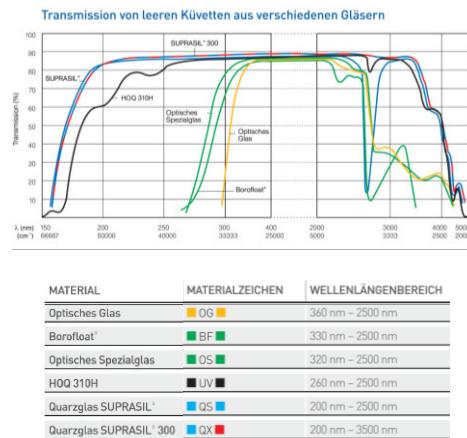
Folie 54

54

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsdurchlässiger Behälter (Küvetten)



Order Number: 100-18-20
Type: 100-03

Material Color Code: OS
Light Path: 10 mm
Volume: 3500 µl

Outer Dimensions:
Height: 45 mm
Width: 12.5 mm
Depth: 12.5 mm

Inner Dimensions:
Width: 9.5 mm
Base Thickness: 1.5 mm
Number of windows: 2



Folie 55

55

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Lösungsmittel für die Messung von UV/Vis-Spektren

Wichtig bei der verwendeten Qualität ist nicht die chemische Reinheit sondern die optische Reinheit, d.h. das Fehlen von Verbindungen mit Eigenabsorption im UV/Vis-Bereich!

- Die meisten optisch reinen Lösungsmittel sind im Feinchemikalienhandel zu beziehen.
- Lösungsmittel die eine Eigenabsorption im Messbereich besitzen sind i.d.R. ungeeignet.
- Die Messkonzentration sollte bei 10^{-4} mol/L liegen. Wobei je nach Art der Übergänge eine Verdünnung auf 10^{-5} bis 10^{-6} mol/L erfolgen muss.

Lösungsmittel

Messgrenze [nm]

perfluorierte Kohlenwasserstoffe	> 180
Wasser	> 190
Acetonitril	> 191
Cyclohexan	> 195
Hexan	> 200
Ethanol	> 205
Diethylether	> 215
Dichlormethan	> 220
Trichlormethan	> 235
Tetrachlormethan	> 255
aromatische Kohlenwasserstoffe	> 350

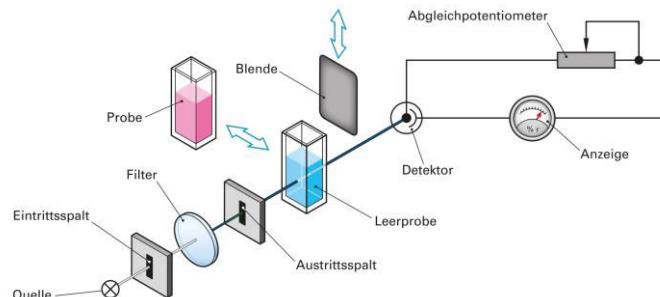
Folie 56

56

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Einstrahlfilterfotometer mit Filter



Quelle: Lit.4

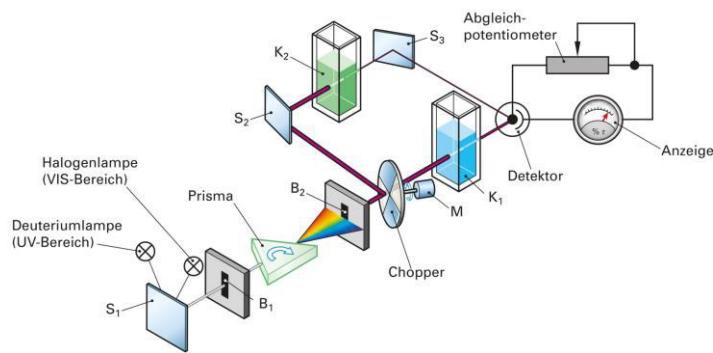
Folie 57

57

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Dispersives Zweistrahlspektrometer mit Prismenmonochromator



Quelle: Lit.4

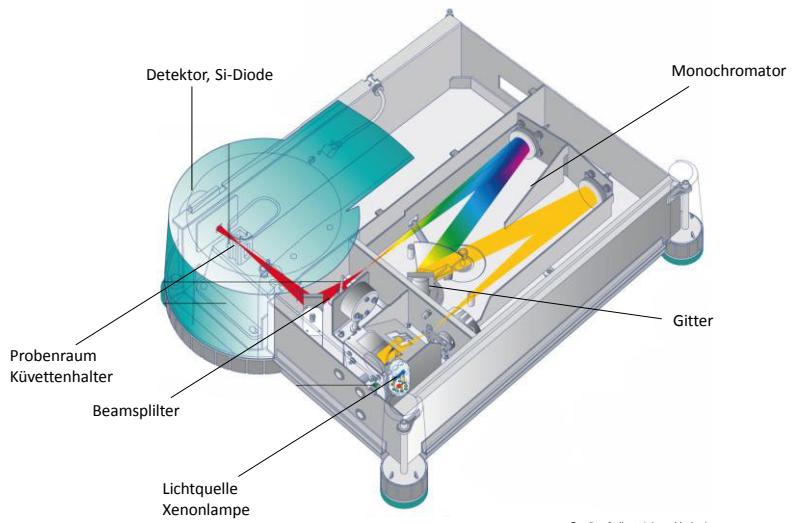
Folie 58

58

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

UV/Vis-Spektralphotometer: Varian Cary 50



Quelle: Agilent (ehem. Varian)

Folie 59

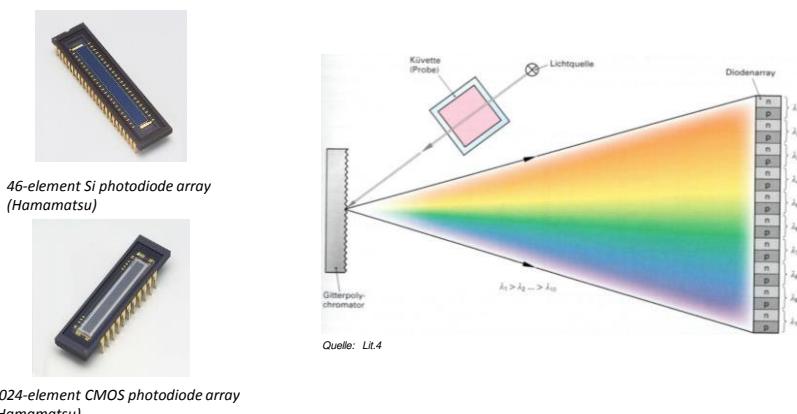
59

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Spektrometer mit einem Photodiodenarray-Detektor (Photodiodenzeile)

Lineare Photodiodenzeilen (Photodiodenarray): mehrere Photodioden, die in einer Reihe auf einem Chip zusammen mit Integrations- und Ausleseschaltung integriert sind. Moderne Bauelemente haben 128, 256, 512 oder 1024 Einzelelemente.



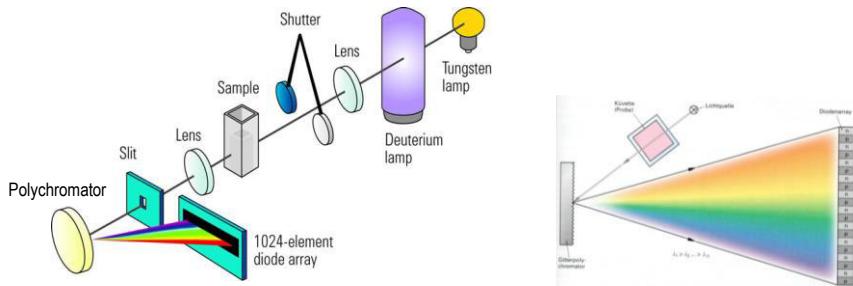
Folie 60

60

2.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Spektrometer mit einem Photodiodenarray-Detektor (Photodiodenzeile)



- Anstelle des Austrittspalts wird i.d.R. ein 1024 element Photodiodenarray-Detektor platziert
- Somit können maximal 1024 Wellenlängen separat und zeitgleich detektiert werden
- Kein Monochromator, keine mechanische Bauteile (Lampenwechsel, Chopper, Gitter), keine Re-Kalibrierung notwendig, kein Verschleiß.
- Das komplette Spektrum wird innerhalb von einigen ms gemessen!
- Ein kleinerer Linearitätsbereich im Vergleich zu scannenden Spektrometern
- Die Auflösung ist schlechter als bei zu scannenden Spektrometern

Folie 61

61

2.8 Aufnahme von UV/Vis-Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Um gute Messwerte zu erhalten, muss sauber gearbeitet werden! Beim Arbeiten mit Küvetten sollte deshalb Folgendes beachtet werden:

1. Die verwendeten Küvetten müssen sauber sein: Vor jedem Gebrauch sollten die Küvetten mehrmals mit dem im Versuch verwendeten Lösungsmittel gereinigt werden.
2. Die verwendeten Küvetten müssen frei von Kratzern sein: Um unnötige Streuung und Reflexionen von Licht zu vermeiden, muss darauf geachtet werden, dass die Seiten der Küvetten, durch die das Licht hindurchtritt, keine Kratzer aufweisen. Deshalb sollten sie immer vorsichtig gehandhabt und gelagert werden, z.B. auf weichen Papiertüchern oder in einer speziellen Aufbewahrungsbox.
3. Die verwendeten Küvetten müssen fettfrei sein: Schon kleine Verunreinigungen wie Faserreste vom Papier, Flüssigkeitströpfchen oder Fettrückstände von Fingern beeinflussen das Messergebnis! Deshalb müssen die Seiten der Küvetten, durch die das Licht hindurchtritt, besonders sauber sein und sollten weder beim Reinigen, noch beim Trocknen oder Befüllen angefasst werden (auch nicht mit Handschuhen!).
4. Die Kuvette sollte nun auch in der richtigen Position in die Küvettenhalterung im Photometer/Spektrometer gestellt werden. Sonst liefert auch das sauberste Arbeiten schlechte Ergebnisse. Auf die richtige Füllhöhe achten! Jedoch nicht so viel einfüllen, dass das Spektrometer **versaut** wird!
5. Speichern und Sichern Sie Ihre Daten! Format: empfehlenswert ist ASCII. Das ASCII-Format ist von den meisten Spektren-Bearbeitungsprogrammen und auch Tabellenkalkulationsprogrammen lesbar.

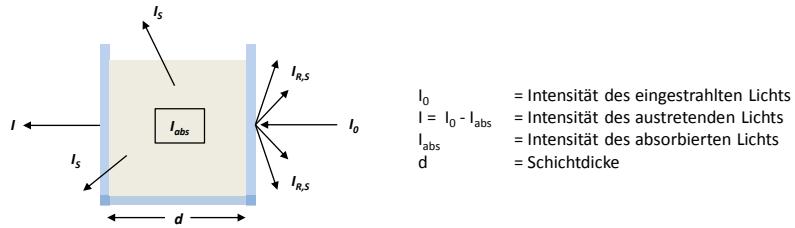
Folie 62

62

2.9 Kenngrößen in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Kenngrößen und ihre Definition in der UV/Vis-Spektroskopie



Definitionen:

Transmission oder Durchlässigkeit:

(bei der *prozentualen Transmission* wird mit 100 multipliziert)

$$T / D = I / I_0$$

Absorption:

(bei der *prozentualen Absorption* wird mit 100 multipliziert)

A oder T sind beide nicht proportional zur Schichtdicke d oder zur Konzentration c , jedoch die

Absorbanz (dekadisches Absorptionsvermögen nach IUPAC/DIN) oder Extinktion

$$A(\lambda) = -\log_{10} (I / I_0)$$

(früher nur *Extinktion, E!*)

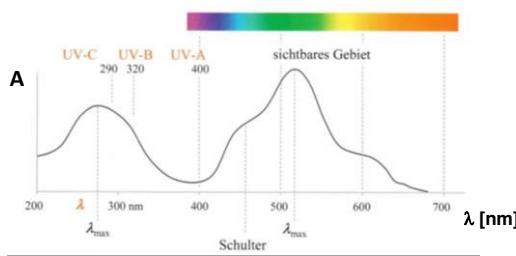
Folie 63

63

2.9 Kenngrößen in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Kenngrößen und ihre Definition in der UV/Vis-Spektroskopie



Definitionen:

Transmission oder Durchlässigkeit:

(bei der *prozentualen Transmission* wird mit 100 multipliziert)

$$T / D = I / I_0$$

Absorption:

(bei der *prozentualen Absorption* wird mit 100 multipliziert)

A oder T sind beide nicht proportional zur Schichtdicke d oder zur Konzentration c , jedoch die

Absorbanz (dekadisches Absorptionsvermögen nach IUPAC/DIN) oder Extinktion

$$A(\lambda) = -\log_{10} (I / I_0)$$

(früher nur *Extinktion, E!*)

Folie 64

64

2.9 Kenngrößen in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Bouguer-Lambert-Beer Gesetz

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

A_λ = Extinktion, optische Dichte (OD) oder englisch Absorbance (abs)

ϵ_λ = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] (oder dekadischer Extinktionskoeffizient)

c = Konzentration [$mol \cdot L^{-1}$]; d = Schichtdicke [cm]

(Beachten Sie: die Gleichung gilt nur für eine Lösung mit einer Spezies!)

Abweichungen von der Linearität des Lambert-Beer'schen Gesetzes

tritt in folgenden Fällen auf:

- hohe Analytenkonzentration ($> 0,01 Mol \cdot L^{-1}$) \Rightarrow intermolekulare WW (ϵ wird konzentrationsabhängig!)
- konzentrationsabhängige Reaktionen des Analyten z.B. Dissoziation
- Reaktion mit dem Lösungsmittel etc.

(Ist das Lambert-Beer-Gesetz streng gültig nur für monochromatische Strahlung?)

Folie 65

65

2.9 Kenngrößen in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Bouguer-Lambert-Beer Gesetz

$$A_{\lambda_i} = \sum_{n=1}^{n=m} (\epsilon_{n,\lambda_i} * c_n * d) \approx \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda_i)}{I(\lambda_i)} \right)$$

A_λ = Extinktion, optische Dichte (OD) oder englisch Absorbance (abs)

ϵ_λ = molarer Extinktionskoeffizient der Spezies n [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]

c_n = Konzentration der Spezies n [$mol \cdot L^{-1}$]; d = Schichtdicke [cm]

Abweichungen von der Linearität des Lambert-Beer'schen Gesetzes

tritt in folgenden Fällen auf:

- hohe Analytenkonzentration ($> 0,01 Mol \cdot L^{-1}$) \Rightarrow intermolekulare WW (ϵ wird konzentrationsabhängig!)
- konzentrationsabhängige Reaktionen des Analyten z.B. Dissoziation
- Reaktion mit dem Lösungsmittel etc.

(Ist das Lambert-Beer-Gesetz streng gültig nur für monochromatische Strahlung?)

Folie 66

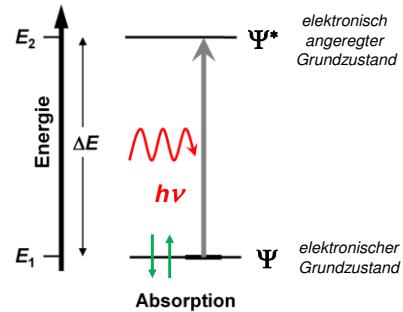
66

2.10 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Der angeregte Zustand?

Das Prinzip:
Überführung von Molekülen von einem energiearmen Zustand (E_1) in einen energiereicheren Zustand (E_2).
Die notwendige Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung ($h\nu$) zugeführt.
Die absorbierte Energie entspricht den unterschiedlichen Energieniveaus (ΔE) des Moleküls



Die benötigten Anregungsenergien sind charakteristisch für spezielle Bindungen oder Bindungssysteme.

⇒ Valenzelektronenspektroskopie

Folie 67

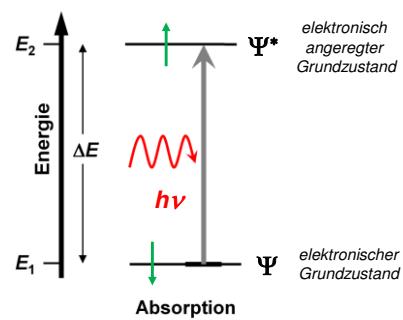
67

2.10 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Der angeregte Zustand?

Das Prinzip:
Überführung von Molekülen von einem energiearmen Zustand (E_1) in einen energiereicheren Zustand (E_2).
Die notwendige Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung ($h\nu$) zugeführt.
Die absorbierte Energie entspricht den unterschiedlichen Energieniveaus (ΔE) des Moleküls



Die benötigten Anregungsenergien sind charakteristisch für spezielle Bindungen oder Bindungssysteme.

⇒ Valenzelektronenspektroskopie

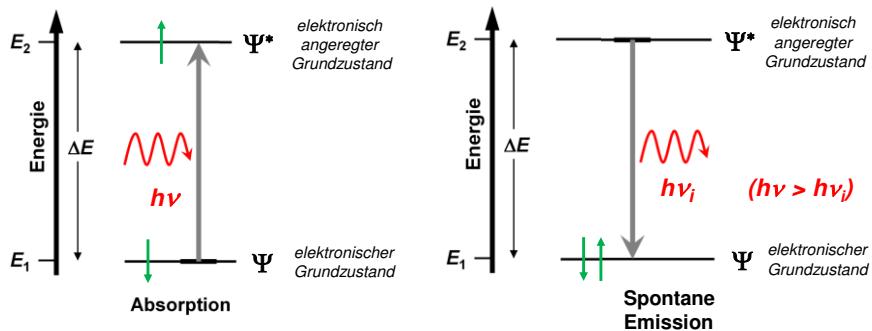
Folie 68

68

2.10 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Was passiert mit dem angeregten Zustand?



Die Desaktivierung oder Relaxation von angeregten Zuständen kann durch spontane Emission von Licht („Lumineszenz“ z.B. Fluoreszenz oder Phosphoreszenz), oder strahlungslos durch Schwingungsrelaxation erfolgen.

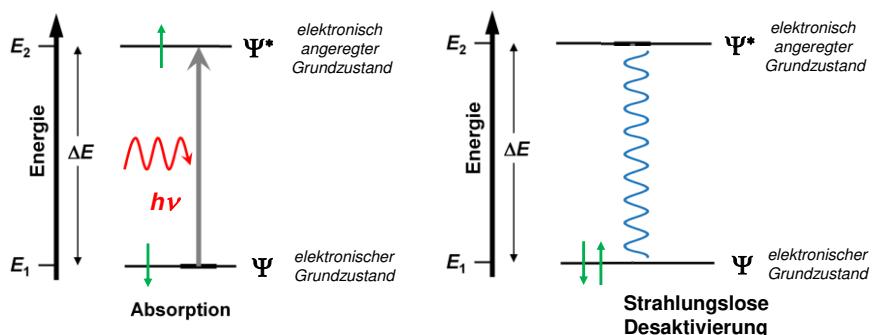
Folie 69

69

2.10 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Was passiert mit dem angeregten Zustand?



Die Desaktivierung oder Relaxation von angeregten Zuständen kann durch spontane Emission von Licht („Lumineszenz“ z.B. Fluoreszenz oder Phosphoreszenz), oder strahlungslos durch Schwingungsrelaxation erfolgen.

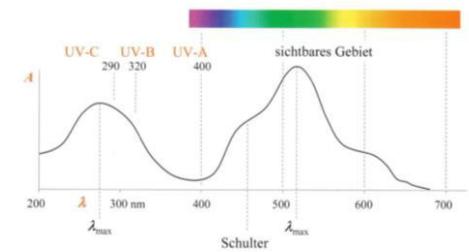
Folie 70

70

2.11 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Warum beobachten wir Absorptionsbanden und keine Absorptionslinien?



- Natürliche Bandenverbreiterung: $h/2\pi = \delta E \cdot \delta \tau$ (Heisenbergsche Unschärferelation)
- Die Energie der Moleküle ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$) in der Lösung ist nicht gleich: Boltzmann-Verteilung!
→ Besetzung von unterschiedlichen Schwingungs- und Rotationszuständen
- Die Anregungsenergie im UV/Vis-Bereich reicht aus um Schwingungs- und Rotationsübergänge anzuregen.
- Unter einer Absorptionsbande können (müssen jedoch nicht zwingend) viele energetisch nahe elektronische Übergänge liegen.

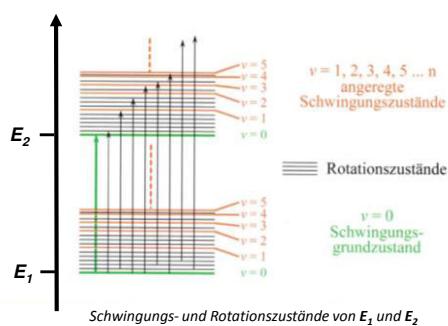
Folie 71

71

2.11 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Warum beobachten wir Absorptionsbanden und keine Absorptionslinien?



- Ein Absorptionsspektrum besteht nicht nur aus **0,0-Übergängen**, den elektronischen Übergängen aus den Schwingungsgrundzuständen.
- Jeder dieser Übergänge wird begleitet von einer Vielzahl von Elektronen-Übergängen in **vibratorisch und rotatorisch angeregte Zustände**, die (in Lösungen) nicht aufgelöst werden können.
- **Absorptionen** können in der Spektroskopie als **Resonanzphänomene** interpretiert werden: Jedes Molekül absorbiert die Energie, die mit dem momentan energetischen Zustand des Moleküls übereinstimmt.

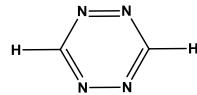
Folie 72

72

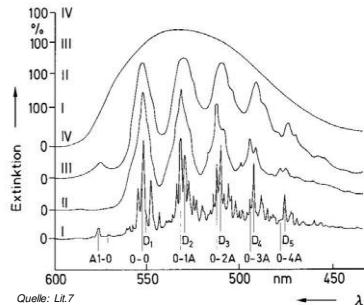
2.11 Elektronenübergänge in der UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Warum beobachten wir Absorptionsbanden und keine Absorptionslinien?



1,2,4,5-Tetrazin



Absorptionsspektren des 1,2,4,5-Tetrazins

- I. Spektrum in der Gasphase: erkennbar sind viele Linien die aufgrund von Schwingungs-, Rotations- und Elektronenübergängen entstehen.
- II. Spektrum bei -196°C in einer Isopentan/Methylcyclohexanmatrix.
- III. Spektrum in Cyclohexan bei Raumtemperatur.
In unpolaren Lösungsmittel können nur Elektronenübergänge beobachtet werden.
- IV. Spektrum in Wasser bei Raumtemperatur.
In polaren Lösungsmittel bewirken die intermolekularen Kräfte, dass sich die elektronischen Übergänge vermischen.

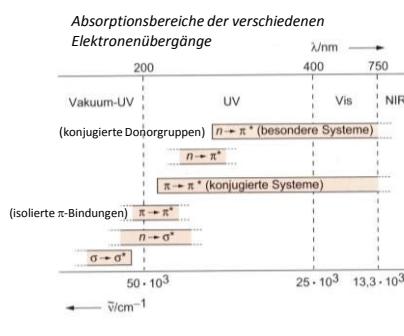
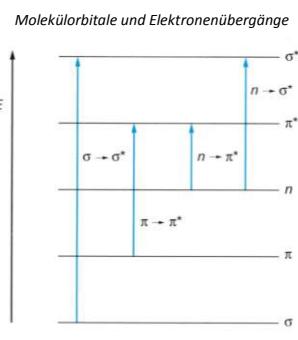
Folie 73

73

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Klassifizierung von Elektronenübergängen



Wie man erkennt, sind nicht alle denkbaren Übergänge anregbar, beispielsweise
 $n \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge.
⇒ Übergangsverbote und Auswahlregeln

Folie 74

74

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

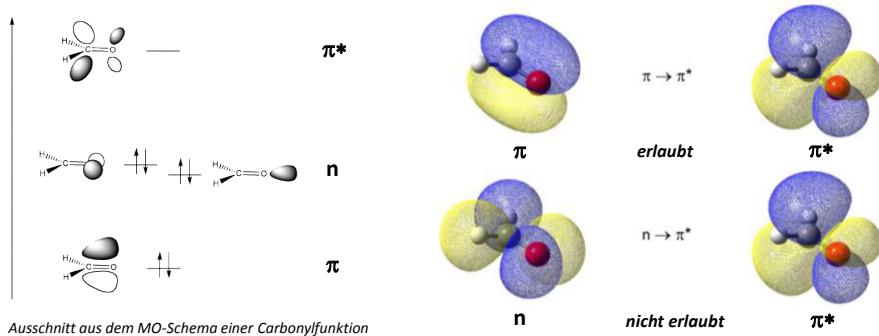
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Übergangsverbote und Auswahlregeln

1) Überlappungsverbot (Raumverbot):

Übergänge zwischen Orbitalen des Grundzustands und des angeregten Zustands die sich nicht oder nur wenig räumlich überlappen sind verboten bzw. nur wenig erlaubt.

Beispiel: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei Carbonylverbindungen; die n -Elektronen-Orbitale stehen senkrecht zu den π -Orbitalen und überlappen nur wenig mit diesen; analog $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge



Folie 75

75

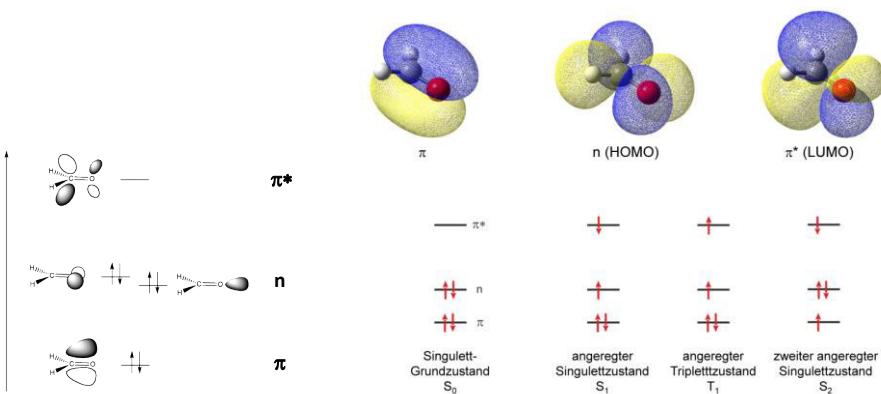
2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Übergangsverbote und Auswahlregeln

2) Spinverbot (Interkombinationsverbot, gilt streng):

Der Gesamtelektronenspin S (bzw. die Spinnmultiplizität: $M = 2S + 1$) eines Moleküls darf sich beim Elektronenübergang nicht ändern, d.h. es kann keine Spinumkehr bei der Anregung stattfinden.



Folie 76

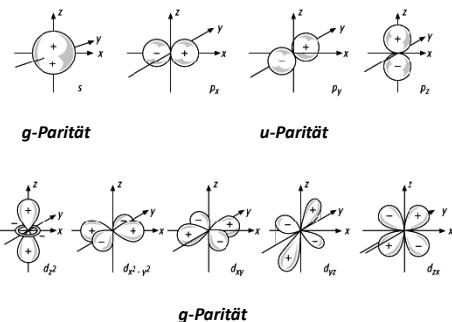
76

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

Übergangsverbote und Auswahlregeln

3) Paritätsverbot (*Laporte-Vorbot*):

Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität (u „ungerade“ oder g „gerade“ Parität) sind verboten. Das gilt nahezu für alle zentrosymmetrischen Moleküle (Moleküle mit einem Inversionszentrum). Wichtigster Fall: oktaedrische Komplexe mit Inversionszentrum.



→ Erlaubt sind s-p und p-d Übergänge!

Folie 77

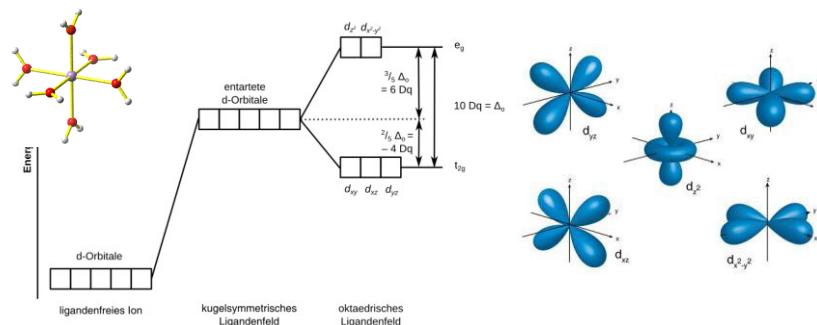
2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

Übergangsverbote und Auswahlregeln

3) Paritätsverbot (*Laporte-Vorbot*):

Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität (gleiches Vorzeichen der Wellenlängenfunktion) sind verboten. Das gilt nahezu für alle zentrosymmetrischen Moleküle (Moleküle mit einem Inversionszentrum). Wichtigster Fall: oktaedrische Komplexe mit Inversionszentrum.

Beispiel: Atomare p -Funktionen haben u -Parität, d -Funktionen haben g -Parität. Nach Laporte sind p - p -Übergänge und d - d -Übergänge paritätsverboten, p - d -Übergänge aber paritätserlaubt.



Folie 78

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Übergangsverbote und Auswahlregeln: streng gültig?

1) Überlappungsverbot (Raumverbot):

Übergänge zwischen Orbitalen des Grundzustands und des angeregten Zustands die sich nicht oder nur wenig räumlich überlappen sind verboten bzw. nur wenig erlaubt.

2) Spinverbot (Interkombinationsverbot, gilt streng):

Der Gesamtelektronenspin S eines Moleküls darf sich beim Elektronenübergang nicht ändern, d.h. es kann keine Spinumkehr bei der Anregung stattfinden.

3) Paritätsverbot (Laporte-Verbot):

Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität (gleiches Vorzeichen der Wellenlängenfunktion) sind verboten.

Das gilt nahezu für alle zentrosymmetrischen Moleküle (Moleküle mit einem Inversionszentrum).

Wichtigster Fall: oktaedrische Komplexe mit Inversionszentrum.

Das Spinverbot wird bei Absorptionsvorgängen, die sehr schnell ablaufen, streng beachtet. In den Fällen 1) und 3) sind die Übergänge aufgrund der **Bewegungsdynamik (Schwingung von Molekülen)** in Lösung und der damit verbundenen **Symmetrierniedrigung** mit einer gewissen (jedoch kleinen) **Übergangswahrscheinlichkeit P** erlaubt. Die ε-Werte dieser Übergänge sind damit sehr gering. Dies kann z.B. als Kriterium für die Erkennung von z.B. n → π*- oder d → d-Übergängen verwendet werden.

Folie 79

79

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Intensitäten von Elektronenübergängen

Elektronische Übergänge in organischen Molekülen

ε [M⁻¹ cm⁻¹]	Übergang	Beispiel
< 10	verboten	n → π*
10 - 10³	schwach erlaubt	n → π*, verbotene Aromatenabsorption
10³ - 10⁵	erlaubt	π → π* in Polyenen und Aromaten
> 10⁵	erlaubt	π → π*, in sehr ausgedehnten Chromophoren

Elektronische Übergänge in Metallkomplexen

Übergang	ε [M⁻¹ cm⁻¹]	Beispiel
Spin- und Laporte-verboten	0,01 - 1	Interkombinationsbanden z.B. in Mn ^{II} -Komplexen
Spin-erlaubt und Laporte-verboten	1-10	d-d-Übergänge in oktaedrischen Komplexen
Spin-erlaubt und Laporte-verboten (pd-Hybridisierung)	100-1000	d-d-Übergänge in tetraedrischen Komplexen
Spin-erlaubt und Laporte-erlaubt	1000-100000	LMCT, MLCT
	100-10000	MMCT; breit; LM-abhängig

Folie 80

80

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen

Charakteristika isolierter Chromophore:

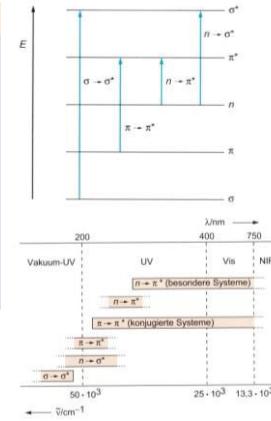
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ – Übergänge

Vorkommen bei σ -Bindungen, d.h. praktisch in allen organischen Verbindungen, wie C-C, C-H, C-O, C-N - σ -Bindungen

Merkmale im UV/Vis-Spektrum:

Hohe Energie zur Anregung nötig; Absorption im Vakuum-UV ($\lambda_{\max} = 120 - 150$ nm) ϵ -Werte hoch (ca. $10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) → erlaubte Übergänge

- ⇒ Absorptionen im Vakuum-UV messtechnisch nicht erreichbar;
- ⇒ UV-Spektroskopie von Verbindungen, die nur σ -Bindungen besitzen (Alkane) hat keine Bedeutung.



Folie 81

81

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen

Charakteristika isolierter Chromophore:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ – Übergänge

Vorkommen bei σ -Bindungen, d.h. praktisch in allen organischen Verbindungen, wie C-C, C-H, C-O, C-N - σ -Bindungen

Merkmale im UV/Vis-Spektrum:

Hohe Energie zur Anregung nötig; Absorption im Vakuum-UV ($\lambda_{\max} = 120 - 150$ nm) ϵ -Werte hoch (ca. $10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) → erlaubte Übergänge

- ⇒ Absorptionen im Vakuum-UV messtechnisch nicht erreichbar;
- ⇒ UV-Spektroskopie von Verbindungen, die nur σ -Bindungen besitzen (Alkane) hat keine Bedeutung.

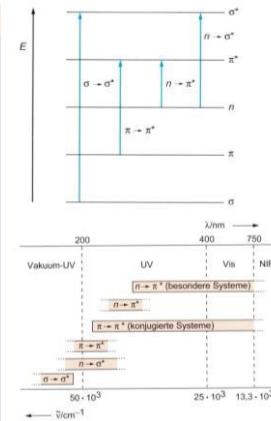
$\pi \rightarrow \sigma^*$ – Übergänge

Vorkommen bei Verbindungen mit freien e-Paaren, d.h. bei Verbindungen mit Heteroatomen der 5.-7. Hauptgruppen; -N, -P, As, -O, -S, -Hal

Merkmale im UV/Vis-Spektrum:

Relativ hohe Energie zur Anregung nötig; Absorption im Vakuum-UV ($\lambda_{\max} = 150 - 250$ nm) ϵ -Werte mittel - klein (ca. $10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

→ schwach erlaubte Übergänge (Überlappungsverbot!)



Folie 82

82

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen

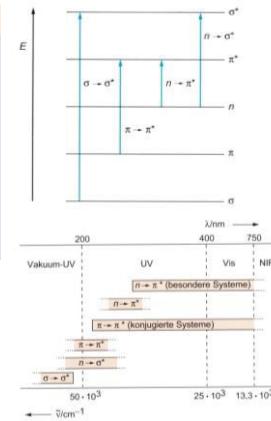
Charakteristika isolierter Chromophore:

$\pi \rightarrow \pi^*$ – Übergänge

Vorkommen bei Verbindungen mit isolierten Mehrfachbindungen; C=C, C=N; C≡C, C≡N, C=O, C=S, N=N, N=O u.a.

Merkmale im UV/Vis-Spektrum:

Relativ hohe Energie zur Anregung nötig; Absorption im Vakuum-UV ($\lambda_{\max} = 160-220$ nm)
 ϵ -Werte hoch (ca. $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) → erlaubte Übergänge.



Folie 83

83

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen

Charakteristika isolierter Chromophore:

$\pi \rightarrow \pi^*$ – Übergänge

Vorkommen bei Verbindungen mit isolierten Mehrfachbindungen; C=C, C=N; C≡C, C≡N, C=O, C=S, N=N, N=O u.a.

Merkmale im UV/Vis-Spektrum:

Relativ hohe Energie zur Anregung nötig; Absorption im Vakuum-UV ($\lambda_{\max} = 160-220$ nm)
 ϵ -Werte hoch (ca. $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) → erlaubte Übergänge.

$n \rightarrow \pi^*$ – Übergänge

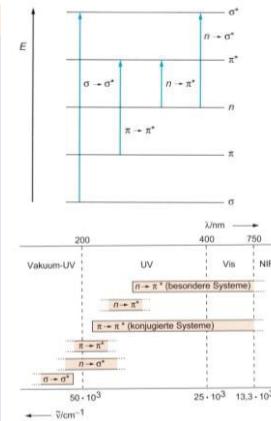
Vorkommen bei Verbindungen mit Mehrfachbindungen zu Heteroatomen, die freie e- Paare tragen (Heteroatome der 5.-7. Hauptgruppen; -N, -P, As, -O, -S, -Hal.)

n-Elektronen und π-Elektronensystem sind benachbart: C=O, C=N-R, C≡N

Merkmale im UV/Vis-Spektrum:

Weniger hohe Energie zur Anregung nötig; Absorption im nahen UV ($\lambda_{\max} = 250-350$ nm).
 ϵ -Werte niedrig (ca. $10^1 - 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
→ verbotene bis schwach erlaubte Übergänge (Überlappungsverbott!)

Fazit: Einfache Chromophore haben geringe Bedeutung für die UV/Vis-Spektroskopie.



Folie 84

84

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen von ausgedehnten Chromophoren

Beeinflussung von Elektronenübergängen:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ – **Übergänge**: lassen sich kaum durch benachbarte Gruppen beeinflussen; Konjugationseffekte zwischen σ -Bindungen und π -Bindungen oder nichtbindenden Elektronen sind nur sehr schwach ausgeprägt aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie der Orbitale. I-Effekte wirken nicht stark genug zur Verschiebung der Banden in den nahen UV-Bereich.

$n \rightarrow \sigma^*$ – **Übergänge** werden vor allem durch die Elektronegativität (EN) und die Größe des Heteroatoms beeinflusst. Heteroatome mit hoher EN binden das freie e-Paar besonders stark und senken dessen Energie ab. Dagegen wird die Energie des σ^* -Orbitals nur wenig beeinflusst. Die Folge ist eine Vergrößerung des HOMO – LUMO-Abstands und eine Blauverschiebung der $n \rightarrow \sigma^*$ -Bande.

	$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon)$		$\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon)$
CH ₃ -Cl	173 (200)	CH ₃ -I	258 (380)
CH ₃ -Br	204 (260)	CHI ₃	349 (2170)

Folie 85

85

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen

Absorption isolierter chromophorer Gruppen (energiärteste Elektronenübergänge):

Chromophor	Übergang ^a	Beispiel	λ_{\max}^b (nm)	ϵ_{\max}^b ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Chromophor	Übergang ^a	Beispiel	λ_{\max}^b (nm)	ϵ_{\max}^b ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	
C–H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH ₄	122	intensiv	$\text{C}\equiv\text{C}-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC=CH	173	6000	
C–C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C–CH ₃	135	intensiv	$\text{C}\equiv\text{C}-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H–C=C–C ₂ H ₅	172	2500	
$-\overline{\text{O}}-$	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₂ O	167	1500	$\text{C}\equiv\text{O}$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–CH=O	293	12	
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C–OH	183	200			O			
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ –O–C ₂ H ₅	189	2000		($n \rightarrow \pi^*$)	H ₃ C–C–CH ₃	187	950	
$-\overline{\text{S}}-$	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C–SH	235	180			O			
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C–S–CH ₃	228	620						
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ –S–S–C ₂ H ₅	250	380		$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–C–CH ₃	273	14	
$-\overline{\text{N}}-$	$n \rightarrow \sigma^*$	NH ₃	194	5700		$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–COOH	204	41	
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ –NH ₂	210	800	$\text{C}\equiv\text{S}$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–C–CH ₃	460	schwach	
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ –NH–C ₂ H ₅	193	3000		$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–CH=N–OH	190	8000	
	$n \rightarrow \sigma^*$	(C ₂ H ₅) ₂ N	213	6000		$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–CH=N–OH	279	15	
$-\text{Hal}$	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C–Cl	173	200	$\text{C}\equiv\text{N}-$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–N=N–CH ₃	353	240	
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C–Br	204	260		(E)		368	schwach	
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C–I	258	380		(Z)				
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI ₃	349	2170	$-\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}-$	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₂ C–NO	300	100	
	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C=CH ₂	165	16000		$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₂ C–NO	665	20
	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	C ₂ H ₅ –CH=CH–C ₂ H ₅	185	7940	$-\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}-$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C–NO ₂	210	10000
		(E)								
		(Z)	179	7800	$-\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}-$	$n \rightarrow \pi^*$		278	10	

Quelle: Lit.7

Folie 86

86

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen von ausgedehnten Chromophoren

Definitionen:

Chromophor („Farbträger“):

Atomgruppe in einem Molekül, die das Absorptionsverhalten der Verbindung charakteristisch beeinflusst.

1. Bathochromer Effekt (Rotverschiebung):

Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen oder niedrigeren Anregungsenergien.

2. Hypsochromer Effekt (Blauverschiebung):

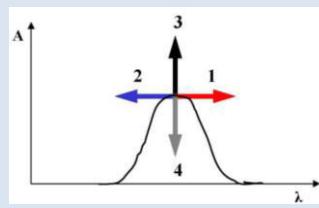
Verschiebung der Absorptionsmaxima zu niedrigeren Wellenlängen oder höheren Anregungsenergien.

3. Hyperchromer Effekt (Intensitätserhöhung):

Erhöhung der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

4. Hypochromer Effekt (Intensitätserniedrigung):

Erniedrigung der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .



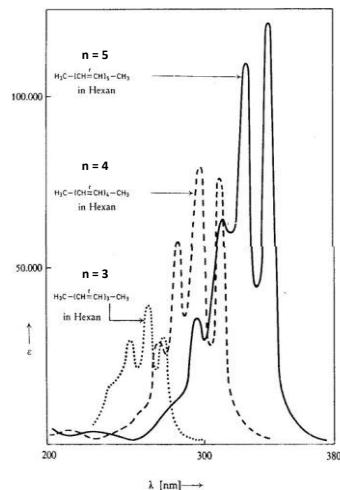
Folie 87

87

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beeinflussung von Elektronenübergängen: $\pi-\pi^*$ -Übergänge in Alkenen und Polyenen



n	$R-(CH=CH)_n-R$	
	$R=CH_3$	$R=C_6H_5$
1	174	12 600
2	227	24 000
3	275	30 200
4	310	76 500
5	342	122 000
6	380	146 500

^a aufgenommen in Petrolether bzw. Ether
^b aufgenommen in Benzol

Quelle: Lit.7

Bei der Konjugation von zwei oder mehreren Doppelbindungen verschiebt sich die langstellige Bande um 30 - 40 nm /Doppelbindung!

→ Bathochromer und Hyperchromer Effekt

Folie 88

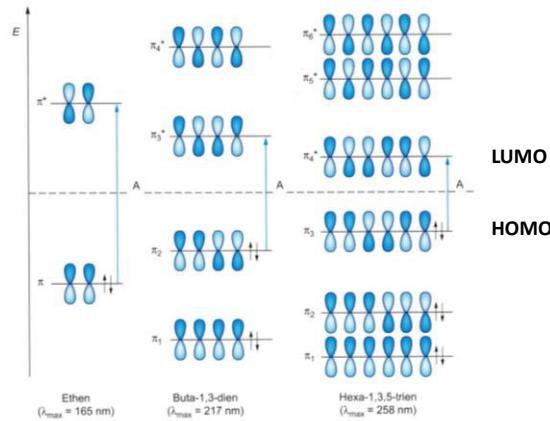
88

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beeinflussung von Elektronenübergängen: $\pi-\pi^*$ -Übergänge in Alkenen und Polyenen

π - Molekülorbitale (MOs) von Alkenen und Polyenen



Quelle: Lit.7

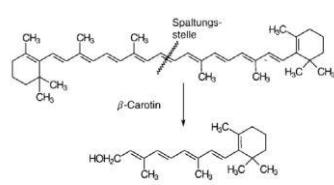
Folie 89

89

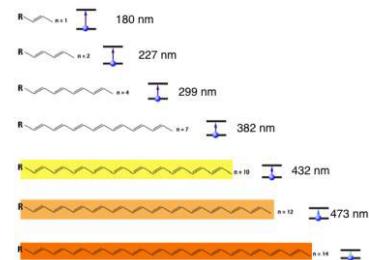
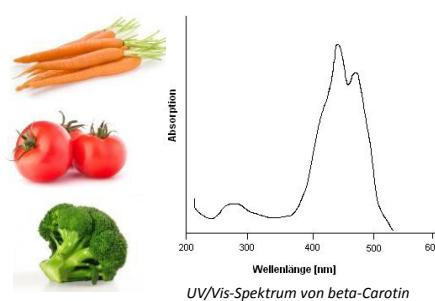
2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beeinflussung von Elektronenübergängen: Natürliche farbige Verbindungen



Carotinoid	λ_{\max}	molarer Absorptionskoeffizient in Mol ⁻¹ cm ⁻¹
Retinol	325	53 000 farblos
Retinylstearate	325	53 000 farblos
Lutein	454	144 000 orange-rot
Cryptoxanthin	454	131 000 orange-rot
Lycopin	474	185 000 rot
α -Carotin	447	146 000 orange-rot
β -Carotin	450	149 000 orange-rot
γ -Carotin	454	137 000 orange-rot
α -Tocopherol	293	4 070 farblos



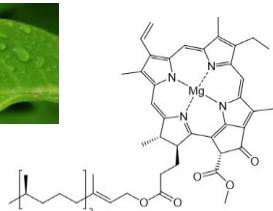
Folie 90

90

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

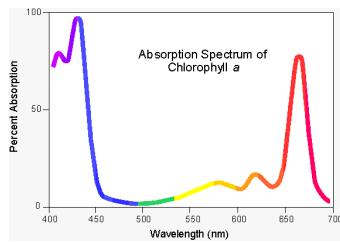
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beeinflussung von Elektronenübergängen: Natürliche farbige Verbindungen



Strukturformel von Chlorophyll

a



Farbmuster	E - Nummer	Produktname	Color Index Index N°	Color Index Bezeichnungen
	E 100	CURCUMIN / TURMERIC	75300	C.I.NATURAL YELLOW 3; TURMERIC OLEORESIN
	E 101	RIBOFLAVIN	-	LACTOFOLIN
	E 120	ECHTES KARMIN / KARMINSAURE	75470	C.I.NATURAL RED 4; COHINEAL
	E 140(I)	MG CHLOROPHYLL	75815	C.I.NATURAL GREEN 5; MAGNESIUM CHLOROPHYLL
	E 140(II)	MG CHLOROPHYLL	75815	C.I.NATURAL GREEN 5; MAGNESIUM CHLOROPHYLL
	E 141(I)	CU CHLOROPHYLL	75810	C.I.NATURAL GREEN 3; COPPER CHLOROPHYLL
	E 141(II)	CU CHLOROPHYLL	75815	C.I.NATURAL GREEN 5; NATRIUMMUCOPHERCHLOROPHYLL
	E 153	PFLANZENKOHLE (FOODGRADE)	77280*	C.I.FOOD BLACK 3; C.I.PIGMENT BLACK 8
	E 160(A)	BETA-CAROTIN	40800	C.I.FOOD ORANGE 5; BETA-CAROTENE
	E 160(B)	ANNATO	75120	C.I.NATURAL ORANGE 4; ANNATTO; NORBixin
	E 160(C)	PAPRIKA EXTRAKT	-	CAPSANTHIN; CAPSORUBIN
	E 160(D)	LYCOPEN	75125	C.I.NATURAL YELLOW 27
	E 160(E)	BETA-APo-II CAROTINAL	49820	C.I.FOOD ORANGE 6
	E 161(B)	LUTEIN / XANTHOPHYLL	75136	C.I.NATURAL YELLOW 29
	E 162	BETANIN / BETENROT	-	BETTERROT RED
	E 163	ANTHOCYANE	-	ANTHOCYANIN

Quelle: Pharmorgana GmbH

Folie 91

91

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen

Definitionen:

Auxochrome/Antiauxochrome („Farbversträker“):

Funktionelle Gruppen in Molekülen, die das Absorptionsmaximum einer bereits vorhandenen färbenden Gruppe (Chromophor) in den längerwelligen Bereich des Spektrums verschieben. Dadurch tritt eine optisch wahrnehmbare Farbveränderung ein.

Auxochrome Gruppen:

Donatorsubstituenten mit +M-Effekten:

Atome mit freien e-Paaren in Konjugation zum Chromophor z.B. $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ oder +I-Effekten, z.B. Alkylgruppen

Antiauxochrome Gruppen:

Akzeptorsubstituenten mit -M-Effekten:

polare π -Systeme in Konjugation zum Chromophor z.B. Carbonyl-, Cyano-, Nitrogruppen

Beide Effekte verstärken die Delokalisierung der π -Elektronen, obwohl in einem Fall der Substituent als Elektronendonator (auxoch.) im anderen Fall als Akzeptor (antiauxoch.) wirkt.

Für beide Gruppen resultieren bathochrome Bandenverschiebungen von 5 – 60 nm!

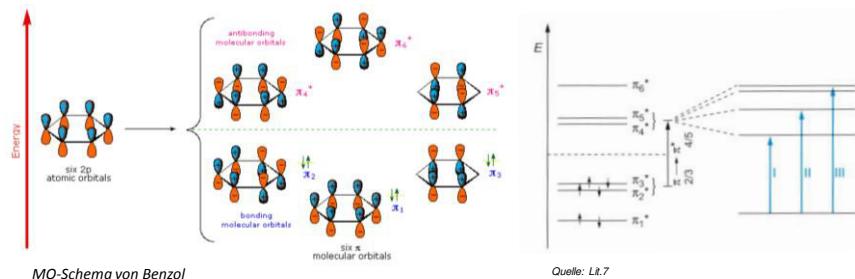
Folie 92

92

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen: $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergänge in Benzol



Im Gegensatz zu den offenkettigen Polyenen zeigen Benzol und andere Aromaten MO-Schemata mit entarteten Orbitalen. In dem Fall sind vier Übergänge denkbar, die jedoch nicht beobachtet werden. Die Einbeziehung der Elektronenkorrelation führt zu den drei charakteristischen Banden für einfach substituierte Benzole:

- I. α-Bande (254 nm, $\epsilon \cong 20$, symmetrieverboten!)
- II. p-Bande (ca. 200 nm, $\epsilon \cong 7900$, symmetrieverboten!)
- III. β-Bande (ca. 185 nm, $\epsilon \cong 60.000$, symmetrieerlaubt)

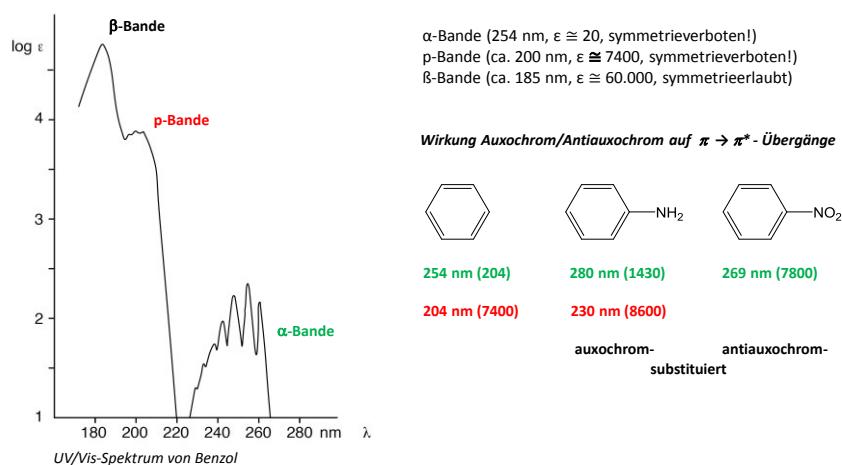
Folie 93

93

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen: $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergänge in Benzol



Folie 94

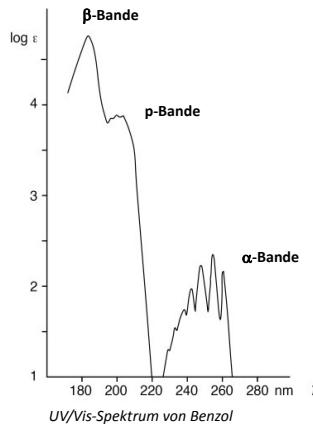
94

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen:
 $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergänge in Benzol



R	p-Bande $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon_{\text{max}})$	$\Delta\lambda$ [nm]	α -Bande $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon_{\text{max}})$	$\Delta\lambda$ [nm]
H	204 (7400)	-	254 (204)	-
F	207 (9300)	+3	259 (1290)	+5
Cl	210 (7400)	+6	264 (190)	+10
Br	210 (7900)	+6	261 (191)	+9
OH	211 (6200)	+7	270 (1450)	+16
O'	235 (9400)	+31	287 (2800)	+33
OCH ₃	217 (6400)	+13	269 (1480)	+15
NH ₂	230 (8600)	+26	280 (1430)	+26
N(CH ₃) ₂	251 (12900)	+47	293 (1590)	+39
NH ₃ ⁺	203 (7500)	-1	254 (160)	0
COO ⁻	224 (8700)	+20	268 (560)	+14
COOH	230 (11.600)	+26	273 (970)	+19
CN	224 (13.000)	+20	271 (1000)	+17
CO-CH ₃	243 (13.000)	+39	278 (1100)	+24
CHO	242 (14.000)	+38	280 (1400)	+26
NO ₂			269 (7800)	+15
CH=Cl ₂	244 (12.000)	+40	282 ((450))	+28

Folie 95

95

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen:
 Auxochrome und Antiauxochrome

Spektroskopische Reihe der Substituenten

Auxochrome

Reihe: H < F (-I, +M) < Alkyl (+I) ≤ Cl, Br (-I, +M) < OH < OR < < NH₂
< R-O-R < NR₂ (+M, -I)

Antiauxochrome

Reihe: H ≈ -NH₃ (-I) < SO₂NH₂ < COO < CN < NO₂ < COOH << COCH₃
< CHO (-M, -I)

Folie 96

96

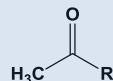
2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

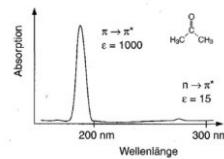
Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen: Auxochrome und Antiauxochrome

Wirkung auf $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

Verbindung	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	Solvans	R
Acetaldehyd	293	12	Hexan	-H
Aceton	279	15	Hexan	-CH ₃
Acetylchlorid	235	53	Hexan	-Cl
Acetanhydrid	225	50	Isooctan	-O-(C=O)-CH ₃
Acetamid	205	160	Methanol	-NH ₂
Essigsäure-ethylester	207	70	Petrolether	-OC ₂ H ₅
Essigsäure	204	41	Ethanol	-OH



Durch typische Auxochrome werden die $n - \pi^*$ -Banden, z.B. in Carbonylverbindungen im Gegensatz zu den $\pi - \pi^*$ -Banden **hypsochrom** verschoben (= Blauverschiebung).



Folie 97

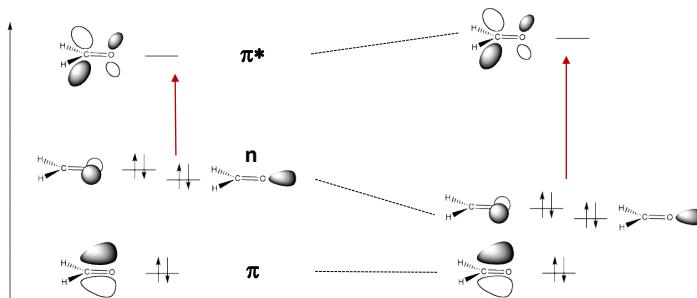
97

2.12 Charakteristische UV/Vis-Absorptionen

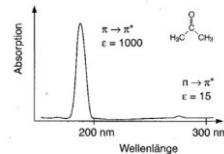
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische UV/Vis-Absorptionen organischer Verbindungen: Auxochrome und Antiauxochrome

Ausschnitt aus dem MO-Schema einer Carbonylfunktion ohne (links) und mit Auxochrom (rechts)



Durch typische Auxochrome OH, OR, NR₂ werden die $n - \pi^*$ -Banden, z.B. in Carbonylverbindungen **hypsochrom** verschoben (= Blauverschiebung).



Folie 98

98

Grundlagen der Instrumentellen Analytik

III. Molekül-Fluoreszenzspektroskopie

Wintersemester 2019/20

Dr. Adam Neuba

0

Gliederung

III. Molekül-Fluoreszenzspektroskopie

- 3.1 Einführung
- 3.2 Theoretische Grundlagen
- 3.3 Jablonski-Diagramm
- 3.4 Messanordnung in der Fluoreszenzspektroskopie
- 3.5 Messung von Fluoreszenzspektren
- 3.6 Anwendung von Fluoreszenzspektroskopie

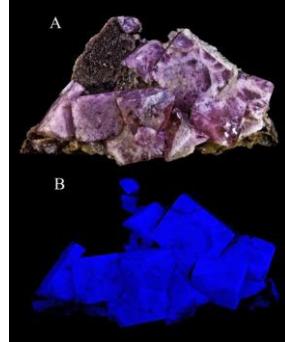
3.1 Einführung

Definition und Herkunft

Fluoreszenz ist die spontane Emission von Licht kurz nach der Anregung eines Materials. Dabei ist das emittierte Licht in der Regel energieärmer als das vorher absorbierte. Fluoreszenz wurde erstmals 1852 von George Gabriel Stokes beschrieben. Das Wort „Fluoreszenz“ leitet sich von dem fluoreszierenden Mineral Fluorit (Flussspat, Calciumfluorid, CaF_2) ab.



Unterschiedliche Fluoreszenzfarbstoffe



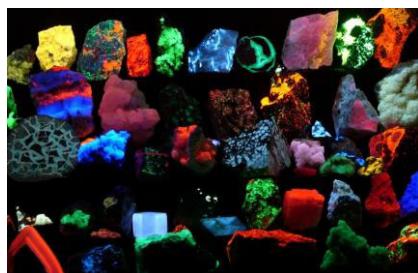
Fluorit-Zwillingskristalle (oben) unter kurzwelligem UV-Licht (unten)
(Quelle: wiki)

Folie 2

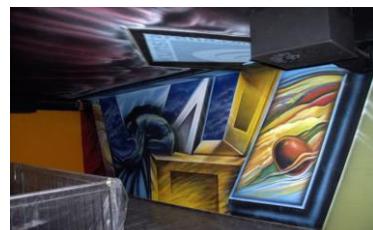
2

3.1 Einführung

Definition und Herkunft



Eine Sammlung von Mineralproben leuchtet hell in verschiedenen Farben bei Bestrahlung mit UV-A Strahlung.
Quelle: wiki



Quelle: www.kunstarena.com

Folie 3

3

3.2 Theoretische Grundlagen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Absorption und Emission

Das Prinzip:

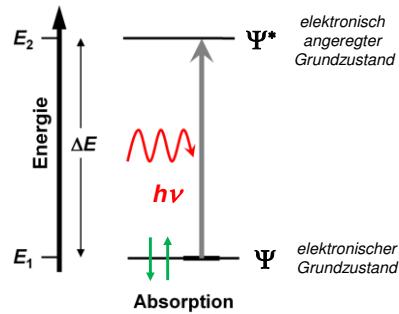
Überführung von Molekülen von einem energiearmen Zustand (E_1)

in einen

energiereicheren Zustand (E_2).

Die notwendige Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung ($h\nu$) zugeführt.

Die absorbierte Energie entspricht den unterschiedlichen Energieniveaus (ΔE) des Moleküls



Die benötigten Anregungsenergien sind charakteristisch für spezielle Bindungen oder Bindungssysteme.

⇒ Valenzelektronenspektroskopie

Folie 4

4

3.2 Theoretische Grundlagen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Absorption und Emission

Das Prinzip:

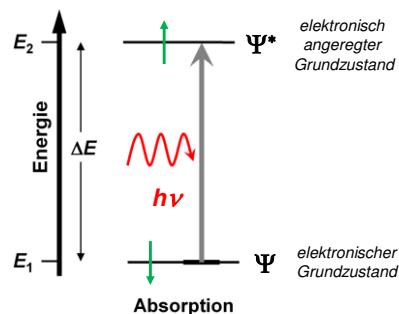
Überführung von Molekülen von einem energiearmen Zustand (E_1)

in einen

energiereicheren Zustand (E_2).

Die notwendige Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung ($h\nu$) zugeführt.

Die absorbierte Energie entspricht den unterschiedlichen Energieniveaus (ΔE) des Moleküls



Die benötigten Anregungsenergien sind charakteristisch für spezielle Bindungen oder Bindungssysteme.

⇒ Valenzelektronenspektroskopie

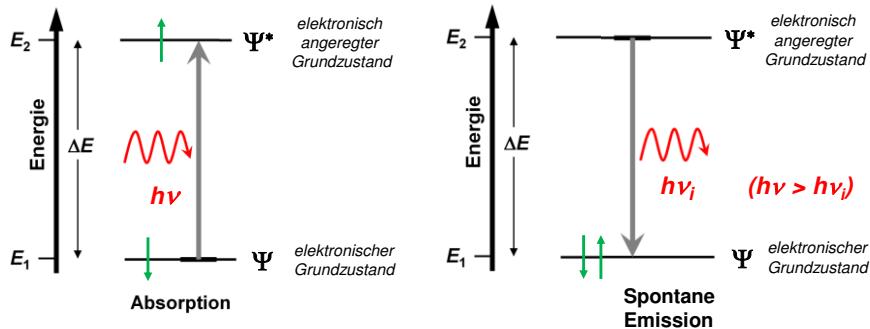
Folie 5

5

3.2 Theoretische Grundlagen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Absorption und Emission



Wenn sich ein elektronisch angeregtes Molekül unter Aussendung (= Emission) von Strahlung desaktiviert, spricht man allgemein von „Lumineszenz“.

Man unterscheidet bei der Lumineszenz zwischen der **Fluoreszenz** oder **Phosphoreszenz**

Die Desaktivierung oder Relaxation von angeregten Zuständen kann auch strahlungslos durch **Schwingungsrelaxation** erfolgen.

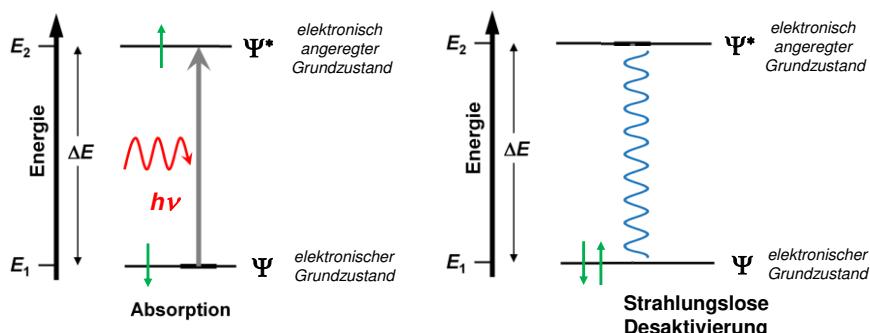
Folie 6

6

3.2 Theoretische Grundlagen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Absorption und Emission



Wenn sich ein elektronisch angeregtes Molekül unter Aussendung (= Emission) von Strahlung desaktiviert, spricht man allgemein von „Lumineszenz“.

Man unterscheidet bei der Lumineszenz zwischen der **Fluoreszenz** oder **Phosphoreszenz**

Die Desaktivierung oder Relaxation von angeregten Zuständen kann auch strahlungslos durch **Schwingungsrelaxation** erfolgen.

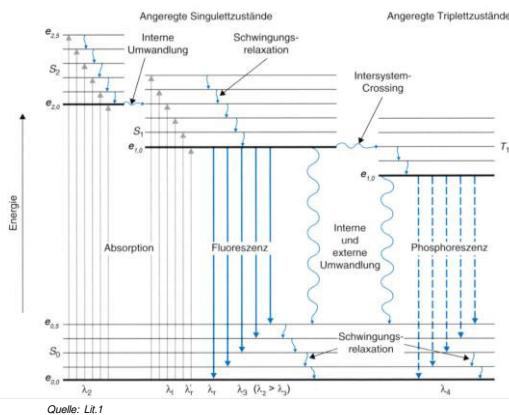
Folie 7

7

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Energienivauschema für ein fluoreszierendes Molekül



- Im Jablonski-Termschema sind neben den Elektronenniveaus $S_0 - S_1, S_2$ und T_1 auch Schwingungsniveaus (e_{0-5}) dargestellt.
- Man unterscheidet zwischen Strahlungsprozessen (Striche) und strahlunglosen Prozessen (Wellenlinien).
- Bei den meisten Molekülen dominieren strahlunglose Desaktivierungsprozesse gegenüber Lumineszenzvorgängen.

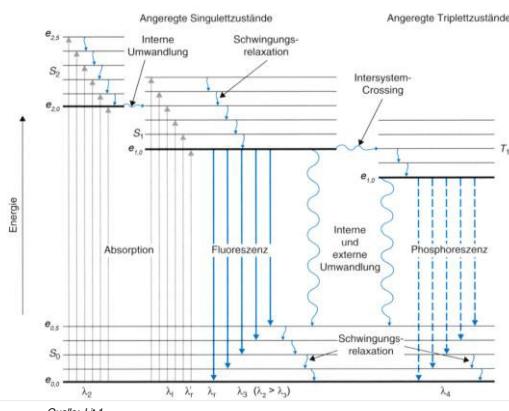
Folie 8

8

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Energienivauschema für ein fluoreszierendes Molekül



- $S_1, S_2 \dots$ = elektronische Singulettzustände; $T_0, T_1, T_2 \dots$ = elektronische Tripletzt Zustände.
- Ein Singulett-Zustand S besitzt einen Gesamtspin $S = 0$.
- Ein Tripletzt-Zustand T besitzt einen Gesamtspin $S = 1$.
- Multiplicität** $M = 2S + 1$ (siehe Zeeman Effekt). Für Singulett-Zustände ist $M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$ und für Tripletzt-Zustände ist $M = 2 \cdot 1 + 1 = 3$.

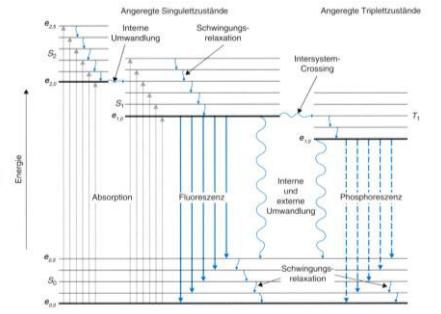
Folie 9

9

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Welche Prozesse können ablaufen?



Das Franck-Condon-Prinzip beruht auf der Tatsache, dass der Wechsel von Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen so schnell stattfindet (in ca. 10^{-15} Sekunden), dass sich die Atomabstände in einem Molekül während der elektronischen Anregung nicht ändern.

1. Absorption (A) ist ein sehr schneller Prozess (10^{-15} bis 10^{-14} s). Wie aus der UV/Vis-Spektroskopie bekannt, verläuft er ohne Spinumkehr. Aus einem S_0 -Zustand können daher keine Triplet-Zustände T direkt besetzt werden. Dies geschieht durch nach geschaltete strahlungslose Vorgänge (Intersystem-Crossing).

2. Fluoreszenz (F) ist immer noch ein sehr schneller Vorgang (10^{-10} bis 10^{-5} s). Man versteht darunter einen Lumineszenz-Vorgang, der ohne Spinumkehr z. B. vom S_1 in den S_0 - oder vom T_1 in T_0 -Zustand stattfindet. Er ist spinlerlaubt, deshalb relativ wahrscheinlich und damit schnell.

3. Phosphoreszenz (Ph) ist ein Lumineszenzvorgang der unter Spinumkehr z.B. von einem T_1 in einen S_0 -Zustand abläuft. Er ist spinverboten, deshalb unwahrscheinlich und sehr langsam (10^4 bis 10 s).

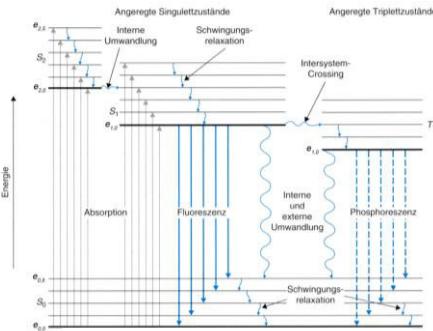
Folie 10

10

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Welche Prozesse können ablaufen?



4. Schwingungsrelaxationen führen zur Desaktivierung von schwingungsangeregten Elektronenzuständen S_n oder T_n bis zum Schwingungsgrundzustand e_0 unter Umwandlung der Energie in Wärme. Sie sind sehr schnell (Lebensdauer ca. 10^{-12} s) gegenüber Lumineszenzvorgängen, wie der Fluoreszenz.

Fluoreszenz oder Phosphoreszenz erfolgt immer aus einem **Schwingungsgrundzustand** e_0 eines elektronisch angeregten Zustands S_n oder T_n . Deshalb ist die Emissionsbande gegenüber der Anregungsbande immer zu höheren Wellenlängen verschoben (Bathochromie). Man nennt diesen Effekt die „**Stokes-Verschiebung**“ der Emissionsbande. Man erhält breite z.T. strukturierte Emissionsbanden, da die Elektronen in jedes mögliche Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands S_0 zurückfallen können.

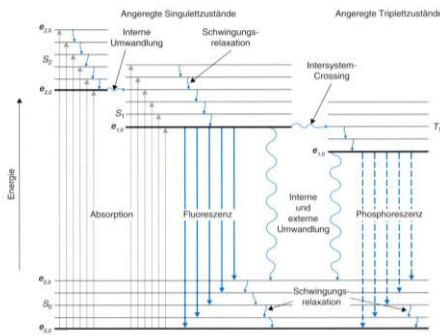
Folie 11

11

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Welche Prozesse können ablaufen?



5. **Interne Umwandlungen** (internal conversions, IC) sind strahlungslose Desaktivierungsprozesse, welche innerhalb eines Moleküls stattfinden. Dabei wechselt das Molekül von einem höher angeregten elektronischen Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand ($S_2 \rightarrow S_1$). Voraussetzung dafür ist meist, dass die verschiedenen Zustände energetisch nahe beieinander liegen oder gar überlappen. Der Energieüberschuss wird in Form von Wärme abgeführt. Besonders effektiv scheint dieser Prozess bei sehr beweglichen Molekülen zu sein. Deshalb findet man bei aliphatischen Verbindungen fast ausschließlich IC bis zum elektronischen Grundzustand und keine Fluoreszenz.

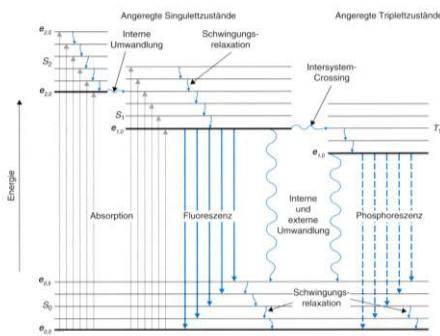
Folie 12

12

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Welche Prozesse können ablaufen?



6. **Externe Umwandlungen** (external conversion EC) finden zwischen einem elektronisch angeregten Molekül und einem benachbarten Molekül statt. Diese benachbarten Moleküle können dasselbe Molekül, Lösungsmittelmoleküle oder Verunreinigungen sein. Hinweise für solche EC-Vorgänge sind ausgeprägte Konzentrations- und Solvenseffekte auf die Fluoreszenzintensität.

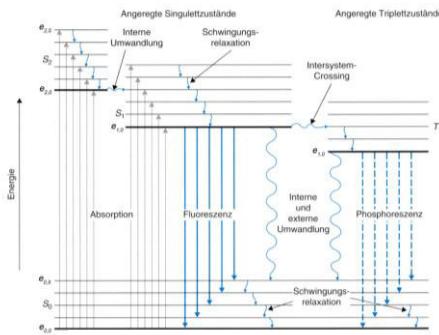
Folie 13

13

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Welche Prozesse können ablaufen?



7. Intersystem crossing (ISC oder Interkombination) ist ein strahlungsloser Vorgang, bei dem eine Spineinversion eines Elektrons stattfindet. Dabei wird aus einem Singulett-Zustand ein Triplet-Zustand und umgekehrt. Wie bei den IC-Vorgängen wird dieser Übergang durch Überlappung eines angeregten Singulett-Zustands mit dem Triplet-Zustand erleichtert. ISC ist der Vorgang der zur Besetzung eines Tripletzustands aus einem Singulettzustand führt und damit Voraussetzung für die Beobachtung von **Phosphoreszenz**. Die Phosphoreszenz ist also erwartungsgemäß ein sehr selten beobachtbarer Vorgang. Paramagnetische Substanzen mit ungepaarten Elektronen, wie beispielsweise molekularer Sauerstoff O₂ vermitteln als Katalysatoren den ISC-Vorgang und begünstigen häufig Phosphoreszenz-Vorgänge.

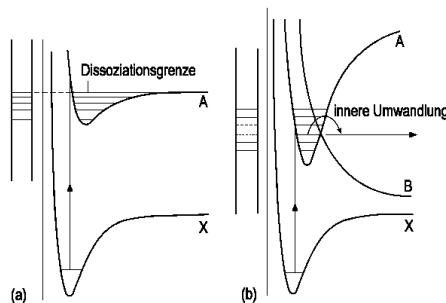
Folie 14

14

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Welche Prozesse können ablaufen?



8. Dissoziation (D siehe Abb. a) und Prädissoziation (PD siehe Abb. b) sind strahlungslose Desaktivierungsprozesse, die unter Bindungsspaltung ablaufen. Bei der D werden stark schwingungssangeregte Zustände direkt bei der Absorption besetzt. Bei der PD werden durch interne Umwandlungsprozess (IC) so stark schwingungssangeregte Zustände in einem benachbarten Elektronenzustand besetzt, dass es zum Bindungsbruch kommt. Beide Vorgänge führen zur Bindungsspaltung und Zerstörung des Moleküls.

Die Anregung mit energiereicher UV-Strahlung < 250 nm kann zur Zerstörung der Moleküle durch Dissoziation oder Prädissoziation führen. Deshalb benötigt man ausgedehntere π -Systeme (z.B. Aromaten) aus deren angeregten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zuständen die Fluoreszenz stattfinden kann. Fluoreszenz mit einfachen Chromophoren ist selten.

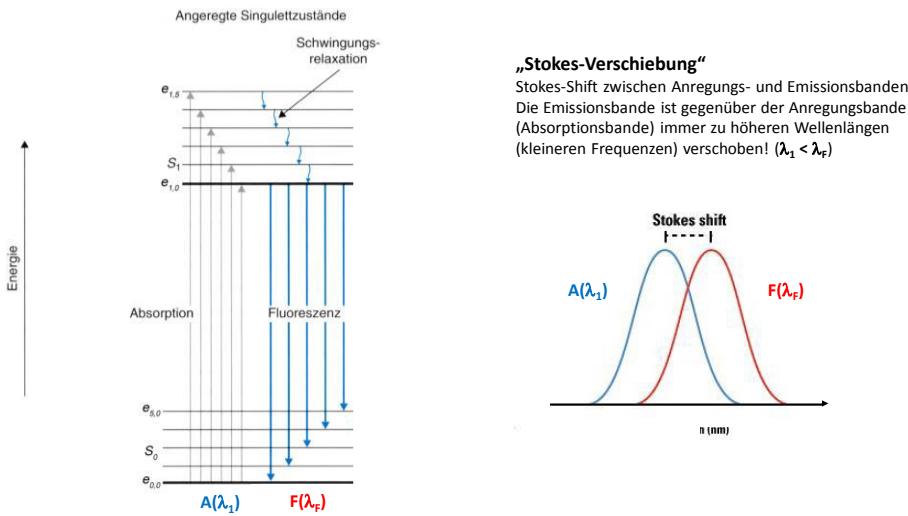
Folie 15

15

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fluoreszenz



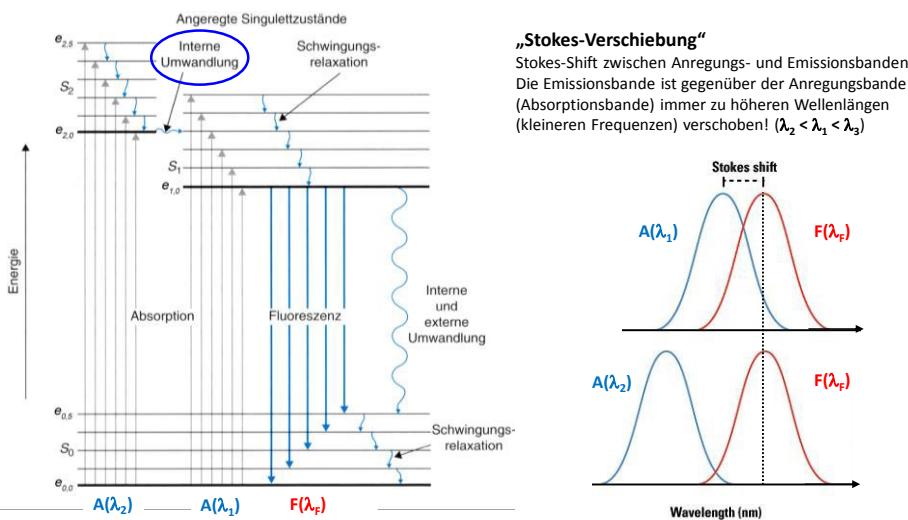
Folie 16

16

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fluoreszenz



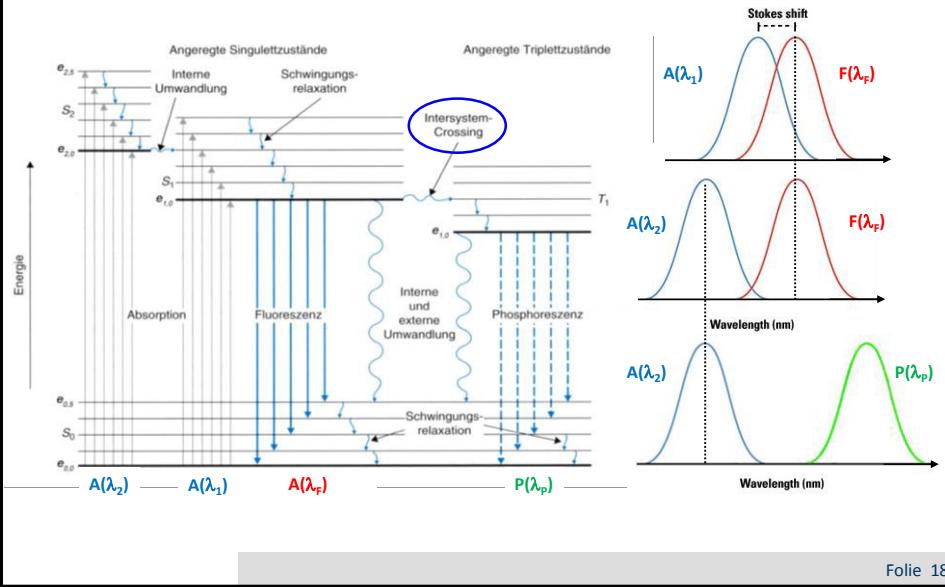
Folie 17

17

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Phosphoreszenz



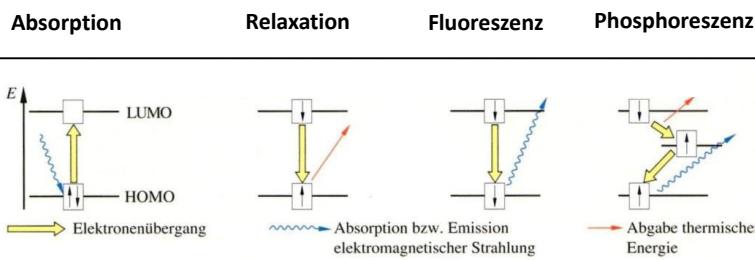
Folie 18

18

3.3 Jablonski-Diagramm

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Zusammenfassung der möglichen photophysikalischen Vorgänge



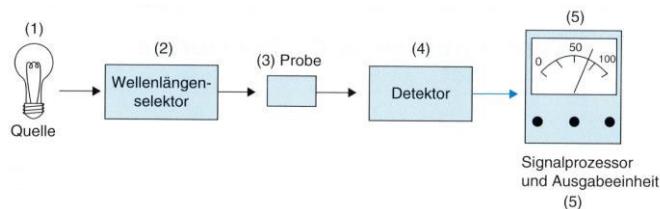
Folie 19

19

3.4 Messanordnung und Geräte für die F-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Allgemeine Komponenten für die Molekül-Absorptionsspektroskopie



Quelle: Lit.1

- (1) **Strahlungsquelle:** liefert elektromagnetische Strahlung über den gewünschten Messbereich
- (2) **Wellenlängenselektor:** wählt einen begrenzten Spektralbereich für die Messung aus
- (3) **Strahlungsdurchlässiger Behälter:** enthält die Analysenprobe
- (4) **Detektor:** fängt die Strahlungsintensität auf und wandelt sie in elektrische Signale um
- (5) **Signalprozessor und Ausgabegerät:** erzeugt das Spektrum

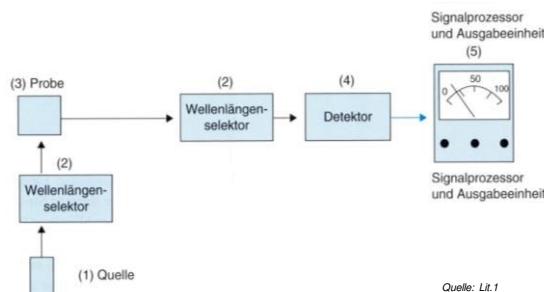
Folie 20

20

3.4 Messanordnung und Geräte für die F-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Allgemeine Komponenten für die Molekül-Fluoreszenzspektroskopie



Quelle: Lit.1

- (1) **Strahlungsquelle:** liefert elektromagnetische Strahlung über den gewünschten Messbereich.
- (2) **Wellenlängenselektor:** wählt einen begrenzten Spektralbereich für die Messung bzw. für den Detektor aus.
- (3) **Strahlungsdurchlässiger Behälter:** enthält die Analysenprobe.
- (4) **Detektor:** fängt die Strahlungsintensität auf und wandelt sie in elektrische Signale um.
- (5) **Signalprozessor und Ausgabegerät:** erzeugt das Spektrum.

Problem: Anregungsstrahlung, Streulicht und Eigenabsorption der Emissionsstrahlung! → 90° Anordnung.

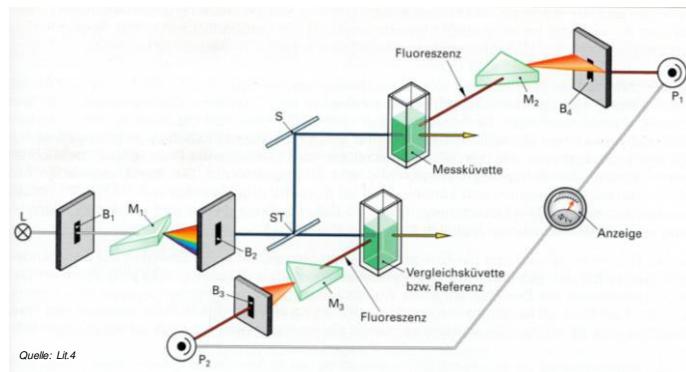
Folie 21

21

3.4 Messanordnung und Geräte für die F-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers



Quelle: Lit.4

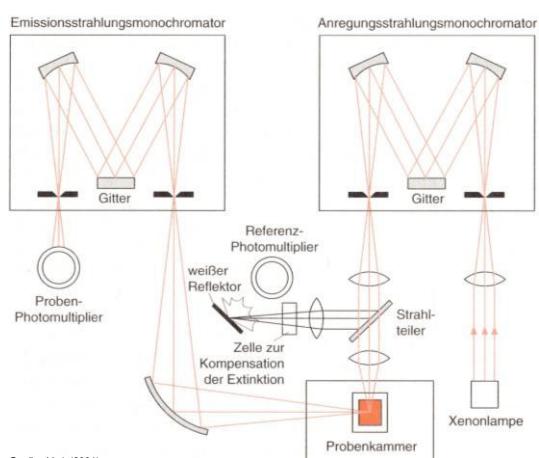
Folie 22

22

3.4 Messanordnung und Geräte für die F-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers



Quelle: Lit.1 (2001)

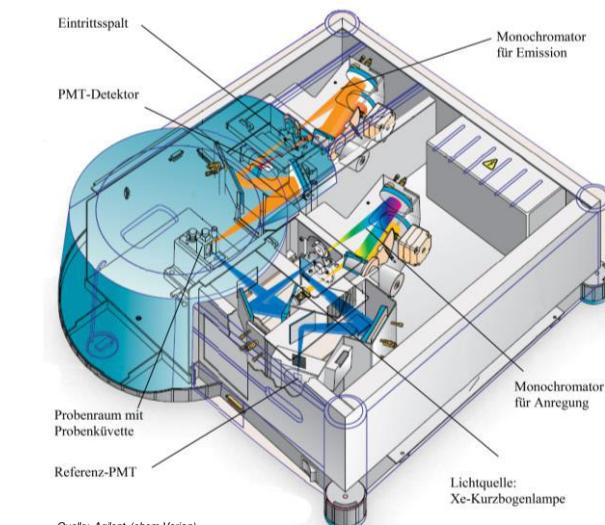
Folie 23

23

3.4 Messanordnung und Geräte für die F-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fluoreszenz-Spektralphotometer Varian Cary Eclipse



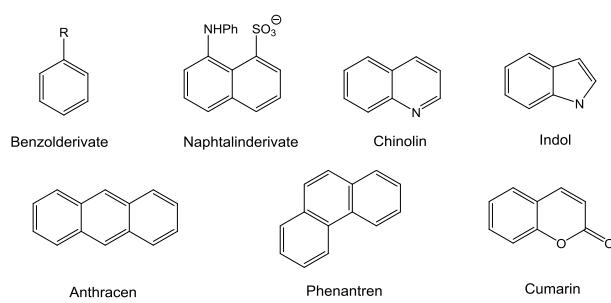
Folie 24

24

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fluoreszenz und Molekülstruktur



Anregung mit energiereicher UV-Strahlung < 250 nm führt fast immer zur Zerstörung der Moleküle durch Dissoziation D oder Prädissoziation PD. Deshalb benötigt man ausgedehntere π -Systeme (konjugierte Polyene oder Aromaten) aus deren angeregten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zuständen die Fluoreszenz stattfinden kann. Da offenkettige Polyene meist noch hohe innere Beweglichkeit besitzen, wird die Fluoreszenz durch IC-Vorgänge meist abgeschwächt oder ganz verhindert. Starre π -Systeme, wie Aromaten zeigen dagegen viel häufiger Fluoreszenz. Besonders starke Fluoreszenz findet man bei kondensierten Aromaten und Heterocyclen, die einerseits mit weniger energiereicher UV-Strahlung anregbar sind, und gleichzeitig geringe innere Beweglichkeit besitzen.

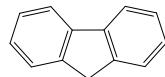
Folie 25

25

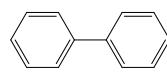
3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fluoreszenz und Molekülstruktur



Fluoren
 $\Phi = 1$



Biphenyl
 $\Phi = 0.2$

Dass die **Starrheit** eine wichtiger Faktor für Fluoreszenz ist, kann man durch Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F (siehe unten) zwischen dem starren Molekül Fluoren (Quantenausbeute $\Phi_F \cong 1$) und Biphenyl ($\Phi_F = 0.2$) erkennen.

Äußere Einflüsse:

Tiefe Temperaturen, hohe Lösungsmittelviskositäten und geringe Analytenkonzentration erniedrigen die Wahrscheinlichkeit der strahlunglosen Desaktivierung durch EC-Vorgänge und begünstigen die Fluoreszenz. Durch Vorhandensein von Schweratomen, wie Iod wird die Fluoreszenz dagegen herabgesetzt. Das wird in manchen Fällen benutzt, wenn erhöhte Phosphoreszenz gegenüber der Fluoreszenz erwünscht ist.

Folie 26

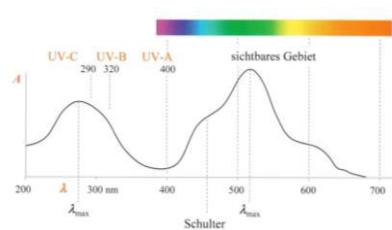
26

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

In der Praxis...

1. Gemessen wird zunächst ein UV/Vis-Spektrum zu Bestimmung der Absorptionsmaxima.



2. Bei der Fluoreszenzmessung entspricht die Anregungswellenlänge den Absorptionsmaxima.

Gemessen wird die Fluoreszenzintensität gegen die Fluoreszenzwellenlänge bei konstanter Anregungswellenlänge.

→ Emissionsspektrum

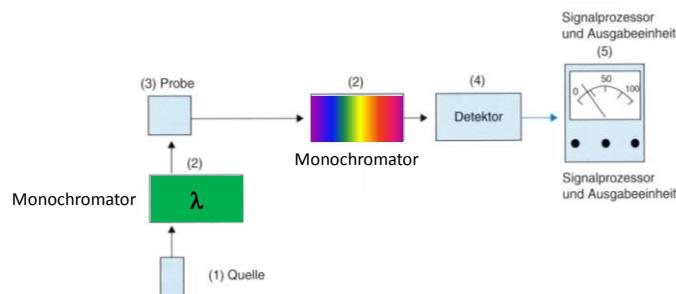
Folie 27

27

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Zwei Messmethoden: Emissions- und Anregungsspektrum



Emissionsspektrum: Fluoreszenzintensität I_f wird gegen Fluoreszenzwellenlänge λ_f bei konstanter Anregungswellenlänge gemessen.

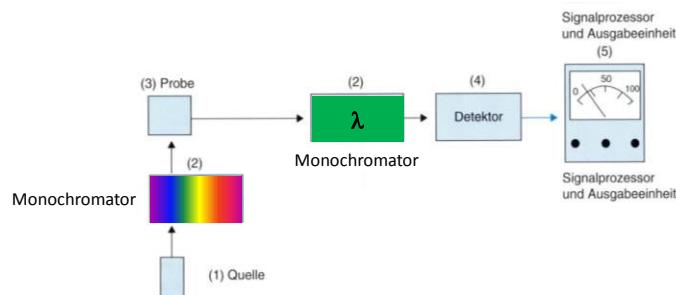
Folie 28

28

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Zwei Messmethoden: Emissions- und Anregungsspektrum



Anregungsspektrum: Fluoreszenzintensität I_f wird gegen Anregungswellenlänge λ_f bei konstanter (excitation) Fluoreszenzwellenlänge gemessen.

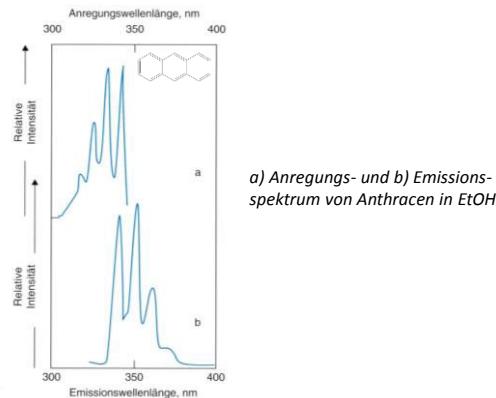
Folie 29

29

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Zwei Messmethoden: Emissions- und Anregungsspektrum



Emissionsspektrum: Fluoreszenzintensität I_F wird gegen Fluoreszenzwellenlänge λ_F bei konstanter Anregungswellenlänge gemessen.

Anregungsspektrum: (excitation) Fluoreszenzintensität I_F wird gegen Anregungswellenlänge λ_E bei konstanter Fluoreszenzwellenlänge gemessen.

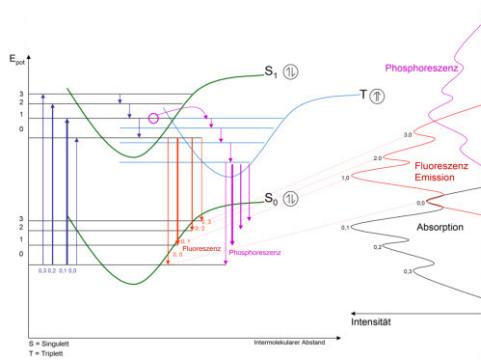
Folie 30

30

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Emissions- und Anregungsspektren



- Spiegelbildregel zwischen Emissions- und Anregungsspektren:** Das Emissionsspektrum verhält sich häufig spiegelbildlich zum Anregungsspektrum, da die Schwingungsunter niveaus in beiden Elektronenzuständen ähnlich verteilt sind.
- Resonanzfluoreszenz:** als Resonanzfluoreszenz bezeichnet man einen Spezialfall einer Anregung/Emission bei dem die Absorption und Emission von Licht die gleiche Wellenlänge besitzt.

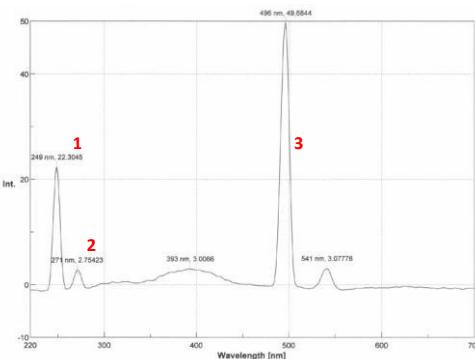
Folie 31

31

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Messung von Fluoreszenzspektren Typische Störbanden in Wasser als Lösungsmittel



Reines Wasser zeigt im Fluoreszenzspektrometer eine Reihe von schwachen Störbanden:

1. Rayleigh-Streubanden: die gestreute Strahlung besitzt die gleiche Energie, wie die Anregungsstrahlung.
2. Raman-Streubanden: die gestreute Strahlung besitzt geringere (Stokes) oder höhere Energie (Anti-Stokes) als die Anregungsstrahlung. Die Differenzenergie wird zur Schwingungsanregung von Wasser benutzt.
3. Die Banden 2. Ordnung werden prinzipbedingt durch Gittermonochromatoren erzeugt.

Folie 32

32

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Stärke der Fluoreszenz Quantitative Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenzintensität I_F hängt im Wesentlichen von den folgenden Faktoren ab:

$$I_F = K \cdot I_0(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot \Phi_F$$

K = instrumentelle Konstante (muss bestimmt werden)

I_0 = Anregungsintensität (Lampe)

$\varepsilon(\lambda)$ = molarer Extinktionskoeffizient des Analyten

c = Analytenkonzentration (für kleine c)

L = Weglänge

Φ_F = Fluoreszenzquantenausbeute

Folie 33

33

3.5 Messung von Fluoreszenzspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Quantitative Fluoreszenz-Spektroskopie Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F

$$\Phi_F = \frac{c_f}{c_a} = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{EC} + k_D + k_{PD} + k_{ISC}}$$

c_f = Konzentration der fluoreszierenden Moleküle

c_a = Konzentration der angeregten Moleküle

k_f = Geschwindigkeitskonstante des Fluoreszenzvorgangs

k_{IC} , k_{EC} , k_D , k_{PD} und k_{ISC} = Geschwindigkeitskonstanten
der strahlungslosen Desaktivierungsvorgänge

- Die Werte für die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F liegen definitionsgemäß zwischen 0 und 1 (0 % und 100 %).
- k_f , k_{IC} , k_D , k_{PD} und k_{ISC} hängen stark von der Struktur des Moleküls ab.
- k_{EC} und k_{ISC} werden stark von der Umgebung beeinflusst.

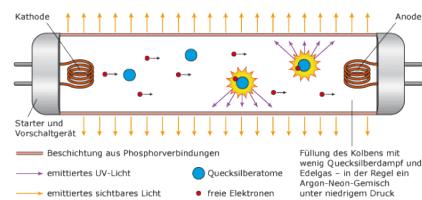
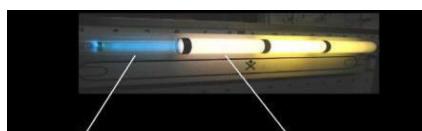
Folie 34

34

3.6 Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Anwendungsgebiete: Leuchtmittel und Marker



Oben: Leuchtstoffröhre ohne Leuchtstoff (links) mit Leuchtstoff (rechts).

Unten: Funktionsweise einer Leuchtstoffröhre

50 Euro-Schein bei Tageslicht (links) und unter UV-Licht (rechts)

Folie 35

35

3.6 Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Anwendungsgebiete: Biochemie und Medizin

Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmethoden sind um den Faktor 100 -1000 empfindlicher als absorptionsspektroskopische Methoden (UV/Vis-Spektroskopie)

Sie gehören zu den empfindlichsten Analysenmethoden überhaupt!

Die Wiederholgenauigkeit ist allerdings wesentlich geringer als bei der UV/Vis-Spektroskopie.

Hauptanwendungsbereich ist der Spurenanalytik, wobei man zwei Methoden unterscheidet:

direkte Messmethoden: Fluorophor im Analyten wird direkt bestimmt.

indirekte Messmethoden: Beeinflussung eines Fluoreszenzfarbstoffs durch den zu bestimmenden Analyten (z.B. durch Fluoreszenzlösung)

Folie 36

36

3.6 Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie

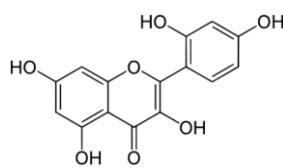
INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

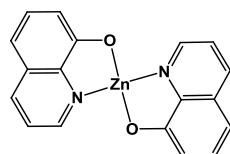
Anwendungsgebiete: Biochemie und Medizin

Typische Anwendungsbereiche:

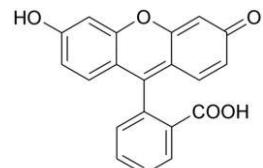
- Qualitativer und quantitativer Nachweis von anorganischen Ionen durch Komplexierung mit fluoreszierenden Liganden (z.B. Morin, 8-Hydroxyquinolin)
- Verwendung als Indikator in der nasschemischen Analytik (z.B. Fluorescein)



Morin



8-Hydroxyquinolin



Fluorescein

Folie 37

37

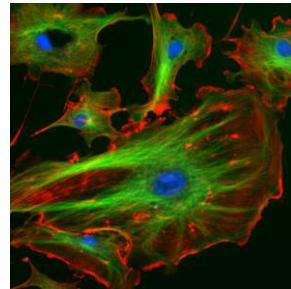
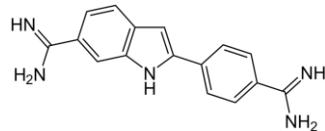
3.6 Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Anwendungsgebiete: Biochemie und Medizin

Typische Anwendungsbereiche:

- Qualitativer und quantitativer Nachweis von Biomolekülen nach Fluoreszenzmarkierung (z.B. mit DAPI)



4',6-Diamidin-2-phenylindol (DAPI)
Fluoreszenzfarbstoff, der sich in bestimmte Teile der DNA einlagert und dort blaue Fluoreszenz zeigt

Endothelzellen unter dem Mikroskop.
Die DNA in den Zellkernen wurde mit DAPI angefärbt.

Folie 38

38

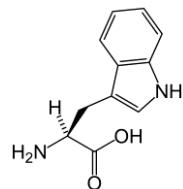
3.6 Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

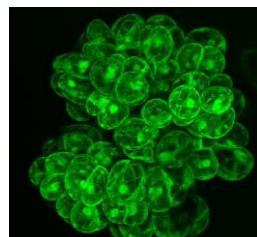
Anwendungsgebiete: Biochemie und Medizin

Typische Anwendungsbereiche:

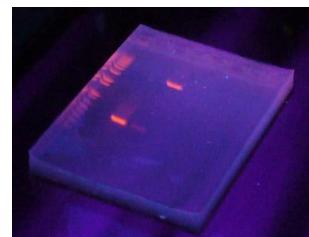
- Direkter Nachweis von fluoreszierenden Aminosäuren (z.B. (*L*)-*Tryptophan*) in freier Form oder gebunden in Proteinen
- DAN-Sequenzierung, Identifizierung der vier Nukleinbasen durch vier unterschiedliche selektive Marker



(*L*)-Tryptophan



Das grün fluoreszierende Protein (Abk. GFP, engl. green fluorescent protein)



Mit Ethidiumbromid gefärbtes Agarose-Gel Verwendung bei der Agarose-Gelelektrophorese

Folie 39

39

Grundlagen der Instrumentellen Analytik

IV. Infrarot-Spektroskopie

Wintersemester 2019/20

Dr. Adam Neuba

0

Gliederung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

IV. Infrarot-Spektroskopie

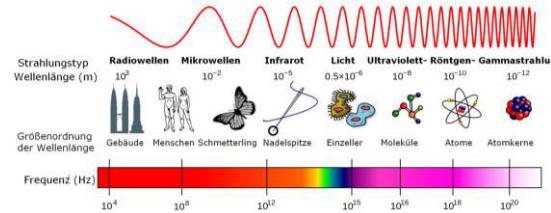
- 4.1 Einführung
- 4.2 Theoretische Grundlagen,
Auswahlregel für Schwingungsanregungen mit IR-Strahlung
- 4.3 Freiheitsgrade und Grundschwingungen
- 4.4 Schwingungen bei niedermolekularen Molekülen
- 4.5 Schwingungen in komplexeren Molekülen
- 4.6 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie
- 4.7 Proben vorbereitung und Aufnahme von Spektren
- 4.8 Qualitative Spektreninterpretation
- 4.9 Quantitative IR-Spektroskopie

Folie 1

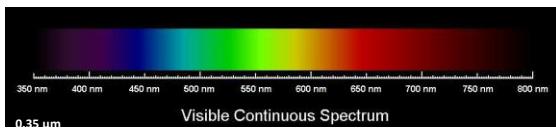
1

4.1 Allgemeines

Wellenlänge	von	bis	Energie (kJ Mol ⁻¹)
Radiowellen	> 10 km	1 m	10 ⁶ – 10 ⁴
Mikrowellen	1 m	1 mm	10 ⁴ – 0.001
Infrarotstrahlung	1 mm	780 nm	153 – 48
Sichtbares Licht	780 nm	380 nm	285 – 153
Ultraviolettrstrahlung	380 nm	1 nm	598 – 285
Röntgenstrahlung	1 nm	10 pm	10 ⁴ – 10 ⁶
Gammastrahlen	10 pm	1 pm	10 ⁶ – 10 ⁸



$$\begin{aligned}1 \text{ pm} &= 10^{-12} \text{ m} \\1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ m} \\1 \text{ nm} &= 10^{-9} \text{ m} \\1 \mu\text{m} &= 10^{-6} \text{ m}\end{aligned}$$



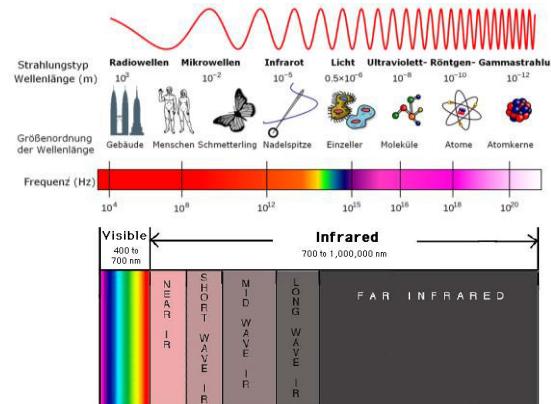
Folie 2

2

4.1 Allgemeines

Wellenlänge	von	bis	Energie (kJ Mol ⁻¹)
Radiowellen	> 10 km	1 m	10 ⁶ – 10 ⁴
Mikrowellen	1 m	1 mm	10 ⁴ – 0.001
Infrarotstrahlung	1 mm	780 nm	153 – 48
Sichtbares Licht	780 nm	380 nm	285 – 153
Ultraviolettrstrahlung	380 nm	1 nm	598 – 285
Röntgenstrahlung	1 nm	10 pm	10 ⁴ – 10 ⁶
Gammastrahlen	10 pm	1 pm	10 ⁶ – 10 ⁸

Spektralbereich	Wellenlänge λ [μm]	Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ [cm ⁻¹]	Energie $h\nu$ [kJ/mol] ^{1/2}
Gesamtbereich	1,0 - 1000	10.000- 10	120 - 0,12
nahes IR (NIR)	1,0 - 2,5	10.000 - 4.000	120 - 48
mittleres IR (IR Org. Chemie)	2,5 - 25	4.000 - 400	48 - 4,8
fernes IR	25 - 1000	400 - 10	4,8 - 0,12



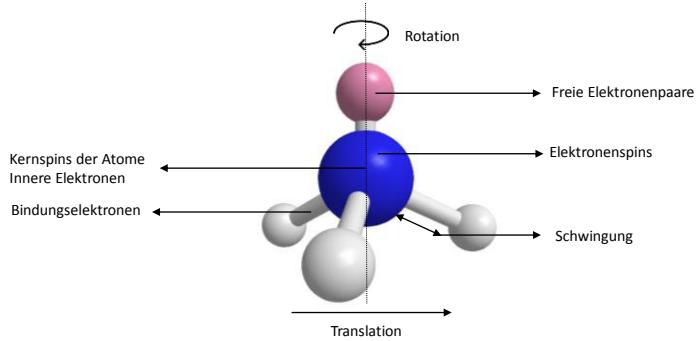
$$\begin{aligned}1 \text{ pm} &= 10^{-12} \text{ m} \\1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ m} \\1 \text{ nm} &= 10^{-9} \text{ m} \\1 \mu\text{m} &= 10^{-6} \text{ m}\end{aligned}$$

Folie 3

3

4.1 Allgemeines - Anregungsmöglichkeiten von Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Gebräuchliche spektroskopische Methoden auf Basis elektromagnetischer Strahlung

Art der Spektroskopie	Typischer Wellenlängenbereich*	Typischer Wellenzahlbereich, cm^{-1}	Art des Quantenübergangs
Emission von γ -Strahlung	0,005–1,4 Å	–	Atomkerne
Absorption, Emission, Fluoreszenz und Beugung von Röntgenstrahlung	0,1–100 Å	–	Innere Elektronen
Vakuum-UV-Absorption	10–180 nm	$1 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^4$	Bindungselektronen
UV/VIS-Absorption, -emission und -fluoreszenz	180–780 nm	$5 \cdot 10^4$ bis $1,3 \cdot 10^4$	Bindungselektronen
IR-Absorption und Raman-Streuung	0,78–300 μm	$1,3 \cdot 10^4$ bis $3,3 \cdot 10^1$	Rotation/Schwingung von Molekülen
Mikrowellenabsorption	0,75–375 mm	13–0,03	Rotation von Molekülen
Elektronenspinresonanz	3 cm	0,33	Elektronenspin im Magnetfeld
Magnetische Kernresonanz	0,6–10 m	$1,7 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^3$	Kernspin im Magnetfeld

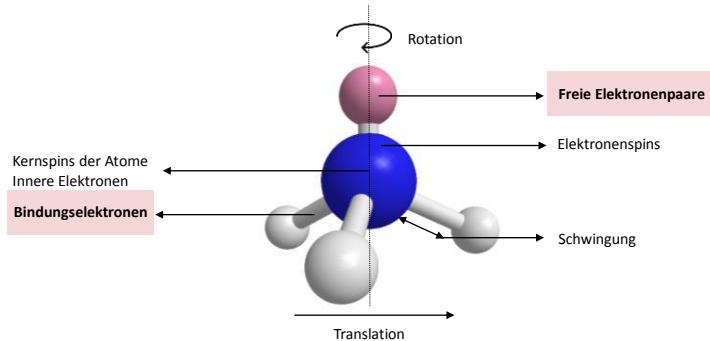
Quelle: Lit. 1

Folie 4

4

4.1 Allgemeines - Anregungsmöglichkeiten von Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Elektronische Übergänge in organischen Molekülen

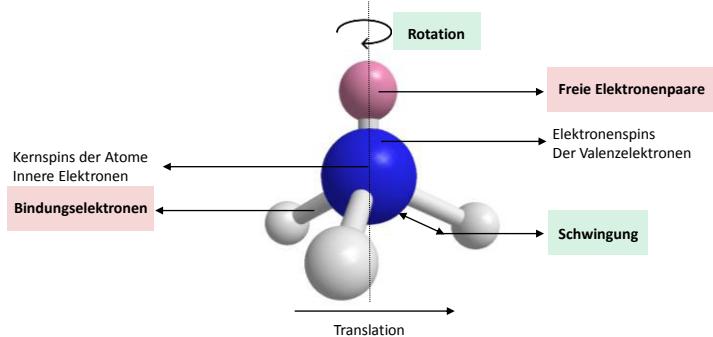
$\epsilon [\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	Übergang	Beispiel
< 10	verboten	$n \rightarrow \pi^*$
10 – 10^3	schwach erlaubt	$n \rightarrow \pi^*$, verbotene Aromatenabsorption
10^3 – 10^5	erlaubt	$\pi \rightarrow \pi^*$ in Polyenen und Aromaten
> 10^5	erlaubt	$\pi \rightarrow \pi^*$, in sehr ausgedehnten Chromophoren

Folie 5

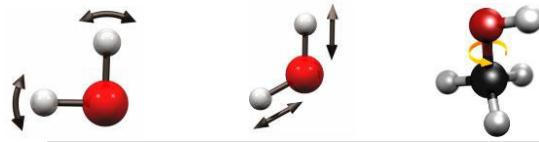
5

4.1 Allgemeines - Anregungsmöglichkeiten von Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Energie von IR-Strahlung reicht nicht mehr zur Anregung von elektronischen Übergängen aus.
Es werden aber Schwingungen und Rotationen von organischen Molekülen angeregt.



Folie 6

6

4.2 Theoretische Grundlagen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

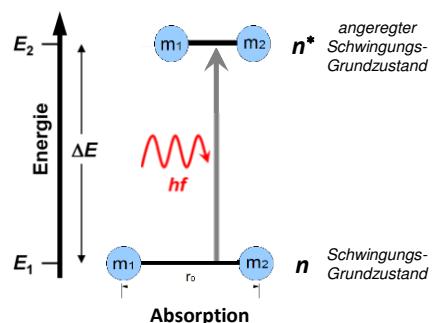
Der angeregte Zustand

Das Prinzip:

Überführung von Molekülen von einem energiearmen Schwingungszustand (E_1) in einen energiereicheren Schwingungszustand (E_2).

Die notwendige Energie wird in Form von elektromagnetischer Strahlung ($h\nu$) zugeführt.

Die absorbierte Energie entspricht den unterschiedlichen Energieniveaus (ΔE) des Moleküls



Die benötigten Anregungsenergien sind charakteristisch für die Schwingungen spezieller Bindungen oder Bindungssysteme.
⇒ Schwingungsspektroskopie

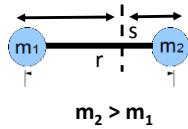
Folie 7

7

4.2 Theoretische Grundlagen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Resonanzbedingung



Ein zweiatomiges Molekül wie z.B. H-Cl besitzt eine **Eigenschwingung** mit einer bestimmten **Eigenfrequenz** (oder anders Wellenzahl) und Energie. Diese Parameter lassen sich berechnen.
(Hooke'sches Gesetz und Harmonischer Oszillator)

Zur Anregung einer Schwingung benötigt man Strahlung (Photonen) mit der gleichen Frequenz, wie die Eigenschwingungsfrequenz v_m (oder Wellenzahl) der anzuregenden Schwingung.

$$\tilde{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5,3 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Reduzierte Masse: $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ k = Kraftkonstante (N/m)

Folie 8

8

4.2 Auswahlregel für Schwingungsanregungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Auswahlregel für Schwingungsanregungen mit IR-Strahlung

Die Resonanzbedingung ist zwar notwendig, reicht jedoch nicht aus um Schwingungen eines Moleküls anzuregen. Der **elektrische Feldvektor der Strahlung muss mit dem Elektronensystem einer Bindung in Wechselwirkung treten können**. Dies ist nur dann möglich, wenn bei der Schwingung eine **Dipolmomentsänderung** auftritt.

Es gilt die folgende Auswahlregel für IR-aktive Schwingungen:

Eine Schwingung kann dann angeregt werden (ist IR-aktiv), wenn sich das Dipolmoment μ des Moleküls während der Schwingung ändert.

Voraussetzung ist aber nicht unbedingt das anfängliche Vorhandensein eines Dipolmoments. Es reicht völlig, wenn sich durch die Schwingungsanregung das Dipolmoment ändert. Das Molekül besitzt dann ein **Übergangsdiopolmoment** bzw. ein **dynamisches Dipolmoment**.

Nur in diesem Fall beeinflusst das elektrische Wechselfeld der Strahlung das Molekül und verändert die Amplitude seiner Bewegungen.

Folie 9

9

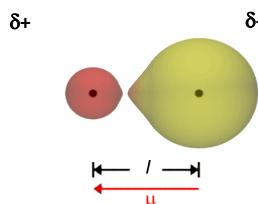
4.2 Auswahlregel für Schwingungsanregungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Dipolmoment

Ein Molekül bildet einen **Dipol**, wenn eine **ungleichmäßige Ladungsverteilung** vorliegt, d.h. wenn zwei Pole mit jeweils unterschiedlichem Vorzeichen (+/-) existieren. Ein Dipol wird durch das **Dipolmoment** charakterisiert. Das Dipolmoment μ ist das Produkt aus **Ladung** (q) und **Abstand** der Ladung (l).

Das (elektrische) Dipolmoment ist ein Maß für die räumliche Ladungsverteilung von elektrischen Ladungen



z.B. HCl-Molekül: Der μ ist parallel zu l von - nach + gerichtet.
Statt der Einheit Coulomb · Meter wird meist traditionell die Einheit Debye (D) verwendet, wobei gilt: $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$.

Folie 10

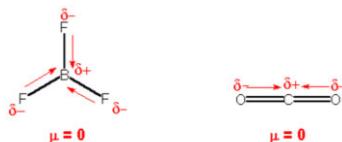
10

4.2 Auswahlregel für Schwingungsanregungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

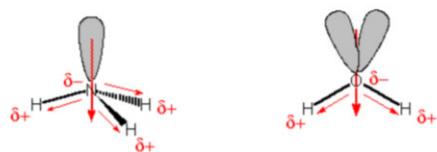
Das Dipolmoment

- Bei mehratomigen Molekülen kann man sich das **Gesamtdipolmoment** aus den Bindungsmomenten der einzelnen Bindungen vektoriell addiert vorstellen.
- Entscheidend sind das Ausmaß der Bindungspolarisierung und die räumliche Orientierung der Bindungen



Unter bestimmten Symmetrieverhältnissen können sich die Bindungsmomente zu einem Gesamtdipolmoment von Null addieren (BF_3 : trigonal-planar, CO_2 : linear)

Das Ammoniakmolekül (trigonal-pyramidal) und das Wassermolekül (gewinkelt) besitzen dagegen ein Dipolmoment.



Folie 11

11

4.3 Freiheitsgarde und Grundschwingungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Schwingungen in mehratomigen Molekülen: Grundschwingungen

Bei den **Normalschwingungen** oder auch **Grundschwingungen** genannt handelt es sich um fundamentale Schwingungen eines jeden Moleküls.

Lineare Moleküle: $3N - 5$ Gewinkelte Moleküle: $3N - 6$

Jede Normalschwingung entspricht einer bestimmten potentiellen Energie (Schwingungsniveau) im anharmonischen Oszillator.

Bewegungsfreiheitgarde eines Moleküls:

Die Bewegung des gesamten Moleküls im Raum (Translationsbewegung seines Schwerpunktes)

→ **3 Freiheitsgerade**

Die Rotationsbewegung des gesamten Moleküls im Raum (Rotation um seinen Schwerpunkt)

→ **3 Freiheitsgerade für gewinkelt und nur 2 Freiheitsgerade für linear aufgebaute Moleküle***

Die Bewegung jedes seiner Atome relativ zu den anderen Atomen (d.h. die individuellen Schwingungen)

→ **$3N$ Freiheitsgerade**

(*In linearen Molekülen ist die Rotation um die Bindungssachse nicht möglich)

Folie 12

12

4.4 Molekülschwingungen in der IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Nomenklatur und Kennzeichnung von Grundschwingungen

Je nach Schwingungsform unterscheidet man zwischen

- **Valenzschwingungen** (Symbol: ν), die mit einer Änderungen der Bindungslänge einhergehen und
- **Deformationsschwingungen** (Symbol: δ), bei denen sich hauptsächlich Bindungswinkel ändern.

Eine Einteilung nach dem Symmetrieverhalten unterscheidet zwischen

- **symmetrischen** Schwingungen (Index s) unter Erhalt der Symmetrie der beteiligten Gruppen
- **antisymmetrischen** Schwingungen (Index as) unter Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente.
- zwei- und mehrfach **entarteten Schwingungen**, die das Molekül mit demselben Symmetrieverhalten verzerrn und identische Frequenzen aufweisen.

Folie 13

13

4.4 Molekülschwingungen in der IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Welche und wie viele Banden werden wirklich experimentell beobachtet?

Weitere Faktoren die wichtig sind, ab mehr oder weniger Banden beobachtet werden als theoretisch bestimmt:

- (1) Sind die Energien von Normalschwingungen identisch spricht man von **Entartung**.
- (2) Die Intensität der Schwingung ist so schwach, dass sie mit gewöhnlichen Techniken nicht detektiert wird.
- (3) Die Schwingungsenergie liegt außerhalb des Messbereiches.
- (4) Das Auftreten von **Oberschwingungen**.
- (5) Das Auftreten von **Schwingungskopplung**: Wenn Bindungen mit gleicher oder ähnlicher **Eigenschwingungsfrequenz** über ein gemeinsames Atom mit einander verbunden sind findet man Schwingungskopplungen; die Bindungen schwingen nicht mehr unabhängig voneinander. Es werden **Kombinationsbanden** (gleichzeitige Anregung von zwei Schwingungen: Summe der Frequenzen) oder **Differenzbanden** (Anregung einer niederfrequenten zu einer höherfrequenten Schwingung: Differenz der Frequenzen) beobachtet.
- (6) Die Kopplung einer Grundschwingung und einer unabhängigen **Oberschwingung** bezeichnet man ein **Fermi-Resonanz**.

Folie 14

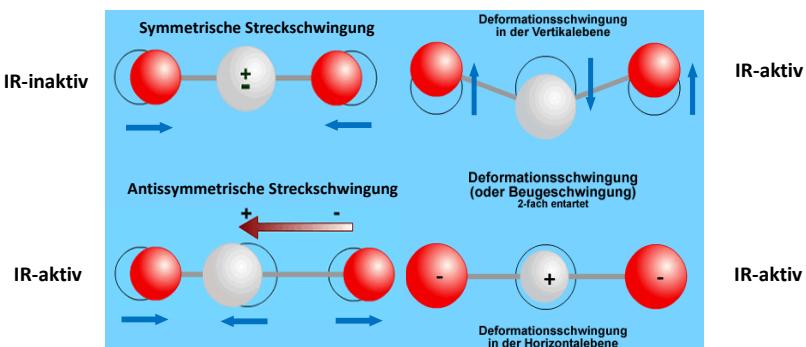
14

4.4 Schwingungen bei niedermolekularen Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beispiele für IR-aktive und IR-inaktive Schwingungen

Das CO₂-Molekül
 $3N - 5 = 4$ Normalschwingungen



$$E(v) = h \cdot v \left(v + \frac{1}{2} \right) - X_D \cdot h \cdot v \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Folie 15

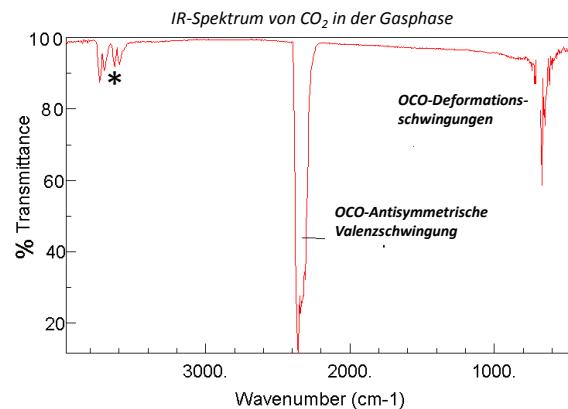
15

4.4 Schwingungen bei niedermolekularen Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beispiele für IR-aktive und IR-inaktive Schwingungen

Das CO₂-Molekül
 $3N - 5 = 4$ Normalschwingungen



Quelle: NIST Chem. WebBook

Folie 16

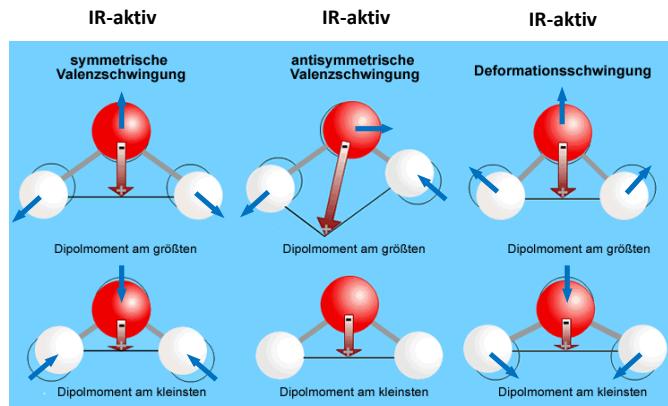
16

4.4 Schwingungen bei niedermolekularen Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beispiele für IR-aktive und IR-inaktive Schwingungen

Das H₂O-Molekül
 $3N - 6 = 3$ Normalschwingungen



Quelle: chemgaPedia

Folie 17

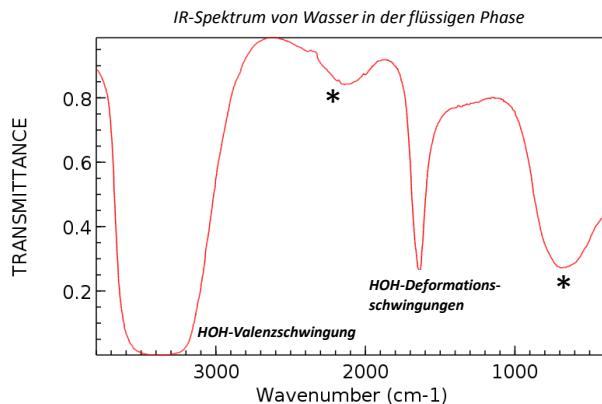
17

4.4 Schwingungen bei niedermolekularen Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Beispiele für IR-aktive und IR-inaktive Schwingungen

Das H₂O-Molekül
3N- 6 = 3 Normalschwingungen



Quelle: NIST Chem. WebBook

Folie 18

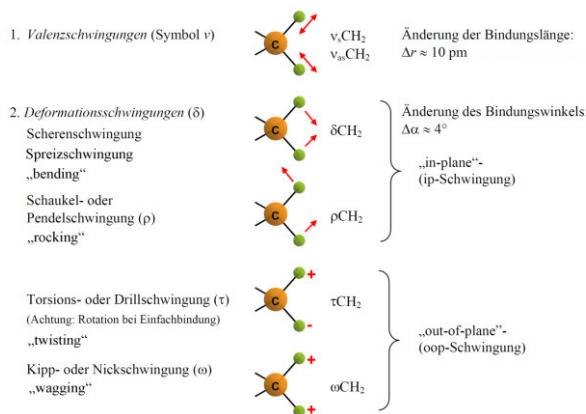
18

4.5 Schwingungen in komplexeren Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Klassifizierung der Schwingungen am Beispiel des Molekülfragments -CH₂-

Für einfache Moleküle kann die Anzahl der möglichen Grundschwingungen schnell sehr hohe Werte annehmen. Oft sind die Schwingungen molekularer Untereinheiten nur schwach an diejenigen der restlichen Moleküle gekoppelt. Für Schwingungen der Methylengruppe werden folgende zwei Formen beobachtet:



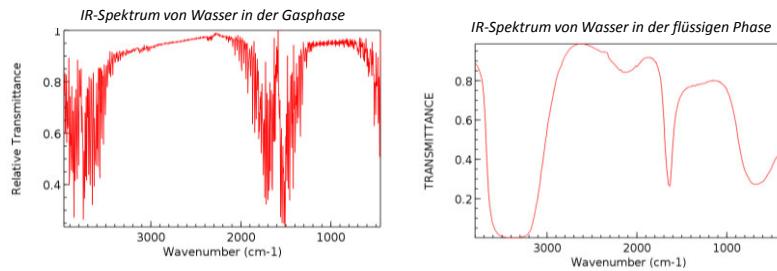
Folie 19

19

4.4 Schwingungen bei niedermolekularen Molekülen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Schwingung und Rotation von Molekülen finden aufgrund der Drehimpulserhaltung immer gekoppelt statt.



- In Flüssigkeiten und Feststoffen wird die Molekülrotation durch ständige Kollisionen oder durch intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrücken) oder Gitterkräfte behindert.
- Deshalb weisen die IR-Spektren von kondensierten Phasen breite Absorptionsbereiche auf, die man üblicherweise als Banden bezeichnet.

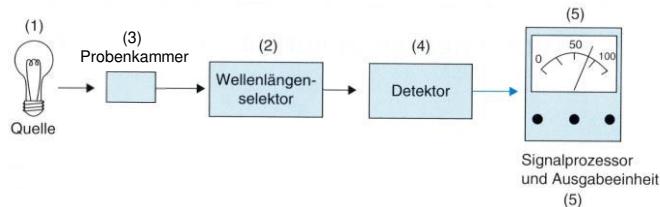
Folie 20

20

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Allgemeine Komponenten für disperse IR-Spektrometer



- (1) **Strahlungsquelle:** liefert IR-Strahlung über den gewünschten Messbereich
- (2) **Probenkammer:** enthält die Analysenprobe und die Referenz
- (3) **Wellenlängenselektor:** wählt einen begrenzten Spektralbereich für die Messung aus
- (4) **Detektor:** fängt die Strahlungsintensität auf und wandelt sie in elektrische Signale um
- (5) **Signalprozessor und Ausgabegerät:** erzeugt das Spektrum

Folie 21

21

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

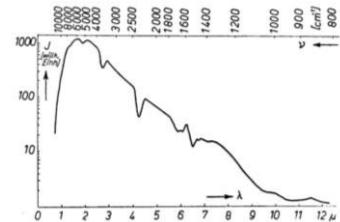
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsquellen

Nernststift (MIR)

Zylinder mit 1 bis 2 mm Durchmesser und einer Länge von 3 cm. Er besteht aus einem Gemisch aus ZrO_2 und Y_2O_3 mit Zusätzen von CeO_2 und ThO_2 .

- Die Betriebstemperatur beträgt zwischen 930 bis 1700°C
- Bei RT keine elek. Leitfähigkeit: Vorheizung notwendig
- excellente spektrale Energieverteilung
- mechanisch sehr empfindlich



Spektrale Energieverteilung der Emission eines Nernststiftes (ca. 1600 °C, spektrale Dispersion mit einem NaCl-Prisma)

Globar (engl.: glow bar - glühender Balken) (MIR)

Zylinder mit 5-8 mm Durchmesser und 20-50 mm Länge und besteht aus Siliziumcarbid.

- Die Betriebstemperatur beträgt ca. 1200 K
- elektr. Leitfähig bei RT: keine Vorheizung
- geringere Intensität gegenüber dem Nernststift

Andere:

- Wendeln Chrom-Nickel-Legierungen (MIR)
- Wolframbandlampen (NIR)
- Quecksilber-Hochdrucklampen (FIR)



Quelle: newport

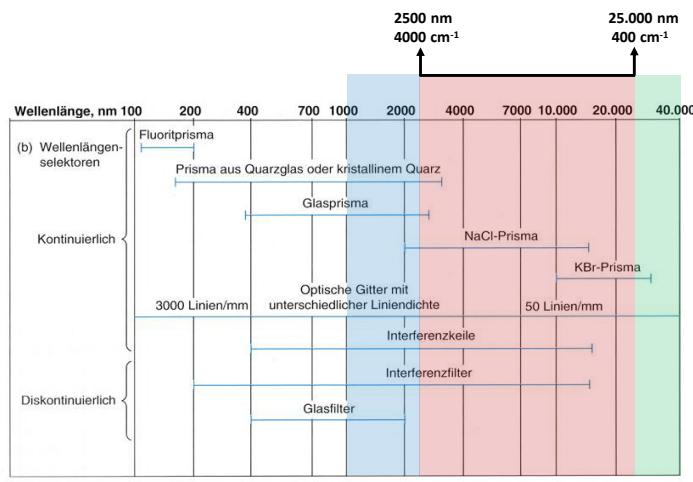
Folie 22

22

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Wellenlängenselektoren (Übersicht)



(Aufbau und Funktionsweise von Wellenlängenselektoren wurden bereits in Kap. 2.7 (UV/Vis-Spektroskopie) erläutert)

Folie 23

23

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsdetektor (Strahlungswandler)

Ein Strahlungsdetektor (Strahlungswandler) ist in der Lage elektromagnetische Strahlung nahezu zerstörungsfrei in ein elektrisches Signal umzuwandeln.

Photonendetektoren (Quanten):	Elektrische Messgrößen:	Einsatzgebiet:
Vakuum-Photozellen	Strom	Floureszenzspektroskopie
Photomultiplier	Strom	Massenspektrometrie
Se/Si-Photoelemente	Photostrom	Röntgenbeugung
Vielquandendetektoren		UV/Vis-Spektroskopie
Photodioden (und Zeilen/Arrays) <i>(charge transfer devices)</i>	Photostrom	
CTD Sensoren	Ladungsmenge (Spannung)	
Photowiderstände	Widerstand	IR-Spektroskopie
Thermische Detektoren:	Temperaturabhängige Messgröße:	Einsatzgebiet:
Bolometer	Widerstand	IR-Spektroskopie
Thermoelemente	Spannung	
Pyrometer	Polarisation	
Golay-Zelle	Druckänderung	

Folie 24

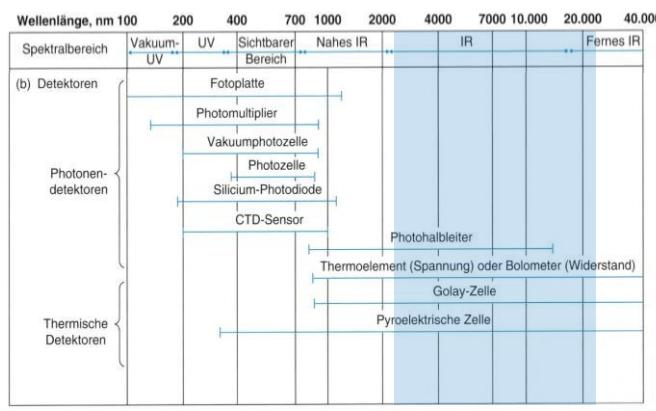
24

4.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Strahlungsdetektor (Strahlungswandler)

Detektionsbereich von Photonen- bzw. thermischen Detektoren:



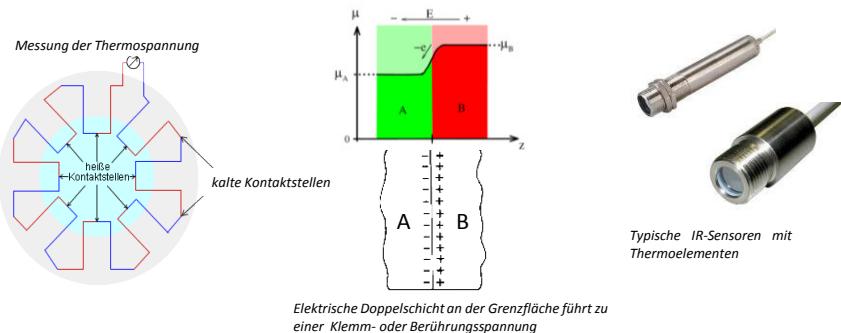
Quelle: Lit. 1

Folie 25

25

4.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

Thermoelement und Thermosäule



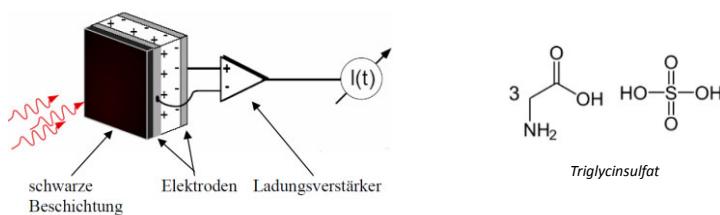
- Typische Metallpaare sind z.B. Bi-Ag, Bi-Sb oder Ag-Pd. Um Wärmeverluste zu vermeiden, werden die Metalle als dünne Drähte verwendet oder als dünne Schicht auf ein nichtleitendes Material aufgedampft.
- Das Thermoelement befindet sich in einer evakuierten Zelle, die mit IR-durchlässigen Fenstern (z.B. KBr, CsI) versiegelt ist.
- Ein Thermoelement besteht aus Kontaktstellen unterschiedlicher Materialien an denen eine temperaturabhängige Thermospannung entsteht.
- Da zu jedem Messpunkt der Materialkombination A-B auch ein Referenzpunkt B-A gehört, heben sich bei gleicher Temperatur beider Punkte die Thermospannungen auf. Bei unterschiedlichen Temperaturen beider Punkte ist das nicht der Fall. Das Thermoelement misst deshalb Temperaturdifferenzen zwischen heißen und kalten Messpunkten. Die einfallende Strahlungsleistung wird als Spannungssignal detektiert.

Folie 26

26

4.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

Pyrometer



- Pyroelektrischer Effekt** ist die Eigenschaft einiger piezoelektrischer Kristalle, auf eine zeitliche Temperaturänderung ΔT mit Ladungstrennung zu reagieren.
- Im TGS (DTGS)-Detektor liegt ein Einkristall (3 x 3mm) aus Triglycinsulfat $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$. Dessen **Currie-Temperatur** liegt bei 49°C, so dass der Detektor bei Raumtemperatur betrieben werden kann.
- Das bedeutendste Material für pyroelektrische Detektoren ist Triglycinsulfat (TGS), das gewöhnlich in deuterierter Form vorliegt (DTGS). Andere geeignete Materialien sind z.B. Strontium-Bariumniobat oder Blei-Zirkonitatanat.

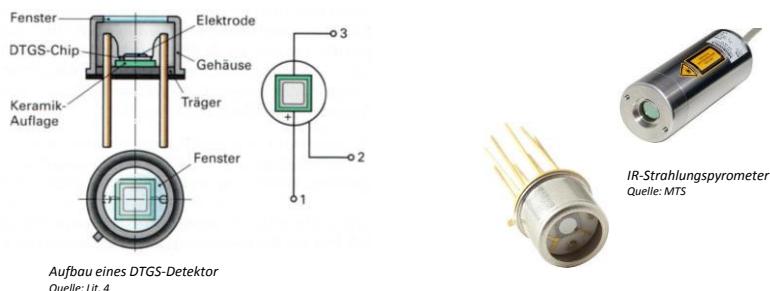
Folie 27

27

4.7 Messanordnung und Geräte für die UV/Vis-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Pyrometer



- **Pyroelektrischer Effekt** ist die Eigenschaft einiger piezoelektrischer Kristalle, auf eine zeitliche Temperaturänderung ΔT mit Ladungstrennung zu reagieren.
- Im TGS (DTGS)-Detektor liegt ein Einkristall (3 x 3mm) aus Triglycinsulfat $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$. Dessen **Currie-Temperatur** liegt bei 49°C, so dass der Detektor bei Raumtemperatur betrieben werden kann.
- Das bedeutendste Material für pyroelektrische Detektoren ist Triglycinsulfat (TGS), das gewöhnlich in deuterierter Form vorliegt (DTGS). Andere geeignete Materialien sind z.B. Strontium-Bariumniobat oder Blei-Zirkonititanat.

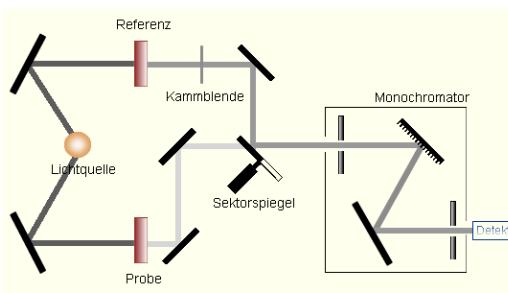
Folie 28

28

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

IR-Spektrometer mit Monochromator



- (1) Die Strahlung der IR-Quelle wird in zwei Strahlen aufgespalten. Ein Strahl passiert die Referenz (z.B. leere Kuvette), der andere Strahl geht durch die Probe.
- (2) Durch einen Sektorspiegel oder Chopper wird abwechselnd der Referenzstrahl und der Probenstrahl auf den Detektor geleitet.
- (3) Die Quotientenbildung (Probenspektrum/Referenzspektrum) erfolgt heute auf elektronischem Weg.
- (4) Die am Detektor auftreffende Referenz- und Probenstrahlung wird digitalisiert und im Computer verarbeitet.
- (5) Ältere Geräte nutzen ein Verfahren, das als optischer Nullabgleich bezeichnet wird. Hierzu wird eine Kammbleine in den Referenzstrahl geschoben. Die Intensität des Referenzstrahls wird mit dieser Kammbleine so reguliert, dass sie immer mit der Intensität des Probenstrahls übereinstimmt. Ein Schreiber zeichnet die Bewegung der Kammbleine auf und dient als Maß für das Absorptionsverhalten der Probe.

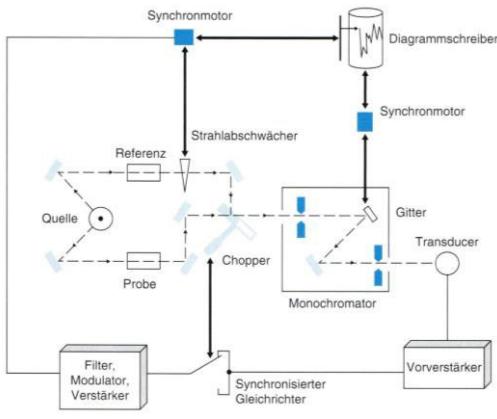
Folie 29

29

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

IR-Spektrometer mit Monochromator



- Dispersive IR-Geräte sind im Prinzip ähnlich aufgebaut, wie UV/Vis-Geräte. Weil Glas und Quarzglas für IR-Licht nicht durchlässig ist, werden vor allem Spiegeloptiken verwendet. Anstelle von Salz-Prismen werden nur Gittermonochromatoren verwendet.
- In der IR-Spektroskopie haben Fouriertransform-IR-Spektrometer die Zweistrahlgeräte aufgrund vieler Vorteile in weiten Bereichen abgelöst. **Statt dieser dispersiven Geräte werden heute praktisch nur noch Fouriertransform - Geräte eingesetzt!**

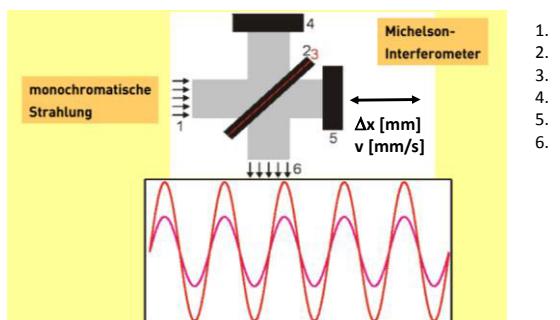
Folie 30

30

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fouriertransformprinzip: Das Michelson-Interferometer



1. Strahleingang
2. Strahlteiler
3. Aktive Schicht
4. Fester Spiegel
5. Beweglicher Spiegel
6. Detektor

Das Herzstück eines FT-IR-Spektrometers ist ein Interferometer. Das bekannteste und am häufigsten genutzte ist das Michelson-Interferometer:

- (1) die Strahlung 1 im Strahlteiler 2/3 geteilt und auf einen feststehenden 4 bzw. bewegten Spiegel 5 geworfen.
- (2) Bei der Rückspiegelung interferieren die beiden Teilstrahlen. Wenn die Wegstreckendifferenz $\Delta x = 0$ oder $n \cdot \lambda$ sind, ergibt sich maximale additive Interferenz, also maximale Intensität. Bei $\Delta x = n \cdot \lambda / 2$ ergibt sich Auslöschung.
- (3) Man erhält bei gleichförmiger Bewegung des Spiegels eine sinusförmiges Interferogramm I gegen Δx .

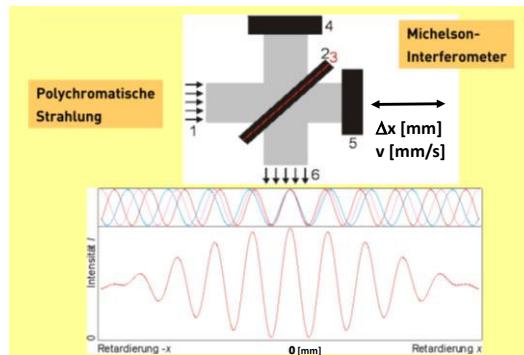
Folie 31

31

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fouriertransformprinzip



1. Strahleingang
2. Strahlteiler
3. Aktive Schicht
4. Fester Spiegel
5. Beweglicher Spiegel
6. Detektor

Mit polychromatischer Strahlung, die die Wellenlängen des gesamten Messbereichs enthält, erhält man komplexere Interferogramme.

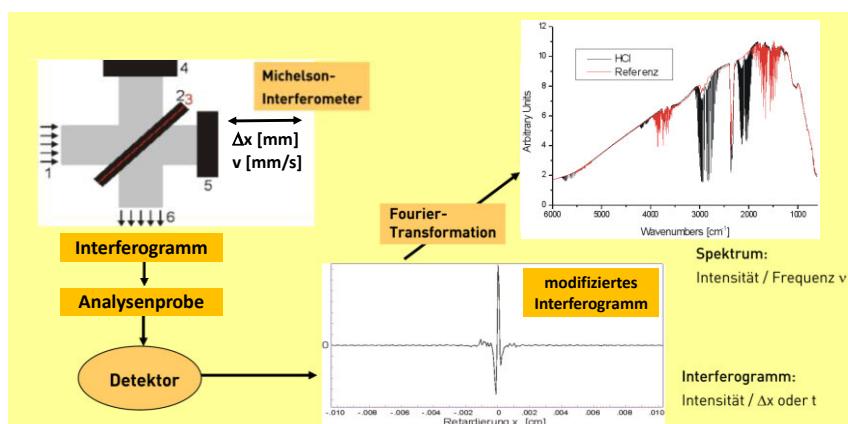
Folie 32

32

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fouriertransformprinzip: Das Michelson-Interferometer



Beim Durchgang dieses Interferogramms durch die Analysenprobe wird das Interferogramm durch IR- Absorption spezifisch verändert. Es enthält dann alle Informationen eines normalen Spektrums und kann durch eine mathematische Umrechnung (Fourier-Transformation) in ein normales Spektrum umgerechnet werden.

Folie 33

33

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Fourier-Transform IR-Spektrometer

Durchsatzvorteil:

Wenig optische Elemente und keine Spalte ergibt hohe Strahlungsleistung und eine bessere Lichtausbeute.

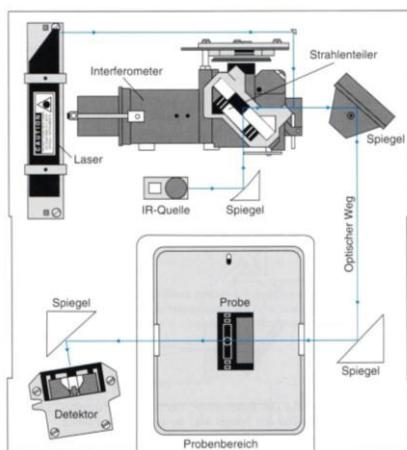
⇒ hohes Signal/Rauschverhältnis

Multiplexvorteil:

Das Spektrum wird nicht kontinuierlich in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen, sondern alle Wellenlängen gleichzeitig, quasi als Momentaufnahme über den gesamten definierten Spektralbereich (Frequenzbereich). Das führt zu einer schnellen Messung (wenige Sekunden) und ermöglicht Addition vieler Spektren (Scans) zu rauschärmeren Spektren.

⇒ hohes Signal/Rauschverhältnis

⇒ hoher Probendurchsatz



Quelle: Lit. 1

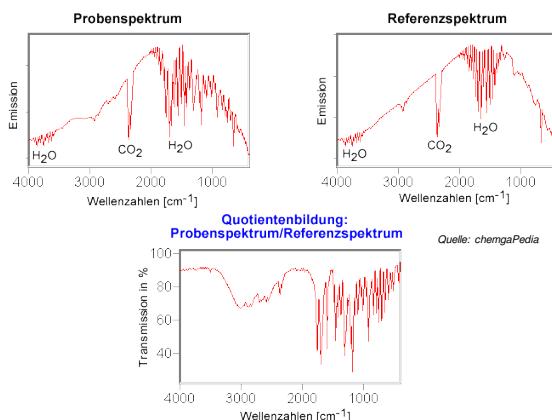
Folie 34

34

4.7 Messanordnung und Geräte für die IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Quotientenbildung/Nullabgleich



Quelle: chemgaPedia

- Bei Zweistrahleräten kann das **Referenzspektrum** und **Probenspektrum** zeitgleich aufgenommen werden.
- Kompensation der wellenlängenabhängigen Intensität der IR-Strahler und die Störungen von Wasser oder Kohlendioxid
- FT-IR-Geräte sind i.d.R. Einstrahlgeräte. Der störende Untergrund wird separat gemessen und automatisch vom Analytenspektrum abgezogen.

Folie 35

35

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

IR-Spektroskopie

Methode zur Charakterisierung von Molekülen

keine besonderen Probenanforderungen; Messungen von Proben im



Die IR-Spektroskopie ist eine analytische Methode, mit der Verbindungen in allen drei Aggregatzuständen untersucht werden können!

Aggregatzustand der Proben	Art der Probenvorbereitung
Messung von Gasen	in evakuierbaren Gasküvetten
Messung von Flüssigkeiten	als reine Substanz als Lösung
Messung von Feststoffen	als KBr-Pressling als Suspension als Film als Lösung

Folie 36

36

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

- Glasküvetten können nicht eingesetzt werden, weil sie für die IR-Strahlung nicht durchlässig sind.
- Übliche Küvettenmaterialien für die IR-Spektroskopie sind z.B. Alkalihalogenide (hygroskopisch!).
- Ein Nachteil der IR-Spektroskopie ist, dass wässrige Proben nicht einfach zu handhaben sind.
- ACHTUNG!** Wassergehalte von mehr als ein Prozent zerstören die Alkalihalogenidenfenster der Küvetten. Ist eine Verringerung des Wassergehaltes nicht möglich, muss auf ein wasserunlösliches Küvettenmaterial zurückgegriffen werden (z. B. ZnS, ZnSe, CaF₂).

Das gesamte IR-Zubehör zur Probenvorbereitung sowie die Einbettungsmittel werden im Trockenschrank aufbewahrt.

Material	Meßbereich [cm ⁻¹]	Einsatz	Bemerkung
NaCl	4000 - 625	nicht wässrig	mechanisch empfindlich ; preiswert
KBr	4000 - 400	nicht wässrig	mechanisch empfindlich ; preiswert löslich in Alkoholen;
CsJ	4000 - 165	nicht wässrig	löslich in Alkoholen
Alle Alkalihalogenide wasserempfindlich, hygroskopisch und geben Halogenautausch ein!			
CaF ₂	4000 - 1110	wässrig	empfindlich gegen NH ₃ -Salzlösungen
ZnS Ittran-2	4000 - 710	wässrig, Säuren und Basen	sehr widerstandsfähig gegen T und p; mechanisch stabil
MgO Ittran-5	4000 - 1175	wässrig	empf. gegen NH ₃ -Salzlös., und Säuren, druckstabil
SiO ₂ Infrasil	4000 - 2500	wässrig	sehr widerstandsfähig empf. gegen Alkali
Polyethylen	500 - 10	wässrig	billiges Material

Folie 37

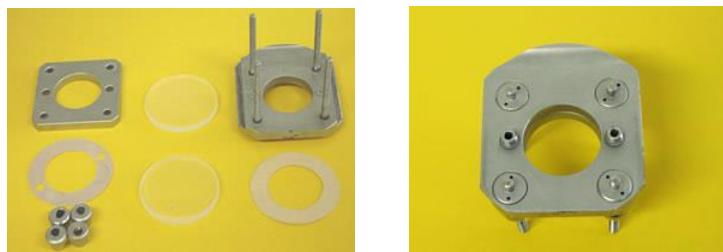
37

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

- (1) Flüssige Proben: Messung in dünner Schicht zwischen zwei NaCl- oder KBr-Platten



Quelle: chemgaPedia

- Ein Tropfen Flüssigkeit wird zwischen zwei Küvettenfenster einer zerlegbaren Küvette gebracht. Durch Aufschieben der Fenster wird vermieden, dass Luftblasen in die Küvette eingeschlossen werden. Bei schwach absorbierenden Proben wird zusätzlich ein Abstandhalter in die Küvette eingelegt; das erhöht die Schichtdicke.
- für unverdünnte Lösungen: 10 µm bis 50 µm Schichtdicke. Für verdünnte Lösungen je nach Konzentration größere Schichtdicken

Folie 38

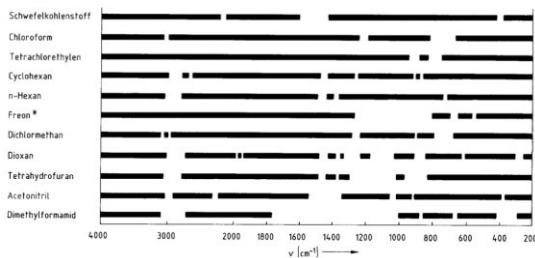
38

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

- (2) Spektren in Lösung: Messung in einer geeigneten Messzelle mit NaCl oder KBr-Fenstern.



- Es gibt keine idealen Lösemittel, da die meisten selbst im IR-Bereich absorbieren. Die meisten Küvettenmaterialien vertragen keine wässrigen Lösungen. Nur trockene Lösungsmittel kommen zum Einsatz.
- Küvetten mit definierter Schichtdicke (1,0 -0,1 mm); Analysenkonzentration 0,1 - 20 Gew.-%.
- Lösungsmittelleffekte: Veränderungen des Spektrums der Lösung gegenüber dem Spektrum der reinen Substanz können durch Wechselwirkungen zwischen Substanz und Lösungsmittel hervorgerufen werden.

Folie 39

39

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

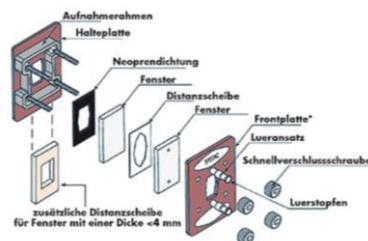
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

- (2) Spektren in Lösung: Messung in einer geeigneten Messzelle mit NaCl oder KBr-Fenstern.



Quelle: LOT/specac



Explosionszeichnung einer zerlegbaren IR-Messzelle

- Es gibt keine idealen Lösemittel, da die meisten selbst im IR-Bereich absorbieren. Die meisten Küvettenmaterialien vertragen keine wässrigen Lösungen. Nur trockene Lösungsmittel kommen zum Einsatz.
- Küvetten mit definierter Schichtdicke (1,0 -0,1 mm); Analysenkonzentration 0,1 - 20 Gew.-%.

Folie 40

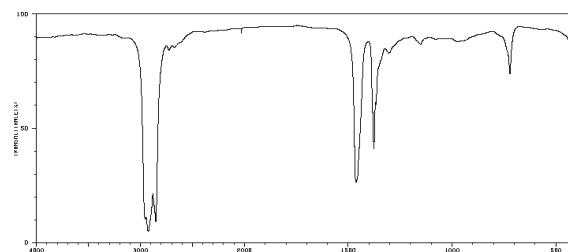
40

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

- (3) Spektren als Suspension in Einbettungsmitteln: Messung in einer Messzelle mit NaCl /KBr-Fenstern.



IR-Spektrum von Nujol

- Bei der Suspensionstechnik wird die zu untersuchende Substanz mit einem flüssigen Einbettungsmittel verrieben. Die entstandene Suspension wird auf ein Küvettenfenster aufgebracht und vermessen.
- Das Spektrum von Nujol (Paraffin-Öl; Gemisch aus langketten Kohlenwasserstoffen) zeigt nur wenige Absorptionsbanden, die durch die CH₂- und CH₃-Gruppen verursacht werden.

Folie 41

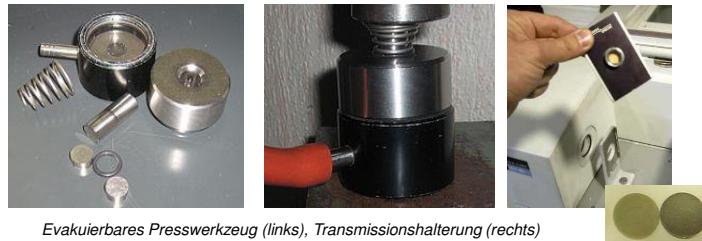
41

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

- (4) **Spektren von Feststoffen:** Messung in einem KBr-Pressling hergestellt durch Sinterung bei hohem Druck (10 – 15 Tonnen, i.d.R. Handpresse)



- KBr zeigt keine Eigenabsorptionen im typischen Messbereich; unter günstigen Bedingungen erhält man sehr hoch aufgelöste Spektren mit schmalen Bändern.
- Das Einbettungsmittel haben die Eigenschaft, dass sie bei hohen Drücken den sogenannten "kalten Fluss" zeigen. Sie werden dadurch plastisch und man erhält durchsichtige Presslinge.
- Für eine Tablette von 13 mm Durchmesser und 1 mm Dicke werden 1 mg Substanz mit 400 mg KBr in einem Mörser fein homogenisiert.

Folie 42

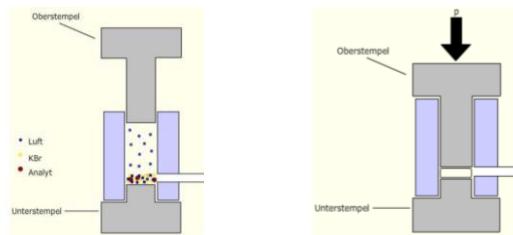
42

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

- (4) **Spektren von Feststoffen:** Messung in einem KBr-Pressling hergestellt durch Sinterung bei hohem Druck (10 – 15 Tonnen, i.d.R. Handpresse)



- KBr zeigt keine Eigenabsorptionen im typischen Messbereich; unter günstigen Bedingungen erhält man sehr hoch aufgelöste Spektren mit schmalen Bändern.
- Das Einbettungsmittel haben die Eigenschaft, dass sie bei hohen Drücken den sogenannten "kalten Fluss" zeigen. Sie werden dadurch plastisch und man erhält durchsichtige Presslinge.
- Für eine Tablette von 13 mm Durchmesser und 1 mm Dicke werden 1 mg Substanz mit 400 mg KBr in einem Mörser fein homogenisiert.

Folie 43

43

4.8 Probenvorbereitung und Aufnahme von Spektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Aufnahme von IR-Spektren

(5) Spektren von gasförmigen Stoffen: Messung in evakuierbaren Gasküvetten mit NaCl/KBr-Fenstern.



- Aufgrund der geringen Dichte von Gasen im Vergleich zu Flüssigkeiten besteht die Notwendigkeit, spezielle Gasküvetten für IR-Messungen zu verwenden. Die Schichtdicken dieser Küvetten sind wesentlich größer als die der Flüssigkeitsküvetten und betragen im allgemeinen 5 cm bis 20 m.
- Bei der Spurenanalytik von gasförmigen Proben müssen noch größere Schichtdicken verwendet werden (bis 40 m, bei ca. 0.1 ppm Gehalt des Analyten). Bei so genannten Langwegküvetten wird die Schichtdicke durch Mehrfachreflexionen des IR-Strahles an einem Spiegelsystem innerhalb der Kuvette vergrößert.

Folie 44

44

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Darstellung von IR-Spektren

Achsenbeschriftung

Ordinate:

Durchlässigkeit D [%]

Dabei gilt: % D = 100 - % A

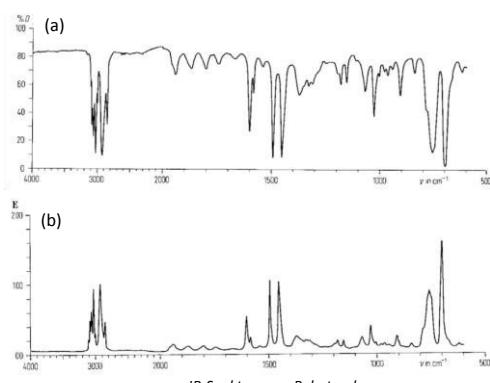
Transmission T [I/I_0]

Für beide Angaben: in Referenz zum Wert ohne Analysensubstanz

Abszisse:

Wellenzahl $\tilde{\nu}$, [cm⁻¹]

Die Wellenzahl ist Proportional zu Energie: $E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$



IR-Spektren von Polystyrol

Spektren werden meist als **Transmissions** (a)- seltener als **Extinktionsspektren** (b) dargestellt. Typischer Messbereich 4000 - 400 cm⁻¹ = 2,5 - 20 μm = 2500 - 25.000 nm.

Die Wellenlängenskala ist im unteren Bereich (< 2000 cm⁻¹) gedehnt, da dieser Bereich bandenreicher ist (**Fingerprint-Bereich**)

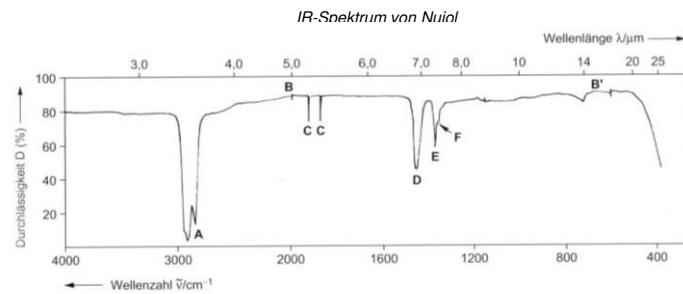
Folie 45

45

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das IR-Spektrum



- A Absorptionsbande, d. h., bei dieser Wellenlänge nimmt das Molekül maximale Strahlungsenergie auf. In diesem Fall sind es die (C—H)-Valenzschwingungen von CH₃- und CH₂-Gruppen.
- B, B' Umschaltstellen; bei bestimmten Wellenzahlen (hier 2000 und 600 cm⁻¹) besitzen große Geräte Umschaltstellen für Gitter-, Filter- oder Skalenwechsel; dabei setzt der Papierzuschub für die Zeit des Umschaltens aus. Die Umschaltstelle kann als Kontrolle dienen, ob das Papier präzise eingelegt wurde. Tritt nicht bei FTIR-Geräten auf.
- C sog. Spikes; das sind Schreiberausschläge, die durch unkontrollierte Spannungsschwankungen entstehen und an der kleinen Halbwertsbreite erkennbar sind. Tritt nicht bei FTIR-Geräten auf.
- D (C—H)-Deformationsschwingungen von CH₃- und CH₂-Gruppen. Bei CH₃-Gruppen absorbiert hier die asymmetrische (C—H)-Deformationsschwingung (abgekürzt: $\delta_{as}(CH_3)$) bei CH₂-Gruppen die symmetrische (abgekürzt: $\delta_s(CH_2)$). Diese Begriffe sind weiter unten erläutert.
- E symmetrische (C—H)-Deformationsschwingung von CH₃-Gruppen ($\delta_s(CH_3)$).
- F sog. Schulter; entsteht durch Überlagerung zweier oder mehrerer Banden.

Quelle: Lit. 3

Folie 46

46

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

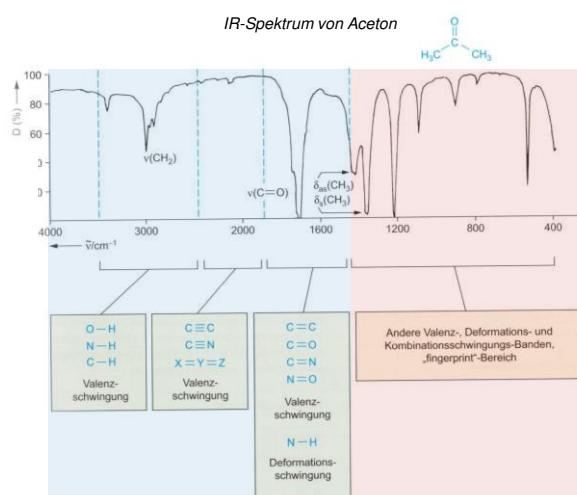
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Absorptionsbereiche des IR-Spektrums

- Die Infrarot-Spektroskopie wird vor allem zum Nachweis von funktionellen Gruppen benutzt: Dazu verwendet man in der Regel den **Gruppenfrequenzbereich** von 4000 - 1300 cm⁻¹.

- Im **Fingerprint-Bereich** von 1300 - 400 cm⁻¹ findet man meist sehr viele Banden, die nicht einfachen funktionellen Gruppen zuordnbar sind, sondern von Kombinations- schwingungen stammen.

- Man benutzt diese in ihrer Gesamtheit als Muster zur Identifizierung einer bekannten Verbindung durch **Spektrenvergleich**.



Quelle: Lit. 3

Folie 47

47

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische IR-Absorptionsbereiche

Tabelle 1: Charakteristische Gruppenschwingungen

Schwingung	v [cm ⁻¹]	Bemerkung
OH-, NH- und CH	3650 – 2800	
OH – Valenzschwingung (Tabelle 2)	3650 - 3000	Meist breite Bande
NH – Valenzschwingung (Tabelle 3)	3500 - 3300	Meist breite Bande
CH – Valenzschwingung (sp^2) (Tabelle 5)	3100 - 3010	
CH - Valenzschwingung (sp^3) (Tabelle 4)	2960 – 2850	
Dreifachbindung u. kumulierte Doppelbindung	2300 - 1900	
C≡C Valenzschwingung	2300 – 2100	
C≡N Valenzschwingung	2250	Scharfe Bande
-N=C=O Cyanate, Valenzschwingung	2270	
-N=C=S Thiocyanate, Valenzschwingung	2150	
C=C=C Allene, Valenzschwingung	1950	
Doppelbindungen Valenzschwingung	1850 – 1500	
C=O – Valenzschwingung (Tabelle 7)	1850 – 1650	Intensive Bande
C=O – Valenzschwingung (Tabelle 6)	1600 – 1500	
C=N – Valenzschwingung	1690 – 1630	
Fingerprintbereich	< 1500	
Schwingungskopplungen führen zu einem Absorptionsmuster, das für eine bestimmte Substanz charakteristisch ist.		
CH- Deformationsschwingungen in Alkanen (Tabelle 4)	1465 – 1355	Intensive Banden
CH – Out of plane Schwingungen bei Alkenen (Tabelle 5)	990 – 660	
CH - Deformationsschwingung am Aromaten (Tabelle 6)	900 – 690	

Folie 48

48

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische IR-Absorptionsbereiche

Tabelle 2: OH - Valenz- und Deformationsschwingungen

Schwingung	v [cm ⁻¹]	Bemerkung
OH – Valenzschwingungen	3650 – 3000	
Freie OH-Valenz (Gasphase, hoch verd. Lösungen)	3650 - 3520	
Spezifische Einzelbrücken	3550 - 3450	Scharfe Bande
Höhere Assoziate	3400 – 3200	Breite Bande
Carbonsäure-Dimere	um 3000	Extrem breite Bande
OH - Deformationsschwingungen	1420 - 650	
In plane bending	1420 - 1330	
Out of plane bending (Alkohole und Phenole)	770 - 650	
Out of plane bending (Carbonsäure-Dimere)	920	

Tabelle 3: NH - Valenz- und Deformationsschwingungen

Schwingung	v [cm ⁻¹]	Bemerkung
NH - Valenzschwingungen	3500 – 3300	
Primäre Amine	3500	Asymmetrische Schw.
	3400	Symmetrische Schw.
Sekundäre Amine	3350 - 3310	
Höhere Arylamine und heterocycl. N-H	3490 - 3450	
Primäre Amide	3520	Asymmetrische Schw.
	3400	Symmetrische Schw.
Sekundäre Amide	3460 - 3400	
NH - Deformationsschwingungen	1650 - 1500	
Primäre Amine	1650 - 1580	
Primäre Amide	1620 - 1590	Verd. Lösungen
Sekundäre Amide	1570 - 1510	

Folie 49

49

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische IR-Absorptionsbereiche

Tabelle 4: CH - Valenz- und Deformationsschwingungen - Alkane

Schwingung	ν [cm ⁻¹]	Bemerkung
CH-Valenzschwingungen	2960 – 2850	
CH ₃ (Alkane)	2962 u. 2872	je ± 10; $\nu_3 > \nu_s$
CH ₂ (Alkane)	2926 u. 2852	je ± 10; $\nu_3 > \nu_s$
CH (Alkane)	2890	meist nur schwach
CH - Deformationsschwingungen	1465 – 1355	
CH ₃ (Alkane)	1450 u. 1375	$\nu_3 > \nu_s$
CH ₂ (Alkane)	1465	

Tabelle 5: CH - Valenz- und Deformationsschwingungen – Alkene, Alkine

Schwingung	ν [cm ⁻¹]	Bemerkung
CH-Valenzschwingungen	3300 – 3010	
-CH=CH ₂	3040–3010 u.	
R ₂ C=CH ₂	3095 - 3075	Alle Banden sind zumeist in Multiplets aufgespalten
R ₂ C=CHR	3040 – 3010	
-C≡CH	3300	Scharf, wenig intensiv
CH - Deformationsschwingungen	990 – 660	
RCH=CH ₂	990 u. 915	
R ₂ C=CH ₂	890	
R-CH=CH-R' Alkene (trans)	980 – 960	
R-CH=CH-R' Alkene (cis)	730 – 665	
R ₂ C=CHR	840 - 790	

Tabelle 4: CH - Valenz- und Deformationsschwingungen – Aromaten

Schwingung	ν [cm ⁻¹]	Bemerkung
CH-Valenzschwingungen	~ 3030	Scharf, wenig intensiv
CH - Deformationsschwingungen	900 – 690	
5 benachbarte H (Aromat)	770 – 690	zwei Banden (mono)
4 benachbarte H (Aromat)	770 – 735	
3 benachbarte H (Aromat)	810 – 750	zwei Banden (meta)
2 benachbarte H (Aromat)	860 – 800	
1 isoliertes H (Aromat)	900 - 860	

50

Folie 50

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Charakteristische IR-Absorptionsbereiche

Tabelle 6: C=C - Valenzschwingungen

Schwingung	ν [cm ⁻¹]	Bemerkung
C=C - Valenzschwingung bei Alkenen	1640 – 1680	wenig intensiv
RCH=CH ₂	~ 1643	
R ₂ C=CH ₂	~ 1653	
R-CH=CH-R' Alkene (trans)	~ 1673	
R-CH=CH-R' Alkene (cis)	~ 1657	ggf. Multiplettstruktur
R ₂ C=CHR'	~ 1670	
C=C - Valenzschwingung bei Aromaten	1605 – 1440	
Schwingungssystem mit vier Banden (zwei Hauptbanden und zwei Sattelteilen)	1605 – 1595 (1590 – 1575) ~ 1500 (1470 – 1440)	Hauptbande Oft nur Schulter Hauptbande Mittlere Intensität

Tab. 2.20 Halogen-Verbindungen C—Hal

Gruppe	Alky-Hal	Aryl-Hal
C—F	1365 – 1120 (s)	1270 – 1100
C—Cl	830 – 560 (s)	1100 – 1030
C—Br	680 – 515 (s)	1075 – 1030
C—I	= 500 (s)	= 1060

Gerüst-schwingungen

Tabelle 7: C=O - Valenzschwingungen

Schwingung	ν [cm ⁻¹]	Bemerkung
C=O - Valenzschwingung RCX=O	1640 – 1680	Generell sehr intensiv
X = R' (Keton)	1725 – 1705	
X = O ⁺ (Carboxylat)	1650 – 1550	
X = NH ₂ NHR, NR ₂ (Amid)	1695 – 1650	
X = H (Aldehyd)	1740 – 1720	
X = OR' (Ester)	1750 – 1735	
X = OH (Carbonsäure)	1760	Monomer
X = Cl (Carbonsäurechlorid)	1815 – 1785	
X = O-COR' (Anhydrid)	1850 – 1800	Doppelbande
	1790 – 1740	

Tab. 2.21 Anorganische Ionen

Gruppe	Banden	Bemerkungen
Ammonium	3300 – 3030 2200 – 2000	alle Banden sind stark
Cyanide, Thiocyanate, Cyanate		
Carbonate	1450 – 1410	
Sulfate	1130 – 1080	
Nitrate	1380 – 1350	
Nitrite	1250 – 1230	
Phosphate	1100 – 1000	

Quelle: Lit. 3

51

Folie 51

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

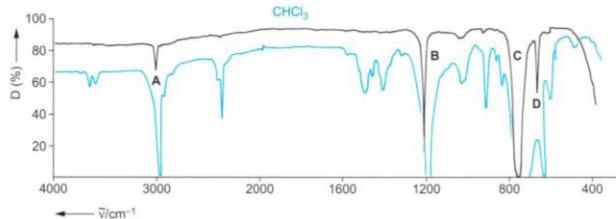


Abb. 2.15 Trichlormethan (als Film); schwarze Kurve: 9 μm Schichtdicke, blaue Kurve: 100 μm . Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Bandenstärke von der Schichtdicke bei einem häufig verwendeten Lösungsmittel. In den Bereichen starker Absorption reicht bei dicken Messzellen ($>0,2$ mm Schichtdicke) die Durchlässigkeit meist nicht mehr aus, um den Detektor arbeiten zu lassen.

- A 3020 cm^{-1} (C—H)-Valenzschwingung $\nu(\text{CH})$
 - B 1215 cm^{-1} (C—H)-Deformationsschwingung $\delta(\text{CH})$
 - C 760 cm^{-1} asymmetrische (C—Cl)-Valenzschwingung
 - D 670 cm^{-1} symmetrische (C—Cl)-Valenzschwingung
- Alle anderen Banden sind Kombinations- und Oberschwingungen.

Quelle: Lit. 3

Folie 52

52

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

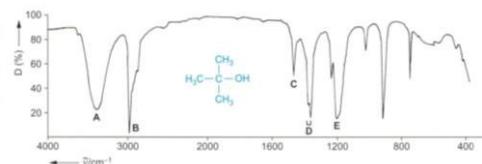
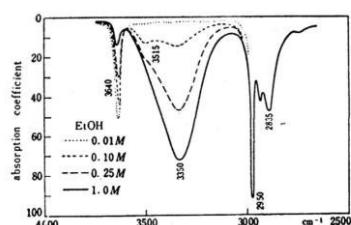


Abb. 2.16 tert-Butanol (2-Methylpropan-2-ol) (als Film)
Alkohole sind durch die starke OH-Bande (A) und eine intensive und breite Absorption zwischen 1250–1000 cm^{-1} (E) gut identifizierbar.

- A = 3400 cm^{-1} (O—H)-Valenzschwingung in H-Brücken; die vorgelegerte Schulter bei 3605 cm^{-1} wird vermutlich von nicht assoziiertem O—H herverursachen
- B = 2975 cm^{-1} (C—H)-Valenzschwingung $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
- C = 1470 cm^{-1} asymmetrische (C—H)-Deformationsschwingung $\delta_{as}(\text{CH}_3)$
- D = 1380 cm^{-1} charakteristische Doppelbande für t-Butyl-Gruppen
- E = 1200 cm^{-1} $\delta_c(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$

- Wasser, Alkohole und Carbonsäuren bilden in reiner Form komplexe Strukturen mit Wasserstoffbrücken aus. Das zeigt sich am Auftreten von breiten sehr intensiven O-H-Banden.
- In verdünnten Lösungen, dagegen treten kaum H-Brücken auf. Man findet die scharfen Monomerbanden bei Wellenzahlen über 3000 cm^{-1} .



Folie 53

53

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

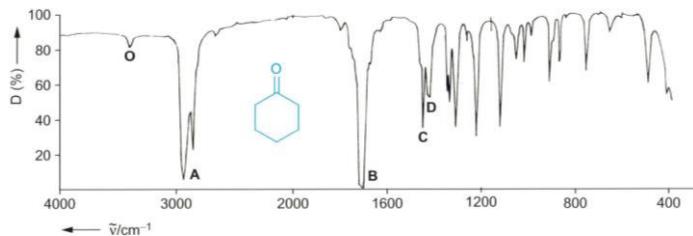


Abb. 2.17 Cyclohexanon (als Film)

- O 3400 cm^{-1} Oberschwingung der Carbonyl-Gruppe (s. auch Abb. 2.20 und 2.9)
- A 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{H}$)-Valenzschwungung $\nu_{\text{as},\text{s}}$ (CH_2)
- B 1450 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwungung $\nu(\text{C}=\text{O})$
- C 1420 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$)-Deformationsschwungung δ (CH_2)
- D 1170 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$)-Deformationsschwungung benachbart zu $\text{C}=\text{O}$

Folie 54

54

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

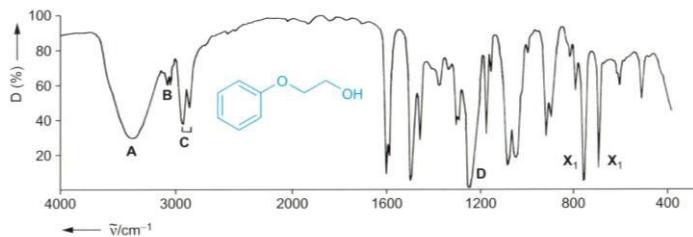


Abb. 2.18 2-Phenoxyethanol (als Film)

- Dieses Beispiel zeigt charakteristische Banden für einen Alkohol, Ether und monosubstituierten Aromaten
- A $\approx 3350 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}-\text{H}$)-Valenzschwungung in H-Brücken
 - B $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$)-Valenzschwundungen des Benzene-Ringes
 - C $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$)-Valenzschwundungen der CH_2 -Gruppen
 - D 1170 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$)-Valenzschwungung in Arylalkylethern; Dialkylether-Banden liegen kürzerwellig (Tab. 2.19)
 - X_1 760 cm^{-1} monosubstituierter Aromat, d.h. fünf benachbarte H-Atome
 - X_2 695 cm^{-1} (vgl. mit Toluol, Abb. 2.23)

Folie 55

55

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

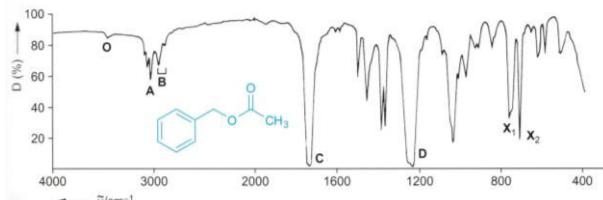


Abb. 2.20 Essigsäure-benzylester (Benzylacetat) (als Film)
 O 3450 cm^{-1} vermutlich keine Wasserspuren, sondern Oberschwingung der Carbonyl-Gruppe (vgl. Abb. 2.17)
 A 3050 bis 3020 cm^{-1} (C—H)-Valenzschwingungen des Benzen-Ringes
 B 2960 bis 2880 cm^{-1} (C—H)-Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppe
 C 1740 cm^{-1} (C=O)-Valenzschwingung
 D 1230 cm^{-1} (C—O)-Valenzschwingung; Lage ist charakteristisch für die Acetyl-Gruppe
 X₁: 750 cm^{-1} monosubstituierter Aromat (vgl. Toluol, Abb. 2.23)
 X₂: 700 cm^{-1}

Folie 56

56

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

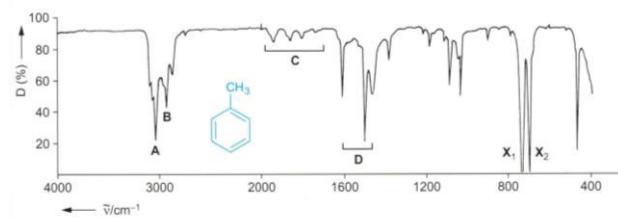


Abb. 2.23 Toluol (als Film)
 A: aromatische (C—H)-Valenzschwingungen
 B: aliphatische (C—H)-Valenzschwingungen
 C: Ober- und Kombinationsschwingungen bei Aromaten
 D: (C=C)-Valenzschwingungen, die für Aromaten typisch sind
 X₁: 730 cm^{-1} monosubstituierter Aromat (fünf benachbarte H-Atome); H-Deformationschwingung (out of plane); Ringdeformationsschwingung, die ebenfalls auf ein monosubstituiertes Benzen hindeutet
 X₂: 695 cm^{-1}

Folie 57

57

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

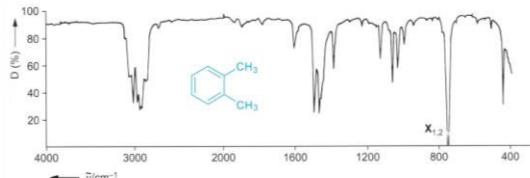


Abb. 2.24a 1,2-Dimethylbenzen (o-Xylen) (als Film)

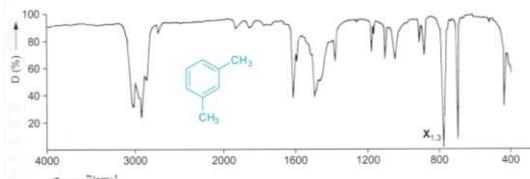


Abb. 2.24b 1,3-Dimethylbenzen (m-Xylen) (als Film)

Folie 58

58

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

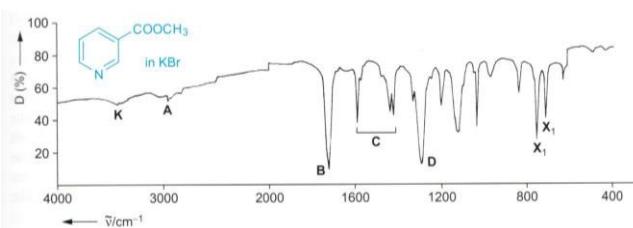


Abb. 2.29 Nicotinsäuremethylester (in KBr)

- A 2950 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$)-Valenzschwingung $\nu(\text{CH}_3)$; die aromatische ($\text{C}-\text{H}$)-Valenzschwingung ist nur schwach sichtbar (oberhalb 3000 cm^{-1})
- B 1725 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$)-Valenzschwingung; ($\text{C}=\text{C}$)- und ($\text{C}=\text{N}$)-Valenzschwingungen
- D 1290 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$)-Valenzschwingung
- X₁ 745 cm^{-1} monosubstituierter Aromat; die Werte der Tab. 2.16 gelten angenähert auch für Pyridine
- X₂ 705 cm^{-1} Wasserspuren im KBr-Pressling

Folie 59

59

4.9 Qualitative Spektreninterpretation

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte IR-Spektren

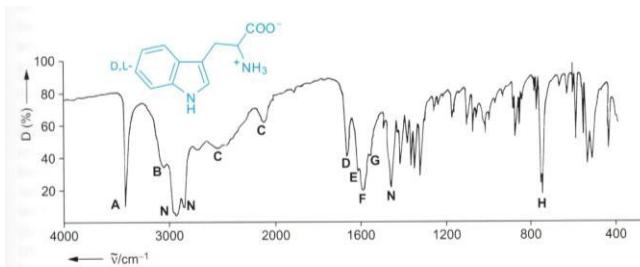


Abb. 2.30 D,L-Tryptophan (in Nujol)

- A 3400 cm⁻¹ Indol-(N—H)-Valenzschwingung
- B 3030 cm⁻¹ breite „Ammonium“-Bande von —NH₃⁺
- C ≈ 2500 und zwei Banden, sehr häufig bei Aminosäuren, treten auch bei primären Ammonium-Salzen auf
≈ 2100 cm⁻¹
- D 1665 cm⁻¹ Aminosäure I; ungewöhnlich stark
- E 1610 cm⁻¹ wahrscheinlich Aryl-Gruppe
- F 1585 cm⁻¹ Aminosäure II; ionisierte Carboxylat-Gruppe —COO⁻
- G 1555 cm⁻¹ —NH₃⁺-Deformationsschwingung
- H 755 oder 745 cm⁻¹ (C—H)-out-of-plane-Schwingungen eines 1,2-disubstituierten Benzen-Ringes
- N Nujol-Banden

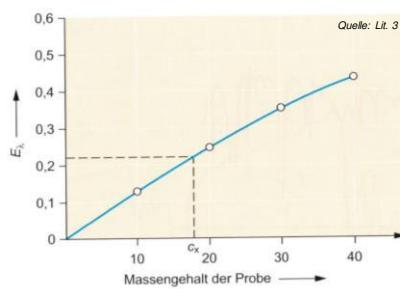
Folie 60

60

4.10 Quantitative IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Kalibrierkurve für eine Einkomponentenbestimmung



- Zwischen der Extinktion E und der Konzentration c besteht in der IR-Spektroskopie **keine lineare Beziehung** mehr.
Der ε-Wert wird konzentrationsabhängig.
- In der Literatur sind deshalb und wegen der Vielzahl von Banden keine ε-Werte tabelliert. Man muss die Beziehung zwischen der Extinktion E und der Konzentration c empirisch durch eine Kalibrierung ermitteln.

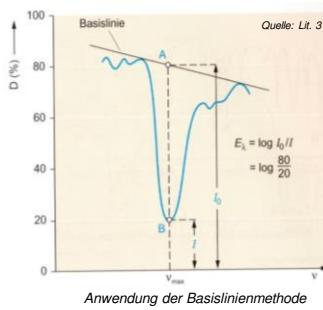
Folie 61

61

4.10 Quantitative IR-Spektroskopie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Quantitative Auswertung von IR-Banden



Zur Ermittlung der Extinktion E einer IR-Bande kann nicht einfach die Intensität im Bandenmaximum verwendet werden. Es muss die Untergrundabsorption I_0 mitberücksichtigt werden. Zu deren Bestimmung wendet man verschiedene **Korrekturverfahren** an. Anwendungsfelder:

- Luftanalytik (Gasanalytik)
- Trinkwasseranalytik
- Schadstoffanalytik z.B. in Textilien

Folie 62

Grundlagen der Instrumentellen Analytik

VI. Massenspektrometrie

Wintersemester 2019/20

Dr. Adam Neuba

0

Gliederung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

- | | |
|------|---|
| VI. | Massenspektrometrie |
| 6.0 | Literaturempfehlungen |
| 6.1 | Historische Einführung |
| 6.2 | Wie ist die „Masse“ definiert? |
| 6.3 | Begriff der Masse in der Massenspektrometrie |
| 6.4 | Isotope in der Massenspektrometrie |
| 6.5 | Das Massenspektrometer (Sektorfeld)
Vakumsystem
Ionenquellen (EI, CI, ESI etc)
Massenanalysator
Detektor |
| 6.6 | Auflösungsvermögen bei Massenspektometern |
| 6.7 | Spektrenaufnahme bei Sektorfeldgeräten |
| 6.8 | Quadrupol-Analysator |
| 6.9 | Flugzeit-Analysator |
| 6.10 | Auswertung und Interpretation von Massenspektren
Das Massenspektrum, Ladungszustände, Isotopenmuster
HR-Analyse, Ladungszustände etc. |
| 6.11 | Fragmentierung organischer Moleküle |
| 6.12 | Regeln für die Interpretation von Massenspektren |
| 6.13 | Proben vorbereitung und Probenabgabe |

Folie 1

1

6.0 Literaturempfehlungen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

5. Massenspektrometrie, Ein Lehrbuch
Jürgen Gross
Springer Spektrum, 2012



6. Massenspektrometrie, Eine Einführung
Budzikiewicz & Schäfer
Wiley-VCH, 2012



Folie 2

2

6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Johann H. Wilhelm Geißler
(1814-1879)
German glassblower and
instrument maker
Inventor of the Geissler's tube
The forerunner of our fluorescent
lamp



Geissler's first tube, ca 1880



Original Geissler tubes (www.infogr.ch)

Folie 3

3

6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

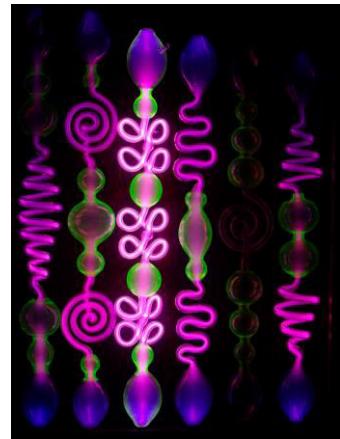
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Johann H. Wilhelm Geißler
(1814-1879)
German glassblower and
instrument maker
Inventor of the Geissler's tube
The forerunner of our fluorescent
lamp



Geissler's first tube, ca 1880



Folie 4

4

6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

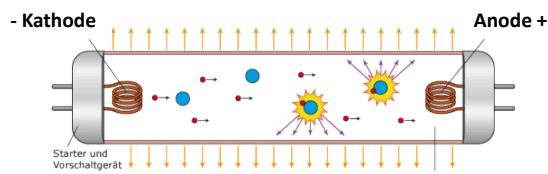
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Johann H. Wilhelm Geißler
(1814-1879)
German glassblower and
instrument maker
Inventor of the Geissler's tube
The forerunner of our fluorescent
lamp



Geissler's first tube, ca 1880



Folie 5

5

6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Johann H. Wilhelm Geißler
(1814-1879)
German glassblower and
instrument maker
Inventor of the Geissler's tube
The forerunner of our fluorescent
lamp



Geissler's first tube, ca 1880

- Kathode



Anode +

"radiation with negative charge"

Kathodenstrahlen

Folie 6

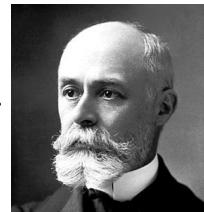
6

6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Johann H. Wilhelm Geißler
(1814-1879)
German glassblower and
instrument maker
Inventor of the Geissler's tube
The forerunner of our fluorescent
lamp



Gotthilf-Eugen Goldstein
(1850-1930)
German physicist, electric discharge
of gases
Inventor of the „Kanalstrahlen“
canal tube



Geissler's first tube, ca 1880



The cathode possesses slits or holes

Folie 7

7

6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

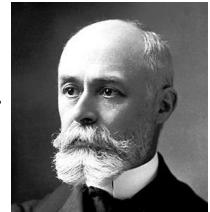
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Johann H. Wilhelm Geißler
(1814-1879)
German glassblower and
instrument maker
Inventor of the Geissler's tube
The forerunner of our fluorescent
lamp



Geissler's first tube, ca 1880



Gotthilf-Eugen Goldstein
(1850-1930)
German physicist, electric discharge
of gases
Inventor of the „Kanalstrahlen“
canal tube



“Kanalstrahlen” of Ne-Ions

“radiation with positive charge”

Kanalstrahlen

Folie 8

8

6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

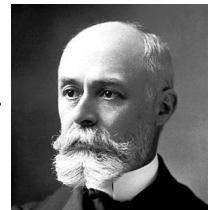
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



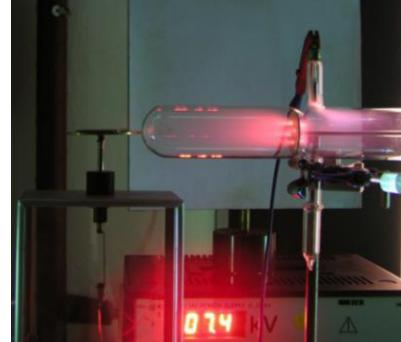
Johann H. Wilhelm Geißler
(1814-1879)
German glassblower and
instrument maker
Inventor of the Geissler's tube
The forerunner of our fluorescent
lamp



Geissler's first tube, ca 1880



Gotthilf-Eugen Goldstein
(1850-1930)
German physicist, electric discharge
of gases
Inventor of the „Kanalstrahlen“
canal tube

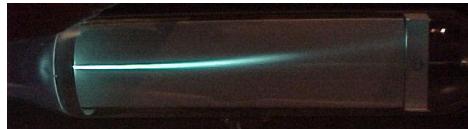


Folie 9

9

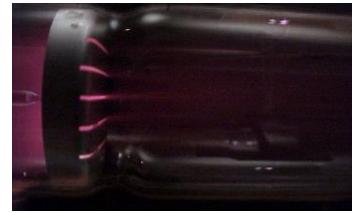
6.1 Historische Einführung – Es werde Licht...

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



“radiation with negative charge”

Kathodenstrahlen



“radiation with positive charge”

Kanalstrahlen

Was hat das mit Massenspektrometrie zu tun



Folie 10

10

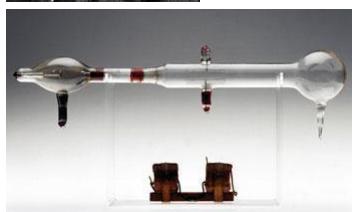
6.1 Historische Einführung – Die Entdeckung des Elektrons

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

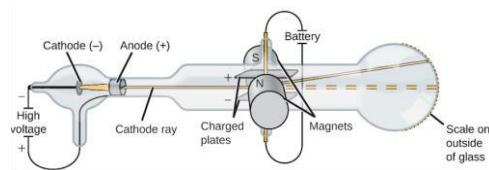
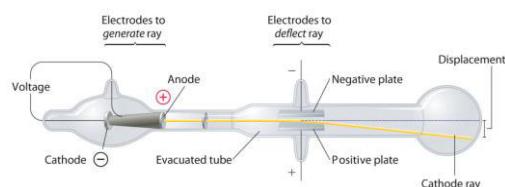


Joseph John Thomson
(1856-1950)

The discovery of electrons and measurement
of their mass/charge ratio.
Nobel Prize in Physics 1906



Thomson's cathode ray tube, 1897



Folie 11

11

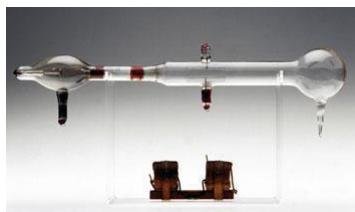
6.1 Historische Einführung – Die Entdeckung des Elektrons

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Joseph John Thomson
(1856-1950)

The discovery of electrons and measurement
of their mass/charge ratio.
Nobel Prize in Physics 1906



*Remark: Thomson experiments based on theoretical
research and experimental work of:*

*Faraday, Hittorf, Braun, Classen, Crooks, Herz, Wien,
Lorentz... and many other excellent scientist.*

Thomson's cathode ray tube, 1897

Folie 12

12

6.1 Die 20er Jahre - Das Jahrzehnt der Isotopen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Joseph John Thomson
(1856-1950)

The discovery of electrons and measurement
of their mass/charge ratio.
Nobel Prize in Physics 1906

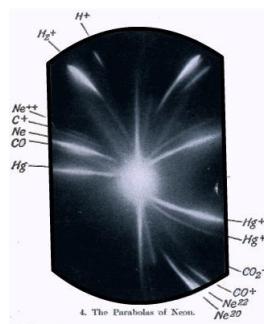
Thomson's Geniestreich!

*He change the „ion source“
Use of a Goldstein tube instead of cathode ray tube.*

Thomson called it: „parabola spectrograph.“



1913, Thomson's parabola spectrograph
(Museum at the Cavendish Laboratory)



1912, the „Parabolas of neon“, ^{20}Ne ^{22}Ne

Folie 13

13

6.1 Die 20er Jahre - Das Jahrzehnt der Isotopen

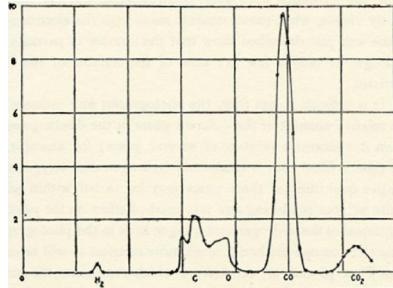
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Joseph John Thomson
(1856-1950)
The discovery of electrons and measurement
of their mass/charge ratio.
Nobel Prize in Physics 1906

1913: Thomson was able to measure single ion
intensities and get the first mass spectrum!

- *Changing the photographic plates through a
ion collector (Faraday cup).*
- *Use of mobile slits to select sharp parts of
the ion beam.*



1913, Thomson's mass spectrum of carbon monoxide

Folie 14

14

6.1 Die 20er Jahre - Das Jahrzehnt der Isotopen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Joseph John Thomson
(1856-1950)
The discovery of electrons
Nobel Prize in Physics 1906

1912, first mass spectrograph
Isotopes of Neon, ${}^{20}\text{Ne}$ ${}^{22}\text{Ne}$



Francis Aston
(1877-1945)
Original mass spectrograph (right, 1919)
Nobel Prize in Chemistry 1922
*He detected 212 of the 287 natural
isotopes*



Photograph of the Original Mass-Spectrograph set up in the Cavendish
Laboratory in 1919.

Folie 15

15

6.1 Die 20er Jahre - Das Jahrzehnt der Isotopen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

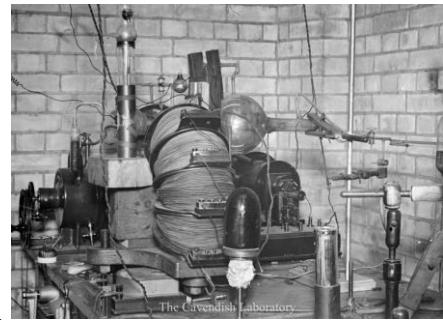


Joseph John Thomson
(1856-1950)
The discovery of electrons
Nobel Prize in Physics 1906

1912, first mass spectrograph
Isotopes of Neon, ^{20}Ne ^{22}Ne



Francis Aston
(1877-1945)
Original mass spectrograph (right, 1919)
Nobel Prize in Chemistry 1922
He detected 212 of the 287 natural isotopes



Folie 16

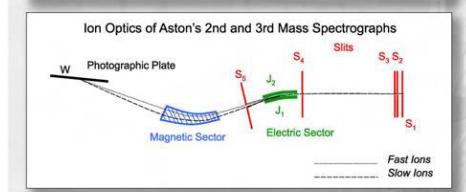
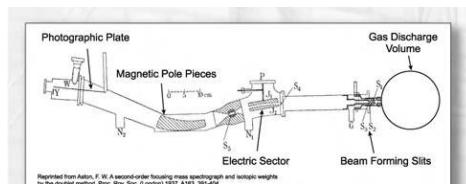
16

6.1 Die 30/40er Jahre – Ionenoptiken und Theorien

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



1937: Aston's third mass spectrograph
(Museum of the Cavendish Laboratory)
Resolution: 2000



Folie 17

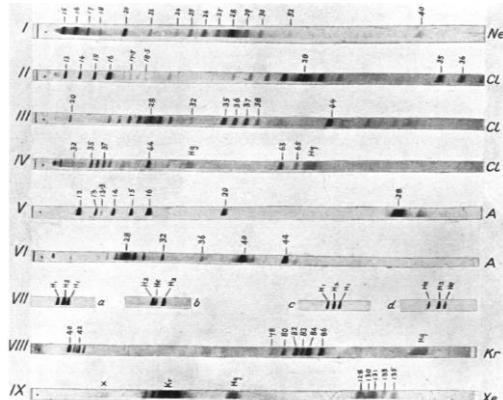
17

6.1 Die 30/40er Jahre – Ionenoptiken und Theorien

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



1937: Aston's third mass spectrograph
(Museum of the Cavendish Laboratory)
Resolution: 2000



Folie 18

18

6.1 Die 30/40er Jahre – Ionenoptiken und Theorien

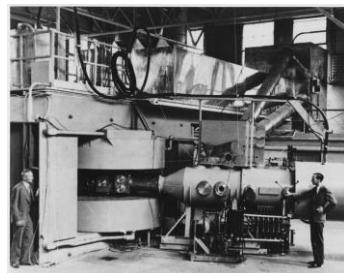
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



1934:
Josef Mattauch und sein Schüler
Richard Herzog entwickeln ein
doppelfokussierendes Sektorfeld
Massenspektrometer



1931:
Ernest O. Lawrence entwickelt das
Cyclotron später das Calutron
Nobelpreis: 1939



Folie 19

19

5.1 Die 30/40er Jahre – Ionenoptiken und Theorien

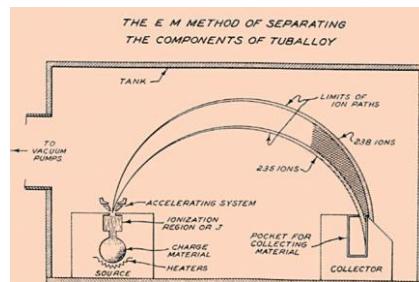
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



1934:
Josef Mattauch und sein Schüler
Richard Herzog entwickeln ein
doppelfokussierendes Sektorfeld
Massenspektrometer



1931:
Ernest O. Lawrence entwickelt das
Cyclotron später das Calutron
Nobelpreis: 1939



Folie 20

20

5.1 Die 30/40er Jahre – Ionenoptiken und Theorien

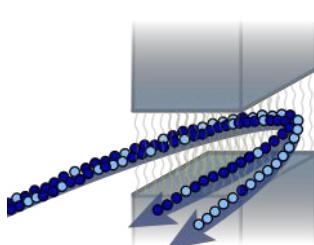
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



1934:
Josef Mattauch und sein Schüler
Richard Herzog entwickeln ein
doppelfokussierendes Sektorfeld
Massenspektrometer



1931:
Ernest O. Lawrence entwickelt das
Cyclotron später das Calutron
Nobelpreis: 1939



^{235}U -Ionen (dunkelblau, NH: 0,72 %) werden im Magnetfeld
etwas stärker abgelenkt als die etwas schwereren
unerwünschten ^{238}U -Ionen (hellblau, NH: 99,27 %).

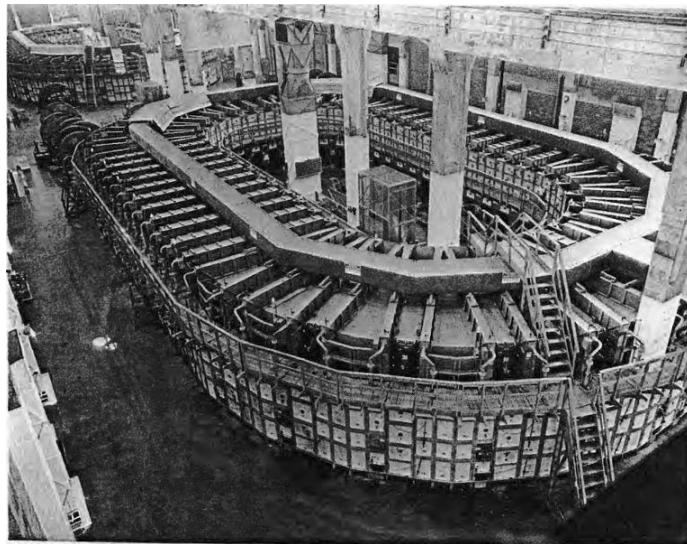
Folie 21

21

6.1 Die 30/40er Jahre – Ionenoptiken und Theorien

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Alpha-Version Calutron, 1940er Jahre, Y-12 National Security Complex



Folie 22

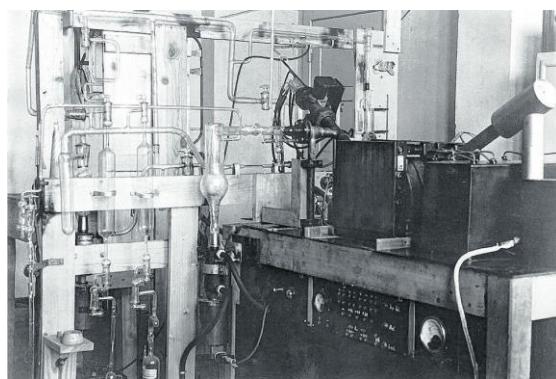
22

6.1 Die 50er Jahre – Die Kommerzialisierung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Dr. Ludolf Jenckel (1912-1990, Physiker, Atlas-Werke, Bremen) entwickelt und baut im Keller eines Krankenhauses ein Sektorfeld-Massenspektrometer. Den Magneten erhielt er von seinem Mentor Prof. W Walcher (Physiker, Univ. Göttingen)

1947: Gründung der Atlas-MAT (Mess- und Analysentechnik)



1948: Erster Prototyp eines Sektorfeld-Massenspektrometers (MS-1)

Folie 23

23

6.1 Ab den 50er Jahren – Die Kommerzialisierung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Ab 1948: erste Prototypen CH-1 bis CH-3 ($R = 300$),
1962: CH-4 Massenspektrometer mit GC-Kopplung



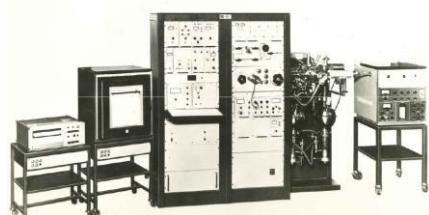
1966: erstes DF-Massenspektrometer, MAT 731/711

Folie 24

24

6.1 Historische Einführung

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



1967: MAT CH-5 DF-Massenspektrometer, für den Routineeinsatz (EB, $R > 30.000$)



1972: MAT 311, Erstes kompaktes DF-Massenspektrometer (BE, $R = 20.000$)



1971: MAT 111-112 (SF), GC-MS für Routineeinsatz ($R = 1000$)



1982: Finnigan MAT 8200 (DF), GC-MS für Routineeinsatz

Folie 25

25

6.1 Historische Einführung – Der Meilenstein

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



1986-2001: Start der legendären Finnigan MAT 90-Reihe. Das erste komplett computergesteuerte HRMS-Massenspektrometer!



Ab 1990: Finnigan wird zu Thermo Finnigan
1995: Thermo Finnigan MAT 95S

- 1987 - MAT 90
- 1992 - MAT 95
- 1995 - MAT 95 S
- 1998 - MAT 95 XL
- 2001 - MAT 95 XP

Folie 26

26

6.1 Historische Einführung – und weiter?

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



2001: Thermo Finnigan MAT 95XP, HRMS GC-MS



2005: Thermo Scientific DFS ab 2006 Thermo Fisher Scientific, R = 80.000!

- 1902 ATLAS als Norddeutsche Maschinen- und Armaturenfabrik GmbH gegründet
- 1947 Gründung ATLAS-MAT, Mess- und Analysentechnik
- 1962 MAT GmbH
- 1964 Krupp ALTAS Elektronik und Maschinenbau, Krupp-MAT
- 1967 Varian übernimmt MAT
- 1981 Finnigan übernimmt MAT (Bremen Finnigan MAT)
- 1990 Finnigan wird von "Thermo-Electron" übernommen: Thermo-Finnigan
- 2006 Thermo-Finnigan schluckt Fisher Scientific: Thermo-Fisher

Folie 27

27

6.2 Wie ist die „Masse“ definiert?

Definition:

Die **atomare Masseneinheit** (Einheitenzeichen: u für *unified atomic mass unit*, veraltet amu für *atomic mass unit*) ist eine Maßeinheit der Masse.

Ihr Wert ist auf $\frac{1}{12}$ der Masse eines Atoms des Kohlenstoff-Isotopes ^{12}C festgelegt.

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} \cdot \text{m } ^{12}\text{C} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \frac{\text{kg}}{\text{Atom}} ^{12}\text{C}$$

$$1 \text{ mol} \cdot N_A \cdot 12 \text{ u} = 12 \text{ g} \quad \text{oder} \quad X \text{ u} \cdot N_A = X \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Bitte merken: Eine weitere zulässige Einheit ist Dalton: **1 Dalton (Da) = 1 u**

Folie 28

28

6.3 Begriff der Masse in der Massenspektrometrie

Mittlere Masse: Mittelwert der exakten Massen der natürlich auftretenden Isotope; gewichtet nach ihrem prozentualen Anteil (Molmasse, relative Molmasse).

Beispiel **Chlor:**
75,53% ^{35}Cl 34,968854
24,47% ^{37}Cl 36,965896
Mittlere Molmasse: 35,45

Berechnung der mittleren Atommasse des Chlors		
Isotop	Häufigkeit	
$^{35}\text{Cl}_{17}$	75,77%	$35\text{u} \cdot 0,7577 = 26,519\text{u}$
$^{36}\text{Cl}_{17}$	in Spuren	$36\text{u} \cdot 0 = 0\text{u}$
$^{37}\text{Cl}_{17}$	24,23%	$37\text{u} \cdot 0,2423 = 8,965\text{u}$
		mittlere Atommasse: 35,484u

Die berechnete mittlere Atommasse des Chlors (35,484u) stimmt gut mit den Angaben aus dem Periodensystem (35,45u) überein.

35,45
Cl
17

Folie 29

29

6.3 Begriff der Masse in der Massenspektrometrie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Mittlere Masse: Mittelwert der exakten Massen der natürlich auftretenden Isotope; gewichtet nach ihrem prozentualen Anteil (Molmasse, relative Molmasse).

Beispiel **Chlor:**
75,53% ^{35}Cl 34,968854
24,47% ^{37}Cl 36,965896
Mittlere Molmasse: 35,45

Nominelle Masse: Gerundete (ganzzahlige) Masse eines Ions/Moleküls bezogen auf die Massen der häufigsten Isotope der im Ion/Molekül vertretenen Elemente.

Beispiel **Chlor:**
75,53% ^{35}Cl 34,968854
24,47% ^{37}Cl 36,965896
Mittlere Molmasse: 35,45
Nominelle Molmasse: 35

Isotopische Masse: Masse eines Ions/Moleküls bezogen auf die exakten Massen der Isotopen der im Ion/Molekül vertretenen Elemente.

Beispiel $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Exakte Masse für:
 ^{208}Pb : 324,130975 [g/mol]
 ^{207}Pb : 323,130975 [g/mol]
 ^{206}Pb : 324,130975 [g/mol]

Folie 30

30

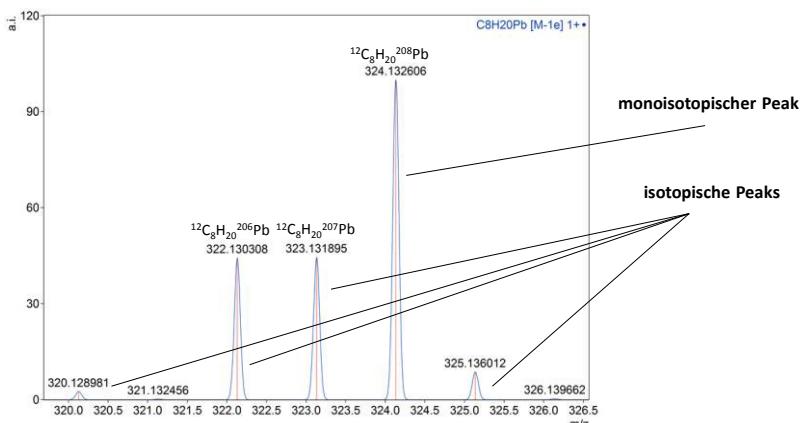
6.3 Begriff der Masse in der Massenspektrometrie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Monoisotopische Masse: Masse eines Ions/Moleküls bezogen auf die exakten Massen der **häufigsten** Isotopen der im Ion/Molekül vertretenen Elemente.

→ **52,4 %**
 22,1 %
 24,1 %

Beispiel $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$. Exakte Masse für:
 ^{208}Pb : 324,133154 $^{12}\text{C}_8\text{H}_{20}^{208}\text{Pb}$
 ^{207}Pb : 323,132444 $^{12}\text{C}_8\text{H}_{20}^{207}\text{Pb}$
 ^{206}Pb : 322,130857 $^{12}\text{C}_8\text{H}_{20}^{206}\text{Pb}$



Folie 31

31

6.4 Isotope in der Massenspektrometrie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Definition:

Als **Isotope** bezeichnet man Atomarten, deren Atomkerne gleich viele Protonen, aber unterschiedlich viele Neutronen enthalten. Sie haben die gleiche Ordnungszahl, stellen daher das gleiche Element dar, weisen aber verschiedene Massenzahlen auf.

Die Elemente werden in 3 Kategorien klassifiziert

„A“-Elemente

Ein Hauptisotop sowie ein oder zwei Begleitisotope mit geringer Häufigkeit, wie z.B. ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P oder ^{127}I

„A+1“-Elemente

Zwei Isotope, das Hauptisotop 1 Masseneinheit schwerer als das Nebenisotop, wie z.B. $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ oder $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$

„A+2“-Elemente

Zwei Isotope, das Hauptisotop 2 Masseneinheit schwerer als das Nebenisotop, wie z.B. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ oder $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$

Folie 33

33

6.4 Isotope in der Massenspektrometrie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elemente werden in 3 Kategorien klassifiziert

Element	A		A + 1		A + 2		Kategorie
	Masse	%	Masse	%	Masse	%	
H	1	100	2	0.015			„A“
C	12	100	13	1.1			„A + 1“
N	14	100	15	0.37			„A + 1“
O	16	100	17	0.04	18	0.2	„A + 2“
F	19	100					„A“
Si	28	100	29	5.1	30	3.4	„A + 2“
P	31	100					„A“
S	32	100	33	0.79	34	4.2	„A + 2“
Cl	35	100			37	32.0	„A + 2“
Br	79	100			81	97.3	„A + 2“
I	127	100					„A“

Folie 34

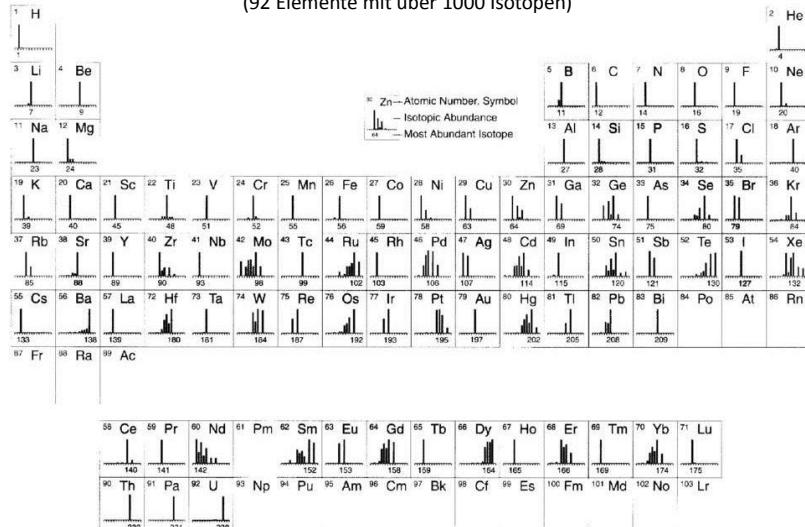
34

6.4 Isotope in der Massenspektrometrie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Periodensystem und Isotopie der Elemente

(92 Elemente mit über 1000 Isotopen)



Folie 35

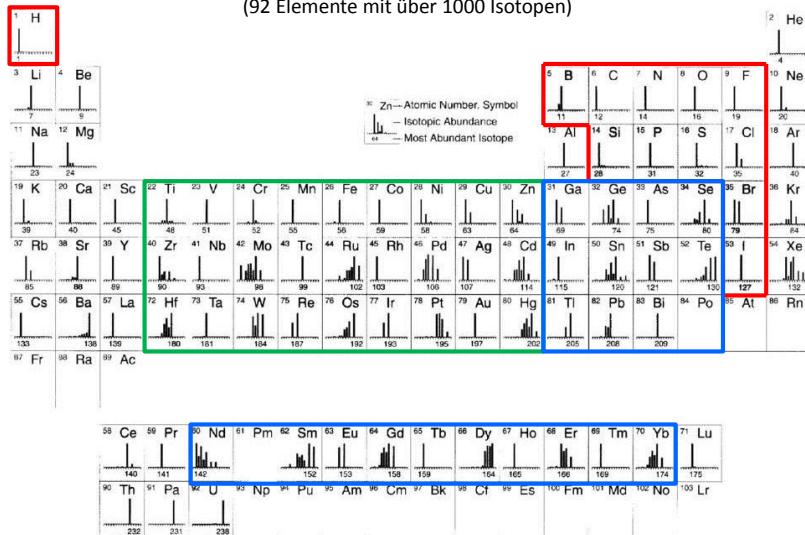
35

6.4 Isotope in der Massenspektrometrie

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Periodensystem und Isotopie der Elemente

(92 Elemente mit über 1000 Isotopen)



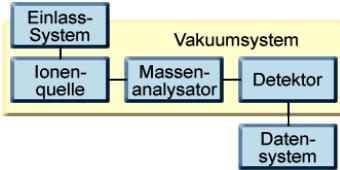
Folie 36

36

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers



Um zu gewährleisten, dass sich die Ionen frei durch das Gerät bewegen können, müssen sich die Bauteile in einem **Vakuumsystem** befinden.

Über das **Einlass-System** wird die Probe in das Spektrometer eingebracht.

In der **Ionenquelle** werden aus der Probe gasförmige Ionen erzeugt.

Der **Massenanalysator** trennt die Ionen entsprechend ihres Masse/Ladungsverhältnisses.

Am **Detektor** wird die Intensität der Ionen registriert.

Das **Datensystem** dient zur Verarbeitung und Auswertung der Messdaten.

Folie 37

37

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Massenspektrometer Finnigan MAT95



Quelle: chemgaPedia

- ① Einlasssystem
 - a) Indirekter Einlass
 - b) Direkteinlass
 - c) Gaschromatograph
- ② Vakuumsystem
- ③ Ionenquelle
- ④ Massenanalysator
 - a) Magnetfeld
 - b) Elektrisches Feld
- ⑤ Detektor
- ⑥ Datensystem

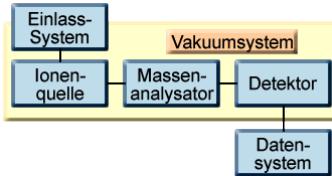
Folie 38

38

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Vakuumsystem



Warum wird Vakuum benötigt?

- Ermöglichung der Produktion von freien Ionen und Elektronen in der Gasphase
- Verhinderung von Zusammenstößen zwischen den Ionen und von Ionen mit anderen Teilchen
- Erhöhung der Empfindlichkeit (Stickstoff- und Sauerstoff-Ionen aus der Luft würden den Detektor übersättigen)
- Erhöhung der Lebensdauer der bei EI- und CI-Messungen eingesetzten Kathode
- Verhinderung der Verschmutzung von Oberflächen durch Kondensation von Probenbestandteilen; Schutz der Oberflächen des Gerätes vor Korrosion
- Isolator für verschiedene Detektoren (z.B. den Sekundärelektronenvervielfacher)

Folie 39

39

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Vakuumsystem

Wie gut muss das Vakuum sein?

Die mittlere freie Weglänge der Ionen muss mindestens so groß sein wie der Weg, den die Ionen von ihrer Erzeugung in der Ionenquelle bis zur Detektion zurücklegen müssen (ca. 1,5 – 2 m).

Mittlere freie Weglänge

Nach der kinetischen Gastheorie ist die mittlere freie Weglänge L (in m) gegeben durch folgende Gleichung:

$$L = \frac{kT}{\sqrt{2p\sigma}}$$

k- Boltzmann-Konstante ($1,38 \cdot 10^{-21} \text{ J/K}$)
T- Temperatur (in K)
p- Druck (in Pa)
 σ - Kollisionsdurchmesser (in m^2), gegeben durch $\sigma = \pi \cdot d^2$
d- Summe der Radien der kollidierenden Teilchen (in m)

Hieraus folgt für L = 1 ein notwendiges Vakuum von: $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ bar bzw. } 0,66 \text{ Pa}$

Praktisch arbeitet man bei niedrigeren Drücken!

Quellenbereich: $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
Analysator : $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$

Folie 40

40

6.5 Das Massenspektrometer

Wie wird Vakuum erzeugt?

Das Hochvakuum im Massenspektrometer muss mit Hilfe eines zweistufigen Systems erzeugt werden. Die erforderlichen geringen Drücke werden mit **Turbomolekular-** oder **Diffusionspumpen** realisiert. Diese Pumpen können aber nur effektiv arbeiten, wenn ein Vordruck von etwa 10^{-2} mbar vorliegt. Dieser wird in den meisten Fällen mit Hilfe von Drehschieberpumpen erzeugt. Zur Kontrolle des Druckes werden **Penning-** oder **Pirani-Vakuummeter** eingesetzt.



Drehschieberpumpe von Edwards



Turbomelekularpumpe von Pfeiffer



Penning von Pfeiffer

Folie 41

41

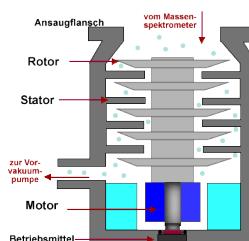
6.5 Das Massenspektrometer

Wie wird Vakuum erzeugt?

Das Hochvakuum im Massenspektrometer muss mit Hilfe eines zweistufigen Systems erzeugt werden. Die erforderlichen geringen Drücke werden mit **Turbomolekular-** oder **Diffusionspumpen** realisiert. Diese Pumpen können aber nur effektiv arbeiten, wenn ein Vordruck von etwa 10^{-2} mbar vorliegt. Dieser wird in den meisten Fällen mit Hilfe von Drehschieberpumpen erzeugt. Zur Kontrolle des Druckes werden **Penning-** oder **Pirani-Vakuummeter** eingesetzt.



Drehschieberpumpe von Edwards



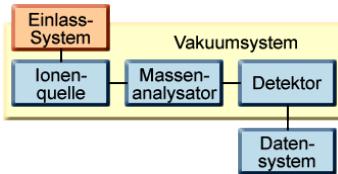
Folie 42

42

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Einlass-System



Über das **Einlass-System** wird die zu analysierende Probe in den Vakuumteil des Massenspektrometers eingebracht. Dabei darf sich der Druck im Gerät nicht wesentlich erhöhen. Die Methode zur Überführung der Probe in die Ionenquelle richtet sich nach den Eigenschaften des Analyten (Siedepunkt, thermische Stabilität) und nach der anzuwendenden Ionisationsart. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen **direkten** und **indirekten Einlassmethoden**.

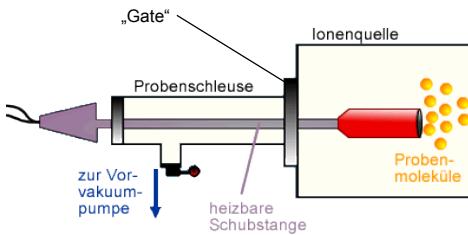
Folie 43

43

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das direkte Einlass-System



Der direkte Probeneinlass wird für die Einführung schwer flüchtiger Substanzen (Feststoffe, Öle in eingeschränkter Form auch Flüssigkeiten) in das Vakuumssystem des Massenspektrometers verwendet. Die Probe wird in kondensierter Form mit Hilfe eines speziellen Trägers (z.B. Aluminiumiegel) an einer Schubstange in die Ionenquelle eingebracht.

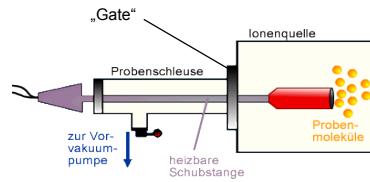
Folie 44

44

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das direkte Einlass-System



Schubstange Thermo DFS

Aluminiumtiegel mit Probe



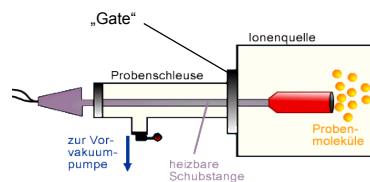
Folie 45

45

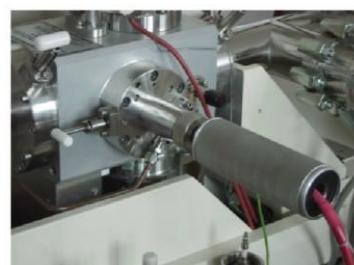
6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das direkte Einlass-System



Probenschleuse Finnigan MAT95

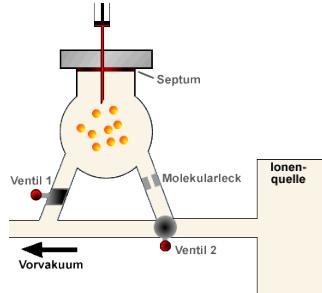


Folie 46

46

6.5 Das Massenspektrometer

Das indirekte Einlass-System



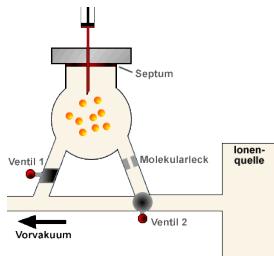
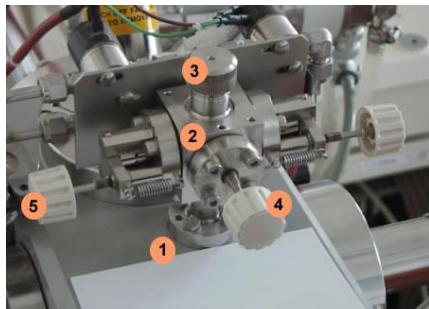
Der indirekte Probeneinlass wird für den Eintrag von gasförmigen oder leichtflüchtigen Substanzen in die Ionenquelle verwendet. Auch flüchtige Referenzsubstanzen, die gleichzeitig mit dem Analyten in die Ionenquelle strömen sollen, werden oft über den indirekten Probeneinlass eingebracht.

Folie 47

47

6.5 Das Massenspektrometer

Das indirekte Einlass-System



- 1 Ionenquelle
- 2 Vorratsgefäß
- 3 Septum zum Probeneintrag
- 4 Ventil zum Evakuieren des Vorratsgefäßes
- 5 Ventil zum Dosieren in die Ionenquelle

Folie 48

48

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Einlass-System: Finnigan MAT95



Quelle: chemgaPedia

- ① Gaschromatograph
- ② Indirekter Einlass:
Referenzsystem
- ③ Direkter Einlass:
Schubstange

Folie 49

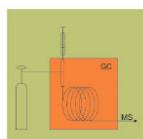
49

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Weitere Einlass-Systeme

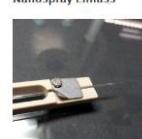
Gaschromatographie



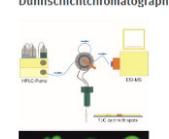
Spritzeneinlass



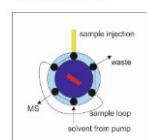
Nanospray Einlass



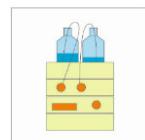
Dünnschichtchromatographie



Schleifeneinlass



Flüssigchromatographie



MALDI Probenträger



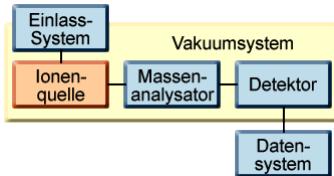
Quelle: uni Münster (M. Letzel)

Folie 50

50

6.5 Das Massenspektrometer

Die Ionenquelle



In der Ionenquelle wird die über das **Einlass-System** in das Massenspektrometer überführte Probe ionisiert.

Dabei werden die Probenmoleküle durch Zufuhr von Energie in **gasförmige Ionen** umgewandelt. Für die Ionisation nutzt man die kinetische Energie von **Elektronen, Ionen, Molekülen, Photonen** sowie die **thermische oder elektrische Energie**.

Mit diesen Methoden lassen sich heute nahezu alle Verbindungen ausreichend gut und reproduzierbar ionisieren. Bei der Auswahl der Methode richtet man sich nach dem physikalischen Zustand der Probe sowie nach ihrer Flüchtigkeit und thermischen Stabilität. Kommerziell erhältliche Geräte sind meist so konstruiert, dass mehrere Ionisationstechniken genutzt werden können.

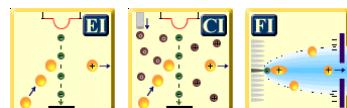
Folie 51

51

6.5 Das Massenspektrometer

Die Ionenquelle

Gasphasen-Ionenquellen: Proben, die im Vakuum unzersetzt verdampfbar sind, können vor der Ionisierung in die Gasphase überführt werden. Beispiele: Elektronenstoß-Ionisation (EI) und Chemische-Ionisation (CI).



Desorptions-Ionenquellen: Die Probenuhr in die Ionenquelle erfolgt in kondensierter Phase über ein Direkteinlass-SystemFeld-Desorption (FD), Fast-Atom-Bombardment, Matrix-Assisted Laser-Desorption-Ionsiation (MALDI)



Spray-Ionenquellen: Flüssige oder gelöste Proben können mit Hilfe einer Kapillare in die Ionenquelle eingebracht und dann zu einem feinen Nebel versprüht werden. Beispiele: Elektro-spray-Ionisation (ESI).



Quelle: chemgaPedia

Folie 52

52

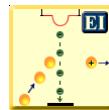
6.5 Das Massenspektrometer

Die Ionenquelle

„harte“ Ionisation

Moleküle bleiben (nicht immer) intakt und Fragmentieren immer

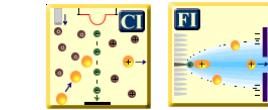
Vakuum
Probe muss unzersetzt verdampfen sein
Ionisation in der Gasphase



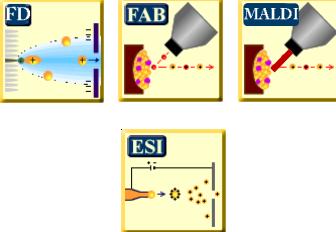
„weiche“ Ionisation

Moleküle bleiben intakt keine bzw. kaum Fragmentierung

Vakuum
Desorption der Probe ohne verdampfen
Ionisation aus fester Phase



kein Vakuum
Probe liegt gelöst vor
Ionisation aus flüssiger Phase unter Atmosphärendruck



Folie 53

53

6.5 Das Massenspektrometer

Das Massenspektrometer Finnigan MAT95



- 1 Gaschromatograph
- 2 Indirekter Einlass: Referenzsystem
- 3 Direkter Einlass: Schubstange
- 5 Ionenquelle

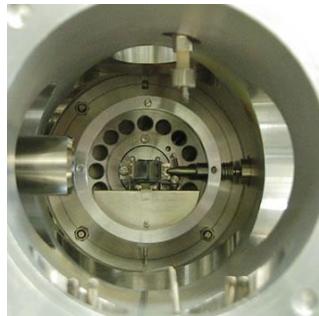
Folie 54

54

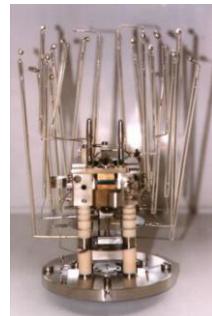
5.4 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die EI/CI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise



Quellenbereich MAT 95



Ionenquelle MAT 95

Quelle: chemgaPedia

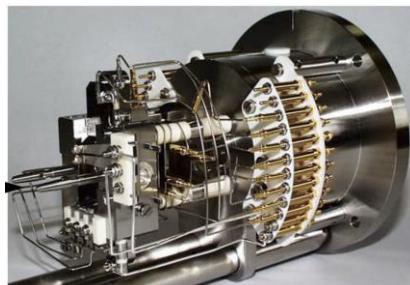
Folie 55

55

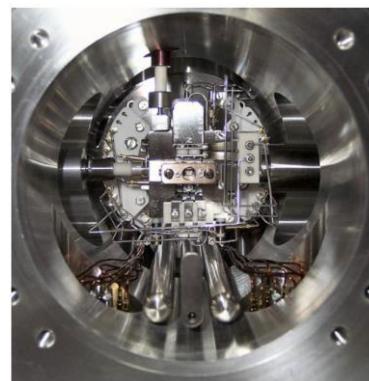
6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die EI/CI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise



Ionenquelle Thermo DFS



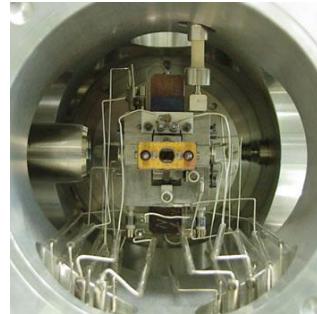
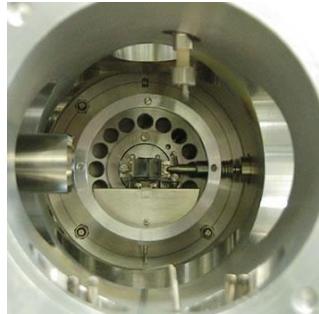
Folie 56

56

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die EI/CI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise



Quelle: chemgaPedia

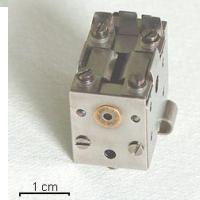
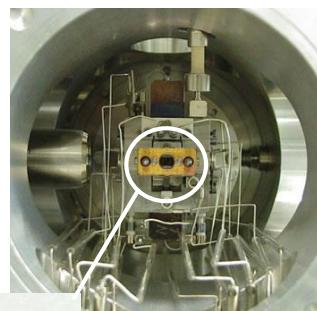
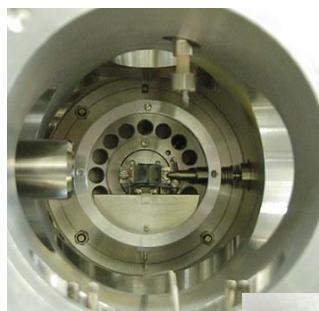
Folie 57

57

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die EI/CI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise



Ionisationsvolume für die Elektronenstoß-
Ionisation

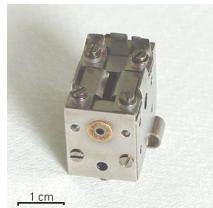
Quelle: chemgaPedia

Folie 58

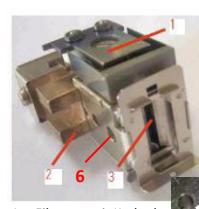
58

6.5 Das Massenspektrometer

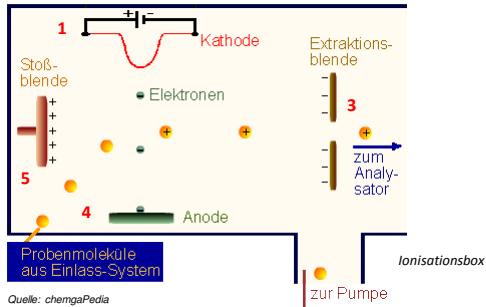
Die EI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise



EI-Ionisationsvolume



1. Filament mit Kathode
2. bracket
3. 1. Extraktionslinse
4. electron trap
5. pusher (im Gehäuse)
6. Probeneinlass



Folie 59

59

6.5 Das Massenspektrometer

Die EI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise

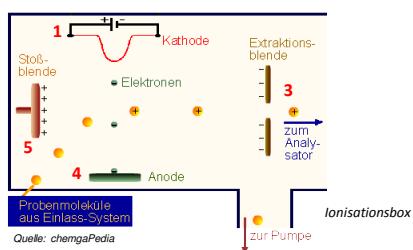


EI-Ionisationsvolume



1. Filament mit Kathode
2. bracket
3. 1. Extraktionslinse
4. electron trap
5. pusher (im Gehäuse)
6. Probeneinlass

Bei der Elektrostoß-Ionisation werden Radikalkationen gebildet.



Folie 60

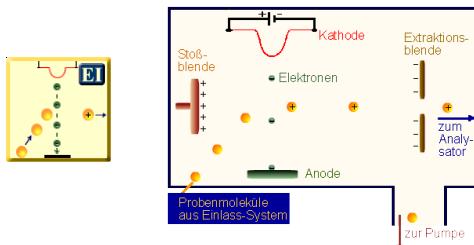
60

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die EI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise

- Als Kathode wird ein Wolframdraht verwendet. Der Draht emittiert schon bei wenigen mA Stromfluss Elektronen.
- Die Potenzialdifferenz zwischen Kathode und Anode liegt bei 70 V. (**Ionisierungenergie 70 eV, Stoßquerschnitt**)
- Zusätzlich befindet sich parallel zum elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode ein **schwaches Magnetfeld** zur Fokussierung des Elektronenstrahles.
- Die gebildeten Ionen werden in einem schwachen elektrischen Feld, das zwischen Stoßblende (Pusher) und der ersten Extraktionsblende angelegt wird, aus der Quellregion entfernt und zum Analytator transportiert. Neutralen Molekülen werden von den Pumpen entfernt.
- Die EI ist eine „**harte**“ **Ionisationsmethode**, bei der Moleküle auch fragmentieren.



Folie 61

61

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

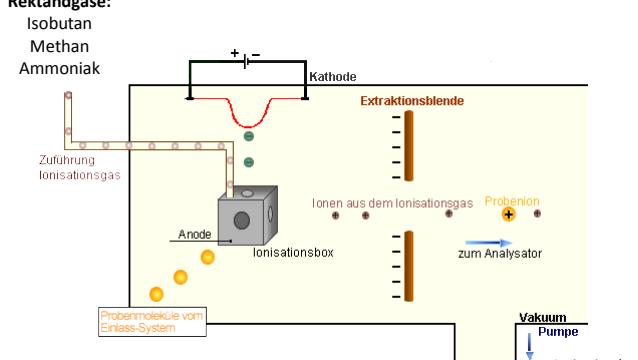
Die CI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise



CI-Ionisationsvolume

Rektanggase:

Isobutan
Methan
Ammoniak



EI-Ionisationsvolume

Quelle: chemgaPedia

Folie 62

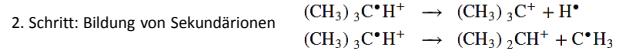
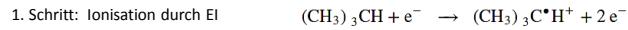
62

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die CI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise

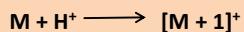
Im CI-Volume wird reaktives Plasma (ionisiertes Gas) hergestellt. Beispiel Isobutan:



Das Kation C_4H_9^+ entspricht portioniertem iso-Buten und überträgt H^+ Ionen auf Analytmoleküle und führt zu **Quasi-Molekülionen** $[\text{M}+\text{H}]^+$. Im Methan-Plasma sind vorwiegend die CH_5^+ und C_2H_5^+ Kationen die reaktive Spezies.



CI-Ionisationsvolume



Quelle: chemgaPedia

Folie 63

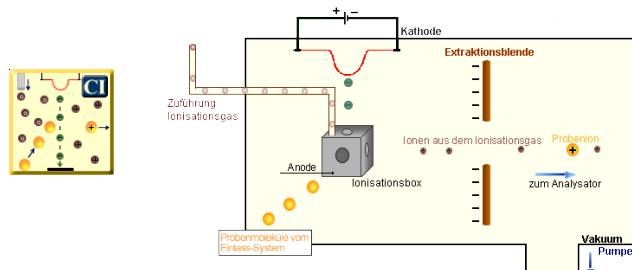
63

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die CI-Ionenquelle: Aufbau und Funktionsweise

- In der Quelle befindet sich eine Leitung für die Zuführung eines Ionisationsgases (auch als Reaktandgas bezeichnet) in das CI-Volume. Als Kathode wird ein Rheniumdraht verwendet.
- Das CI-Gas wird im ca. 1.000-fachen Überschuss in Bezug auf die Probe eingebracht.
- Die Potenzialdifferenz zwischen Kathode und Anode liegt bei 150 - 200 V.
- Im Reaktandgas laufen Primär-Reaktionen ab, die zu reaktiven Teilchen führen. In dieses Plasma wird über ein Einlass-System die Probe eingebracht. Die Analyten werden durch Wechselwirkung mit den Reaktandgas-Ionen ionisiert.
- Bei CI handelt es sich um eine „weiche“ **Ionsationsmethode**, die in der Regel nur selten Fragmentierung aufweist.



Quelle: chemgaPedia

Folie 64

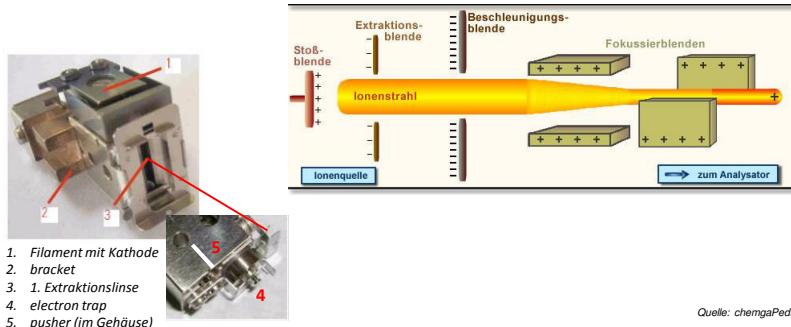
64

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Ionenquelle: warum fliegen die Ionen?

Die in der Ionenquelle gebildeten Ionen müssen aus der Quellregion entfernt, auf hohe Geschwindigkeiten gebracht und zu einem Ionenstrahl fokussiert werden, bevor sie durch den Eintrittsspalt in den Massenanalysator gelangen. Die **Entfernung** aus der Ionisationsregion erfolgt in einem elektrischen Feld zwischen Stoßblende (Pusher) und der ersten Extraktionsblende. Die **Beschleunigung** der Ionen mit einer **Beschleunigungsspannung U_B** geschieht in einem starken elektrischen Feld zwischen Stoßblende und der Beschleunigungsblende.



Quelle: chemgaPedia

Folie 65

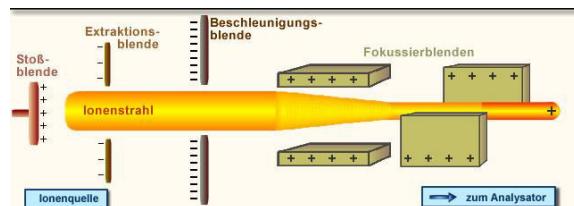
65

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Ionenquelle: warum fliegen die Ionen?

Die **Fokussierung**, d. h. **Bündelung** der Ionen, wird durch **elektrostatische Felder** erreicht. Mit Hilfe von Blenden (bzw. einem Blendensystem) wird der Ionenstrahl mehr und mehr fokussiert. Dann treffen die Ionen auf den Austrittsspalt, durch den ein enger zentraler und damit homogener Bereich des Ionenstrahls in den Analysator durchgelassen wird. Die Potenziale an den einzelnen Blenden werden so eingestellt, dass die Intensität des Ionenstromes zum Analysator möglichst groß und der Querschnitt des Strahles möglichst symmetrisch ist.



Quelle: chemgaPedia

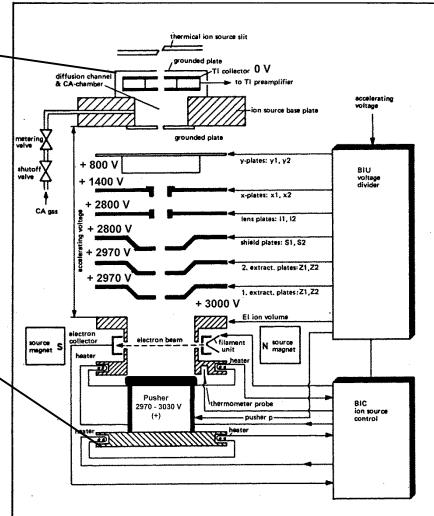
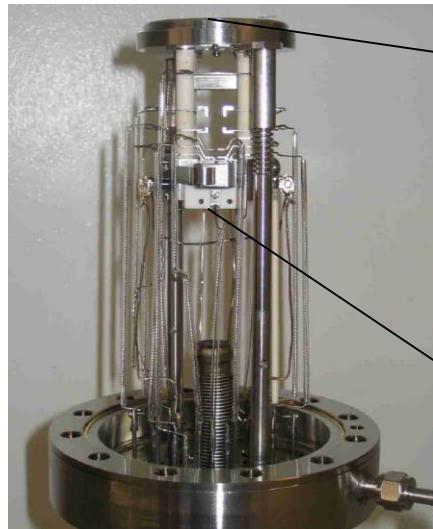
Folie 66

66

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Ionenquelle – Finnigan MAT 8200



Folie 67

67

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elektrospray-Ionisation (ESI)

- Die Elektrospray-Ionisation gehört zu den sogenannten API-Techniken (Atmospheric Pressure Ionisation).
- Die Ionisierung findet aus einer flüssigen Phase unter Atmosphärendruck statt.
- Die Elektrospray-Ionisation gehört zu einer der erfolgreichsten und am meisten eingesetzten Ionisierungsmethoden weltweit.
- Inzwischen existieren über 25 Modifikationen der ursprünglichen ESI-Methode, die es erlauben auch schwierige Ionisierungsprobleme zu lösen.

Basisarbeiten & Grundlagen



Malcolm Dole
(1903-1990)
Dole use at first in 1963 ESI in mass spectrometry



Joseph John Thomson
(1917-2010)
Nobel Prize in Chemistry 2002
„Electrospray Wings for Molecular Elephants“
(Together with Koichi Tanaka & Kurt Wüthrich)

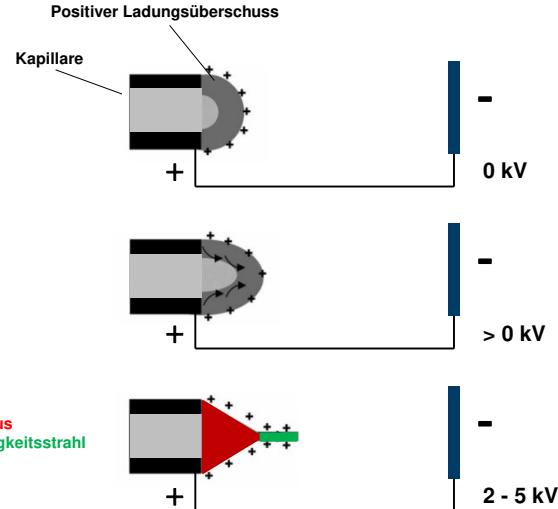
Folie 68

68

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elektrospray-Ionisation (ESI): Tropfen im elektrischen Feld



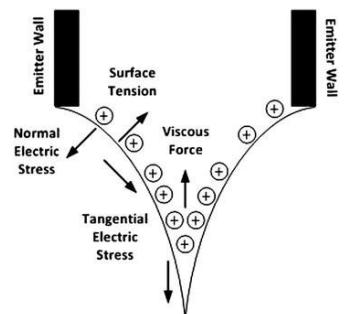
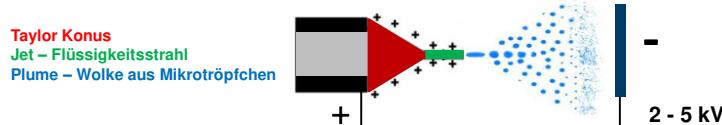
Folie 69

69

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elektrospray-Ionisation (ESI): Tropfen im elektrischen Feld



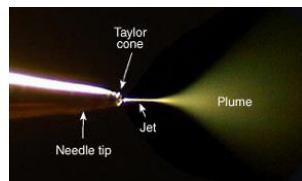
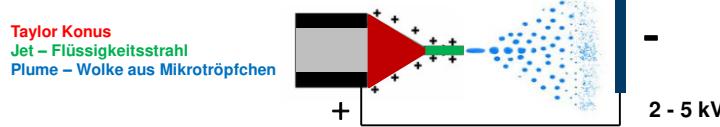
Folie 70

70

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elektrospray-Ionisation (ESI): Tropfen im elektrischen Feld



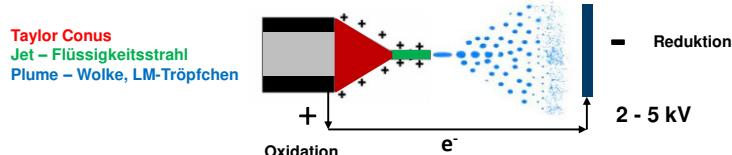
Folie 71

71

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elektrospray-Ionisation (ESI): Tropfen im elektrischen Feld



- Positiver Ladungsüberschuss entsteht durch Oxidationsvorgänge an der **inneren Kapillarenoberfläche**.
- Das Lösungsmittel z.B. MeOH, MeCN oder H₂O wird in der Regel oxidiert und das Endprodukt sind unter anderem H⁺-Ionen.
- Die **Hydronium-Ionen** protonieren die Analytmoleküle, die unter anderem für den positiven Ladungsüberschuss verantwortlich sind.
- Die gebildeten und fein verteilten Mikrotröpfchen enthalten also protonierte Analytmoleküle sowie Lösungsmittel.
- Zur vollständigen **Desolvation** dient eine **beheizte Kapillare** sowie ein heißer **Intergasstrom** aus Stickstoff mit hohen Flussraten.

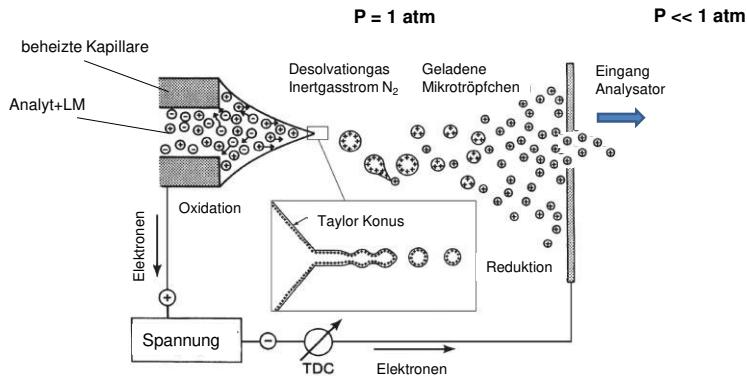
Folie 72

72

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elektrospray-Ionisation (ESI)



Quelle: H. Gross

Folie 73

73

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Elektrospray-Ionisation (ESI)



- Positiver Ladungsüberschuss entsteht durch Oxidationsvorgänge an der **inneren Kapillarenoberfläche**.
- Das Lösungsmittel z.B. MeOH, MeCN oder H_2O wird in der Regel oxidiert und das Endprodukt sind unter anderem **H^+ -Ionen**.
- Die **Hydronium-Ionen** protonieren **geeignete (!)** Analytmoleküle, die unter anderem für den positiven Ladungsüberschuss verantwortlich sind.
- Beobachtet werden auch Addukte von Analytmolekülen mit Alkalikationen wie z.B. Na^+ oder K^+
- Die gebildeten und fein verteilten Mikrotröpfchen enthalten also protonierte Analytmoleküle sowie Lösungsmittel.
- Zur vollständigen **Desolvation** dient eine **beheizte Kapillare** sowie ein heißer **Intergasstrom** aus Stickstoff mit hohen Flussraten.

Folie 74

74

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Waters Synapt 2G ESI/MALDI Massenspektrometer



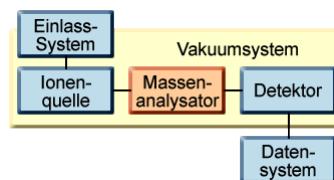
Folie 75

75

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Der Analysator



Im Massenanalysator werden die in der Ionenquelle erzeugten und beschleunigten Ionen getrennt und dann vom Detektor registriert. Entscheidend für die Trennung ist das Masse/Ladungsverhältnis der Ionen.
Die Trennung der Ionen beruht auf verschiedenen physikalischen Prinzipien:

- **Sektorfeldgeräte:** Ablenkung von Ionenstrahlen in elektrischen oder magnetischen Feldern
- **Massenfilter** (z.B. Quadrupol, Ionenfalle): Filterung von Ionen unterschiedlicher Masse in elektrischen Wechselfeldern.
- **Flugzeit-Analysatoren:** Trennung basierend auf der unterschiedlichen Flugzeit von Ionen im feldfreien Raum.

Folie 76

76

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Massenspektrometer Finnigan MAT95



Quelle: chemgaPedia

- ① Einlasssystem
 - a) Indirekter Einlass
 - b) Direkteinlass
 - c) Gaschromatograph
- ② Vakuumsystem
- ③ Ionenquelle
- ④ Massenanalysator
 - a) Magnetfeld
 - b) Elektrisches Feld
- ⑤ Detektor
- ⑥ Datensystem

Folie 77

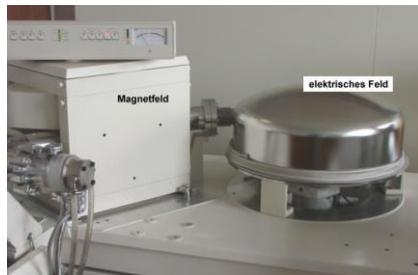
77

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Magnet- und Elektrisches-Feld



Im Magnetfeld (B-Feld) werden die Ionen entsprechend ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt. Das heißt bei einer bestimmten Beschleunigungsspannung und einer bestimmten Feldstärke des Magnetfeldes kann nur eine Ionsorte das Magnetfeld passieren.

Anschließend erfolgt im elektrischen Feld (E-Feld) eine zusätzliche Fokussierung der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Ionen eines bestimmten Masse/Ladungsverhältnisses.

Folie 78

78

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Magnet- und Elektrisches-Feld



Quelle: chemgaPedia

Folie 79

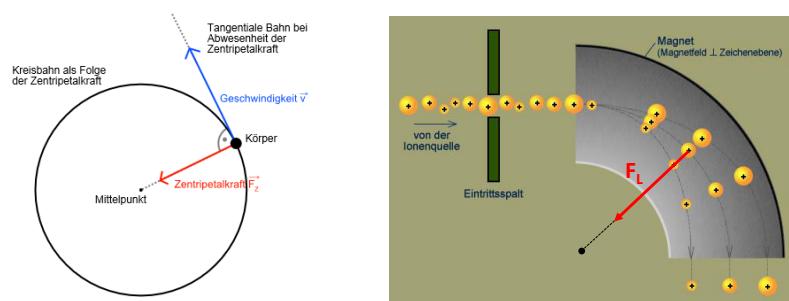
79

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Magnetisches Feld

Etwas Physik muss sein...



$$F_{\text{Zentripetal}} = \frac{mv^2}{r}$$

$$\vec{F}_{\text{Lorenz}} = zevB$$

Folie 80

80

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Magnetisches Feld

Physikalischer Ansatz:

Eine stabile Flugbahn mit dem Radius r gibt es nur wenn gilt:

$$\text{Zentripetalkraft} = \text{Lorentzkraft}$$

$$\frac{mv^2}{r} = zevB$$

Ergebnisse:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U_B} \quad r = \frac{mv}{zeB} \quad p = mv$$

U = Beschleunigungsspannung
B = magnetische Induktion
e = Elementarladung
z = Ladung
r = Radius
v = Geschwindigkeit
p = Impuls

⇒ Jedes m/z-Verhältnis hat bei konstantem B und U_B einen spezifischen Radius r.

Folie 81

81

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Magnetisches Feld

Physikalischer Ansatz:

Eine stabile Flugbahn mit dem Radius r gibt es nur wenn gilt:

$$\text{Zentripetalkraft} = \text{Lorentzkraft}$$

$$\frac{mv^2}{r} = zevB$$

Ergebnisse:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U_B} \quad r = \frac{mv}{zeB} \quad p = mv$$

U = Beschleunigungsspannung
B = magnetische Induktion
e = Elementarladung
z = Ladung
r = Radius
v = Geschwindigkeit
p = Impuls

Impuls der Ionen

Die Ionisierung führt zu einer Verteilung der **thermische Energie** auf die Moleküle entsprechend der Boltzmann-Statistik. Die Ionen haben daher leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten (Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung) und damit unterschiedliche kinetische Energien (**Energiedispersion**).

Folie 82

82

6.5 Das Massenspektrometer

Sektorfelder: Magnetisches Feld

Physikalischer Ansatz:

Eine stabile Flugbahn mit dem Radius r gibt es nur wenn gilt:

$$\text{Zentripetalkraft} = \text{Lorentzkraft}$$

$$\frac{mv^2}{r} = zevB$$

Ergebnisse:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U_B} \quad r = \frac{mv}{zeB}$$

$$p = mv$$

U = Beschleunigungsspannung
B = magnetische Induktion
e = Elementarladung
z = Ladung
r = Radius
v = Geschwindigkeit
p = Impuls

Impuls der Ionen

$$\Delta r = \frac{m}{zeB} \Delta v$$

Die Ionisierung führt zu einer Verteilung der **thermische Energie** auf die Moleküle entsprechend der Boltzmann-Statistik. Die Ionen haben daher leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten (Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung) und damit unterschiedliche kinetische Energien (**Energiedispersion**).

Folie 83

83

6.5 Das Massenspektrometer

Sektorfelder: Magnetisches Feld

Physikalischer Ansatz:

Eine stabile Flugbahn mit dem Radius r gibt es nur wenn gilt:

$$\text{Zentripetalkraft} = \text{Lorentzkraft}$$

$$\frac{mv^2}{r} = zevB$$

Ergebnisse:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2 e}{2U_B} \quad r = \frac{mv}{zeB}$$

$$p = mv$$

U = Beschleunigungsspannung
B = magnetische Induktion
e = Elementarladung
z = Ladung
r = Radius
v = Geschwindigkeit
p = Impuls

Impuls der Ionen

$$\Delta r = \frac{m}{zeB} \Delta v$$

- ⇒ Jedes m/z -Verhältnis hat bei konstantem B und U_B einen spezifischen Radius r .
- ⇒ Das Magnetfeld hat eine disulative Wirkung hinsichtlich der Masse. Aber auch hinsichtlich der kinetischen Energie der Ionen.
- ⇒ Die direkte Folge der Energiedispersionen ist eine „Verbreiterung“ des Ionenstrahls!

Folie 84

84

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Magnetisches Feld

Zusammenfassung

- Der magnetische Sektor besteht aus einem Metallrohr, das unter Hochvakuum steht und in ein starkes Magnetfeld gebracht wird.
- Die Ionen fliegen in das Rohr und werden aufgrund der wirkenden physikalischen Kräfte auf eine Kreisbahn gelenkt, deren **Radius r** von ihrer **Masse/Ladungs-verhältnis (m/z)** abhängt.
- Das Magnetfeld zeichnet eine **dispersierende Wirkung** auf Ionen mit unterschiedlicher Masse aus. Diese Wirkung ist vergleichbar mit der eines Prismas auf polychromatisches Licht (in der optischen Spektroskopie), man spricht deshalb auch vom Monochromatorteil des Massenspektrometers.
- Diese Wirkung ist vergleichbar mit der eines Prismas auf polychromatisches Licht (in der optischen Spektroskopie), man spricht deshalb auch vom Monochromatorteil des Massenspektrometers.

Zwei Probleme...

- Ionen, die in das Magnetfeld eindringen, haben verschiedene Richtungen, d.h. sie fliegen nicht streng parallel. Man nennt das **Richtungsdispersion**.
- Ionen, die in das Magnetfeld eindringen, haben eine unterschiedliche **kinetische Energie**. Das Magnetfeld wirkt daher nicht nur dispersierend bezüglich der Masse sondern auch bezüglich der kinetischen Energie. Der Magnetsektor ist daher kein **Massenanalysator** sondern korrekterweise ein **Impulsanalysator**.

Folie 85

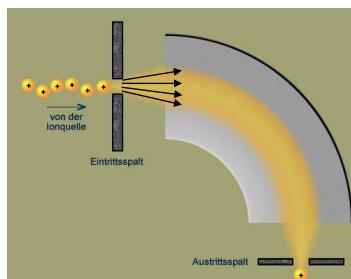
85

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

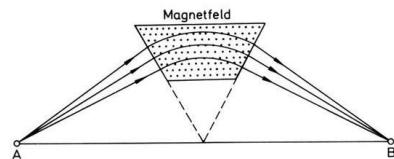
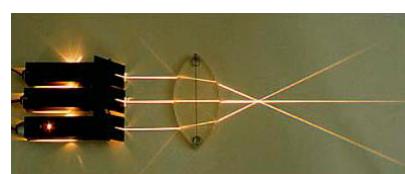
Sektorfelder: Magnetisches Feld

Erstes Problem – Richtungsdispersion: Ionen, die den Quellenbereich verlassen treten nicht parallel in den Analysator ein.



Quelle: chemgaPedia

Lösung: Das Magnetjoch ist so konstruiert, dass es wie eine „optische Sammellinse (hier: Zylinderlinse)“ Ionen bündelt und auf den Bildpunkt **B** fokussiert.



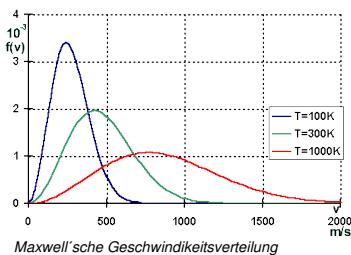
Folie 86

86

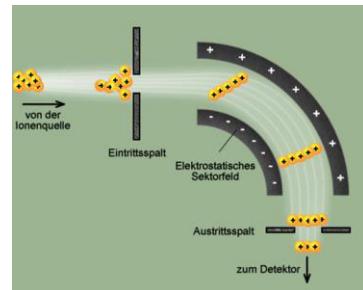
6.5 Das Massenspektrometer

Sektorfelder: Elektrisches Feld

Zweites Problem – Energiedispersion: Ionen, die den Quellenbereich verlassen besitzen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Bewegung eine uneinheitliche kinetische Energie.



Lösung: Nach dem Magnetfeld wird ein elektrisches Feld geschaltet, welches die kinetische Energie der eintretenden Ionen gleicher Masse angleicht.



Quelle: chemgaPedia

$$\Delta r = \frac{m}{zeB} \Delta v$$

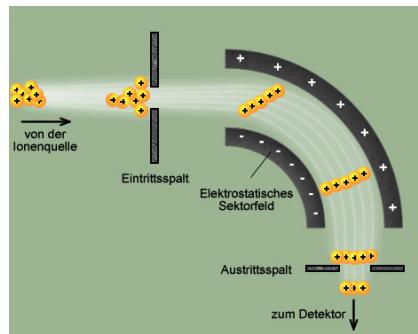
Folie 87

87

6.5 Das Massenspektrometer

Sektorfelder: Elektrisches Feld

Mal anschaulich...



$$F_{Zentripedal} = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_{Coul} = zeE$$

Folie 88

88

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Elektrisches Feld

Physikalischer Ansatz:

Eine stabile Flugbahn mit dem Radius r gibt es nur wenn gilt:

$$\text{Zentripetalkraft} = \text{Coulombkraft}$$

$$\frac{mv^2}{r} = zeE$$

Ergebnisse:

$$r = \frac{mv^2}{zeE} = \frac{2W_{kin}}{zeE}$$

$$\Delta r = \frac{mv^2}{zeE} = \frac{2\Delta W_{kin}}{zeE}$$

E = Elektrische Feld
W = Kinetische Energie
e = Elementarladung
z = Ladung
r = Radius
v = Geschwindigkeit

Das Elektrische Feld führt zu einer **Energiedispersion**. Auf diese Weise kann die Verteilung der kinetischen Energie eines Ionenstrahls eingeengt werden. Eine Massentrennung monoenergetischer Ionen ist mit dem elektrischen Feld nicht möglich.

Folie 89

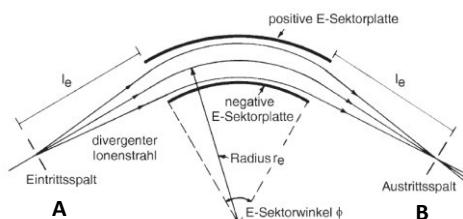
89

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sektorfelder: Elektrisches Feld

Auch das Elektrische Feld besitzt eine **Richtungsfokussierung**. Ionen die durch den Eintrittspalt A das E-Feld passieren werden auf den Bildpunkt B im Austrittsspalt fokussiert.



Richtungsfokussierung, ESA

Quelle: J. Gross

Folie 90

90

6.5 Das Massenspektrometer

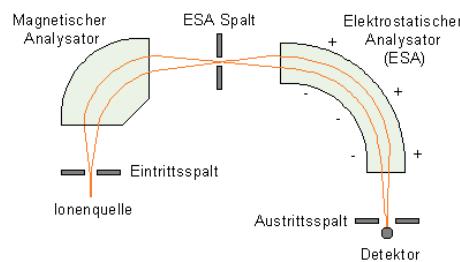
Kombination von B- und E-Feld

B-Feld: Energiedispersion

E-Feld: Energiedispersion

Frage: Kann man die Energiedispersion des E-Feldes nutzen um die Energiedispersion des B-Sektors zu kompensieren?

Ja: Der B-Sektor und der E-Sektor werden so kombiniert, dass sich die beiden Energiedispersionen gegenseitig kompensieren.

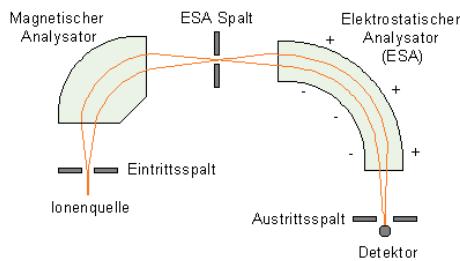


Folie 91

91

6.5 Das Massenspektrometer

Doppelfokussierte Sektorfeld-Geräte



- Zweigeteiltes ionenoptisches System (BE, umgekehrte Nier-Johnson Geometrie), welches Ionen auf einen einzelnen Bildpunkt (Punkt-Detektor) fokussiert.
- Energiedispersion und Richtungsdispersion der Ionenquelle werden minimiert.
- Erhöhung des Auflösungsvermögen um den Faktor > 10 gegenüber einem reinem B-Sektorfeld Gerät.
- Das zur Zeit am häufigsten genutzte Sektorfeld-System.

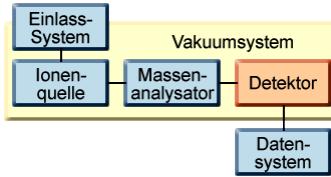
Folie 92

92

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Der Detektor



- Der Detektor wandelt ein Ionensignal in ein elektrisches Signal um, das nach Digitalisierung zur Auswertung an das Datensystem weitergegeben wird.
- Die Aufnahme des Massenspektrums kann **ortsabhängig** oder **zeitabhängig** erfolgen. Ortsabhängig wird detektiert, wenn die Ionen vom Massenanalysator auf Bahnen mit unterschiedlichem Radius gelenkt und an verschiedenen Orten registriert werden.
- Am häufigsten werden aber Massenspektrometer verwendet, die den Ionenstrom zeitabhängig registrieren. Sie enthalten nur einen elektrischen Verstärker. Die Ionentrennung muss dabei so gestaltet werden, dass Ionen mit verschiedenem Masse/Ladungsverhältnis nacheinander einen bestimmten Ort erreichen.

Folie 93

93

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Der Detektor

Detektorart	Einsatzgebiete
Fotoplatte	doppelfokussierende Geräte mit Mattauch-Herzog-Geometrie und Ionisationsarten, die Ionenströme mit stark schwankender Intensität erzeugen (z.B. Plasmadesorption, Funkenionisation)
Array-Detektor	TOF-Analysatoren, die ebene Oberfläche orthogonal zum Ionenstrahl positioniert werden kann (wichtig, um verschiedene Geschwindigkeiten der Ionenbündel zu korrigieren)
mehrere Einzeldetektoren	Registrierung der Intensität weniger Ionsorten mit hoher Genauigkeit, z.B. bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen in der Lebensmittelüberwachung oder Kerntechnik
Faraday-Detektor	Erfassung der Ionenintensitäten mit hoher Genauigkeit, wenn die Geschwindigkeit der Messung keine große Rolle spielt (z.B. für die Messung von Isotopenverhältnissen)
Szintillationsdetektor	Erfassung eines sich schnell ändernden Ionenstromes mit höchster Empfindlichkeit möglich
Sekundärelektronenvervielfacher	der heute am häufigsten eingesetzte Detektor aufgrund seines hohen Verstärkungsfaktors und seiner Anwendbarkeit für geringe Ionenströme (bis zu 10^{-16} A)

Folie 94

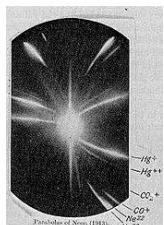
94

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Der Detektor

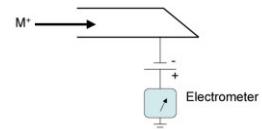
Photoplatte



Array (MCP etc)



Faraday-Cup



Folie 95

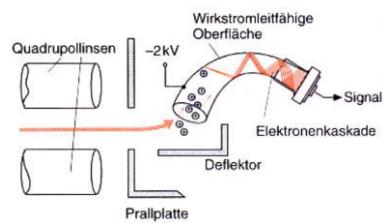
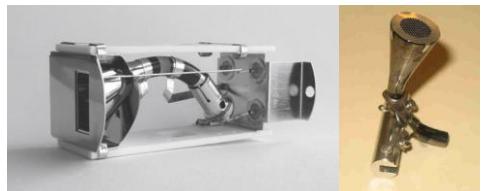
95

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sekundärelektronenverstärker (SEV) - Channeltrons

- Kaskade von Sekundärelektronen in einer kontinuierlichen Röhre
- Kont. Dynodenstruktur wird durch eine Cu/Be- oder Pb-Silikatglas Schicht mit hohem Widerstand ($100 \text{ M}\Omega$) erreicht
- Verstärkungsfaktor ca. 10^8
- 2 bis 3 kV, Potentialanstieg über die gesamte Länge
- kompakt und kostengünstig
- Einsatz in Benchtopgeräten



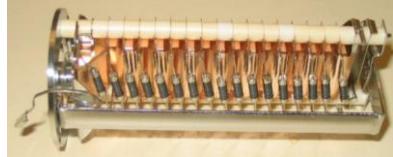
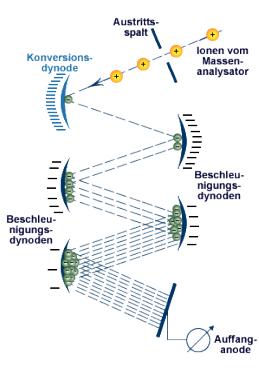
Folie 96

96

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sekundärelektronenverstärker (SEV) mit diskreten Dynoden



- Erste Dynode besteht aus einer BeO/CuO-Legierung
- ca. 12 - 18 Dynoden
- Eingangsstrom ca. 10^{-18} bis 10^{-9} A
- Verstärkungsfaktor ca. 10^6 bis 10^8
- Vorverstärker verstärkt den Strom dann nochmal um einen Faktor von 10^9
- Dieses Signal wird in eine Spannung umgewandelt und an den A/D-Wandler weitergeleitet

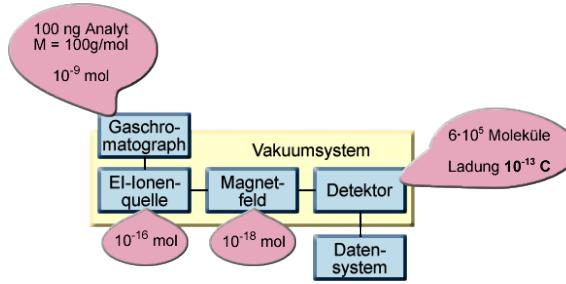
Folie 97

97

6.5 Das Massenspektrometer

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Empfindlichkeit von Detektoren



Quelle: chemgaPedia

Von einer Lösung mit 10^{-9} mol Molekülen erreichen nur ca. 10^{-18} mol den Detektor. Das entspricht $6 \cdot 10^5$ Moleküle mit einer Ladung von 10^{-13} C bzw. 10^{-13} As. Die Aufnahme eines Massenspektrums bei scannenden Sektorfeld-Geräten erfolgt in der Regel zwischen 1 – 5 Sekunden.

Folie 98

98

6.5 Das Auflösungsvermögen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

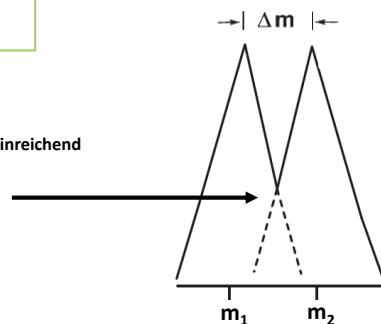
Auflösungsvermögen bei Massenspektrometern

Definition:

Die Massenauflösung R ist definiert als der kleinste Massenunterschied (Δm), der bei einem bestimmten Signal aufgetrennt werden kann.

Auflösungsvermögen
$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Wann sind die Massensignale hinreichend voneinander getrennt?



Folie 99

99

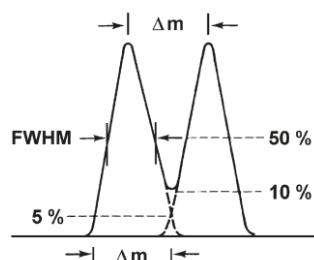
6.5 Das Auflösungsvermögen

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Auflösungsvermögen bei Massenspektrometern

Auflösungsvermögen
$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

FWHM-Definition
Full Width at Half Maximum



10%-Tal-Definition: $R_{10\%}$
Die Intensität im Tal zwischen zwei Peaks sinkt auf 10% der ursprünglichen Größe.

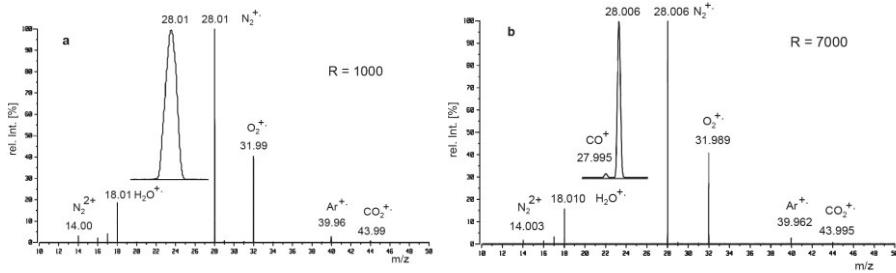
Folie 100

100

6.5 Das Auflösungsvermögen

Auflösungsvermögen bei Massenspektrometern

EI-Spektrum der Restluft einer EI-Quelle



Bei der nominellen Masse von $m = 28$ verbergen sich zwei Signale. Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid. Welche Auflösung benötige ich mindestens um beide Massen voneinander zu trennen?

Exakte Masse. N₂: 28.00615 CO: 27.99491 $\Delta m = 0.011$ und damit R = 2545 (oder größer)

Folie 101

101

6.5 Das Auflösungsvermögen

Einstellung des Auflösungsvermögen bei Sektorfeld-Geräten

- Bei Sektorfeldgeräten wird das Auflösungsvermögen durch die richtige Ausrichtung der Fokussierblenden, des Eintrittspalts (Objektspalts) und des Austrittspalts (Bildpalts bzw. Detektorspalts) gesteuert.
- Für die Bestimmung der Auflösung werden in der Regel Duplekts mit bekannten Δm herangezogen. Hierzu können auch entsprechende Kalibrierrsubstanzen eingesetzt werden.
- Im Routinebetrieb liegt die Auflösung bei R = 500 – 2000 (Niederauflösung, *low resolution*, LR). Für eine exakte Massensbestimmung wird Auflösung auf R = 10000 - 15000 eingestellt (Hochauflösung, *high resolution*, HR).

Folie 102

102

6.7 Das Massenspektrometer

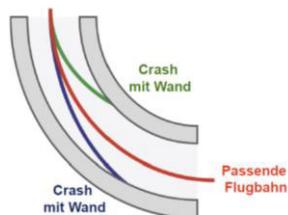
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Messung bei Sektorfeld-Geräten

Zur Aufnahme des Massenspektrums wird die Stärke der magnetischen Induktion **B** kontinuierlich verändert. So werden nacheinander die Ionen mit verschiedenen m/z-Werten durch den Massenanalysator hindurchgelassen und treffen auf den Detektor. Man bezeichnet diese Arbeitsweise auch als **Magnet-Scan** (B-Scan).

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2U_B}$$

Abfahren verschiedener Feldstärken **B** erlaubt Auftrennung der Ionen nach m/z.



Folie 103

103

6.6 Der Quadrupol-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung im Quadrupol-Feld

- Der Quadrupol (Q) zählt heute zu den wichtigsten Analysatoren in der massenspektrometrischen Praxis, weil er kompakt, preiswert und leicht handhabbar ist.
- Quadrupol-Massenspektrometer arbeiten über längere Zeiträume stabil und wartungsfrei. Sie sind deshalb ideale Routinegeräte.
- Mit Hilfe des Quadrupols können komplett Massenspektren in sehr kurzer Zeit (ms-Bereich) aufgenommen werden. Deshalb findet dieser Analysatortyp besonders bei der Konstruktion von GC/MS- oder LC/MS-Geräten Anwendung.



Folie 104

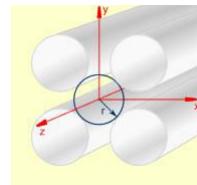
104

6.6 Der Quadrupol-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung im Quadrupol-Feld

- Ein Quadrupol besteht aus vier Metallstäben mit gleicher Länge (in der Regel 15 cm). Die Stäbe werden streng parallel und im gleichen Abstand zueinander in den Ecken eines Quadrates angeordnet.
- Die Parallelität und der Abstand der Stäbe müssen auf etwa $1\mu\text{m}$ eingehalten werden.
- Die Stäbe sollten idealerweise hyperbolisch geformt sein, in der Praxis werden aber aus Kostengründen meist kreiszylindrische Formen mit einem Durchmesser von ca. 6mm gewählt.



Folie 105

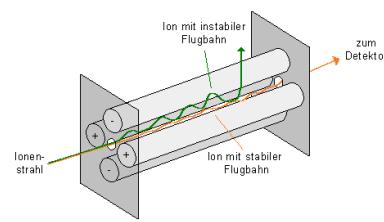
105

6.6 Der Quadrupol-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung im Quadrupol-Feld

- Im Quadrupol können sich die Ionen bestimmter Masse/Ladungsverhältnisse je nach Stärke der anliegenden elektrischen Felder auf stabilen oder instabilen Flugbahnen (Trajektorien) bewegen.
- Dazu werden die beiden gegenüberliegenden Stäbe jeweils elektrisch miteinander verbunden, wobei ein Paar an den positiven Pol, das andere an den negativen Pol einer variablen Gleichspannungsquelle angeschlossen ist. Demzufolge liegt an zwei benachbarten Stäben eine positive, an den anderen beiden eine negative Gleichspannung an.
- Zusätzlich werden hochfrequente Wechselspannungsfelder überlagert, die zwischen beiden Stabpaaren um 180° phasenverschoben sind.



Folie 106

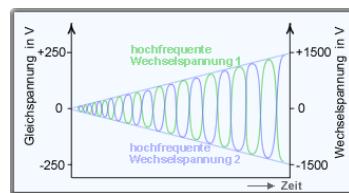
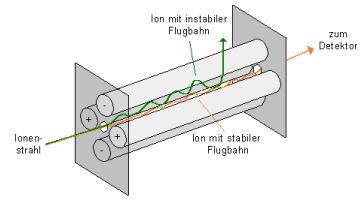
106

6.6 Der Quadrupol-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung im Quadrupol-Feld

- Durch Variation von Gleichspannung und der Wechselspannung werden Ionen verschiedener Masse nacheinander auf stabile Flugbahnen gebracht und damit durch den Quadrupol gelassen. Sie werden also gefiltert – man spricht von Massenfiltern.
- In der Praxis wird meist die Gleichspannung von 0 V bis etwa ± 250 V variiert, die beiden Wechselspannungen nehmen linear von 0 V bis etwa 1.500 V zu und sind dabei um 180° phasenverschoben.



Folie 107

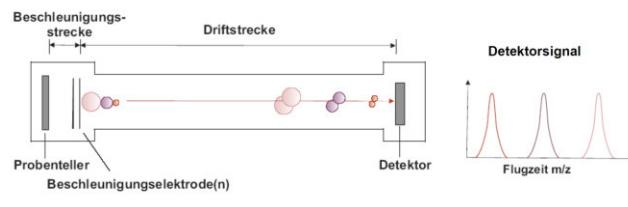
107

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung durch Flugzeit

- Im Flugzeitmassenspektrometer (Time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS) findet die Bestimmung des m/z -Verhältnisses durch Messung der Flugzeit statt. Dazu werden die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt und durchlaufen anschließend eine definierte Flugstrecke.
- Nach einem Ionenbildungsimpuls sowie einer Art „Startschuss“ wird die Flugzeit der erzeugten Ionen gemessen.



Prinzip eines linearen Flugzeitanalysators

Folie 108

108

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung durch Flugzeit

- Im Flugzeitmassenspektrometer (Time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS) findet die Bestimmung des m/z-Verhältnisses durch Messung der Flugzeit statt. Dazu werden die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt und durchlaufen anschließend eine definierte Flugstrecke l .
- Nach einem Art „Startschuss“ wird die Flugzeit der erzeugten Ionen gemessen.

$$W_{kin} = \frac{mv^2}{2} = zeU \quad \text{Energie nach der Beschleunigungsstrecke}$$
$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} \quad \text{Geschwindigkeit beim Eintritt in das Flugrohr}$$
$$t = \frac{l}{v} = l \sqrt{\frac{m}{z} \frac{1}{2eU}} \quad \text{Flugzeit durch das Flugrohr der Länge } l$$

⇒ Die Flugzeit ist also proportional zu $\sqrt{m/z}$

Folie 109

109

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung durch Flugzeit

- Im Flugzeitmassenspektrometer (Time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS) findet die Bestimmung des m/z-Verhältnisses durch Messung der Flugzeit statt. Dazu werden die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt und durchlaufen anschließend eine definierte Flugstrecke l .
- Nach einem Art „Startschuss“ wird die Flugzeit der erzeugten Ionen gemessen.

Beispiel:

Beschleunigungsspannung	$U = 20.000 \text{ V}$
Fluglänge	$l = 1 \text{ m}$
Masse/Ladung	$m/z = 500$
Geschwindigkeit	$v = 9 \cdot 10^4 \text{ m/s}$
Flugzeit	$t = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$

Folie 110

110

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Massen-Selektierung durch Flugzeit

Mehrere Vorteile:

- Praktisch alle Ionen, die die Ionenquelle verlassen erreichen den Detektor
- Praktisch unbegrenzter Massenbereich ($> 300 \text{ kD}$)
- Hohe Empfindlichkeit und damit niedrige Nachweisgrenzen

...aber auch einige Nachteile:

- Dauer des Ionenbildungspulses führt zu einer **Zeitunschärfe**
- Größe des Volumens, in dem die Ionen gebildet werden führt zu einer **Ortsunschärfe**
- Unterschiedliche kinetische Energie der Ionen führt zu einer **Energieunschärfe**

⇒ Minimierung des Auflösungsvermögens

Folie 111

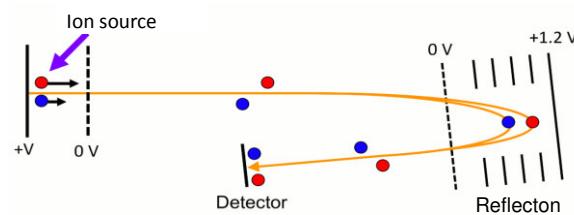
111

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ionenspiegel und Reflektor

Ein Reflektor besteht aus Ringeletroden mit unterschiedlichen Spannungen und erzeugt ein elektrisches Feld mit einem Gradienten. Ionen mit gleicher Masse, aber höherer kinetischer Energie dringen tiefer in das elektrische Feld ein, legen somit einen weiteren Weg im Reflektor zurück und holen die langsameren Ionen nach der Richtungsumkehr in der Driftstrecke wieder ein, so dass sie zur selben Zeit den Detektor erreichen.



Folie 112

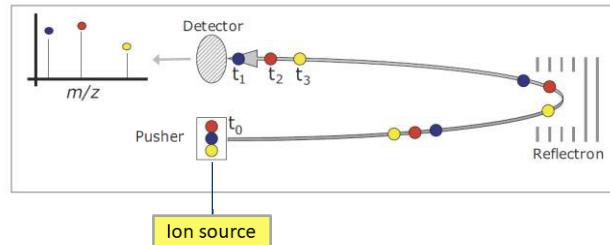
112

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ionenspiegel und Reflektron

Der Pusher ist ein elementarer Bestandteil vieler TOF-Massenspektrometer geworden. Der Pusher akkumuliert Ionen und beschleunigt sie zu einem definierten „Startpunkt“. Er arbeitet zeitlich und räumlich weitergehend „entkoppelt“ von der Ionenquelle.



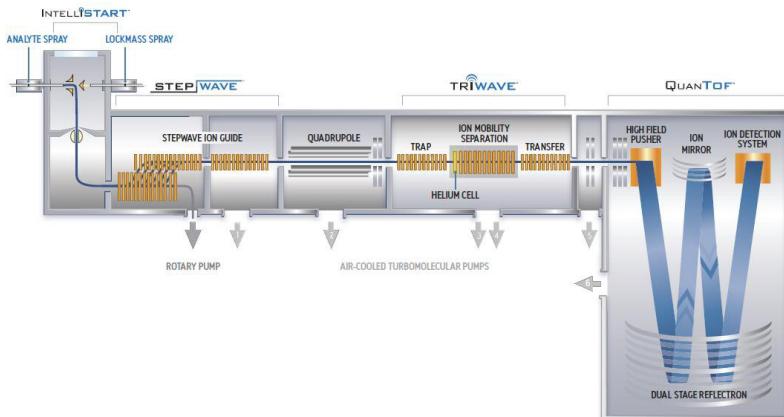
Folie 113

113

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ionenspiegel und Reflektron



Schematischer Aufbau Waters Synapt G2, oaTOF Massenspektrometer (oa = orthogonal acceleration)

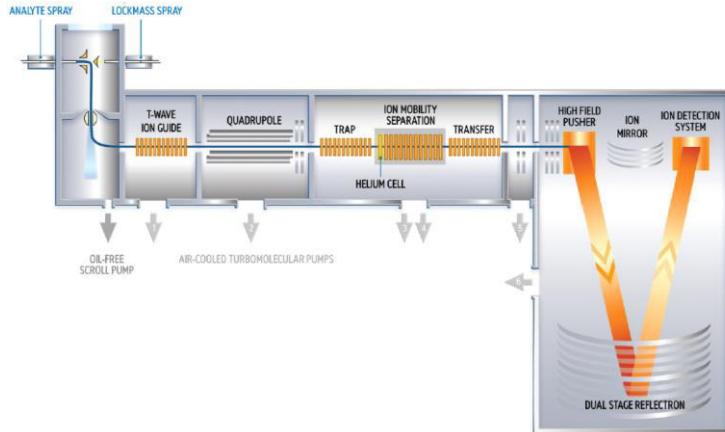
Folie 114

114

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ionenspiegel und Reflektron



Schematischer Aufbau Waters Synapt G2, oaTOF Massenspektrometer (oa = orthogonal acceleration)

Folie 115

115

6.7 Der Flugzeit-Analysator

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



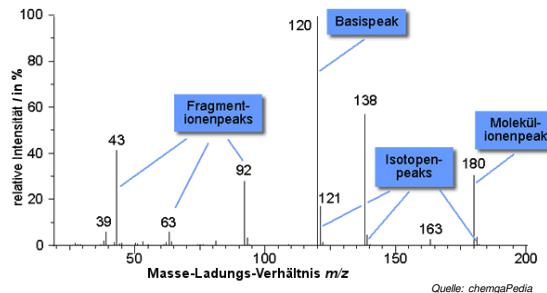
Waters Synapt G2, oaTOF Massenspektrometer (oa = orthogonal acceleration)

Folie 116

116

6.10 Auswertung von Massenspektren

Das Massenspektrum



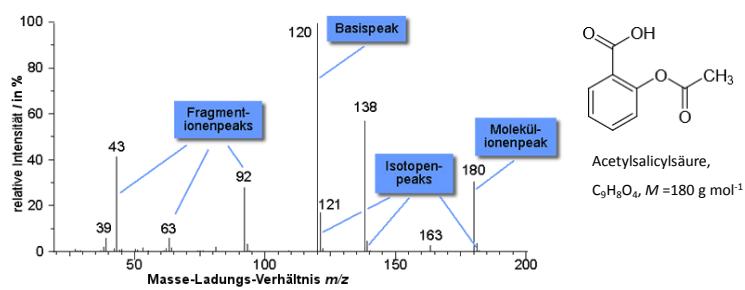
- Auf der Ordinate wird die relative Intensität der Ionen dargestellt, auf der Abszisse ihr Masse-Ladungs-Verhältnis.
- Massenspektren werden (in der Regel) immer auf das Signal (Basispeak) mit der größten Intensität normiert. Die absolute Intensität des Basispeaks liegt in der Regel bei ca. 10^8 .
- Das Signal bei der höchsten Massenzahl stellt - von einigen Ausnahmen abgesehen - den Molekülionenpeak dar. Aus diesem Peak kann direkt das Molekulargewicht der Probe entnommen werden.

Folie 117

117

6.10 Auswertung von Massenspektren

Das Massenspektrum



- Auf der Ordinate wird die relative Intensität der Ionen dargestellt, auf der Abszisse ihr Masse-Ladungs-Verhältnis.
- Massenspektren werden (in der Regel) immer auf das Signal (Basispeak) mit der größten Intensität normiert. Die absolute Intensität des Basispeaks liegt in der Regel bei ca. 10^8 .
- Selten wird der Anteil der einzelnen Ionen am Gesamtionenstrom (TIC = total ion current) angegeben.
- Das Signal bei der höchsten Massenzahl stellt - von einigen Ausnahmen abgesehen - den Molekülionenpeak dar. Aus diesem Peak kann direkt das Molekulargewicht der Probe entnommen werden.

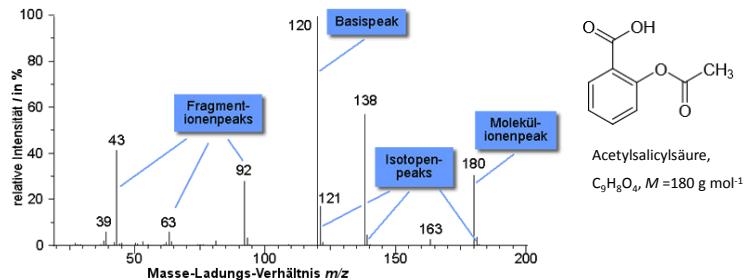
Folie 118

118

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Das Massenspektrum



- Die meisten Signale von Ionen, deren Masse kleiner ist als die des Moleküions, entstehen durch eine Fragmentierung der Probenmoleküle. Man nennt diese Peaks Fragmentionenpeaks. Ausnahmen bilden mehrfach ionisierte Molekülionenpeaks, Verunreinigungen der Probe oder ESI-basierte Methoden. Die Fragmente liefern Aussagen über die Struktur des Analyten.
- Elemente bestehen aus natürlichen Isotopen. Das spiegelt sich auch in einem Massenspektrum wider. Darin werden Peaks von Molekülen oder Molekülfragmenten, die solche Elemente enthalten, von Isotopenpeaks begleitet.

Folie 119

119

6.10 Auswertung von Massenspektren

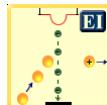
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Molekülpeak und Fragmente

„harte“ Ionisation

Moleküle bleiben (nicht immer) intakt und Fragmentieren immer

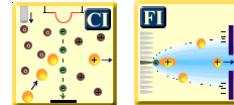
Vakuum
Probe muss unzersetzt verdampfen
Ionisation in der Gasphase



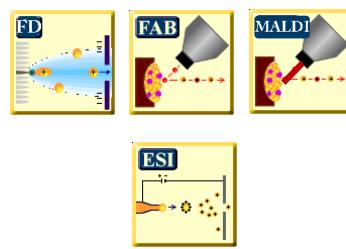
„weiche“ Ionisation

Moleküle bleiben intakt keine bzw. kaum Fragmentierung

Vakuum
Desorption der Probe ohne verdampfen
Ionisation aus fester Phase



kein Vakuum
Probe liegt gelöst vor
Ionisation aus flüssiger Phase unter Atmosphärendruck

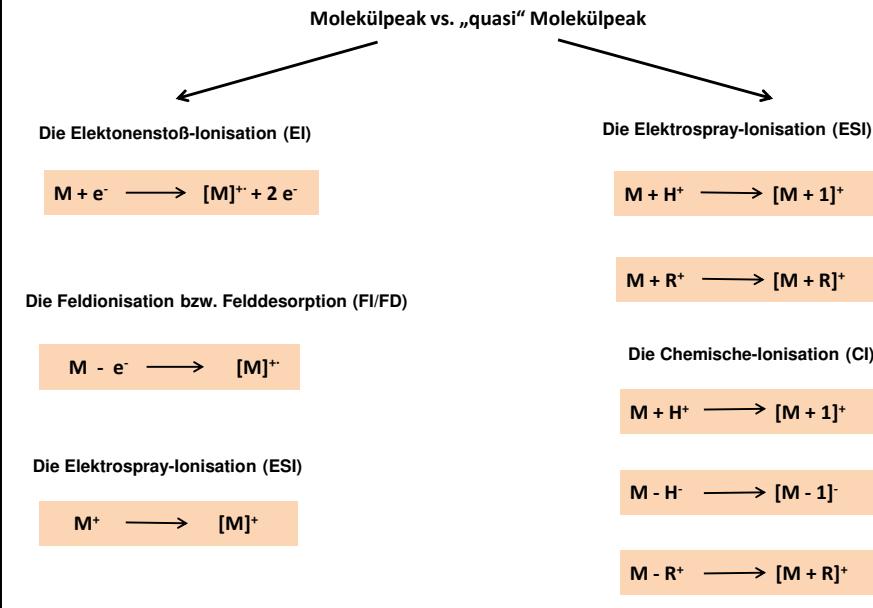


Folie 120

120

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20



Folie 121

121

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Die Stickstoff-Regel

- Enthält eine Verbindung kein (oder eine gerade Anzahl also 0, 2, 4...) Stickstoffatom(e) wird das Molekülion bei einem **ganzahligen nominellen m/z-Wert** detektiert werden.
(Achtung bei CI ! Quasi-Molekülionen !)
- Enthält eine Verbindung ein (oder eine ungerade Anzahl als 1, 3, 5...) Stickstoffatom(e) wird das Molekülion bei einem **ungeradzahligen nominellen m/z-Wert** detektiert werden.

Anzahl der N-Atome	Beispiele	M^{++} bei m/z
0	Methan, CH_4	16
0	Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58
0	Chloroform, CHCl_3	118
0	[60]Fulleren, C_{60}	720
1	Ammoniak, NH_3	17
1	Acetonitril, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	41
1	Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79
1	<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -methyl-propanamin, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	101
2	Hamstoff, $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$	60
2	Pyridazin, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	80
3	Triazol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$	69
3	Hexamethylphosphorsäuretriamid, HMPTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$	179

Quelle: H. Gross

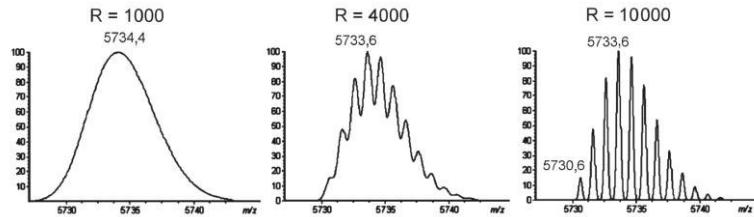
Folie 122

122

6.10 Auswertung von Massenspektren

Isotopenmuster, Auflösung und exakte Masse

- Massenspektren, die bei niedriger Auflösung (ca. 1000 – 2000, nominale Massenauflösung) aufgenommen wurden zeigen **nominale Signale**.
- Massenspektren, die bei hoher Auflösung (ca. > 10000, exakte Massenauflösung) aufgenommen wurden zeigen einzelne **isotopische Signale (Isotopomere)** der selben nominellen Masse.



Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Ions ($[C_{254}H_{378}N_{65}O_{75}S_6]^+$) von Rinderinsulin bei verschiedenen Auflösungen.

Folie 123

123

6.10 Auswertung von Massenspektren

Isotopenmuster, Auflösung und exakte Masse

m/z	composition	rel. int. [%]	
256.12836	C16.H20.O.Si	100.00000	monoisotopisch
257.12790	C16.H20.O.29Si	5.10957	1. Isotopenpeak
257.13171	C15.13C.H20.O.Si	17.92663	
257.13257	C16.H20.17O.Si	0.03709	
258.12518	C16.H20.O.30Si	3.38468	2. Isotopenpeak
258.13126	C15.13C.H20.O.29Si	0.91597	
258.13214	C16.H20.17O.29Si	0.00190	
258.13260	C16.H20.18O.Si	0.20449	
258.13507	C14.13C2.H20.O.Si	1.50639	
258.13593	C15.13C.H20.17O.Si	0.00665	
259.12854	C15.13C.H20.O.30Si	0.60676	3. Isotopenpeak
259.12939	C16.H20.17O.30Si	0.00126	
259.13214	C16.H20.18O.29Si	0.00145	
259.13461	C14.13C2.H20.C.29Si	0.07697	
259.13550	C15.13C.H20.17O.29Si	0.00034	
259.13596	C15.13C.H20.18O.Si	0.03666	
259.13843	C13.13C3.H20.O.Si	0.07876	
259.13928	C14.13C2.H20.17O.Si	0.00056	
260.12943	C16.H20.18O.30Si	0.00592	4. Isotopenpeak
260.13190	C14.13C2.H20.C.30Si	0.05099	
260.13275	C15.13C.H20.17O.30Si	0.00023	
260.13550	C15.13C.H20.18O.29Si	0.00187	
260.13797	C13.13C3.H20.C.29Si	0.00402	
260.13885	C14.13C2.H20.17O.29Si	0.00003	
260.13931	C14.13C2.H20.18O.Si	0.00308	
260.14175	C12.13C3.H20.O.Si	0.00287	
260.14264	C13.13C3.H20.17O.Si	0.00003	

C 6
Kohlenstoff-Isotope
 ^{12}C - 99.84 - 99.04 %
12.00000000000 u
 ^{13}C - 1.16 - 1.16 %
13.003354895(2) u
 ^{14}C - in Spuren
14.00324198842 u

O 8
Sauerstoff-Isotope
 ^{16}O - 99.738 %
 ^{17}O - 0.0367 %
 ^{18}O - 0.187 %
15.999

Si 14
Silicium-Isotope
 ^{28}Si - 92.25 %
 ^{29}Si - 4.68 %
 ^{30}Si - 3.07 %
28.085 u
(28.084 - 28.086 u)

Theoretisches Isotopenmuster (Tabellenform) von $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OSi}$ bei unendlicher Auflösung.

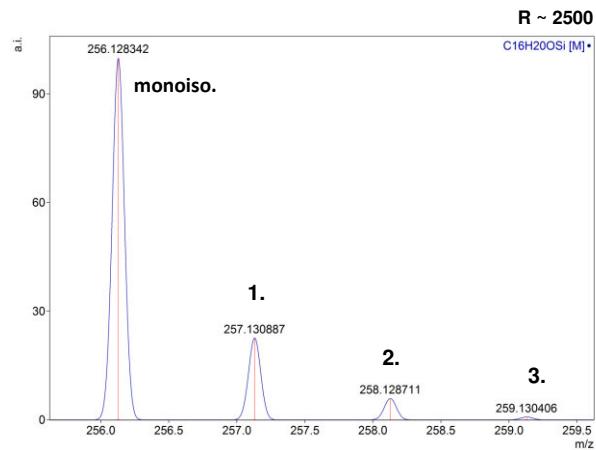
Folie 124

124

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster, Auflösung und exakte Masse



Theoretisches Isotopenmuster von C₁₆H₂₀OSi bei einer Auflösung von R = 2500 (FWHM).

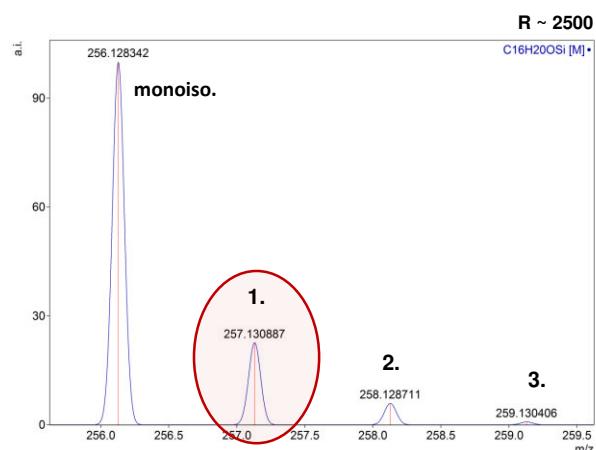
Folie 125

125

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster, Auflösung und exakte Masse



Theoretisches Isotopenmuster von C₁₆H₂₀OSi bei einer Auflösung von R = 2500 (FWHM).

Folie 126

126

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster, Auflösung und exakte Masse

m/z	composition	rel. int. [%]	
256.12836	C16.H20.O.Si	100.00000	monoisotopisch
257.12790	C16.H20.O.29Si	5.10957	1. Isotopenpeak
257.13171	C15.13C.H20.O.Si	17.92663	
257.13257	C16.H20.17O.Si	0.03709	
258.12518	C16.H20.O.30Si	3.38468	2. Isotopenpeak
258.13126	C15.13C.H20.O.29Si	0.91597	
258.13214	C16.H20.17O.29Si	0.00190	
258.13260	C16.H20.18O.Si	0.20449	
258.13507	C14.13C2.H20.O.Si	1.50639	
258.13593	C15.13C.H20.17O.Si	0.00665	
259.12854	C15.13C.H20.O.30Si	0.60676	3. Isotopenpeak
259.12939	C16.H20.17O.30Si	0.0126	
259.13214	C16.H20.18O.29Si	0.01045	
259.13461	C14.13C2.H20.O.29Si	0.07697	
259.13550	C15.13C.H20.17O.29Si	0.00034	
259.13596	C15.13C.H20.18O.Si	0.03666	
259.13843	C13.13C3.H20.O.Si	0.07876	
259.13928	C14.13C2.H20.17O.Si	0.00056	
260.12943	C16.H20.18O.30Si	0.00692	4. Isotopenpeak
260.13190	C14.13C2.H20.O.30Si	0.05099	
260.13275	C15.13C.H20.17O.30Si	0.00023	
260.13550	C15.13C.H20.18O.29Si	0.00187	
260.13797	C13.13C3.H20.O.29Si	0.00402	
260.13885	C14.13C2.H20.17O.29Si	0.00003	
260.13931	C14.13C2.H20.18O.Si	0.00308	
260.14175	C12.13C4.H20.O.Si	0.00287	
260.14264	C13.13C3.H20.17O.Si	0.00003	

Theoretisches Isotopenmuster (Tabellenform) von C₁₆H₂₀OSi bei unendlicher Auflösung.

Folie 127

127

5.3 Auswertung von Massenspektren

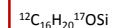
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster, Auflösung und exakte Masse

m/z	composition	rel. int. [%]	
256.12836	C16.H20.O.Si	100.00000	monoisotopisch
257.12790	C16.H20.O.29Si	5.10257	1. Isotopenpeak
257.13171	C15.13C.H20.O.Si	17.92663	
257.13257	C16.H20.17O.Si	0.03709	
258.12518	C16.H20.O.30Si	3.38468	2. Isotopenpeak
258.13126	C15.13C.H20.O.29Si	0.91597	
258.13214	C16.H20.17O.29Si	0.00190	
258.13260	C16.H20.18O.Si	0.20449	
258.13507	C14.13C2.H20.O.Si	1.50639	
258.13593	C15.13C.H20.17O.Si	0.00665	
259.12854	C15.13C.H20.O.30Si	0.60676	3. Isotopenpeak
259.12939	C16.H20.17O.30Si	0.0126	
259.13214	C16.H20.18O.29Si	0.01045	
259.13461	C14.13C2.H20.O.29Si	0.07697	
259.13550	C15.13C.H20.17O.29Si	0.00034	
259.13596	C15.13C.H20.18O.Si	0.03666	
259.13843	C13.13C3.H20.O.Si	0.07876	
259.13928	C14.13C2.H20.17O.Si	0.00056	
260.12943	C16.H20.18O.30Si	0.00692	4. Isotopenpeak
260.13190	C14.13C2.H20.O.30Si	0.05099	
260.13275	C15.13C.H20.17O.30Si	0.00023	
260.13550	C15.13C.H20.18O.29Si	0.00187	
260.13797	C13.13C3.H20.O.29Si	0.00402	
260.13885	C14.13C2.H20.17O.29Si	0.00003	
260.13931	C14.13C2.H20.18O.Si	0.00308	
260.14175	C12.13C4.H20.O.Si	0.00287	
260.14264	C13.13C3.H20.17O.Si	0.00003	



m/z = 257.1371



m/z = 257.13257

$$R = m / \Delta m$$

$$R = 257 / 0.00086$$

$$R = \text{ca. } 3 \cdot 10^6$$

Theoretisches Isotopenmuster (Tabellenform) von C₁₆H₂₀OSi bei unendlicher Auflösung

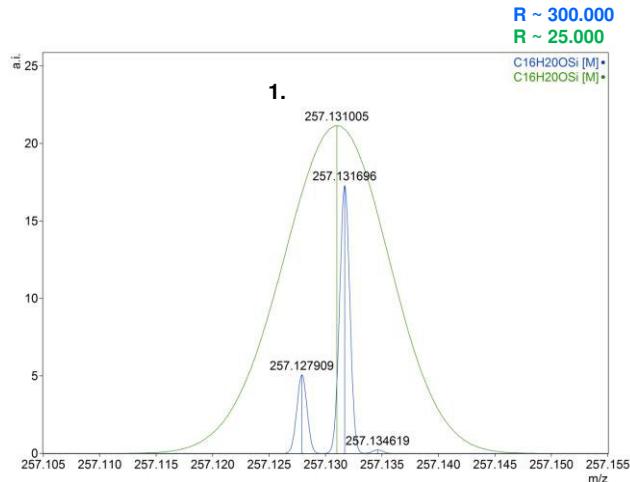
Folie 128

128

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster, Auflösung und exakte Masse



Theoretisches Isotopenmuster von C₁₆H₂₀OSi bei $m_{nom} = 257$ und einer Auflösung von ca. 2500 bzw. 300.000 (FWHM)

Folie 129

129

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

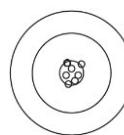
Kriterien für eine eindeutige HR-Analyse einer Substanz

Massengenauigkeit

Massenabweichung für das monoisotopische Signal zwischen experimenteller und berechneter Masse.

Zulässige Abweichung:

relativ: max. 10 ppm (parts per million)
absolut: max. 5 mmu (millimass unit)



...eine präzise und
genaue Messung...

Beispiel:

Bei $m/z = 1200$ führte eine Messung zu einer Massenbestimmung von $m/z = 1200,003$

$$\text{absolute Abweichung} = \Delta m/z = 0,003 \text{ u bzw. } 3 \text{ mmu}$$

$$\text{relative Abweichung} = \delta m/m = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ bzw. } 2,5 \text{ ppm}$$

Aber: Bei einer Masse von $m/z = 50$ führt der gleiche Fehler von 0,003 u zu einem **relativen Abweichung** von 60 ppm!

Folie 130

130

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

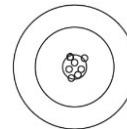
Kriterien für eine eindeutige HR-Anaylse einer Substanz

Massengenauigkeit

Massenabweichung für das monoisotopische Signal zwischen experimenteller und berechneter Masse.

Zulässige Abweichung:

relativ: max. 10 ppm (*parts per million*)
absolut: max. 3 mmu (*millimass unit*)

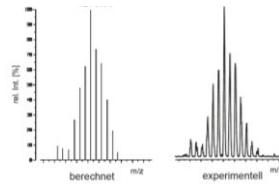


...eine präzise und
genaue Messung...

Istopenmuster

Übereinstimmung des experimentell bestimmten und berechneten Isotopenmusters.

Anzahl der Signale sowie die Intensitätsverteilung müssen übereinstimmen.



Folie 131

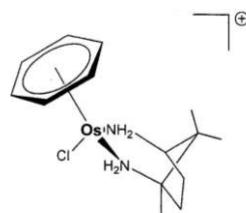
131

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Kriterien für eine eindeutige HR-Anaylse einer Substanz

Beispiel: Osmium(II)-Komplex



Summenformel: $C_{14}H_{24}N_2ClOs$

Monoisotopische Masse (exakte Masse) = 447,1244 u

Löslichkeit: MeCN, DCM

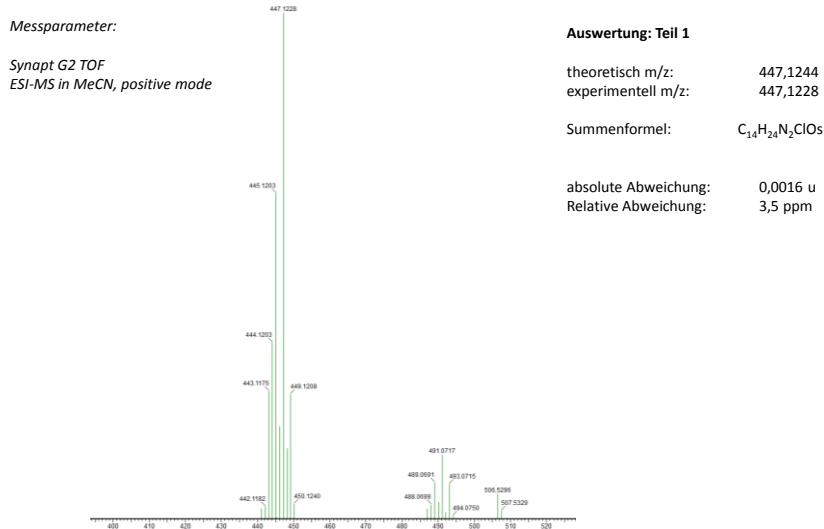
Folie 132

132

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Kriterien für eine eindeutige HR-Analyse einer Substanz



Folie 133

133

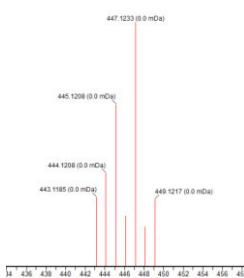
6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

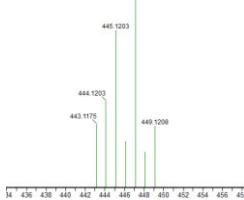
Kriterien für eine eindeutige HR-Analyse einer Substanz

Auswertung: Teil 2

Theoretisches Isotopenmuster zu
 $C_{14}H_{24}N_2ClO_5$



Experimentelles Isotopenmuster zu
 $C_{14}H_{24}N_2ClO_5$



Folie 134

134

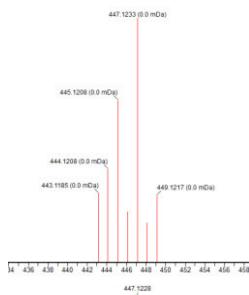
6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

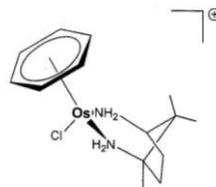
Kriterien für eine eindeutige HR-Analyse einer Substanz

Auswertung: Teil 2

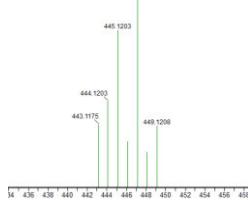
Theoretisches Isotopenmuster zu
 $C_{14}H_{24}N_2ClOs$



Ist es möglich aus dem Spektrum den Ladungszustand zu bestimmen?



Experimentelles Isotopenmuster zu
 $C_{14}H_{24}N_2ClOs$



Folie 135

135

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

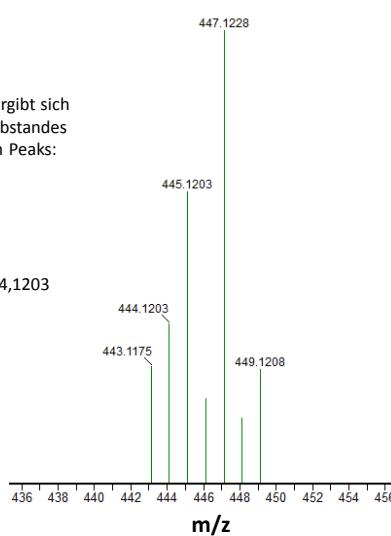
Isotopenmuster bei verschiedenen Ladungszuständen

Ja, der Ladungszustand ergibt sich aus dem Kehrwert des Abstandes zwischen benachbarten Peaks:

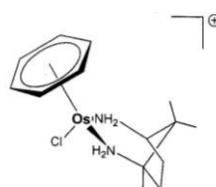
$$\Delta m/z = L$$

Beispiel:

$$\Delta m/z = 443,1175 - 444,1203 \\ = 1,0028$$



Ist es möglich aus den gemessenen Spektrum den Ladungszustand zu bestimmen?



Folie 136

136

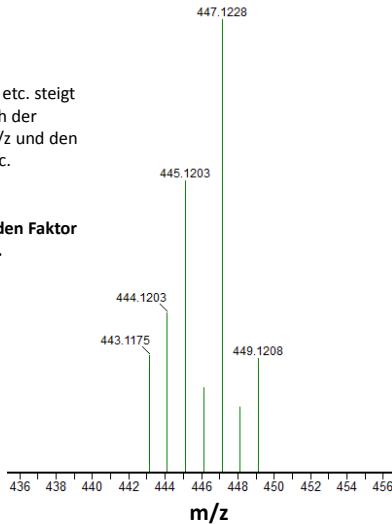
6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

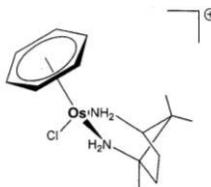
Isotopenmuster bei verschiedenen Ladungszuständen

Wenn z von 1 auf 2, 3, 4 etc. steigt
dann verringert sich der
numerische Wert von m/z und den
Faktor 2, 3, 4 etc.

Folge:
Die m/z-Skala wird um den Faktor
z komprimiert.



Ist es möglich aus dem Spektrum
den Ladungszustand zu
bestimmen?



Folie 137

137

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster bei verschiedenen Ladungszuständen

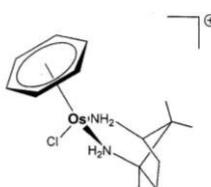
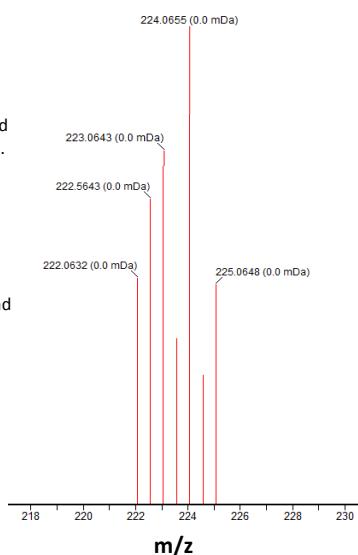
Das monoisotopische Signal wird
bei m/z = 224,0655 beobachtet.

Berechnung der Ladung:

$$\Delta m/z = 222,0632 - 222,5643 \\ = 0,5011$$

..mit dem Kehrwert entsprechend
zu 2.

Berechnetes Spektrum für den
Ladungszustand 2+



Folie 138

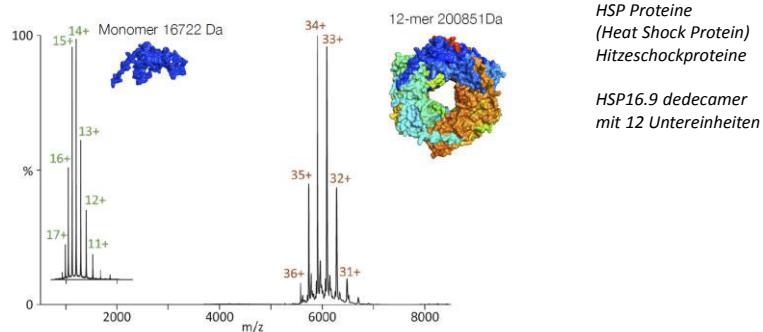
138

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster bei verschiedenen Ladungszuständen

- Isotopenverteilungen bleiben, was die relativen Intensitäten betrifft, vom Ladungszustand eines Ions unberührt. Der Abstand zwischen den Peaks verringert sich jedoch um $1/z$; dadurch kann man mehrfach geladene Ionen leicht von einfach geladenen Ionen unterscheiden und ihren Ladungszustand bestimmen.
- Vor allem bei der Bestimmung von Massen bei Biomolekülen oder Polymeren spielen Mehrfachladungen eine wichtige Rolle. So können Molekülmasse von mehreren 10.000 Dalton mit einer Mehrfachladung unterhalb von m/z 10.000 detektiert werden.



Folie 139

139

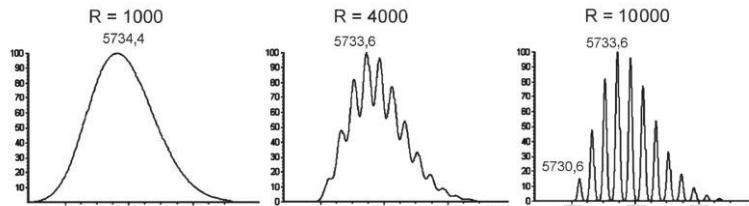
6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster bei hohen Massen

- Bei Molekülen mit hohen Massen z.B. Polymere, Zucker oder Biomoleküle ist das Signal mit der größten Intensität nicht zwingend der **monoisotopische Peak**.
- Aufgrund der großen Anzahl an isotopomeren Signalen überlagern sich Peaks mit gleicher nomineller Masse zum sogenannten **häufigsten Signal**.

$$m_{\text{exakt}} = 5730.61081 \quad m_{\text{av}} = 5734.58948 \quad m_{\text{nom}} = 5734.6$$



Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Ions ($[C_{254}H_{378}N_{65}O_{75}S_6]^+$) von Rinderinsulin bei verschiedenen Auflösungen.

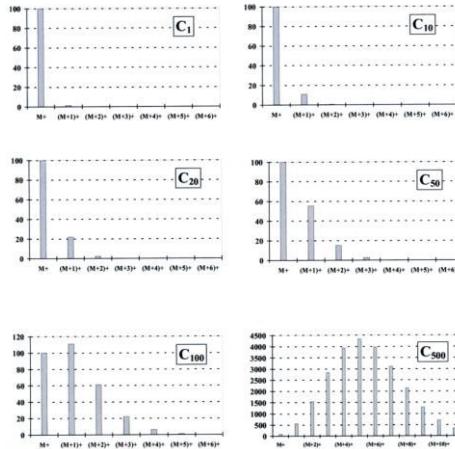
Folie 140

140

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster bei hohen Massen



Ab ca. 90 Kohlenstoffatomen besitzt das [M]⁺ Signal nicht mehr die größte Intensität.

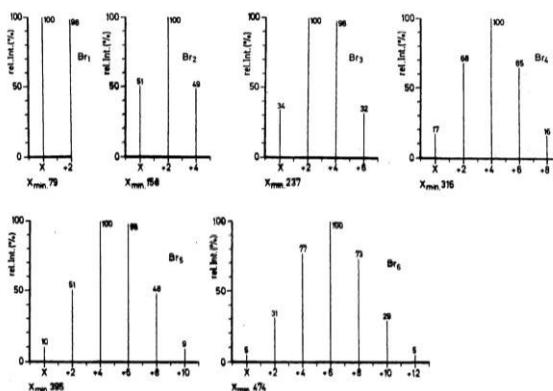
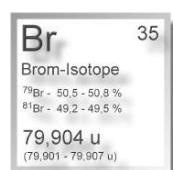
Folie 141

141

6.11 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster- und Verhältnisse von Chlor und Brom in Verbindungen



Die Signale im Massenspektrum liegen jeweils zwei Masseneinheiten auseinander

Folie 142

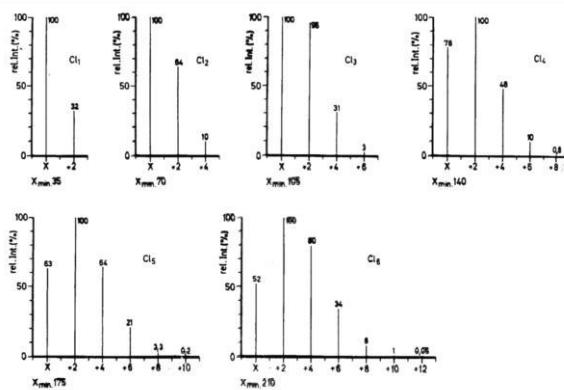
142

6.10 Auswertung von Massenspektren

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Isotopenmuster- und Verhältnisse von Chlor und Brom in Verbindungen

Cl 17
Chlor-Isotope
 ^{35}Cl - 75,5 - 75,1 %
 ^{36}Cl - Spuren
 ^{37}Cl - 23,9 - 24,5 %
35,45 u
(35,446 - 35,457 u)



Die Signale im Massenspektrum liegen jeweils zwei Masseneinheiten auseinander

Folie 143

143

6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Elektronenstoß-Ionisation und Fragmentierung

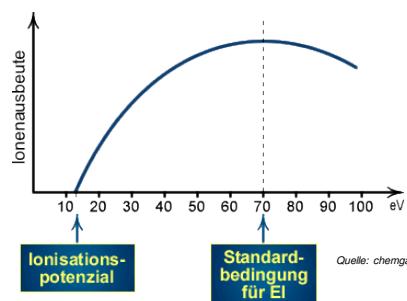
- Viele funktionelle Gruppen und Substanzklassen aus der organischen Chemie zeigen bei der Elektronenstoß-Ionisierung charakteristische Fragmentierungsmuster, Umlagerungsprodukte oder Zerfallsreaktionen, die eine Identifizierung erleichtern oder erst ermöglichen.
- Entscheidend für die Fragmentierung ist neben der Konstitution des Moleküls auch die zugeführte Energie. Bei der EI wird mit einer Energie 70 eV ionisiert. Das garantiert eine gute Ionisierungsausbeute sowie ausreichend „Überschussenergie“ für Fragmentierungsprozesse.

Elektronenvolt [eV]?

1 eV = Änderung der kin. Energie eines Elektrons
bei einer Beschleunigung in einem Spannungsfeld von 1V.

Vergleich:

Teilchen bei Raumtemperatur ca. 0,025 eV
Röntgenphoton ca. 1-250 keV



Quelle: chemgaPedia

Folie 144

144

6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

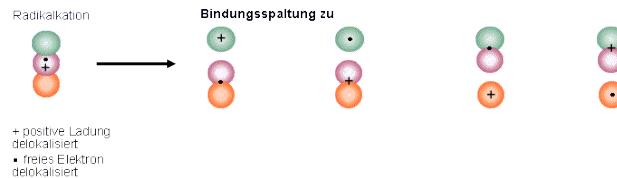
INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Elektronenstoß-Ionisation und Fragmentierung

Das in der Elektronenstoß-Ionisierung gebildete Radikalkation (Molekülion) kann zu verschiedenen Produkten zerfallen. Folgende Punkte sind dabei entscheidend:

- die Bindungsenergie der einzelnen Bindungen
- die Stabilität der Fragmente
- die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Zerfallsreaktionen

Bei der **Bindungsspaltung** zerfällt das Molekül in Bruchstücke. Dabei verbleibt die positive Ladung an einem Molekülteil, das freie Elektron in einem anderen. Nur das Kation wird detektiert. Molekülionen können durch Spaltung unterschiedlicher Bindungen verschiedene Fragment-Ionen bilden.



Folie 145

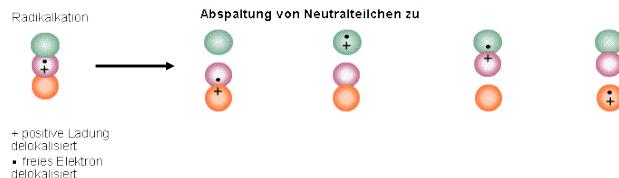
145

6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Elektronenstoß-Ionisation und Fragmentierung

Bei der **Abspaltung von Neutralteilchen** werden besonders stabile kleine Moleküle aus dem Molekülion abgetrennt. Da diese keine Ladung tragen, werden sie vom Massenspektrometer nicht erfasst. Man detektiert nur die Molekülreste (Radikalkationen) und kann aus der Differenz zwischen Molekülion und Fragmentionen auf das abgespaltene Neutralteilchen schließen.



Folie 146

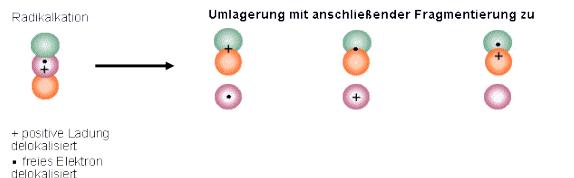
146

6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

Elektronenstoß-Ionisation und Fragmentierung

Zu **Umlagerungen** kommt es, wenn der Energiebedarf dafür geringer als der für Fragmentierungen ist. Gleichzeitig mit der Umlagerung werden Bindungen gespalten oder es kommt zur Abspaltung von Neutralteilchen.



Achtung! Bestimmte Moleküle können auch vollständig zerfallen, die Massenspektren enthalten dann sehr viele Peaks und man beobachtet unter Umständen kein **Molekülion**. In diesem Fall kann man die molekulare Masse der Probe nur bestimmen, wenn man die Energie der Stoßelektronen absenkt oder indem weiche Ionisationsmethoden eingesetzt werden.

Folie 147

147

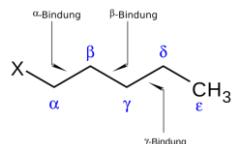
6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK

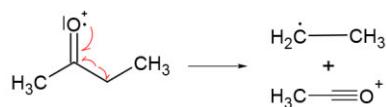
Ausgewählte Beispiele

Alpha-Spaltung:

Ist eine der wichtigsten MS-Primär-Fragmentierungsreaktionen. Heteroatome fördern die Spaltung der zu ihnen ständigen α -Bindung. Durch einen Elektronenstoß verliert ein Heteroatom ein Elektron aus einem freien, nichtbindenden Elektronenpaar und wird zu einem Radikal. Dieser Schritt leitet den Bindungsbruch ein. Verbindungen mit Heteroatomen, die von dieser Regel betroffen sind, sind unter anderem Amine, Alkohole, Ether, Thiole, Sulfide und Halogenide.



*Beispiel 2-Butanon:
Bildung eines Alkylradikals sowie Oxoniumkations.*



Folie 148

148

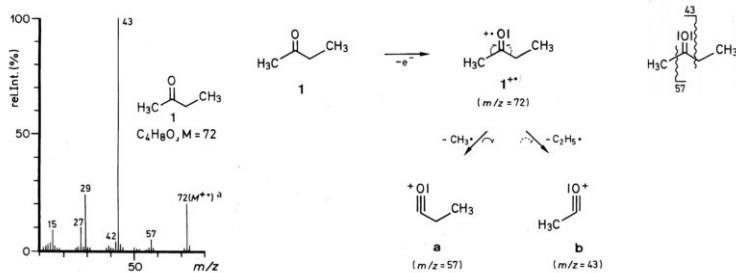
6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte Beispiele

Alpha-Spaltung:

Ist eine der wichtigsten MS-Primär-Fragmentierungsreaktionen. Heteroatome fördern die Spaltung der zu ihnen ständigen α -Bindung. Durch einen Elektronenstoß verliert ein Heteroatom ein Elektron aus einem freien, nichtbindenden Elektronenpaar und wird zu einem Radikal. Dieser Schritt leitet den Bindungsbruch ein. Verbindungen mit Heteroatomen, die von dieser Regel betroffen sind, sind unter anderem Amine, Alkohole, Ether, Thiole, Sulfide und Halogenide.



Folie 149

149

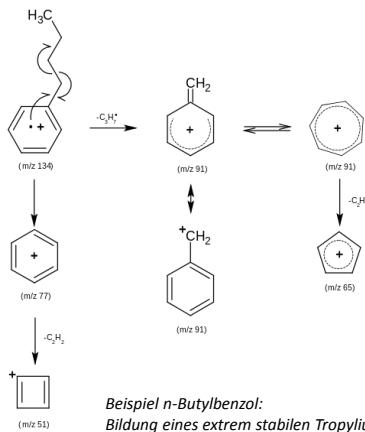
6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte Beispiele

Benzyl-Allylspaltung:

Auch Aromaten und Doppelbindungen können die benachbarten enzylistischen oder allylistischen Positionen aktivieren. Alkylenzole tragen deshalb zunächst die positive Ladung im Benzolaromaten, fragmentieren dann zu Alkylradikalen und dem Benzylaktion, welches erstens mesomeriestabilisiert ist und zusätzlich zum besonders stabilen aromatischen Tropyliumkation umlagern kann ($m/z = 91$). Die Phenylspaltung dagegen führt zum energiereichenen Phenylkation ($m/z = 77$) und ist viel ungünstiger.



Beispiel n-Butylbenzol:
Bildung eines extrem stabilen Tropyliumkations mit $m/z = 91$.

Folie 150

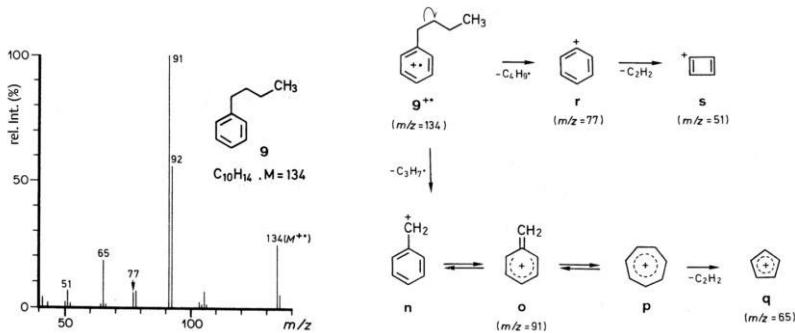
150

6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte Beispiele

Benzyl-Allylspaltung



Folie 151

151

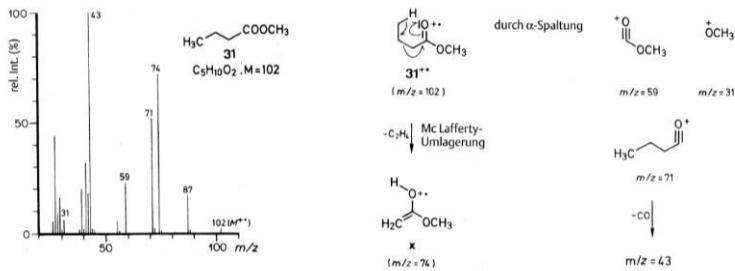
6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte Beispiele

McLafferty-Umlagerung

Statt einer α -Spaltung können Moleküle mit Akzeptor-Doppelbindungen (Carbonylverbindungen, Imine) auch eine β -Spaltung mit H-Verschiebung eingehen. Dabei übernimmt das Heteroatom der Doppelbindung den γ -ständigen Wasserstoff, es bildet sich eine neue Doppelbindung zwischen β - und γ -C-Atom und die Bindung zwischen α - und β -C-Atom wird gebrochen. So entstehen charakteristische Bruchstücke, z. B. für Methylester das Radikalkation $m/z = 74$, für freie aliphatische Carbonsäuren $m/z = 60$ oder für Benzoësäureester das Radikalkation $m/z = 122$.



Folie 152

152

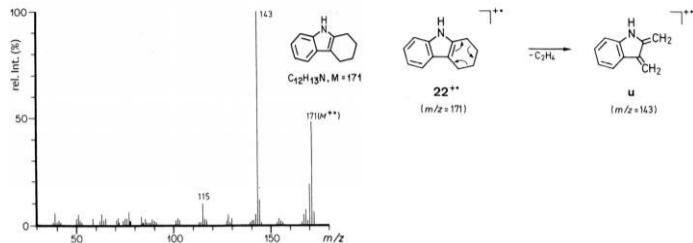
6.11 Fragmentierung organischer Moleküle

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Ausgewählte Beispiele

Retro-Diels-Alder-Reaktion

Sechsgliedrige cyclische Ringe mit einer Doppelbindung (Cyclohexene) können durch eine Cycloreversion in zwei Bruchstücke zerfallen. Die Ringe können auch N- bzw. O-Heteroatome enthalten wie z. B. Chinoline, Isochinoline (Basispeak m/z 104) und Flavone. Die RDA- Fragmentierung ist eine Neutralreaktion, denn es wird ein Neutralteilchen mit Doppelbindung (z. B. ein Alken) ausgeschnitten. Am Beispiel des Tetrahydrocarbazols wird deutlich, wie aus einem Radikalkation ($M^{\cdot+}$) durch Ethenabspaltung konzertiert oder auch nichtkonzertiert das Fragmention m/z 143 entsteht, welches wieder ein Radikalkation darstellt.



Folie 153

153

6.13 Probenvorbereitung und Probenabgabe

INSTRUMENTELLE ANALYTIK
Dr. Adam Neuba - Wintersemester 2019/20

Sie haben eine Probe für die Massenspektrometrie?

Einfache Regeln, die Sie beherzigen sollten.....

1. Grundsätzlich sollten die Proben als **Reinsubstanzen** vorliegen. Denn: „Dirt gives a spectrum of dirt“. Ausnahmen bestätigen hierbei die Regel.
2. Die Substanzen sollten daneben frei von **Verunreinigungen** durch Schleifett, Weichmacher, Tensiden und anorganische Salzen sein.
3. Sprechen Sie mit uns! Je mehr Information wir über eine Probe haben, desto erfolgreicher ist die Messung bzw. die Wahl der Ionisationsmethode.
4. Bitte verwenden Sie keine **Schnappdeckelgläschchen** für Ihre Proben. Kleine dicht schließende Schraubdeckelgläschchen oder Micro Tubes sind empfehlenswert. Achten Sie auf eine ordentliche Beschriftung!
5. Alle Proben bitte möglichst **ungelöst** als **Feststoff** abgeben. Einige **Milligramm** Substanz genügen dabei völlig. Das MS-Labor ist kein Chemikalienlager!
6. Bei Lösungen bitte eine Konzentration von 1mmol/L (auf 500 µL) beachten. Die Lösungen dürfen auf keinen Fall (micro) Partikel/Verschmutzungen oder noch ungelöste Substanz enthalten. Achten Sie dabei auf ein MS-geeignetes Lösungsmittel!
7. Füllen Sie das Auftragsformular **sorgfältig, leserlich und vollständig** in zweifacher Ausfertigung aus.

Und zum Schluss: Massenspektrometrie ist keine Bulkanalyse! Nutzen Sie zwingend andere analytische/instrumentelle Methoden, um Ihre Substanz komplett zu charakterisieren.

Folie 154

154