

1800:
Entdeckung der IR-Strahlung
durch Astronom Herschel bei
der Zerlegung von Sonnenlicht

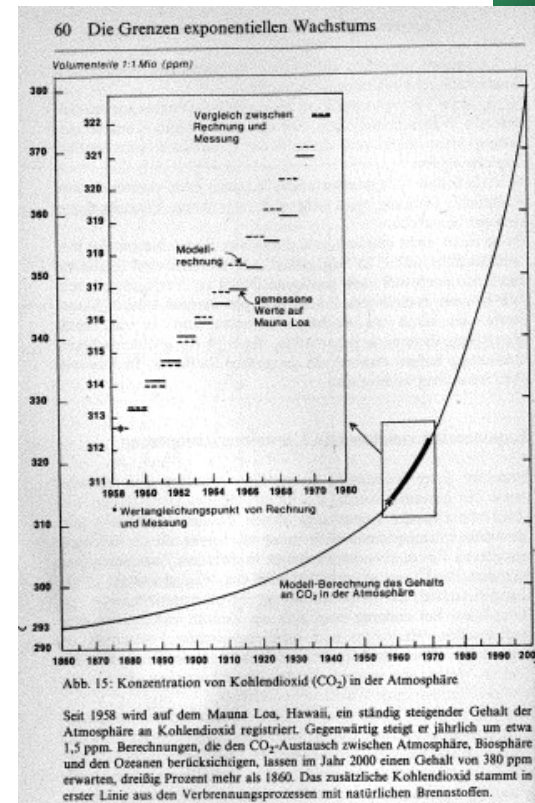
Bildquelle: www.weltderphysik.de

Infrarotspektroskopie (sowie Raman)

Wärme (be)schwingt!

Lernziele

- Physikalische Grundlagen
 - Was verbindet Klimawandel und IR-Spektroskopie?
 - Molekülschwingungen
 - (Quanten-)mechanische Grundlagen
- Spektrometernaufbau und Messgrößen
- Beispielspektren und Interpretation
- Einsatzgebiete
- Spezielle Methoden
 - Nahinfrarot (NIR)
 - Raman-(Laser-)Spektroskopie



1972:
Vorhersage
Klimawandel

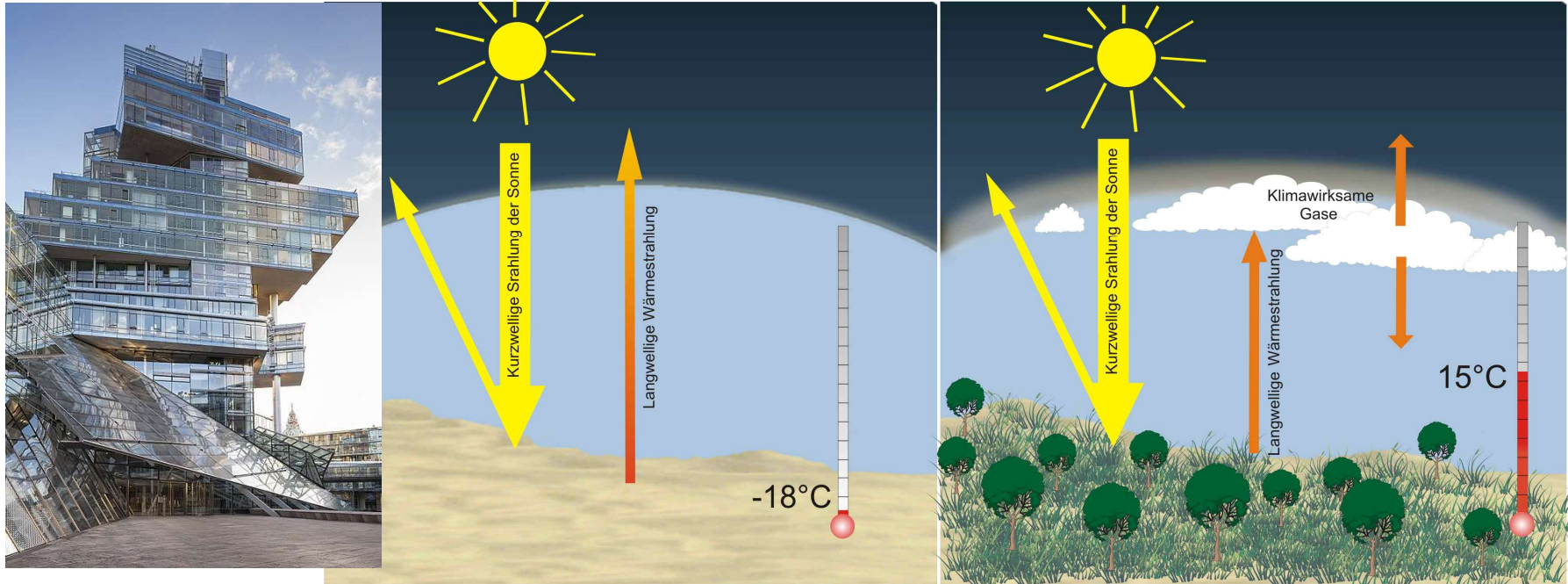
Quelle: Meadows et al. „Grenzen des Wachstums“, 1989

Literatur zur IR-Spektroskopie

- Grundlagen:
Lehrbücher der Phys. Chemie (Wedler, Atkins)
- Instrumentelle Analytik
 - Cammann
 - Skoog/Leary
- Firmenschriften von Bruker (Moodle)
 - Gremlich „IR Spektren verstehen“ 2002
 - Guide for Infrared Spectroscopy 2014 (Tabellen)
- Anwendung in der Bioanalytik:
Winter/Noll, „Methoden der biophysikal. Chemie“
Teubner 2011 (oder 1998)
- Internet:
 - www.ir-spektroskopie.de (gute Einführung)
 - www.chemlin.de/chemie/ir_spektroskopie.htm (Links)
 - <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html>
- Interaktives Tutorial zu FT-IR:
 - Fa. Bruker Optics (nur in Moodle)
- Monografien
 - Schrader „Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications“ Wiley-VCH 1995 (Tipp MA-Studentin in 2022)
 - Larkin „Infrared and Raman Spectroscopy“ Elsevier 2nd ed. 2018 (ein Ex. TU-Bibliothek)



„Glashauseffekt“ (nicht Treibhaus-...) (Strahlungserwärmung)

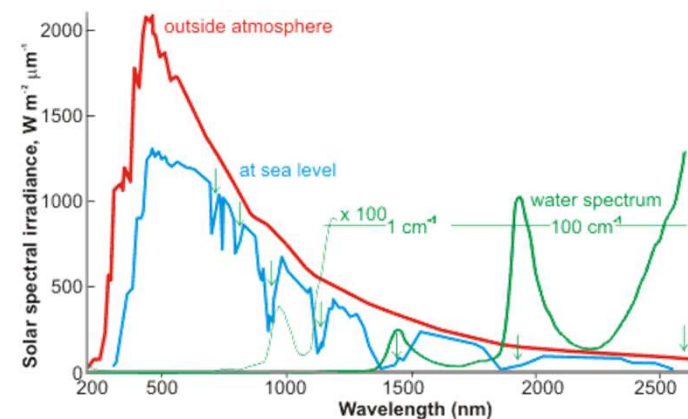


Nord/LB in
Hannover

<http://www.deutsches-klima-konsortium.de>

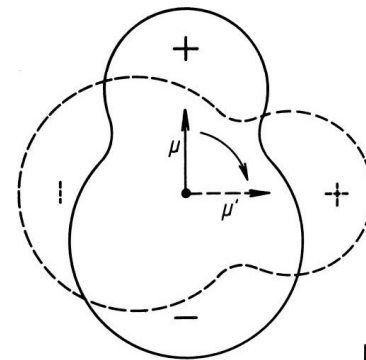
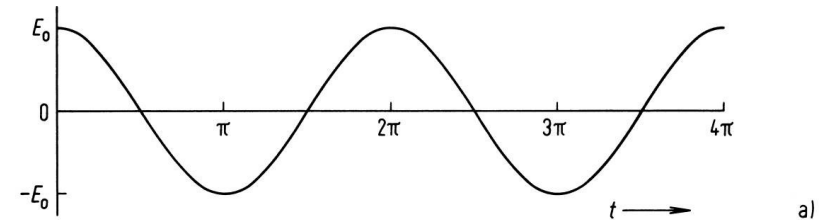
Quelle:
ChristianSchd
<https://de.wikipedia.org/>

- Was macht den Haupt-Klimaeffekt?
- Warum macht gerade auch CO₂ einen Klimaeffekt?
- Was bewirken andere Bestandteile der Atmosphäre?

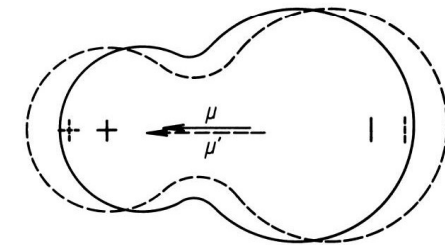


Grundlagen der IR-Spektroskopie

- Schwingende oder rotierende **Dipole** erzeugen fluktuierende elektrische Felder
- Moleküle mit Dipolmomenten können daher emittieren als auch absorbieren.
- Dazu **muss** eine Änderung des elektrischen Dipolmomentes auftreten
- Moleküle (Atome) ohne zeitlich veränderliches Dipolmoment sind IR-inaktiv
- IR-inaktiv sind auch feld-symmetrische Schwingungen/Rotationen



b)



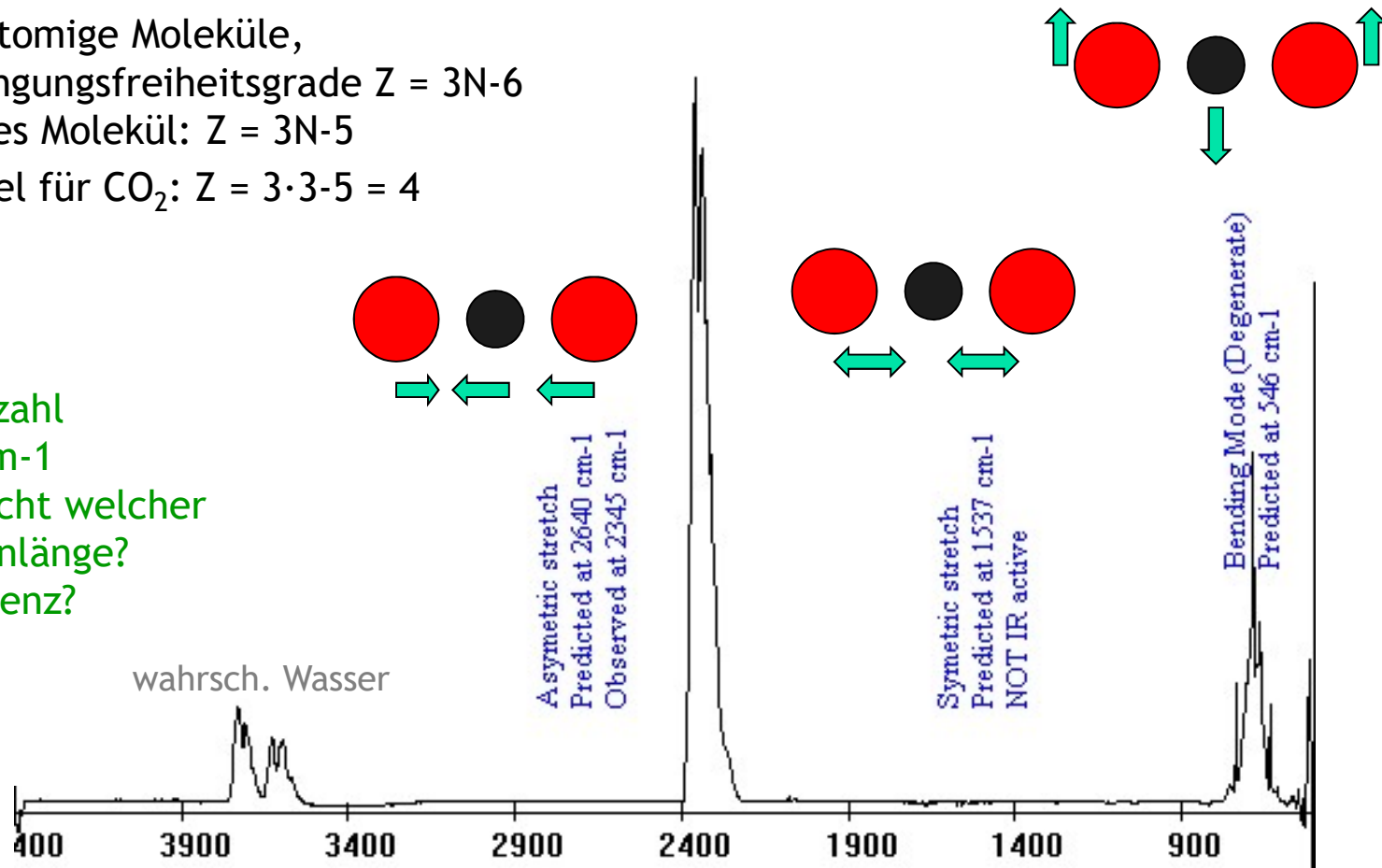
c)

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Wedler / Lehrbuch der Physikalischen Chemie
ISBN: 3-527-31066-5 Abb-03-04-02

IR-Spektrum von CO₂ (bei 4 kPa)

- Eine Normalschwingung (Freiheitsgrad) für zweiatomige Moleküle
- Mehratomige Moleküle, Schwingungsfreiheitsgrade $Z = 3N - 6$
lineares Molekül: $Z = 3N - 5$
- Beispiel für CO₂: $Z = 3 \cdot 3 - 5 = 4$

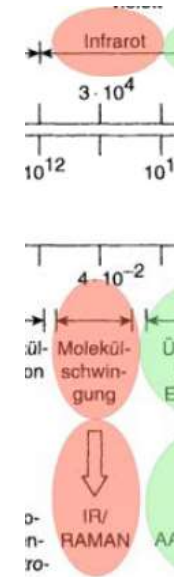
Wellenzahl
2400 cm⁻¹
entspricht welcher
- Wellenlänge?
- Frequenz?
- Emol?



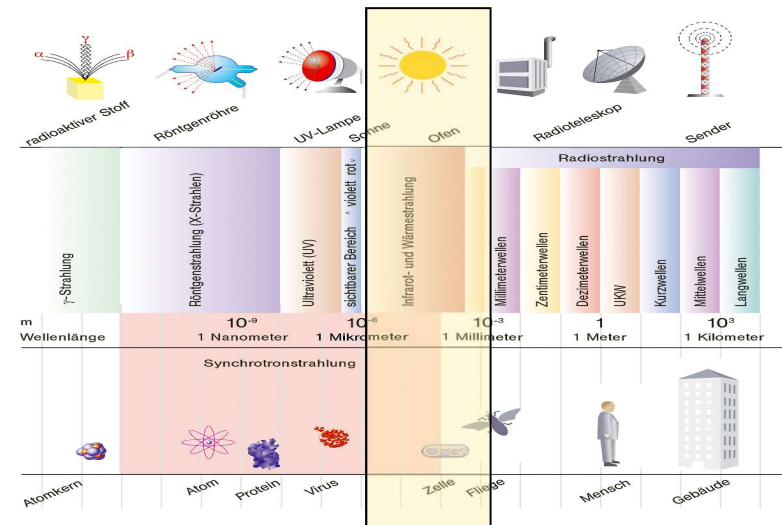
http://science.widener.edu/svb/ftir/ir_co2.html

Bereiche der Infrarot-Spektroskopie

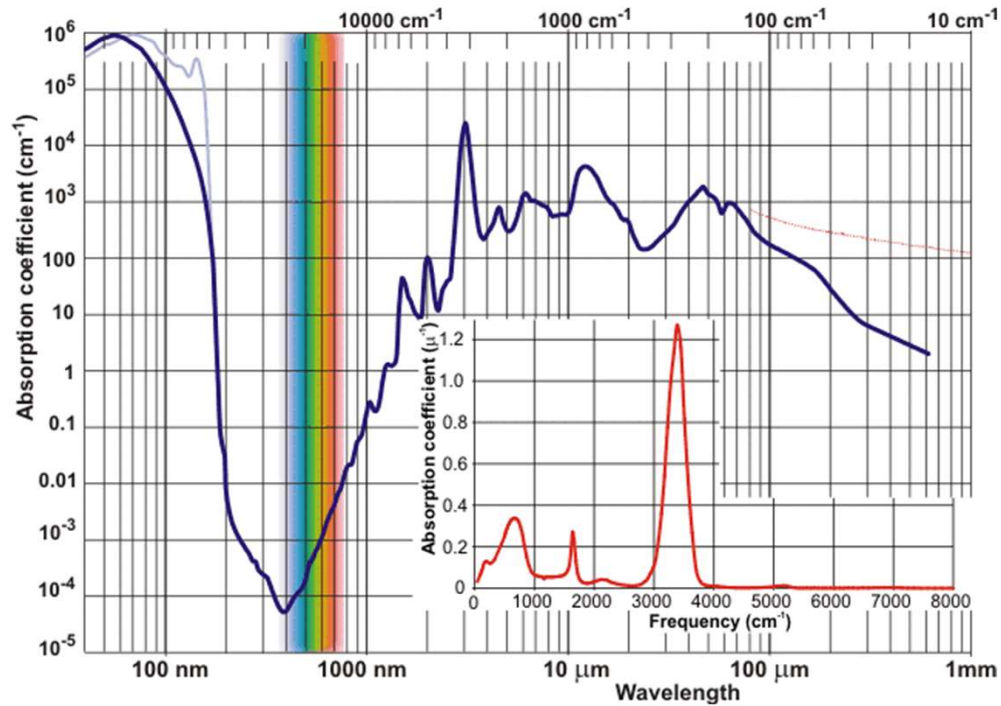
- Energiedifferenzen für etwa 700 bis 10^6 nm entsprechen Molekülschwingungen und -rotationen. (vgl. UV-Vis-Spektroskopie)
- Drei Bereiche mit unterschiedlicher Anregungen
 - NIR (0,7-2,5 μm): Ober- und Kombinationsschwingungen
 - MIR (2,5 bis 50 μm): Grundschwingungen
 - FIR (50-1000 μm): Rotationsübergänge



Vergleiche allg. Spektroskopie in Kapitel UV/Vis

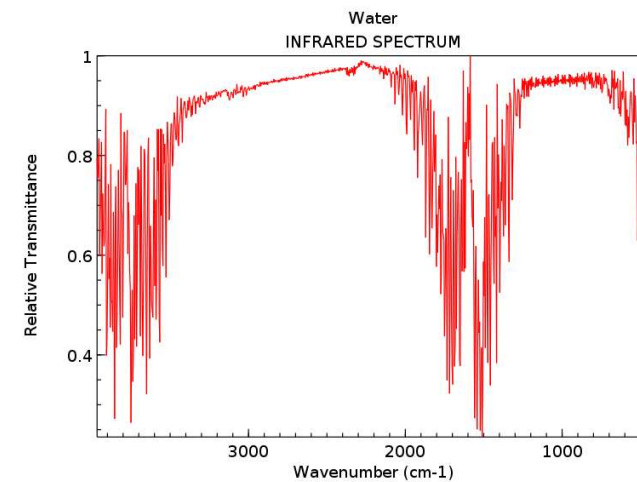
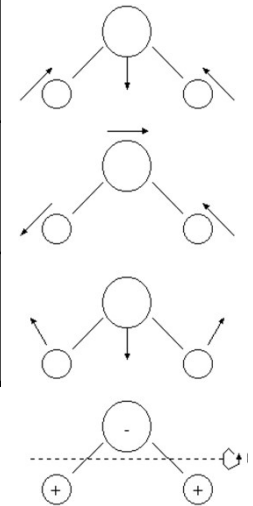


Wasser-Spektrum



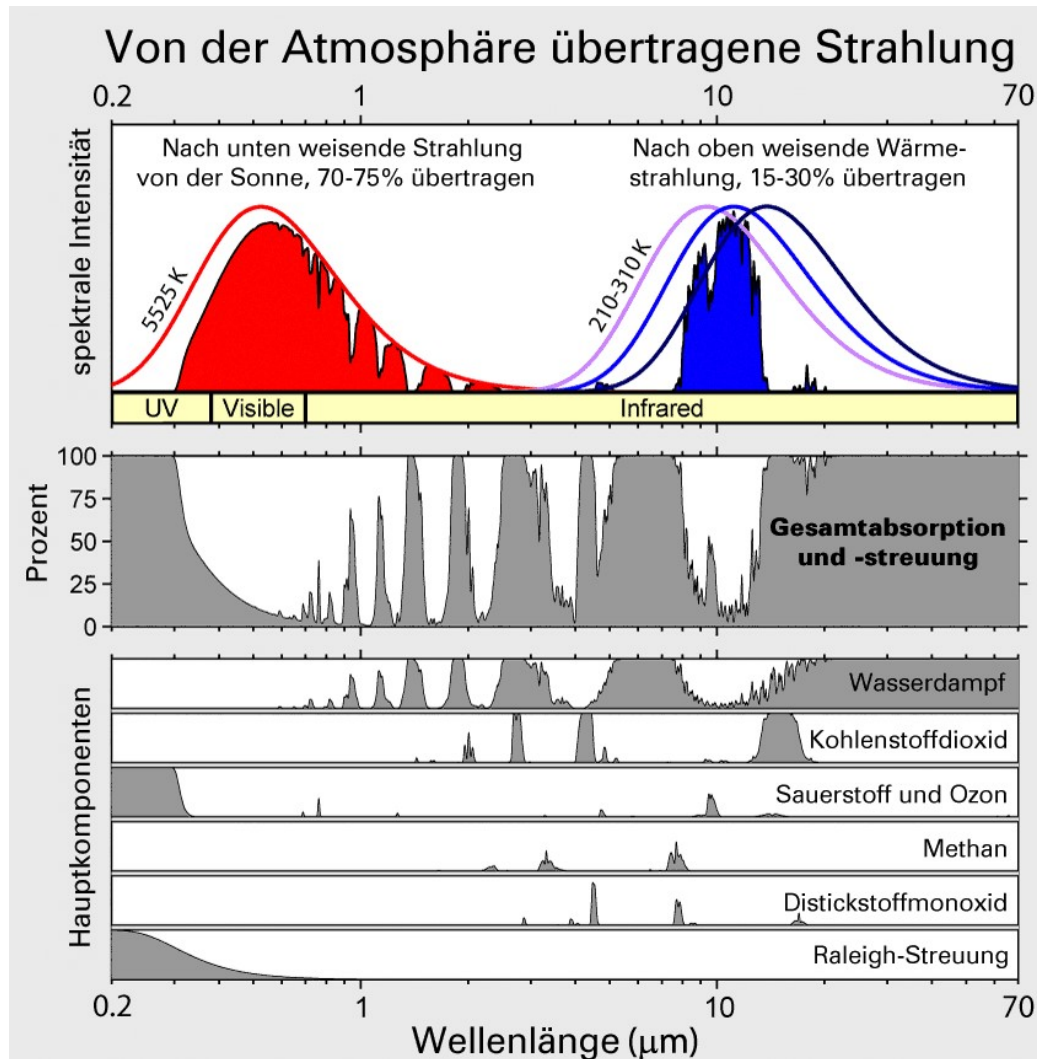
<http://www1.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>

| | | |
|---------------------------|-----------------------------|--------------|
| 3.657 cm ⁻¹ | sym. Valenz- schwingung | IR- aktiv |
| 3.756 cm ⁻¹ | asym. Valenz- schwingung | IR- aktiv |
| 1.595 cm ⁻¹ | Deformations- schwingung | IR- aktiv |



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Klimagase reduzieren Abstrahlung (im IR-Bereich)



Quelle:CC BY-SA 3.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=49295181>

- CO₂ reduziert abgestrahlte IR-Strahlung, also Wärme.

⇒ Damit steigt Wärmemenge in Atmosphäre

⇒ Damit steigt globale mittlere Temperatur

- Temperaturänderungen sind unterschiedlich verteilt

⇒ Energie wird in Wasserverdampfung oder Winden merklich

⇒ Mögliche Wetterextreme

Physikalische Beschreibung von Schwingungen

Annäherung aus der klassischen Mechanik (Oszillator):

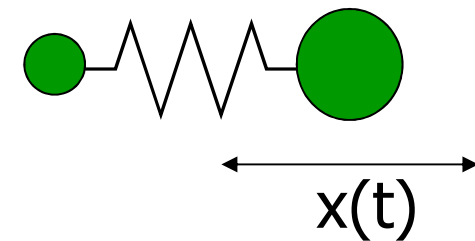
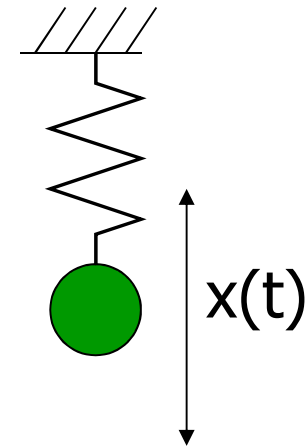
- Hookesches Gesetz: $F = -D \cdot x$; D : Federkonstante, x : Auslenkung
- $F = -d(E_{\text{pot}})/dx$; $E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} D \cdot x^2$
- Schwingungsfrequenz $\nu_0 = 1/2\pi \cdot (D/m)^{1/2}$

Übergang zu vereinfachten Molekülmodell

- zwei Massen durch Bindung (Feder) verbunden
- Ersatz der Masse durch reduzierte Masse μ
 $\nu_0 = 1/2\pi \cdot (D/\mu)^{1/2}$; $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$

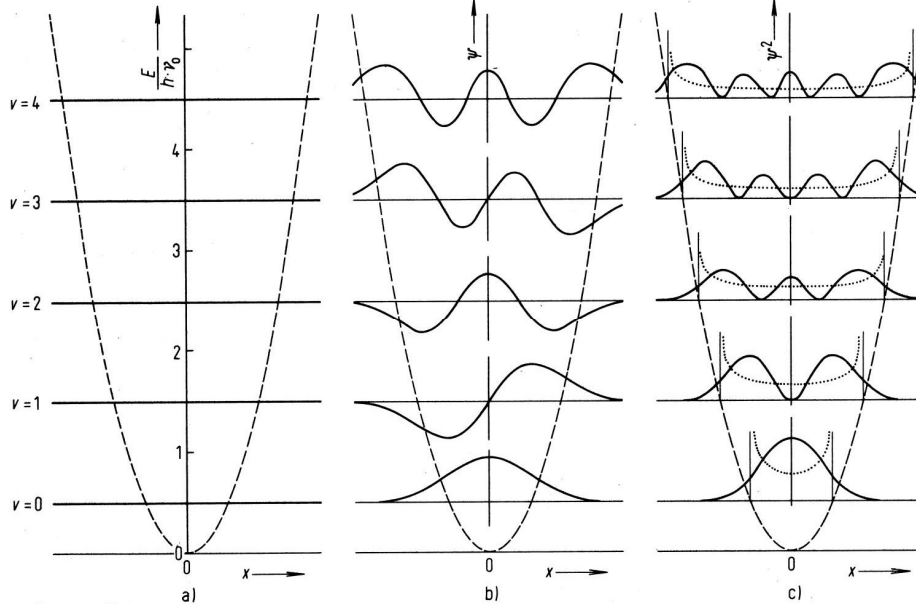
Quantenmechanische Beschreibung

- Einsetzen in Schrödinger-Gleichung
 $d^2\psi/dx^2 + 8\pi^2 \mu/h^2 \cdot (E - \frac{1}{2} D \cdot x^2) \cdot \psi = 0$
- Eigenwerte der Energieniveaus ableiten.
- Erlaubte Energieniveaus: $E_v = h \cdot \nu_0 (v + \frac{1}{2})$; $v: 0, 1, 2, \dots$
- Auch im Zustand $v=0$ findet schon Schwingung statt!
- Energieniveaus und -abstände für harmonischen und anharm. Osz.
- ψ^2 ergibt Wahrscheinlichkeitsdichten (Abb. Wedler)



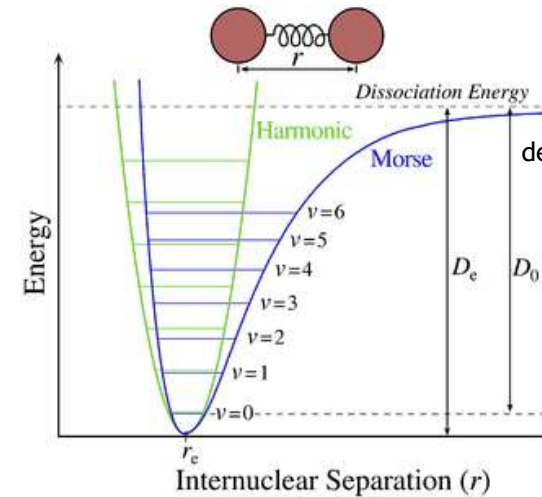
Lösungen für harmon./anharm. Oszillator

Energieniveaus Wellenfunktionen Wahrscheinlichkeitsdichten
(gepunktet: klass. mechanisch)

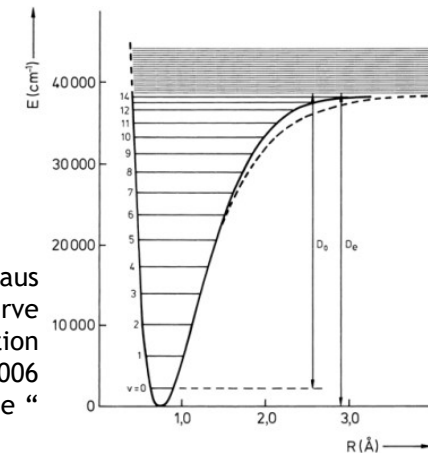


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Wedler / Lehrbuch der Physikalischen Chemie
ISBN: 3-527-31066-5 Abb-03-01-06

Energieniveaus beim
anharm. Oszillator,
mit Dissoziation



Quelle:
de.wikipedia.org
(Apr-2021)
Autor: Somoza

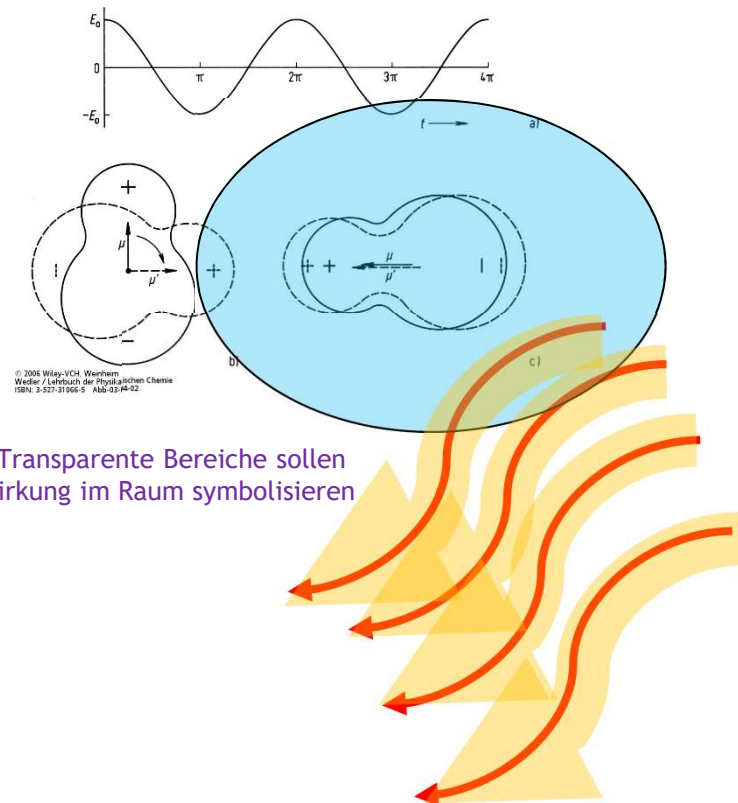


Potentialkurve und Schwingungsniveaus
für das H₂-Moleküls. Die gestrichelte Kurve
ist die Annäherung durch eine Morse-Funktion
Quelle: Haken/Wolf, Springer 2006
„Molekülphysik und Quantenchemie“

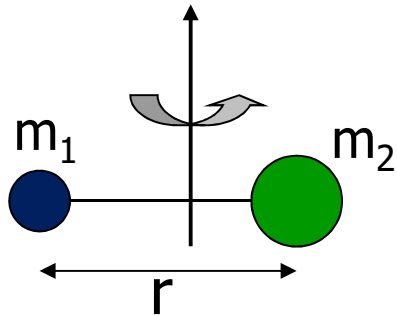
| Molekül | Wellenzahl | Diss.-Energie D ₀ |
|----------------|-----------------------|------------------------------|
| H ₂ | 4159 cm ⁻¹ | 435 kJ/mol |
| O ₂ | 1556 cm ⁻¹ | 497 kJ/mol |
| CO | 2143 cm ⁻¹ | 1074 kJ/mol |

Grundlage von Absorption elektromagn. Strahlung durch veränderliche Dipolmomente in Molekülen

- Schwingende oder rotierende **Dipolmomente** erzeugen fluktuierende elektrische Felder, die für el.magn. Wellen „sichtbar“ sind (gleiche phys. Qualität)
- Molekül und Welle müssen sich gar nicht direkt treffen, sondern „bemerken“ sich beim Vorbeiziehen, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit
- Je größer die Dipolmomente, desto höher die Wahrscheinlichkeit zu „überlappen“ und somit zu absorbieren.
- Daher ist Absorptionsspektroskopie (UV/VIS/IR) sehr empfindlich, die Probe muss stets verdünnt werden.
- (Alternative Methode, mit Aufeinandertreffen Photon + Molekül: Raman-Spektroskopie)



Schwingung und Rotation sind überlagert



Kurzer Blick auf Theorie
und Quantenmechanik

Energieniveaus

$$E = h / (8\pi^2 I) \cdot J(J+1)$$

J: Rotationsquantenzahl

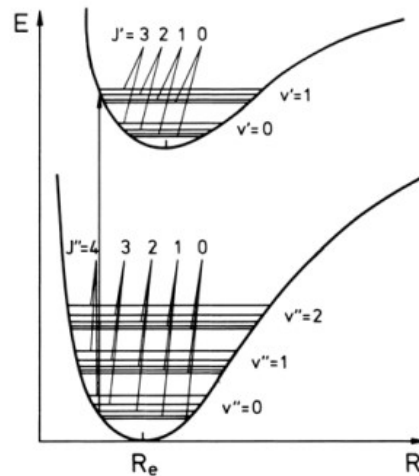
I: Trägheitsmoment, $I = \mu \cdot r^2$

$$J = 0, 1, 2, 3, 4$$

$$E/hcB = 0, 2, 6, 12, 20$$

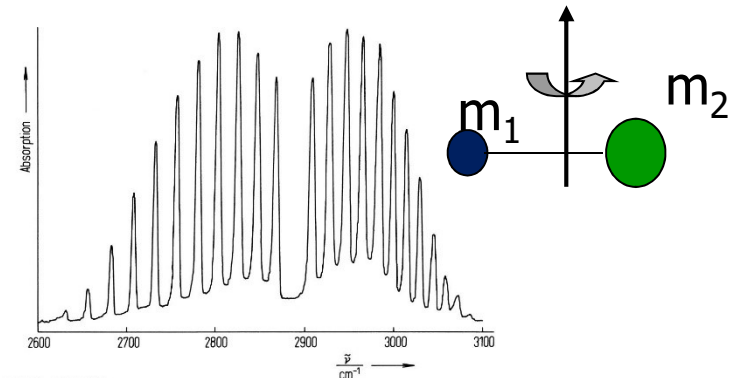
mit $B = h / (8\pi^2 \cdot c \cdot I)$

Rotationskonstante



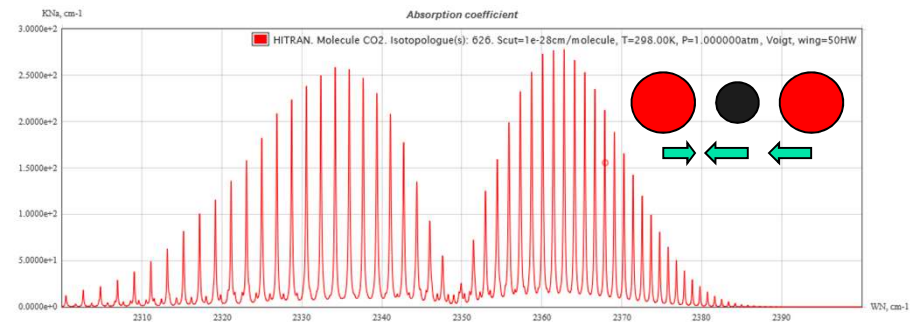
Zwei Schwingungszustände,
von Rotation feinaufgespalten
Quelle: Haken/Wolf, Springer 2006
„Molekülphysik und Quantenchemie“

Absorptionsspektrum von HCl



© 2005 Wiley-VCH, Weinheim
Wiedler / Lehrbuch der Physikalischen Chemie
ISBN: 3-527-31666-5 Abb-03-04-07

Absorptionsspektrum von CO₂



Quelle: <https://hitran.iao.ru/>

Molekülsimulationen können
dort selbst erstellt werden

Spektrometernaufbau

- **Strahlungsquellen:**
 - erhitzter Festkörper bei 1200 bis 2200 K (nahezu schwarzer Strahler)
 - z.B. SiC-Globar oder Nernst-Stift aus ZrO_2
 - NIR: Quarz-Halogen mit niedriger Glühtemperatur
- **Wellenzahlselektion**
 - Monochromator (NIR-Absorptionsspektren), ähnlich wie bei UV-Vis
 - Michelson-Interferometer (MIR), mit Laser und FT-IR (folgt)
- **Detektoren:**
Halbleiter-Photozellen, Diodenarray, pyroelektrische Detektoren (Umwandlung von Ferroelektrika), thermische Detektoren
- **Messgrößen**
 - Transmission (T oder T%) für qual. Spektren
 - Absorbance (A), vorwiegend für Quantifizierung (vgl. UV-Vis)

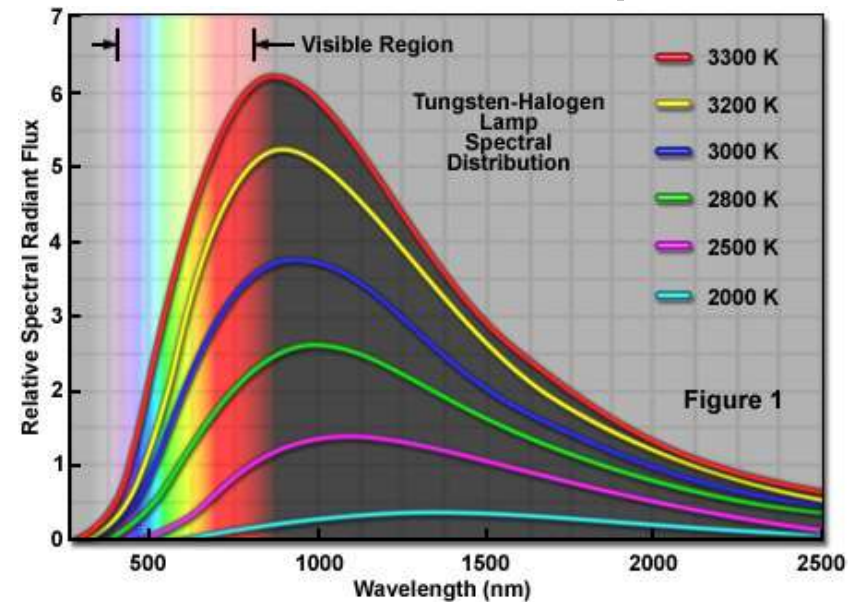
Tab: IR-Aktivität unterschiedlicher Stoffe und Materialien

| IR-Aktiv | IR-inaktiv |
|------------------|---------------|
| H ₂ O | O=O |
| Graphit | Diamant |
| Metall | Hochreines Si |
| | ZnSe (weitg.) |
| PE, PP, PTFE | |
| Glas (MIR) | Glas (NIR) |

„Farbtemperatur“, Schwarzer Körper (Planck 1920er)

Abstrahlung hängt von T ab

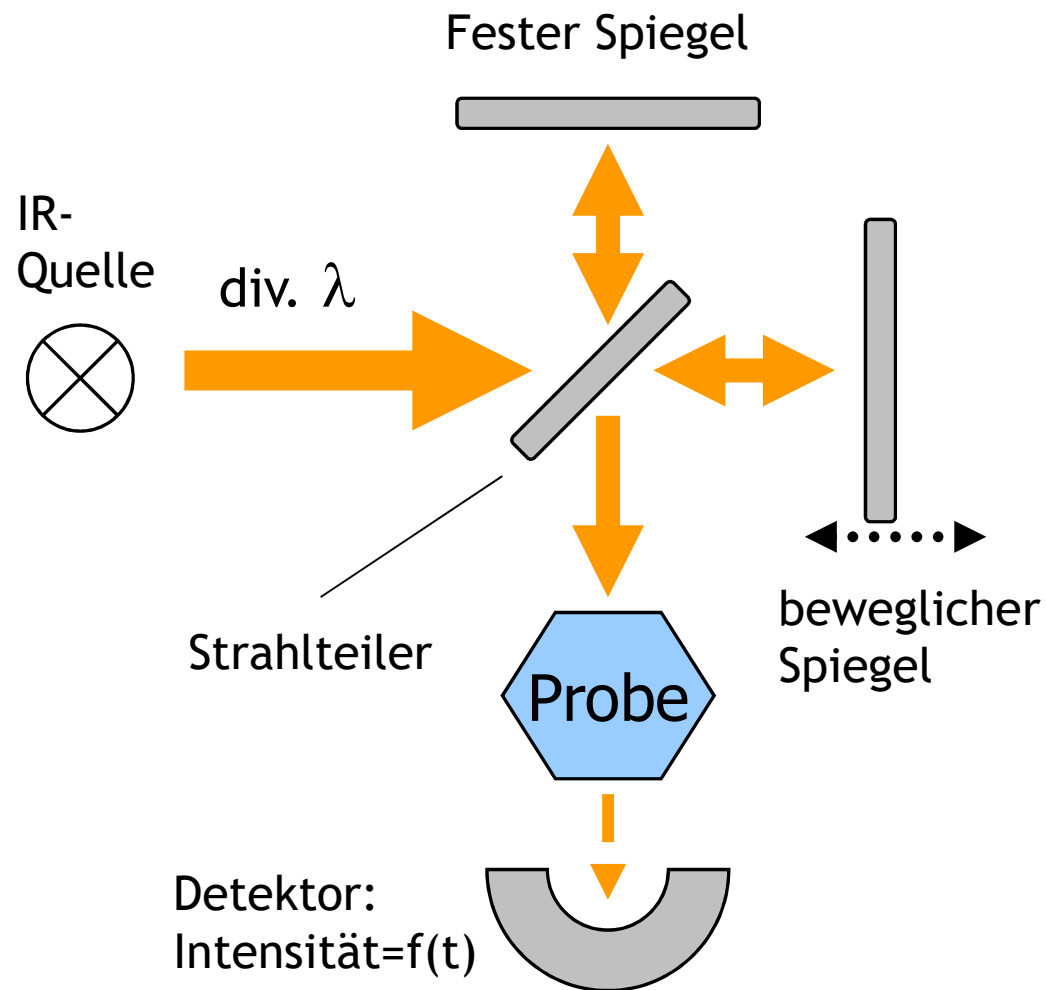
- Körper gleicher Temperatur leuchten ähnlich (zB glühende Kohle mit Metallstab)
- Maximum wird immer hochenergetischer → Arbeitstemperatur > 3500 K war wünschenswert für UV-Vis; hier reichen etwa 1500-2500 K
- ...



Messaufbau bei der FT-IR (Michelson-Interferometer, ca. 1970) „Oligo- Chromator“

Instrumentelle
Bioanalytik (Spek.)

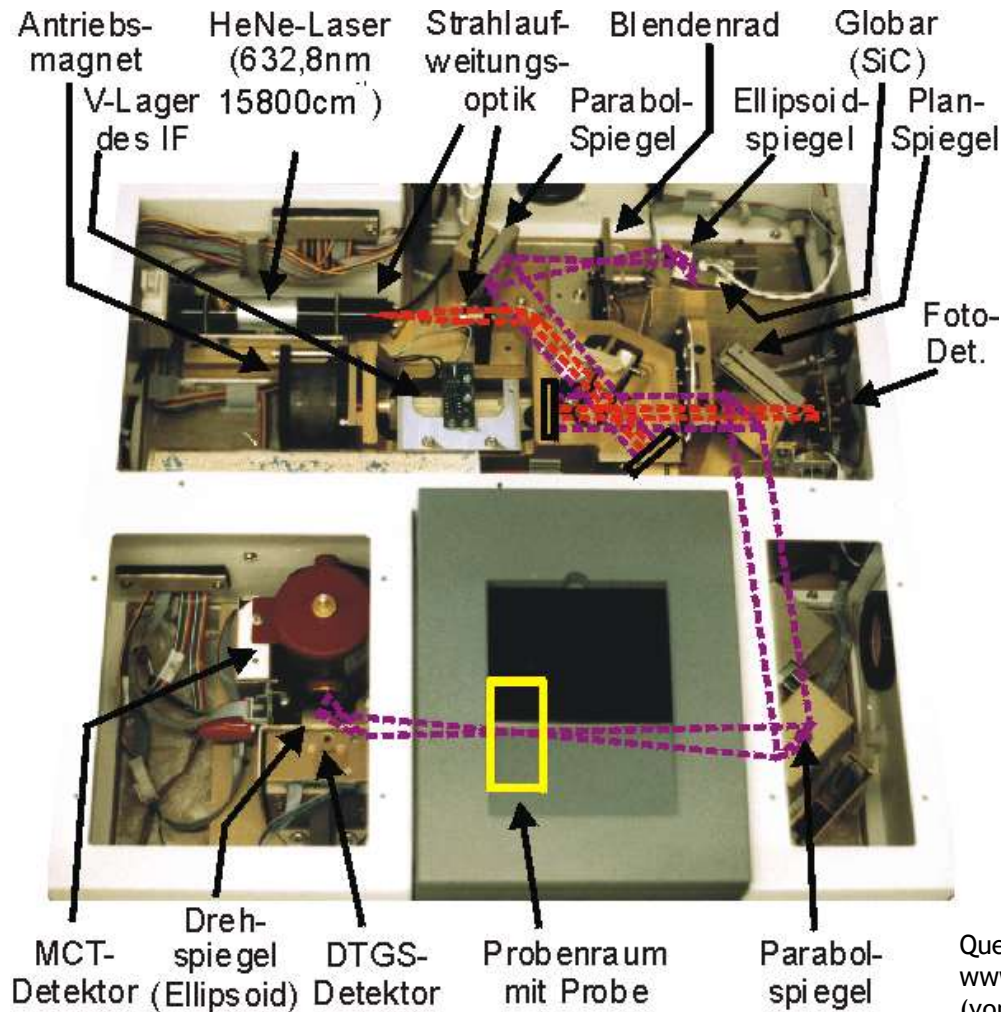
Biotechnologie 6. Sem.



Vorteile

- geringerer Zeitbedarf (Faktor etwa 15)
- kostengünstigerer Betrieb), Multiplex-Technik, d.h. mehrere Wellenlängen gleichzeitig
- höhere Strahlungsintensitäten, keine Spalte notwendig, sondern runde Blenden \Rightarrow höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis
- Wellenlängenrichtigkeit, parallele Kalibrierung mit HeNe-Laser
- Nur etwas höhere Anschaffungskosten

Beispiel eines FT-IR-Spektrometers



More information:
<https://www.youtube.com/watch?v=DDTIJgIh86E>

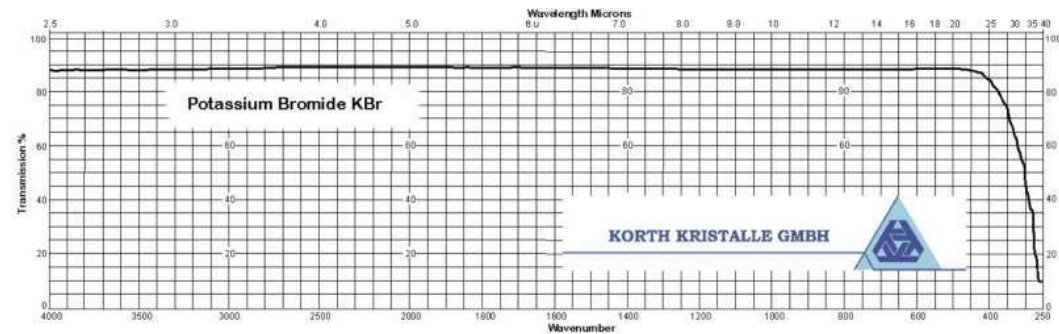
Erläuterungen (weitere s. Quelle)

- IF: Interferometer
- HeNe: Helium/Neon
- SiC: Siliciumcarbid
- DTGS-Detektor: pyroelektrischer Detektor mit deuteriertem Triglycinsulfat (DTGS)
- MCT: Halbleiter-Verbindung aus Quecksilber (Mercury), Cadmium und Tellur

Quelle:
www.ir-spektroskopie.de
(von Hersteller: BioRad)

IR-Durchlässigkeit

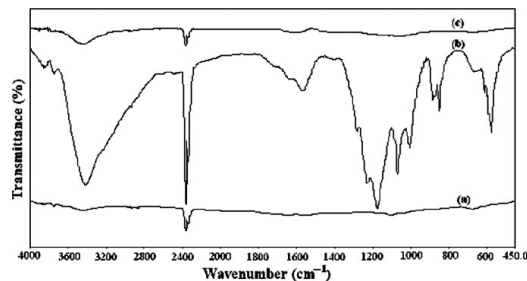
- Strahlengang muss IR-durchlässig sein, d.h.
 - kein Glas
 - Optiken aus Salzen, insb. KBr (ohne Feuchtigkeit)
- Probenraum
 - Einbettung in KBr-Presslinge
 - Küvetten/Träger aus CaF_2 , NaCl oder ZnSe, auch Diamant
 - Si-Wafer als moderne Träger
- Moderner: „Attenuated total reflexion“ (ATR)
 abgeschwächte Totalreflexion
 Probe wird auf geschliffenes, hochbrechendes optisches Fenster (z.B. aus Diamant) aufgesetzt/gedrückt, wobei reflektierte IR-Strahlung teilweise in Probe eindringt
 ⇒ sehr einfache Probenvorbereitung



www.crystran.co.uk



www.azom.com



Vergleich zu Diamant: a) Graphit; b) Graphitoxid; c) Graphen

Quelle: Bindumadhavan et al. DOI: [10.1166/jnn.2013.7461](https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7461)

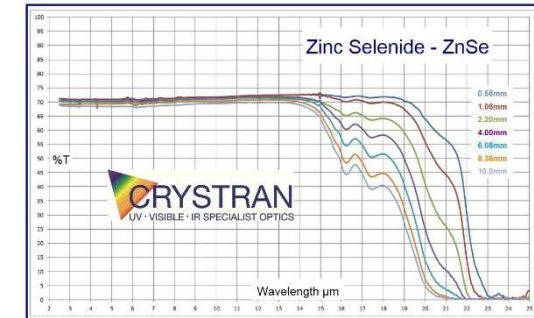
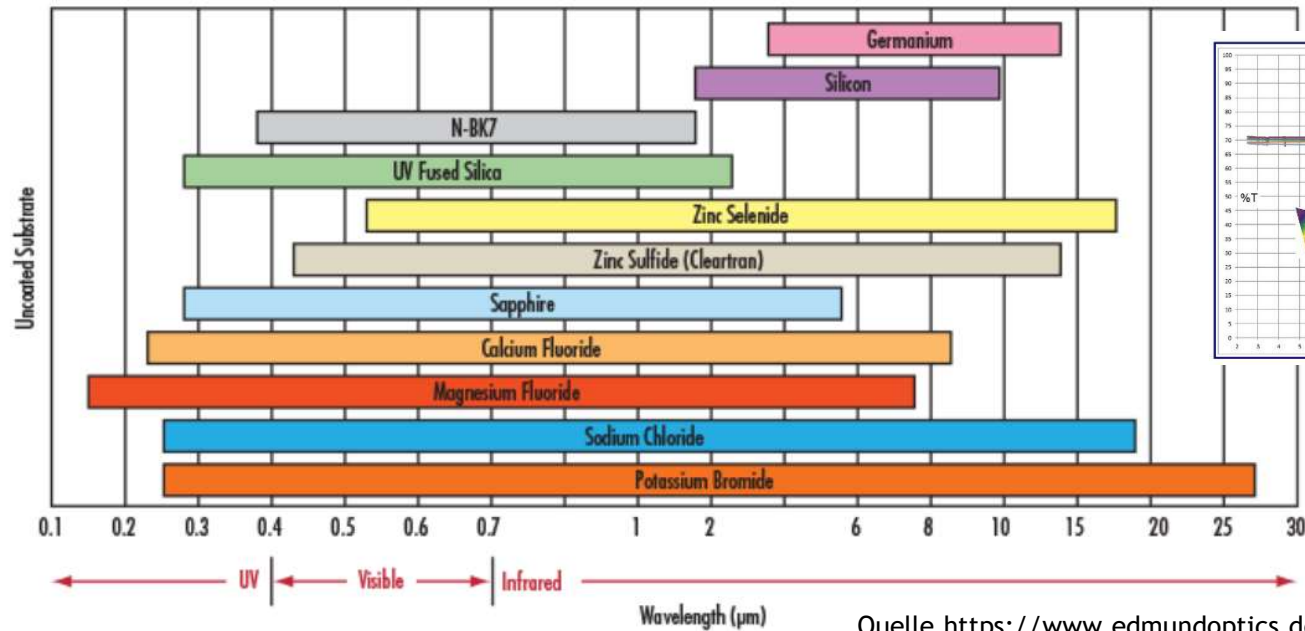
via https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectra-of-a-graphite-b-graphite-oxide-and-c-graphene_fig1_249996062

Thema: Infrarot-Spektroskopie



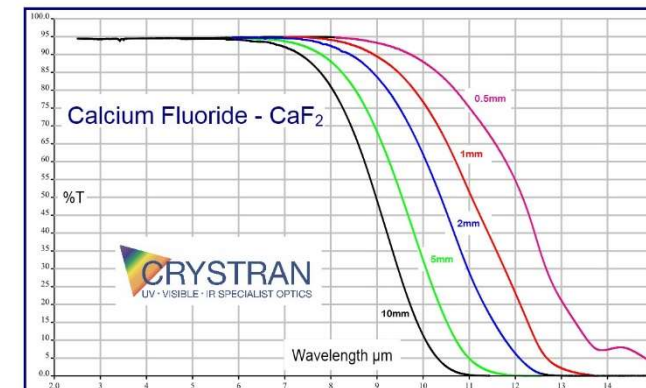
Diamantspektrum, Quelle: www.crystran.co.uk

Durchlässigkeit von Optiken

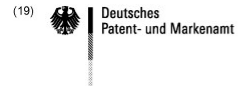


Quelle <https://www.edmundoptics.de/knowledge-center/application-notes/optics/the-correct-material-for-infrared-applications>

- **Übliche Materialien**
 - Ge und Si (Halbmetalle)
 - ZnSe, ZnS (halbleitende Salze)
 - CaF_2 , CaF_2 , NaCl, KBr (Salze)
 - kein Wasser im Spektrometer
- **Kriterien**
 - Durchlässigkeit (Abs.-Koeff.), Brechungsindex
 - Härte, chem. Stabilität, Sprödigkeit



Patentiertes Interferometer (Praktikums-Gerät von Bruker Optik)



Quelle:
<https://worldwide.espacenet.com>

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2011 086 226.9
(22) Anmeldetag: 11.11.2011
(43) Offenlegungstag: -
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 17.01.2013

(51) Int. Cl.: **G01J 3/45** (2011.01)
G01B 11/24 (2011.01)
G01B 9/02 (2011.01)

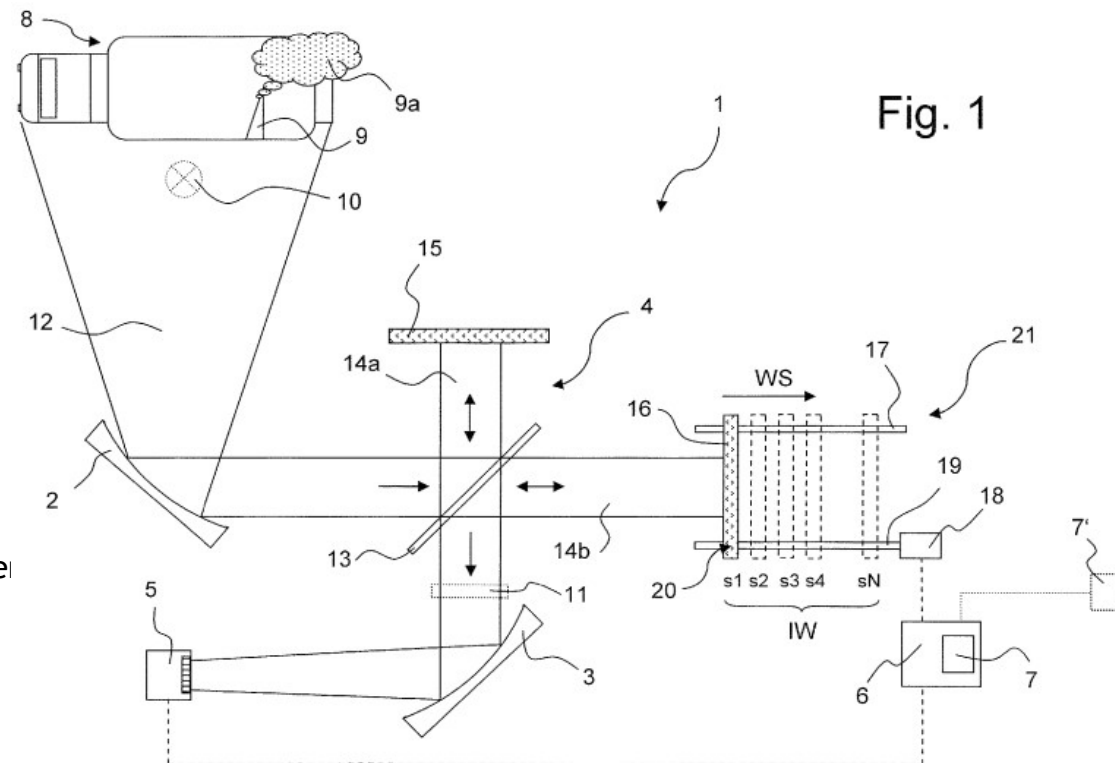
Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

| | |
|---|--|
| (73) Patentinhaber: Bruker Optik GmbH, 76275, Ettlingen, DE | (72) Erfinder: Harig, Roland, 76337, Waldbronn, DE; Gerhard, Jörn-Hinrich, 76337, Waldbronn, DE |
| (74) Vertreter: Kohler Schmid Möbus Patentanwälte, 70565, Stuttgart, DE | (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 101 44 214 C1 |

(54) Bezeichnung: Aufnahme eines spektral aufgelösten Bildes durch Auslesen von verschiedenen Teil-Arrays in mehreren Interferometer-Durchläufen

Erläuterungen (weitere s. Quelle)

- Neu: zweidimensionaler Detektorarray (ähnlich Katzenauge)
- Mehrere Durchläufe mit unterschiedlichen optischen Gangunterschieden werden aufgenommen und fouriertransformiert
- Soll noch stabiler sein
 - weniger Einfluss von Vibrationen
 - weniger Einfluss von Probenbewegung
- Sehr kompakte Bauweise im Bruker alpha

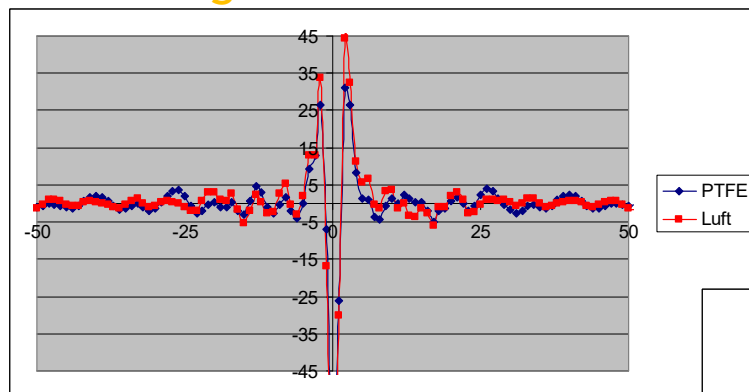


Interferogramme und zugehörige Spektren nach FT (Älteres Praktikumsgerät, Perkin-Elmer)

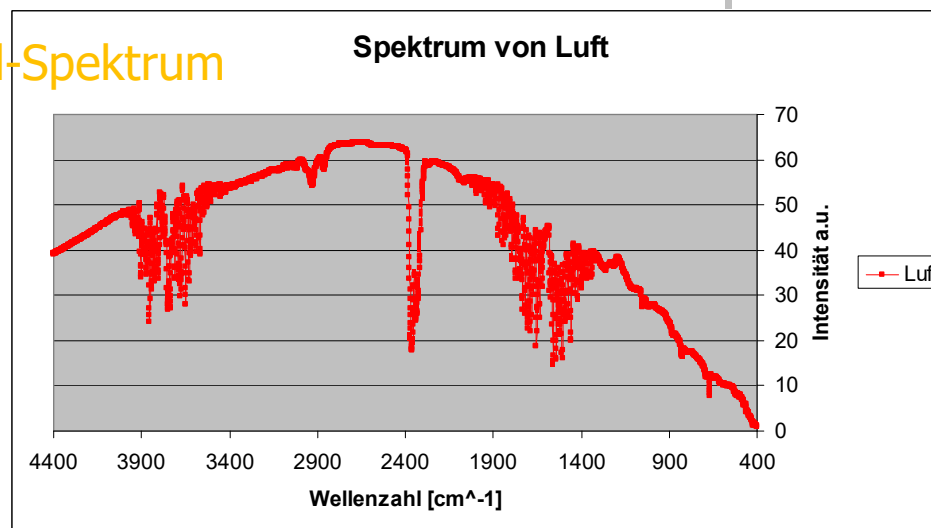
Instrumentelle Bioanalytik (Spek.)

Biotechnologie und Bioinformatik, 5. Sem.

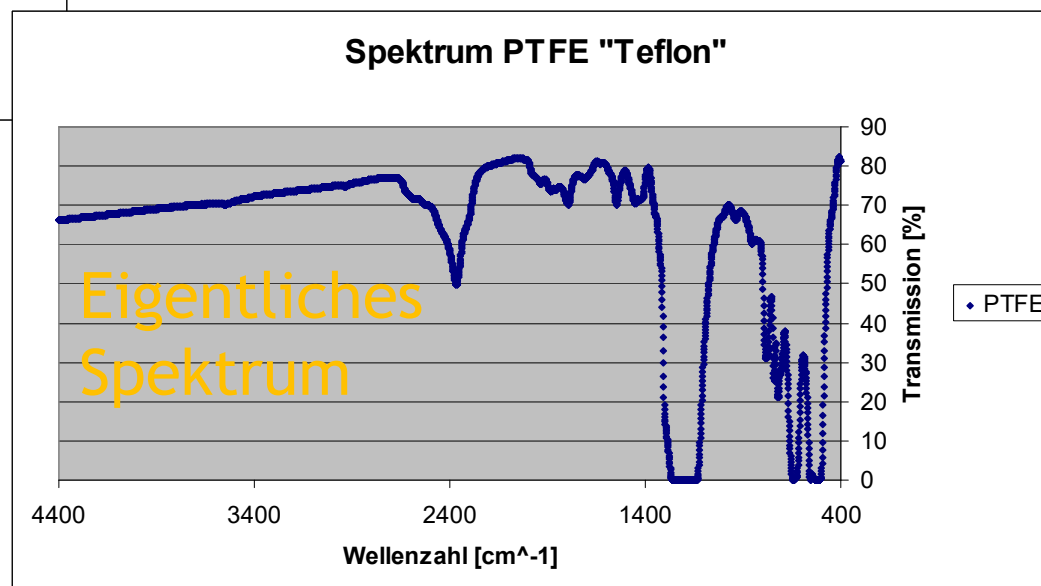
Interferogramme



Hintergrund-Spektrum



Spektrum PTFE "Teflon"



Spektreninformation

- NIR-Spektren sind günstiger, haben weniger und schwächere Absorptionen, die zudem stark überlappen.
- Im MIR-Bereich mehr Informationen zu Molekülen
- Spektrensammlungen sind separiert in NIR oder MIR

MIR-Bereiche

NIR
Ober-
schwingungen
($\Delta v > 1$)

| 4000 cm ⁻¹ | 2500 cm ⁻¹ | 2000 cm ⁻¹ | 1500 cm ⁻¹ 400 cm ⁻¹ |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Y-H Streckschwingungen | Streckschwingungen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen | Streckschwingungen von Doppelbindungen | 'Fingerprint' |
| O-H N-H C-H =C-H ≡C-H | C≡C C=N N=C=O | C=O C=N C=C | ganz ähnliche Moleküle geben unterschiedliche Absorptionsmuster in diesem Bereich, da kleine sterische und elektronische Änderungen die Beuge- und Gerüstschwingungen stark beeinflussen |

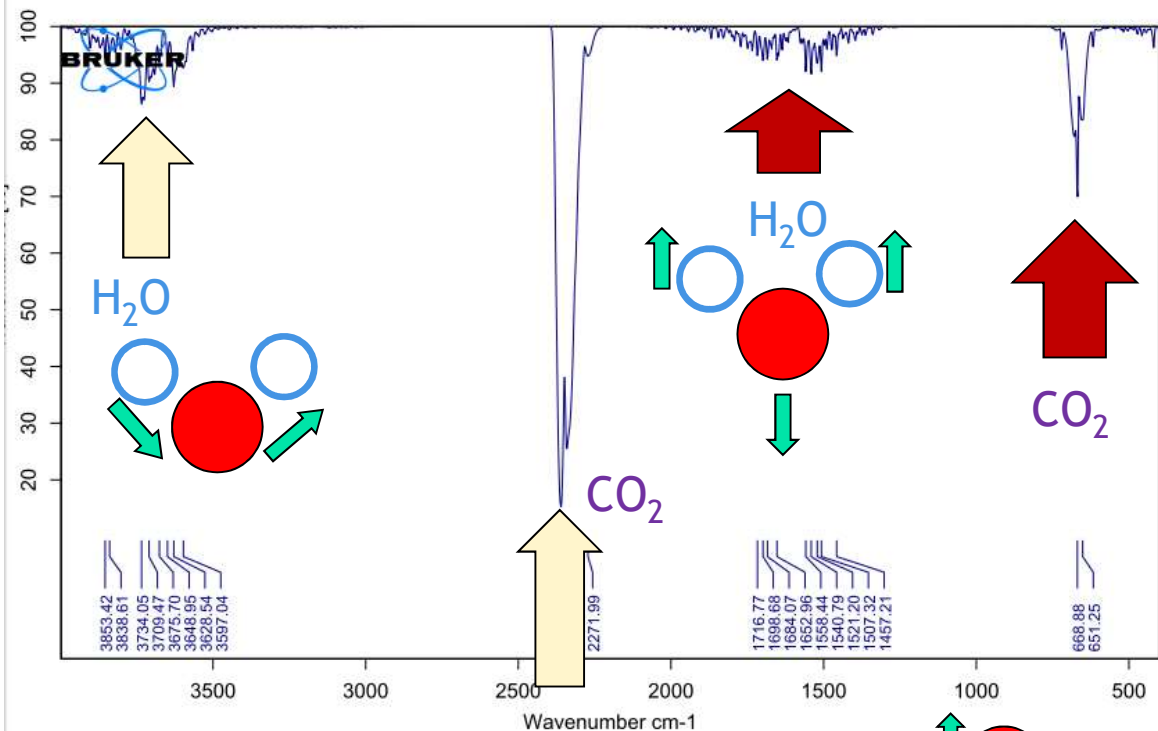
FIR
Kombinations-
schwingungen
und
Rotationen

Aus Bruker: Gremlich 2002

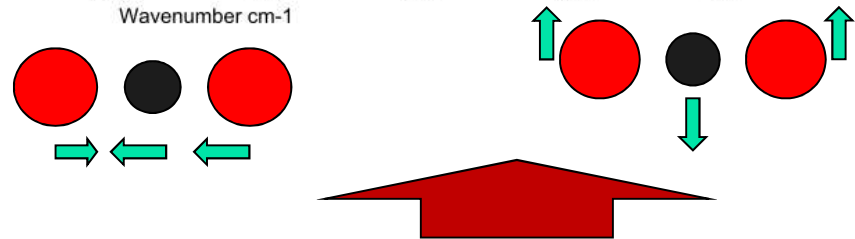
MIR-Absorptionsbeispiele im Bruker-Tutorial

IR-Spektrum von Atemluft

(eigene Messung, Sauerstoff und Stickstoff: IR-inaktiv)

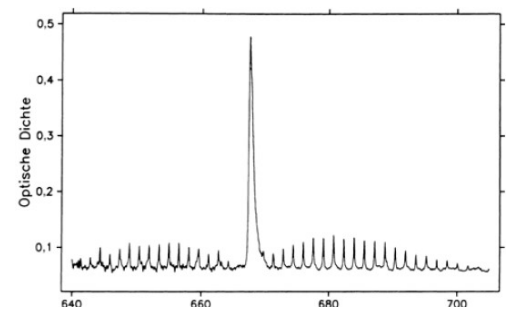


- Moleküle nehmen IR-Strahlung auf, unter Schwingungen mit Änderung Dipolmoment
- O₂ und N₂ sind mittels IR-Spektrometrie nicht messbar (nicht IR-aktiv)
- Wasser und meiste andere Moleküle sind IR-aktiv.
- CO₂ ist mittels IR-Spektrometrie messbar.



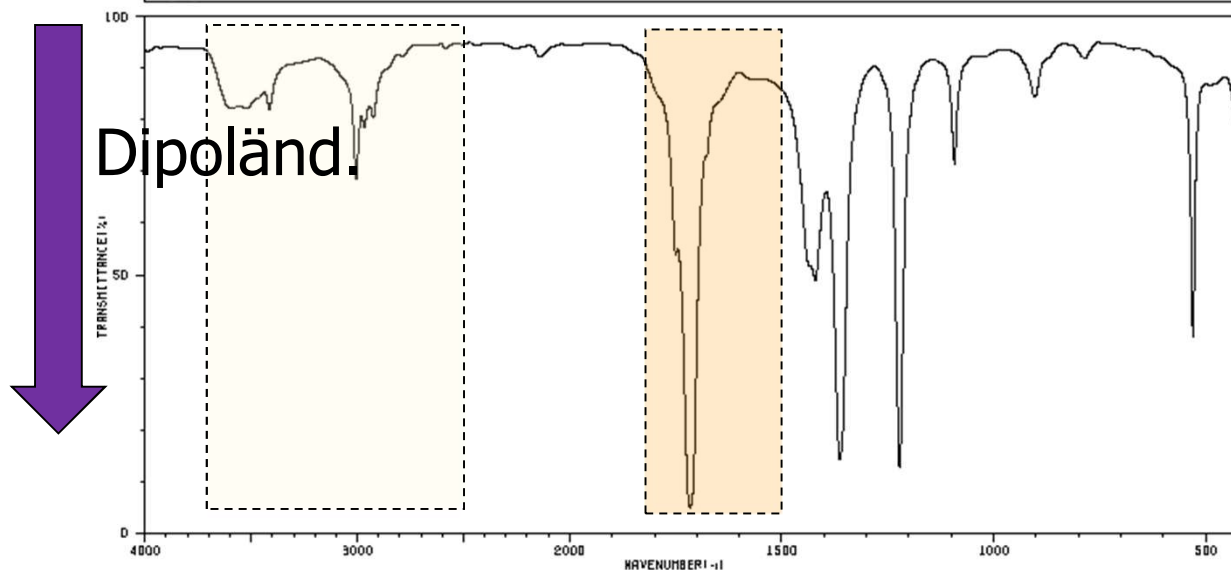
6 bis 7 μm (H₂O) bzw. 15 μm (CO₂),
nahe Erdmaximum (10 μm)
⇒ Absorption

Rotations-/Schwingungsüberlagerung zur Deformationsschwingung von CO₂
Quelle: Haken/Wolf, Springer 2006 „Molekülphysik u. Quantenchemie“

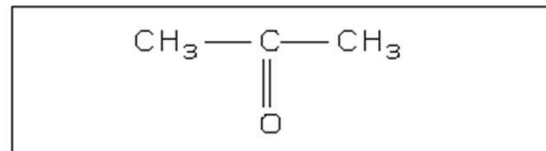


Typische Absorptionsbereiche im MIR am Beispiel von Aceton (überarb. 2023)

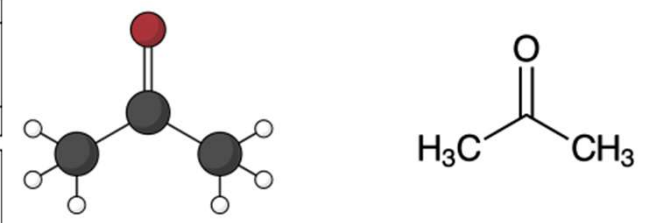
| | | | |
|---------------------------------|------------|-------------|-----------------------------|
| HIT-NO=960 | SCORE= () | SDBS-NO=319 | IR-NIDA-63533 : LIQUID FILM |
| ACETONE | | | |
| C ₃ H ₆ O | | | |



| | | | |
|------|----|------|----|
| 3414 | 79 | 1421 | 47 |
| 3005 | 66 | 1363 | 13 |
| 2966 | 74 | 1223 | 12 |
| 2926 | 77 | 1093 | 68 |
| 1749 | 52 | 903 | 81 |
| 1715 | 4 | 531 | 36 |
| 1434 | 49 | | |



Quelle: SDBS-Datenbank (AIST)
<https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/>



Aceton
 © www.pharmawiki.ch

Keton mit zwei Methylgruppen.

Beispiel für einige typische Schwingungssignale. Noch relativ einfach, weil symmetrisches Molekül.

Wie sind die physikalischen Hintergrundinformationen der beiden Achsen (Transmission bzw. Wellenzahl) mit den Verhältnissen im Molekül in Einklang zu bringen?

Anregungsenergie

Absorptionsbanden im MIR

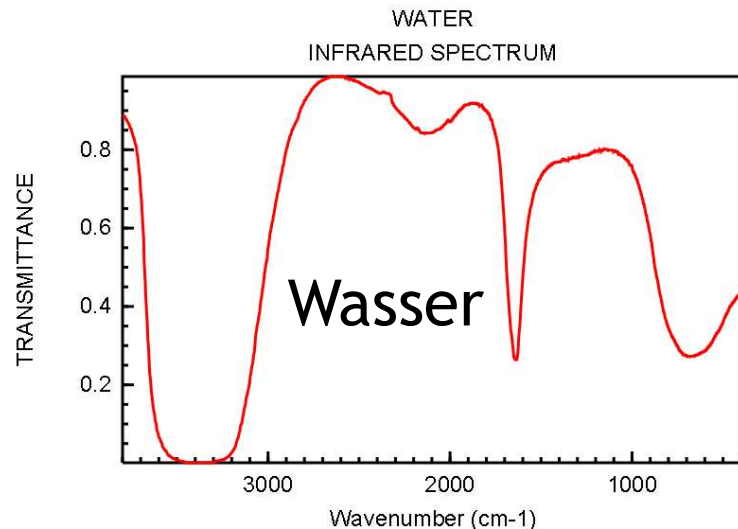
| Funktionelle Gruppe | Wellenzahl cm^{-1} | Intensität | Valenz |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------|
| Alkane, Alkylgruppen | 2850-2960 | stark | } C-H |
| Alkene | 3020-3100 | mittel | |
| Alkine | 1650-1670 | mittel | C=C |
| | 3300 | stark | $\text{C}\equiv\text{C}$ |
| Alkylhalogene | 2100-2260 | mittel | $\equiv\text{C}-\text{H}$ |
| | 600-800 | stark | C-Cl |
| Alkohole | 500 | stark | C-I |
| | 3200-3600 | stark, breit | O-H |
| Aromaten | 1050-1150 | stark | C-O |
| | 3030 | mittel | C-H |
| Amine | 1600, 1500 | stark | $\text{C}=\text{C}$ |
| | 680 - 850 | stark | Nachbar-H |
| Carbonyl-Verbindungen | 3310-3500 | mittel | N-H |
| | 1030, 1230 | mittel | C-N |
| Carbonsäuren | 1670-1800 | stark | C=O |
| Nitril | 2500-3100 | stark, sehr breit | O-H |
| Nitrogruppen | 2210-2260 | mittel | $\text{C}\equiv\text{N}$ |
| | 1560, 1350 | stark | $-\text{NO}_2$ |

Tabelle 10.3. Wellenzahlen einiger typischer Gruppen-Schwingungen

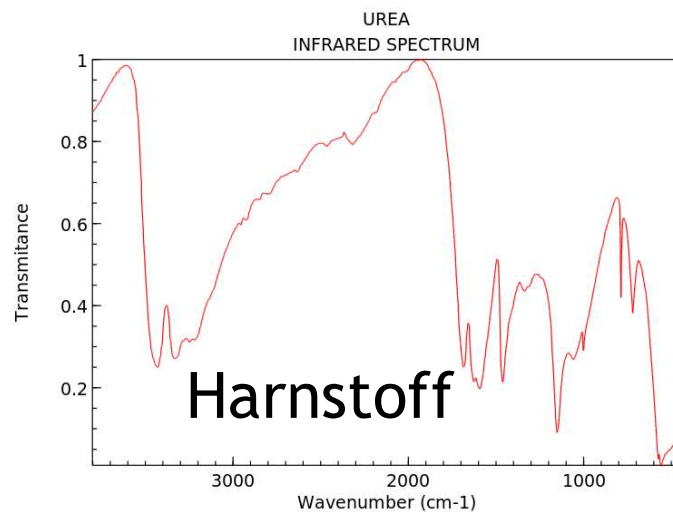
| | |
|-----------------|----------------------------|
| C-H Valenz | 2850–3000 cm^{-1} |
| C-H Deformation | 1350–1460 cm^{-1} |
| C-C Valenz | 700–1250 cm^{-1} |
| C=C Valenz | 1600–1700 cm^{-1} |

In Biochemie fast immer auftretende Signale
Quelle: Haken/Wolf, Springer 2006 „Molekülphysik u. Quantenchemie“

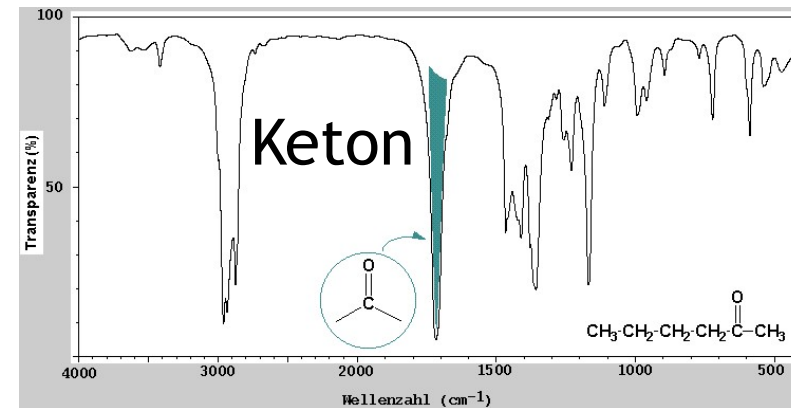
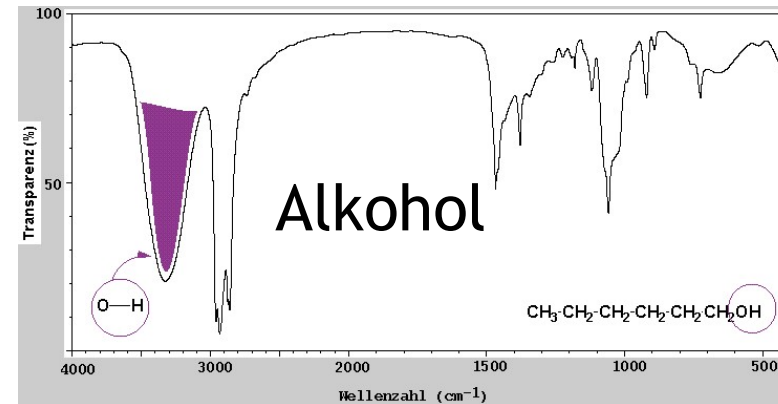
Weitere einfache Beispiel-Spektren



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

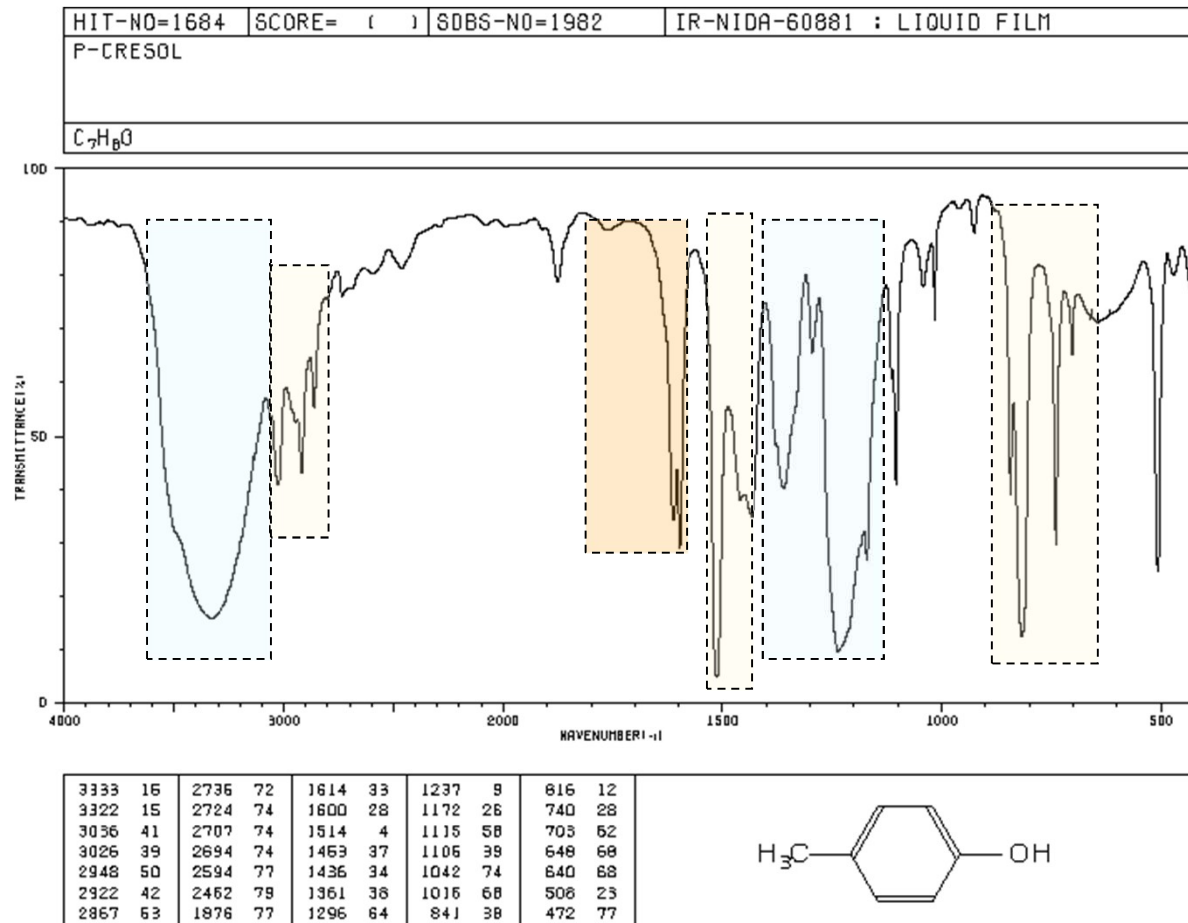


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



Beispielspektren für C-H-O-Verbindungen
Quelle: www.chem.uzh.ch/robinson/lectures (Mai 2021),
dort interaktiv animiert

Typische Absorptionsbereiche im MIR am Beispiel von p-Cresol (neu 2023)



Aromat mit Hydroxy- und Methylgruppe.

Ordnen Sie die Signalbereiche zu.

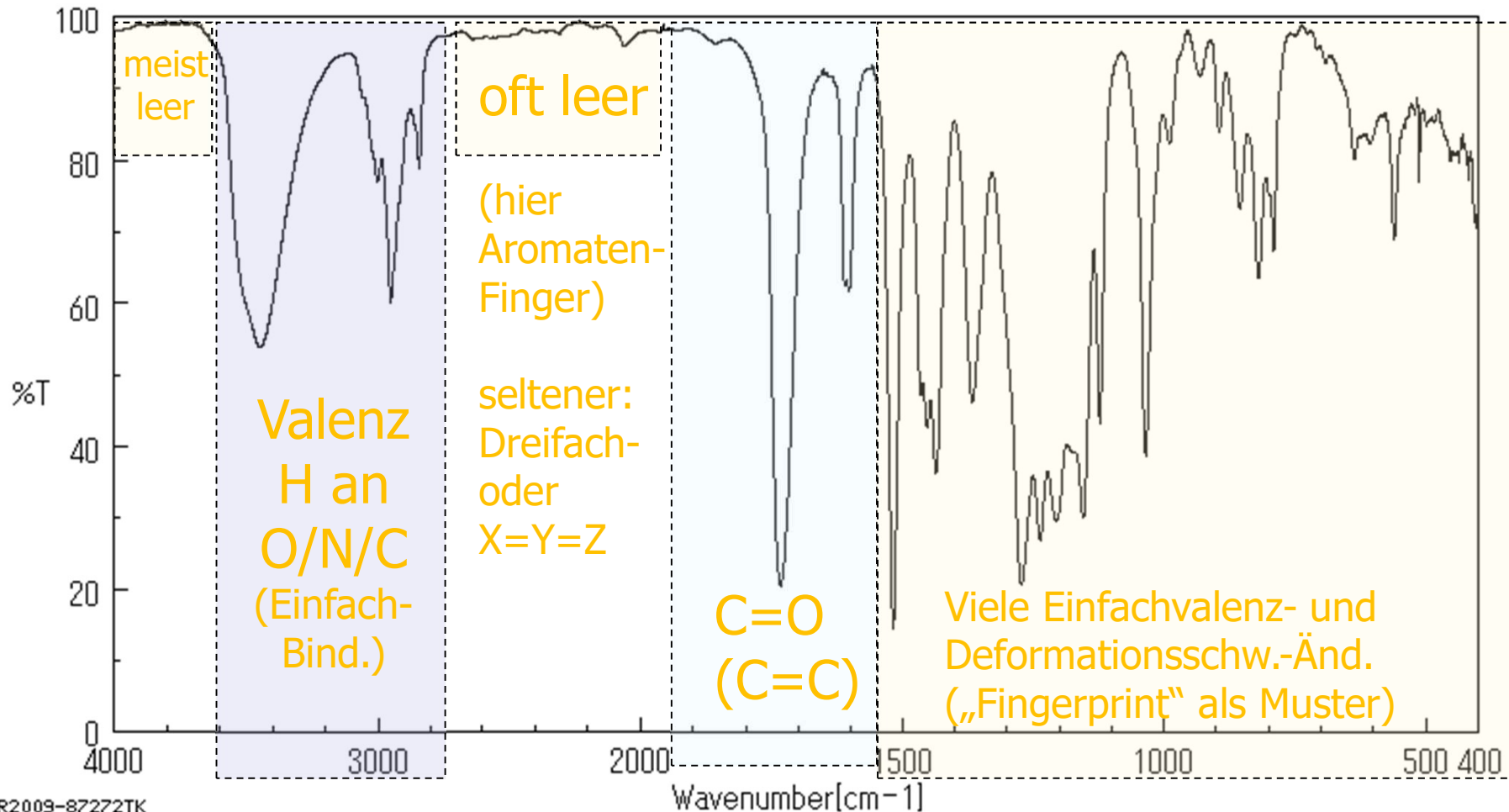
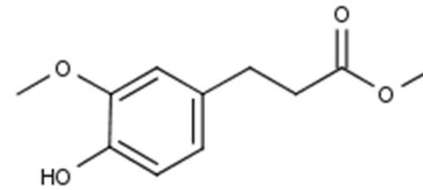
Welche Signale haben intensive oder weniger intensive Transmission (und warum)

Welche Signale brauchen eher mehr oder weniger Energie zur Anregung (und warum)?

Quelle: SDBS-Datenbank (AIST)
<https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/>

Charakteristische Absorptionsbereiche im MIR (neu 2023)

Quelle: SDBS-Datenbank (AIST)
<https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/>



IR2009-87272TK

Vergleich zweier Alkohole Lebensmittelbestandteil oder Gift?

Instrumentelle
Bioanalytik (Spek.)

Biotechnologie 6. Sem.

Ethanol

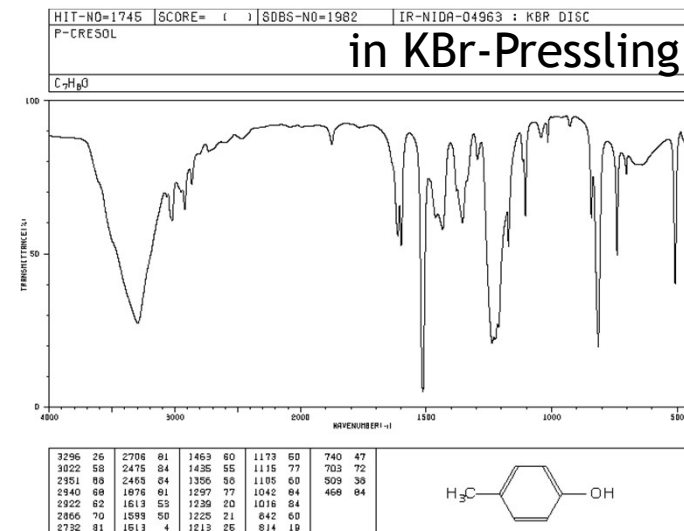
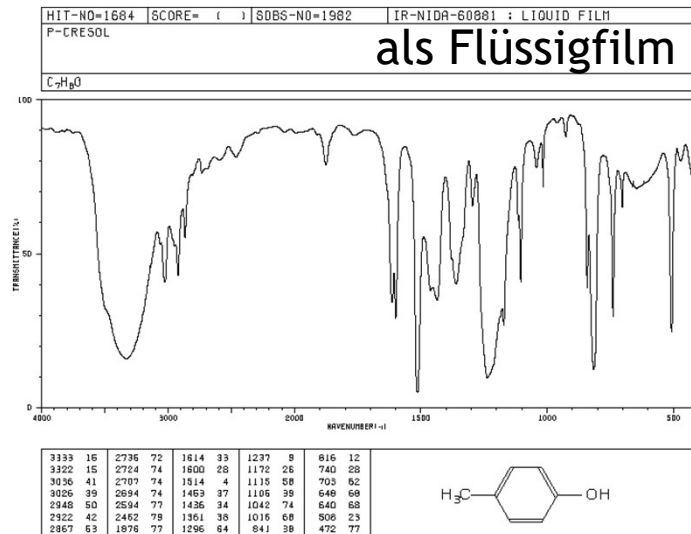
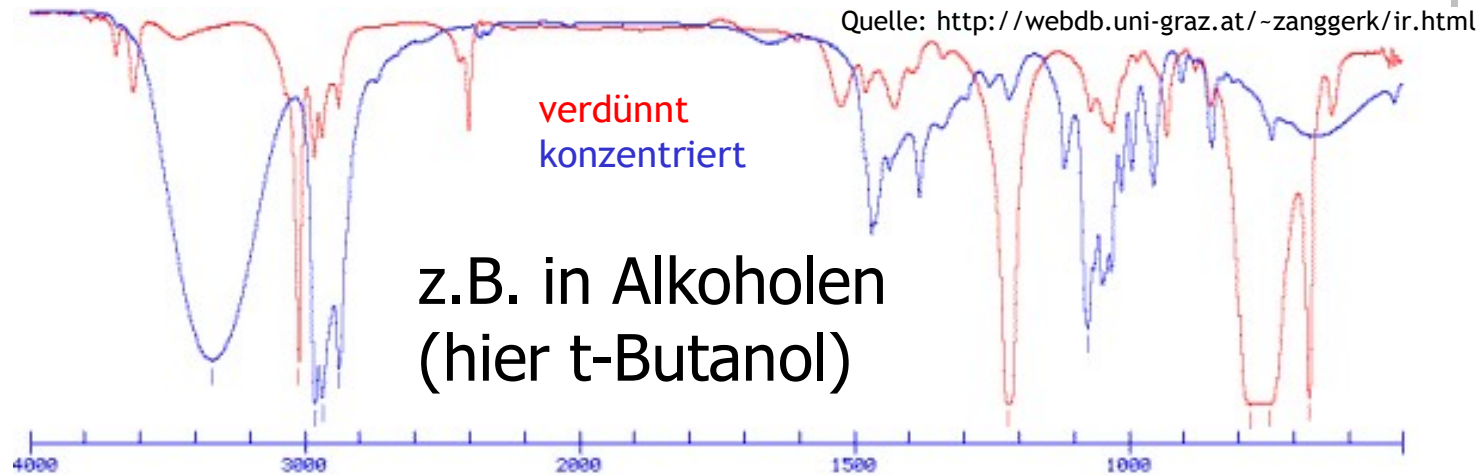
Ethanal

Quelle: SDBS-Datenbank (AIST), <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/>

Methanol

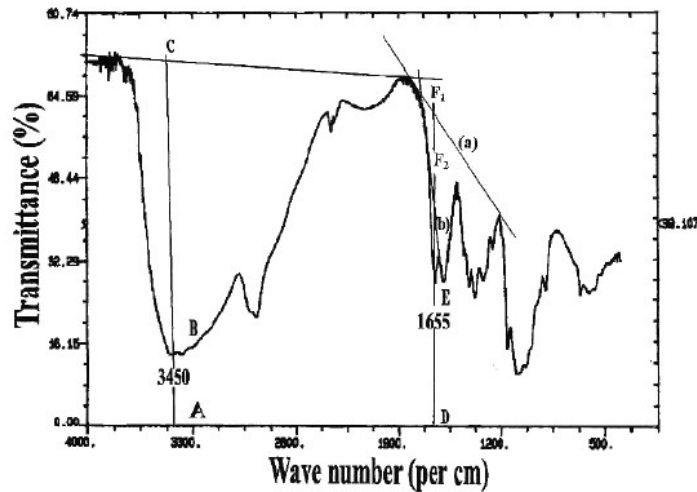
Methanal

Einfluss von H-Brückenbildung ist konzentrations- und matrixabhängig

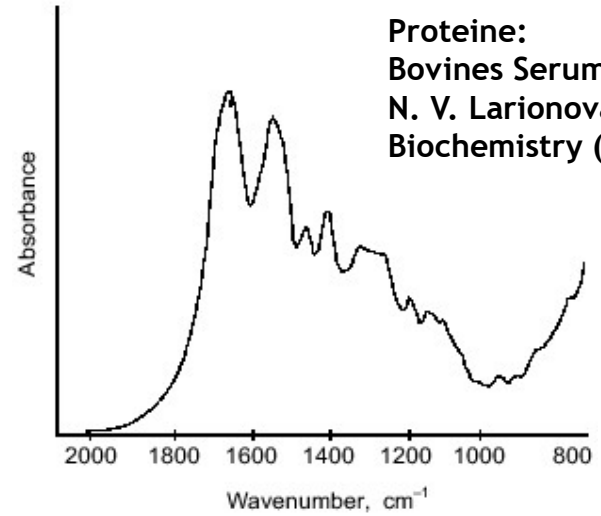


Quelle: SDBS-Datenbank (AIST), <https://sdb.db.aist.go.jp/sdbs/>

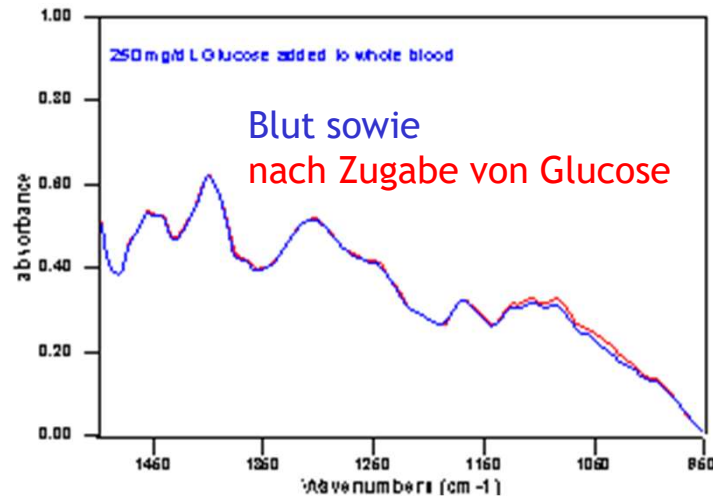
IR-Spektren von biologischen Proben



Polysaccharide:
Chitosan (natural comprising copolymers of glucosamine and N-acetylglucosamine)
T.A. Khan,
J Pharm Pharmaceut Sci 5 (2002) 205-212



Proteine:
Bovines Serum-Albumin (BSA)
N. V. Larionova et al.,
Biochemistry (Moscow) 64(1999)1022



Selbst in komplexen
Matrices sind
Änderungen messbar

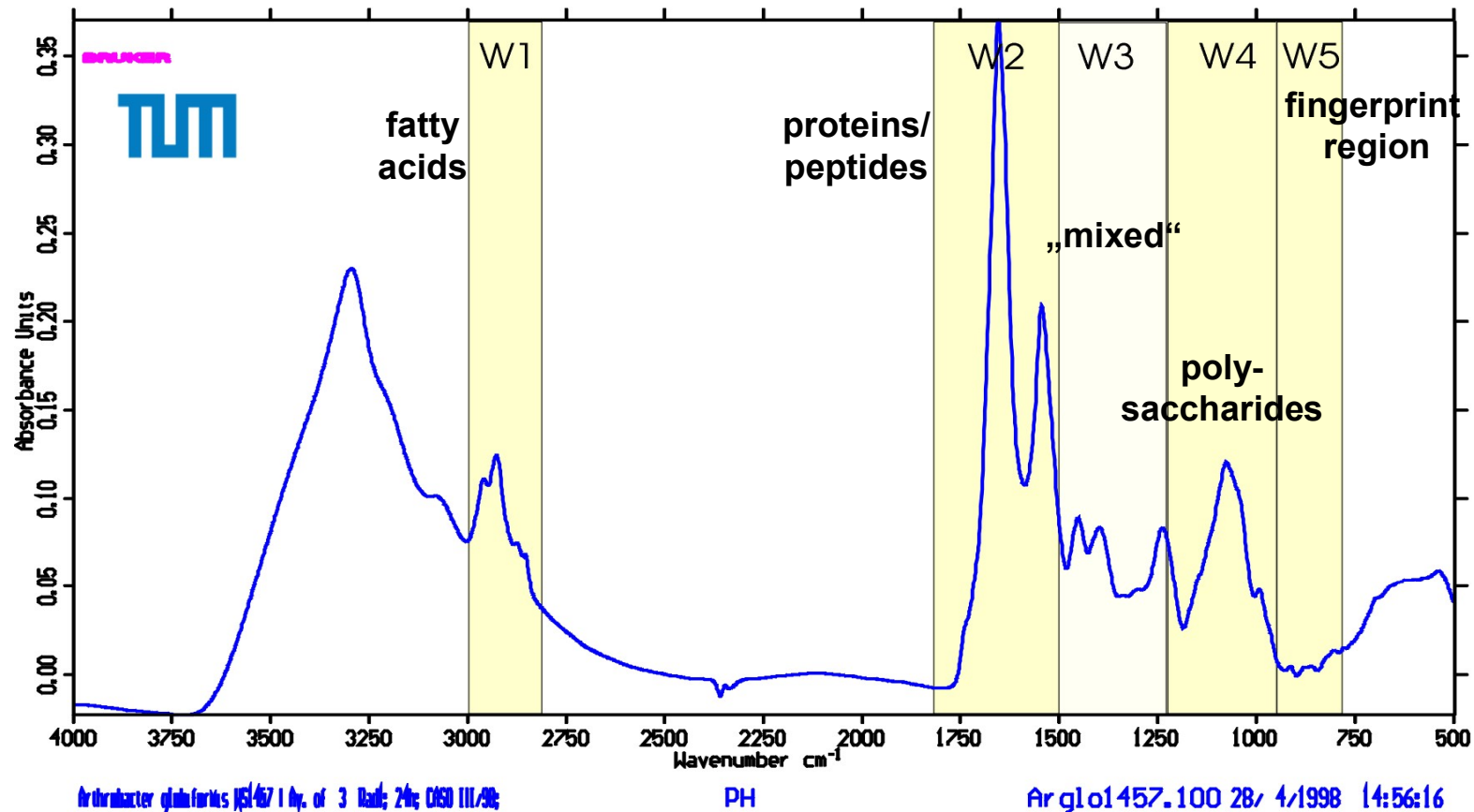
Source
<http://www.risoe.dk/ofd/competence/FTIR.htm>

Identifikation von Mikroorganismen / Stämmen

FT-IR-Spektrum von Hefe

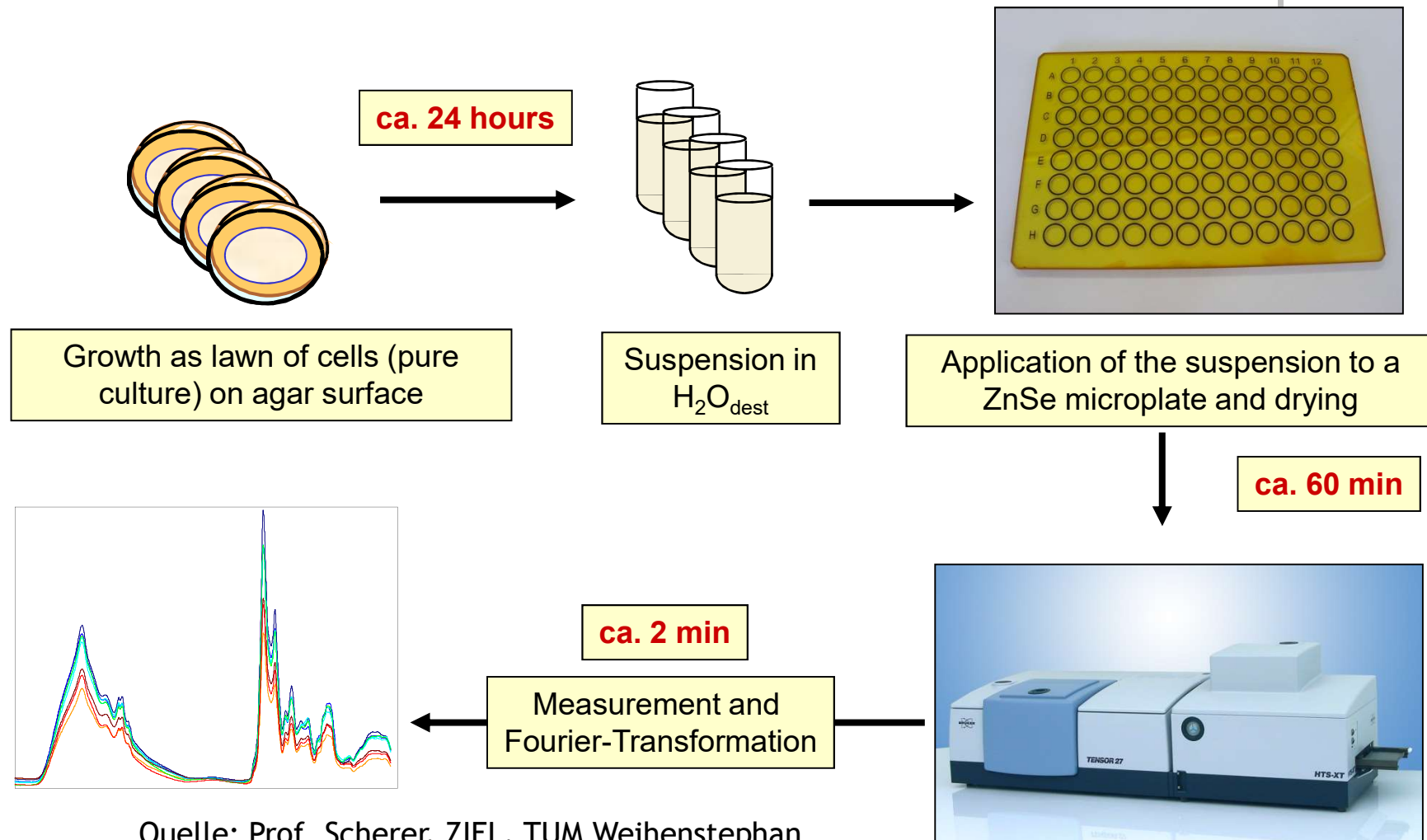
Instrumentelle
Bioanalytik (Spek.)

Biotechnologie 6. Sem.



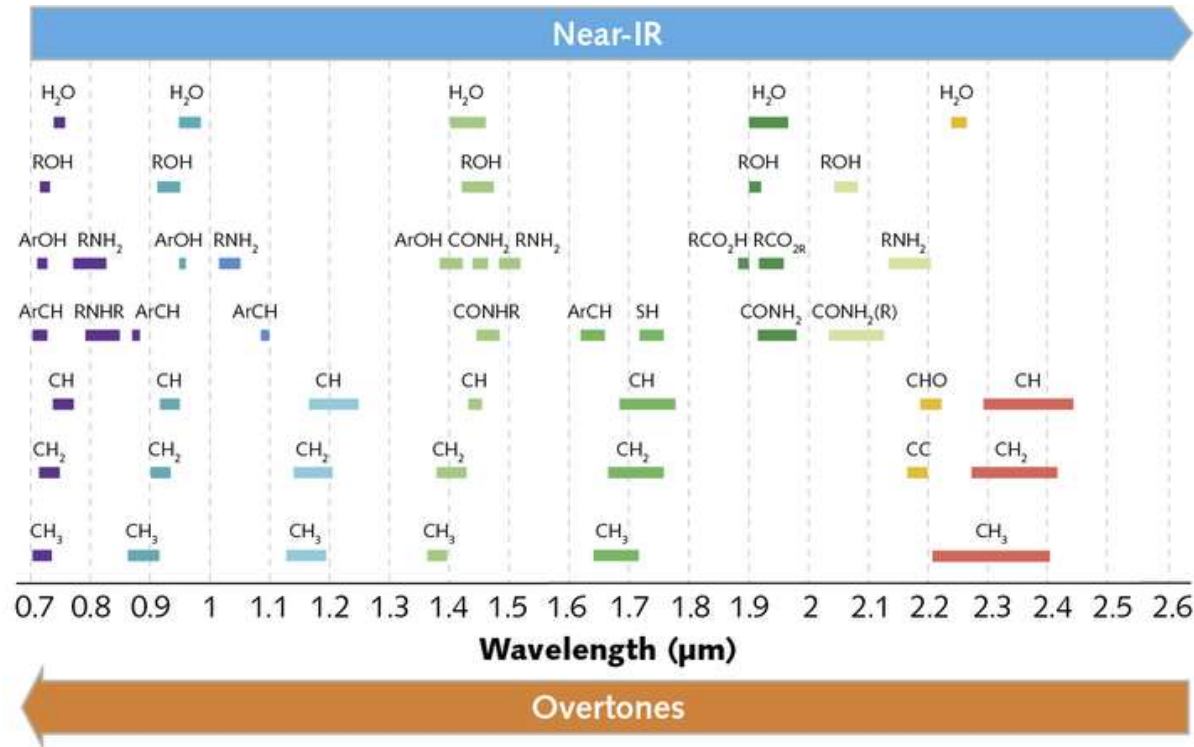
Quelle: Prof. Scherer, ZIEL, TUM Weihenstephan

Prinzip der Speziesidentifikation mittels FT-IR (durch Datenbankabgleich)



Wichtig: vergleichbare Wachstumsmedien, Alternative: MALDI-MS, „Biotyper“

NIR-Spektren (Obertöne)

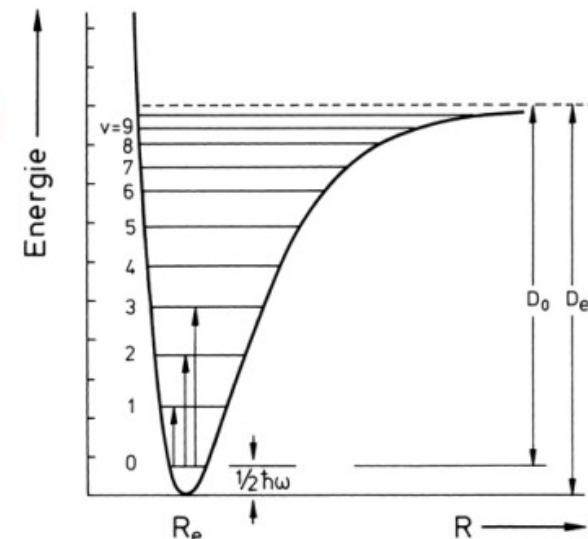


Bei höheren Konzentrationen können Mehrfachanregungen von Schwingungen gemessen werden.

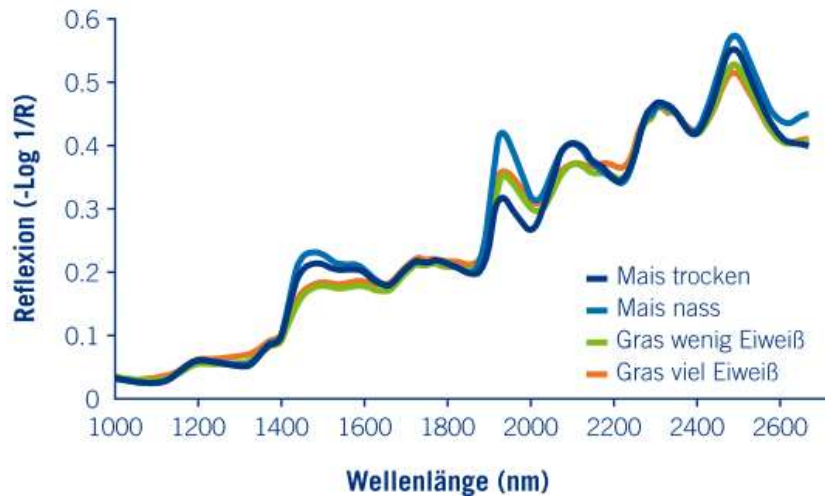
Source
Goeltner, Osram Opto
Semiconductors, Regensburg
www.laserfocusworld.com
(Apr-2021)

Welche Signale sind besonders
interessant für Anwendungen?

Grundanregung und erste beide Obertöne eines anharmonischen Oszillators (Pfeile). Anregungsenergien nehmen etwa mit dem Faktor v zu.
Quelle: Haken/Wolf, Springer 2006 „Molekülphysik und Quantenchemie“



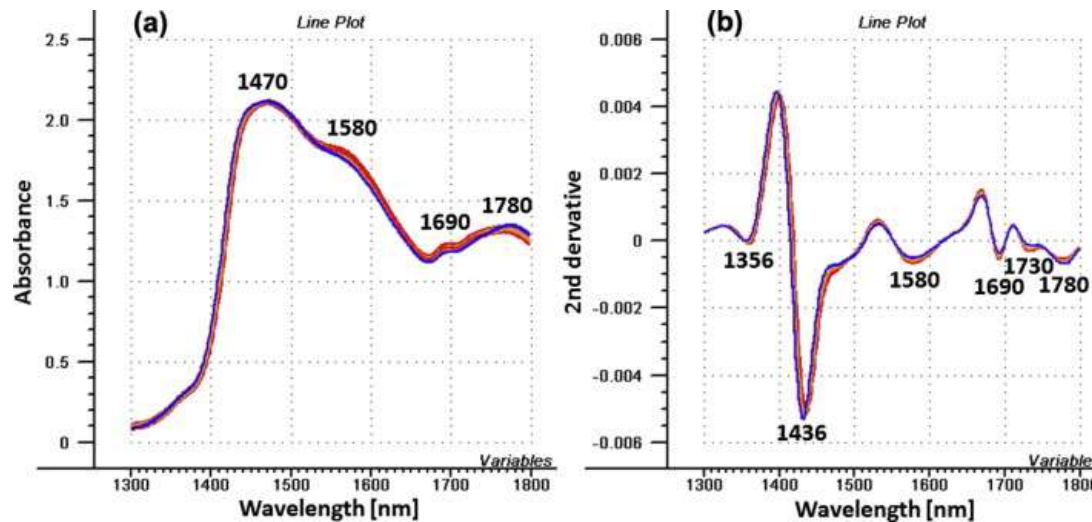
NIR-Spektren (Obertöne)



Von komplexen Mischungen werden Gesamtmuster gemessen, hier als Reflektionsspektren (nur grobe Zuordnungen zu Stoffklassen möglich)

Quelle
<https://www.eurofins.de/agro/analyse/n/boden/nirs-bodenanalytik/>

Welcher Wellenzahl und molarer Energie (in kJ/mol) entsprechen 1000 und 2500 nm?



Die Alterung von Honig wurde hier vermessen. Als zusätzliche Abb. wird die Ableitung dargestellt (ein häufiges Verfahren, auch mit höheren Abl.)

Source
Food Chemistry 194 (2016) 873-880
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.092>

Erklären Sie den Übergang von a) zu b) an Beispielstellen im Spektrum. Was sind die Vorteile von Ableitungsspektren?

NIR-Analyse von Lebensmitteln

Schnell, einfach, kostengünstig, zerstörungsfrei

Instrumentelle
Bioanalytik (Spek.)

Biotechnologie 6. Sem.



Getreidemehlanalytik
in der Rosenmühle
(Landshut)
Messgenauigkeit bei
Proteingehalt etwa
(13,5 +/- 0,3) %

Foto: M. Schrader

Projekt zwischen HSWT und Fraunhofer IOSB
„Zerstörungsfreie Messmethode zur schnellen
Qualitätsbewertung und Haltbarkeitsabschätzung
von Lebensmitteln mithilfe von Food-Scannern“



Quelle und weitere Infos:

https://forschung.hswt.de/forschungsprojekt/1076-food-scanner?person_id=51

bzw.

Goisser, S.; Mempel, H.; Bitsch, V. (2020): Food-Scanners as a Radical Innovation in German Fresh Produce Supply Chains. International Journal on Food System Dynamics 11 (2), S. 101-116.

[DOI: 10.18461/ijfsd.v11i2.43](https://doi.org/10.18461/ijfsd.v11i2.43)

Vielfältige Anwendungen von (N/FT-)IR

- Abgleich der Identität
- Molekülstrukturbestimmung
- Änderung von Strukturen (Bindung von Cofaktoren o.ä.)
- Einfache Gasanalytik über IR-Sensoren (z.B. CO₂)
- Qualitätskontrolle von Tabletten
- Wasser-, Fett- und Proteingehalt in Lebensmitteln
- Quantifizierung von Pharmaproteinen
- Polymeranalytik
- Online-Analytik in der Prozesskontrolle
- Isotopeneffekte
- Außerdem: IR-Mikroskope
- Typ. Geräte-Bauweise
 - meist Desktop
 - etwa 1 x 0,6 x 0,3 m für FT/IR
 - etwa 0,5 x 0,5 x 0,3 m für NIR
- viele Hersteller, z.B.
 - D: Bruker Optics
 - USA: Perkin-Elmer, Beckmann
 - Asien: Shimadzu
 - Lebensmittel: Foss, Perten
- Preis: etwa 10 - 50 T€

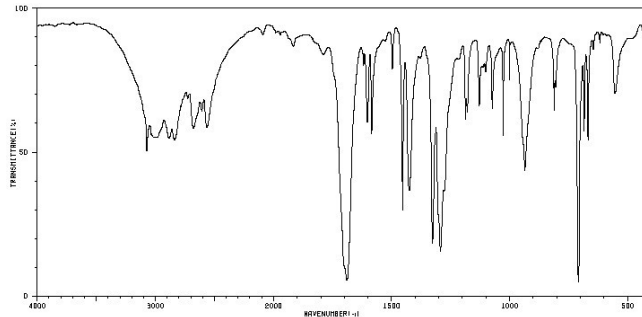
Einfache Routineanalytik: NIR

Aufwändigere Strukturinformation: MIR

Lit-Tipp:

Bec et al. Near-Infrared Spectroscopy in Bio-Applications,
Molecules 2020, 25, 2948; doi:10.3390/molecules25122948

Mögliche Prüfungsfragen zu IR (unvollständig)



sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/

Aus Lernzielen

- Was sind die Grundlagen der IR-Spektroskopie?
 - Was ist IR-aktiv, was nicht?
 - Wie hängen Molekülschwingungen und IR-Absorption zusammen?
 - Wieso unterscheiden sich Moleküle / Feststoffe untereinander
- Wie ist ein Spektrometer aufgebaut und wie misst es was?
- Welche Materialien sind IR-aktiv bzw. (teilweise) inaktiv?
- Erläuterung von Beispielspektren und Spektrenbestandteilen
- Wofür wird IR genutzt, mit welchen Besonderheiten, Stärken und Schwächen?
- Wann kommt NIR zum Einsatz, was ist Unterschied zu MIR?

Raman-Spektroskopie



Chandrasekhara Venkata **Raman**
Nobelpreisträger 1930 in Physik

"for his work on the scattering of light and for the discovery of the effect named after him."

Bildquelle und weitere Infos:

<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/raman/biographical/>

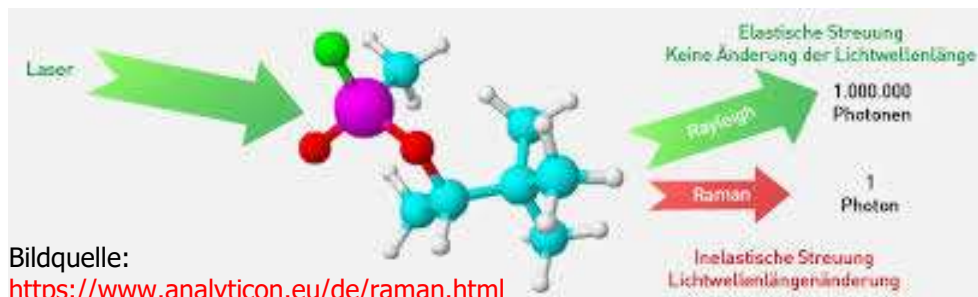
- ◆ Alternative Mustererkennung bzw. Quantifizierung
 - Komplettes physikalisches Messprinzip
 - instrumentell ist Laser notwendig sowie sehr empfindliche Detektion
 - Signallagen und Datenauswertung ähnlich wie (M)IR

- ◆ Literatur:
 - Lehrbücher der Phys. Chemie (Wedler, Atkins)
 - Spezial-Monographien, z.B. Schrader, Larkin, sowie Smith/Dent „Modern Raman Spectr.“, Wiley 2005
 - Videos
 - <https://www.bruker.com/de/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>

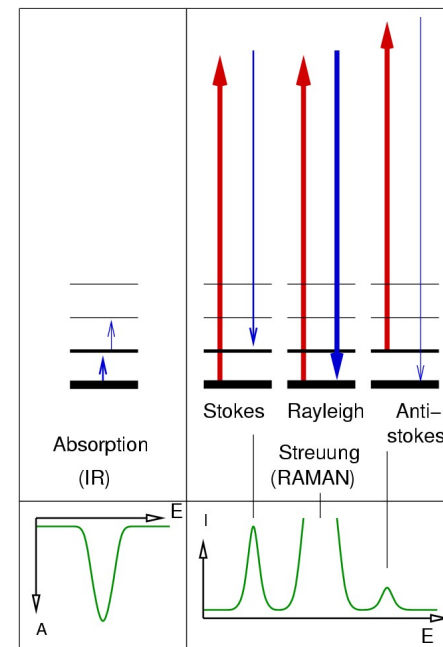
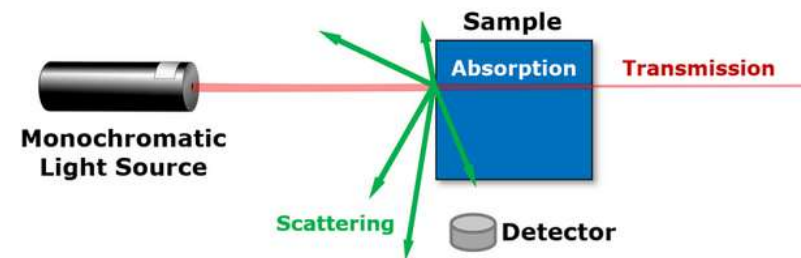
- ◆ Anwendungen

Grundlagen der Raman-Spektroskopie

- Laserstrahlung trifft direkt auf Molekül, Energieübertrag, wenn sich Polarisierbarkeit ändert
- Drei Optionen
 - Licht wird gestreut (nach Rayleigh)
 - Energieaufnahme bei Kontakt (Stokes)
 - Energieabgabe bei Kontakt (anti-Stokes)
- Moleküle mit veränderlicher Größe können daher absorbieren, was komplementär zu IR ist.
- Molekülschwingungen (Atome) ohne zeitlich veränderliches Polarisierbarkeit sind Raman-inaktiv

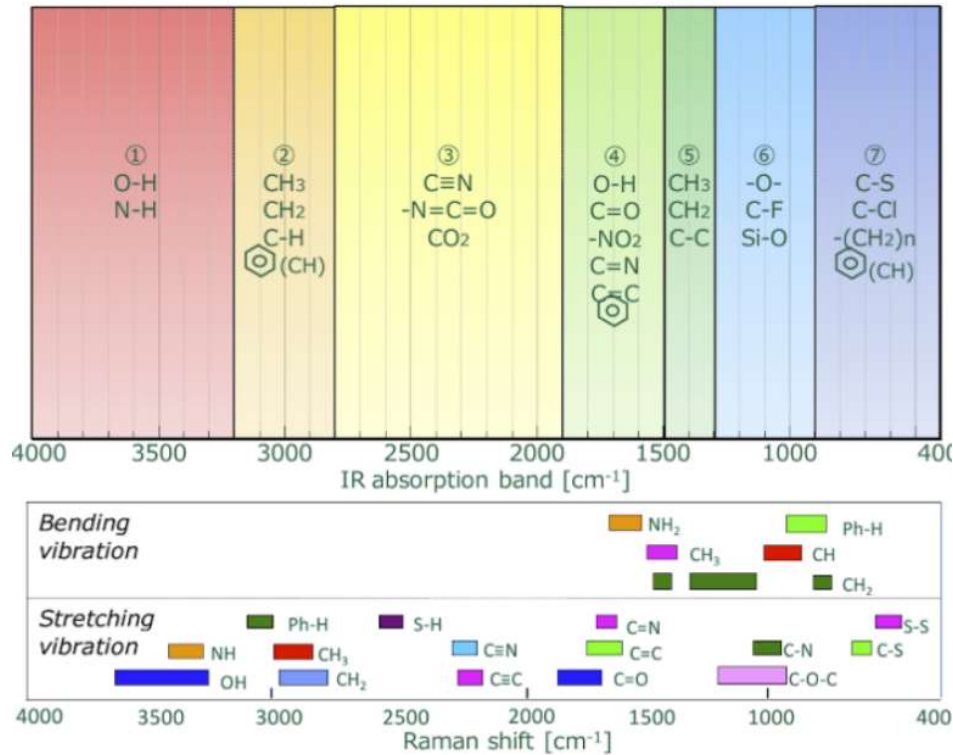


Bildquelle: https://www.bruker.com/de/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html_raman.png



Bildquelle: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif_bilder/Methoden_ac/ir_raman.png

Vergleich Raman- mit MIR-Spektroskopie

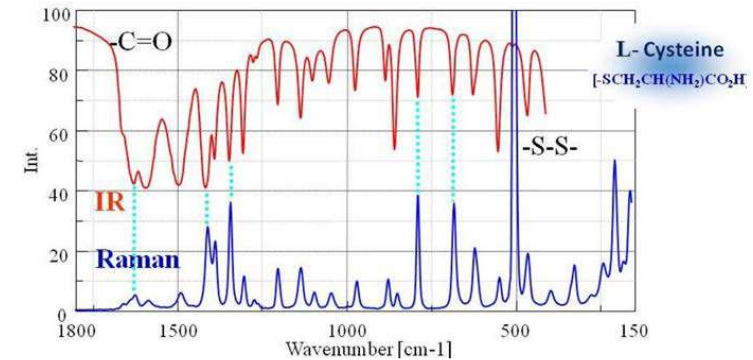


Oben sind IR-Absorptionsbereiche, unten Raman-Shifts für typische funktionelle Gruppen angegeben.

Bildquelle: <https://jascoinc.com/products/spectroscopy/raman-imaging-microscope/what-is-raman-spectroscopy/>

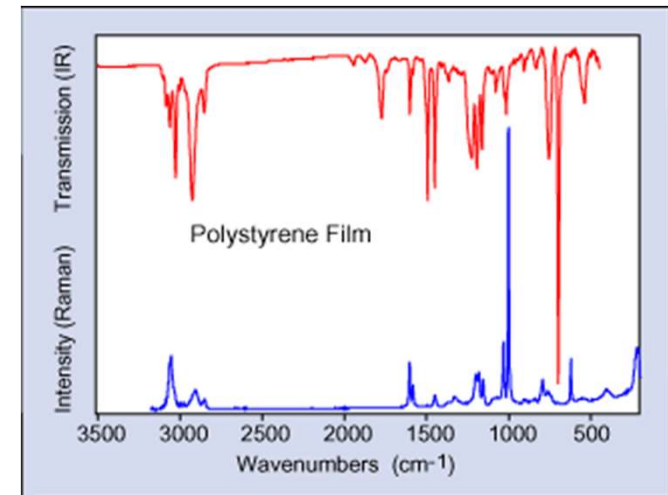
Oben ist das IR-Spektrum von Polystyren in Transmission angegeben unten das Raman-Spektrum mit gleicher Wellenzahl-Achse (aber Intensitäten)

Bildquelle: <https://www.inphotonics.com/raman.htm>



Oben ist das IR-Spektrum von L-Cystein in Transmission angegeben unten das Raman-Spektrum mit gleicher Wellenzahl-Achse (aber Intensitäten)

Bildquelle: <https://jascoinc.com/products/spectroscopy/raman-imaging-microscope/what-is-raman-spectroscopy/>



Anwendungen von Raman-Spektroskopie

- ◆ Musterkontrolle mit Handheld instruments
 - Materialcharakterisierung im allgemeinen
 - Kontrollanalytik im Wareneingang im Pharma-Bereich (in Behältnissen möglich!)
 - viele andere Branchen möglich



Handheld Spektrometer; Bildquelle:
<https://www.analyticon.eu/en/raman-spectrometer.html>

- ◆ Raman-Mikroskopie
(mit Auflösungen bis hinab zu 20 nm)

- ◆ **Ausgewählte Lit.-Tipps**

- **Bioprozesse:** Graf et. al. (Rentschler),
https://www.rentschler-biopharma.com/fileadmin/user_upload/News/Downloads/PI8311_2499_Graf_et_al._11_21_30Nov21.pdf
- **Pharma:** Buckley & Ryder Applications of Raman Spectroscopy in Biopharmaceutical Manufacturing, Applied Spectroscopy 2017, DOI: 10.1177/0003702817703270

- Einfache Routineanalytik: Handheld
- Aufwändigere Strukturinformation: Labor-Spektrometer
- ◆ Hersteller ähnlich wie IR, z.B. Bruker Optics, Agilent, Perkin-Elmer, Thermo, Jasco, Horiba



Raman-Mikroskop; Bildquelle:
<https://www.horiba.com/deu/semiconductor/products/detail/action/show/Product/raman-spectrometer-modular-systems-1694/>

Vergleich (M)IR, NIR und Raman-Spektroskopie

| Kriterium | (M)IR | Raman | NIR |
|-------------------------|-----------------|--------------|-----------|
| Probenvorbereitung | unterschiedlich | sehr einfach | einfach |
| Aufwand Gerätetechnik | moderat | hoch | gering |
| Beste Schwingungen | asymmetrisch | symmetrisch | Obertöne |
| Quantifizierung | gut | gut | exzellent |
| Fingerprints | exzellent | exzellent | gut |
| Vergleichsdaten(banken) | reichlich | noch gering | moderat |
| Wässrige Lösungen | schwierig | einfach | kaum |
| Mobiler Einsatz | möglich | üblich | üblich |

Tabelle entwickelt und erweitert, auf Basis Table 1.1 aus:
Larkin „Infrared and Raman Spectroscopy“ Elsevier 2nd ed. 2018

Methoden sind weitgehend komplementär,
je nach Anwendungsfall überwiegen unterschiedliche Vor- und Nachteile

Lit-Tipps

- Bioprozesse mit Raman oder MIR: Graf et. al. (Rentschler, 2021), s. oben
- Pharma mit portablen NIR oder Raman: Deidda et al. (2019), <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.035>