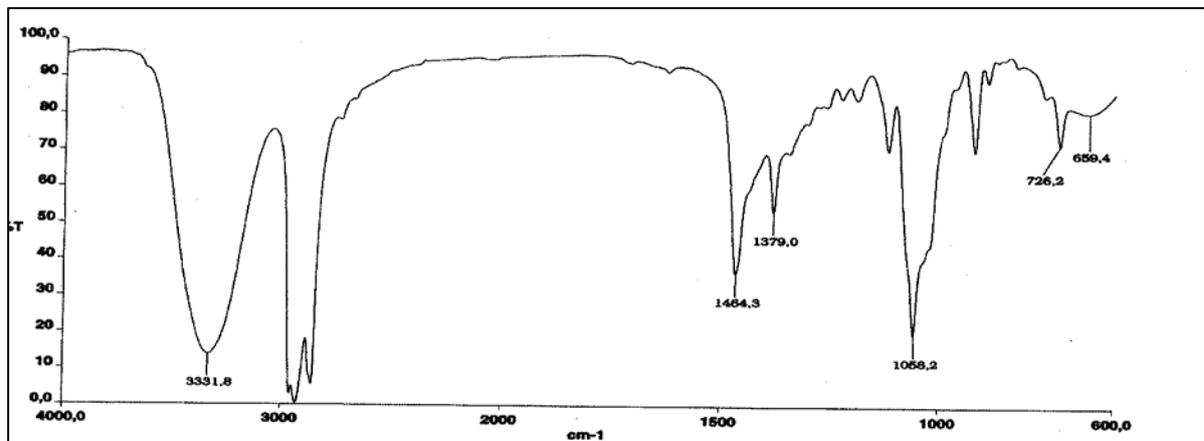


Philipp Heinrich WESTEBBE

FT-IR-Spektroskopie und Organisation der IRUG-Datenbank



Bayerische Staatsgemäldesammlungen
Doerner Institut
unter der Leitung von Dr. rer. nat. habil. Heike STEGE, Ursula BAUMER, Dr. Johann KOLLER

Barer Strasse 29
D-80799 München

Dozent: Prof. Dipl.-Restaurator Erwin EMMERLING

München, Oktober 2002

INHALTSVERZEICHNIS

FT-IR-Spektroskopie	3
Einleitung	3
Das elektromagnetische Spektrum	3
Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekül	3
Spektroskopische Daten	5
Spektroskopische Daten von Sauerstoffverbindungen (Alkohole, Ether etc., außer Carbonylverbindungen)	5
Apparativer Aufbau	7
Spektren	8
Präparationsmethoden	9
Anwendungen	9
Küvetten	11
Küvettenfenster	12
Probenvorbereitung zur Aufnahme von IR –Spektren	14
KBr-Preßtechnik : Das Prinzip	15
Zubehör zur Makro-Preßtechnik	15
Eigenschaften für das Einbettungsmittel für die Preßtechniken	15
Kaliumbromid (KBr) als Einbettungsmittel	15
Die Herstellung eines KBr-Preßlings	16
Halb-Mikro-Preßtechnik	18
Mikro-Preßtechnik	19
Organisation der IRUG-Datenbank	22
Die Geschichte von IRUG und der spektralen Datenbank	22
Teilnahme an IRUG	23
Die IRUG-Datenbank: Eine gemeinschaftliche FT-IR-Datenbank	23
Beitragende Anstalten	23
Wie JCAMP-DX files editiert werden	24
Erstellte FT-IR Spektren für die IRUG- Datenbank	25
Verwendete Literatur	25

FT-IR-Spektroskopie

Einleitung

Die folgende Arbeit wurde von Philipp H. WESTEBBE, Student am Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, TUM, im WS 2002/03 im Interdisziplinären Seminar durchgeführt. In Zusammenarbeit mit dem Doerner Institut war es Ziel Mitglied der seit 1993 bestehenden IRUG-Datenbank zu werden. Durch eine Mitgliedschaft soll der Zugriff auf die von zahlreichen Institutionen zusammengetragenen IR-Spektren ermöglicht werden um mittels dieser Referenzen weitere materialspezifische Untersuchungen durchführen zu können. Im Weiteren wird die FT-IR-Spektroskopie und die Erstellung von Spektren beschrieben. Heike Bronk, Ursula Baumer und Johann Koller sei für ihre umfangreiche Unterstützung herzlich gedankt.

Das elektromagnetische Spektrum

„Die Absorption von elektromagnetischen Strahlen durch die Materie (Atome und Moleküle) bewirkt je nach Wellenlänge unterschiedliche Veränderungen. Wird relativ kurzwellige und somit energiereiche ultraviolette Strahlung (UV, ca. 180 nm) von Materie absorbiert, wird die Lichtenergie verwendet, um Elektronen in den Atomen und Molekülen energetisch in einen höheren Zustand überführt.

Werden Strahlen aus dem IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums von der Materie absorbiert, kann bei idealen Bedingungen die Lage oder die Bindungslänge zwischen Atomen oder Atomgruppen in Molekülen verändert werden. Die Veränderung der Bindungswinkel oder Bindungslängen verläuft nicht unilateral, sondern schwingungsartig hin und her (Hin- und Rückschwingung). Ein Teil der Materie zugeführten Energie durch die IR-Strahlung wird demnach in Bewegungsenergie umgesetzt. Diese Wechselwirkung zwischen der aufgenommenen Energie aus der elektromagnetischen UV/VIS Spektroskopie Strahlung und der Bindungsschwingung ist das Wesentliche der IR-Spektroskopie.“¹

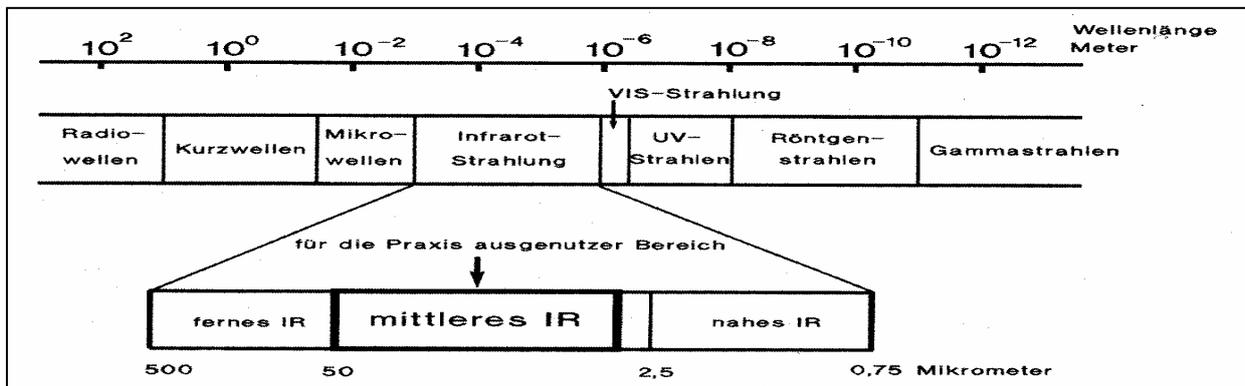


Abb.1 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Charakterisierung der elektromagnetischen Strahlung, S. 11.

Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekül

„Der IR-Spektroskopie liegt die Absorption der Energie von Photonen zur Anregung von Molekülschwingungen zugrunde. In der Praxis wird wegen der Resonanzbedingung die Probe nicht mit monochromatischer IR-Strahlung

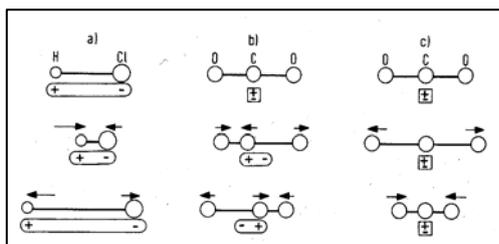


Abb.2 nach GÜNZLER / BÖCK 1983: Dipolmomentänderung bei Molekülschwingungen, S. 17.

- Chlorwasserstoff: das Dipolmoment ändert sich bei der Schwingung.
- Kohlendioxid, asymmetrische Schwingung: im Gegensatz zur dipolfreien Gleichgewichtslage entfernen sich der negative Ladungsschwerpunkt der O-Atome und die positive Ladung des C-Atoms bei der Schwingung voneinander.
- Kohlendioxid, symmetrische Schwingung: die Schwerpunkte der negativen (O) und positiven (C) Ladungen fallen in jeder Phase räumlich zusammen: keine Dipolmomentänderung.“²

¹ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 9.

² GÜNZLER / BÖCK 1983, S. 17.

In Abbildung 2 sind die Bereiche aufgezeigt, in denen die verschiedenen Schwingungsformen im IR-Spektrum auftreten.

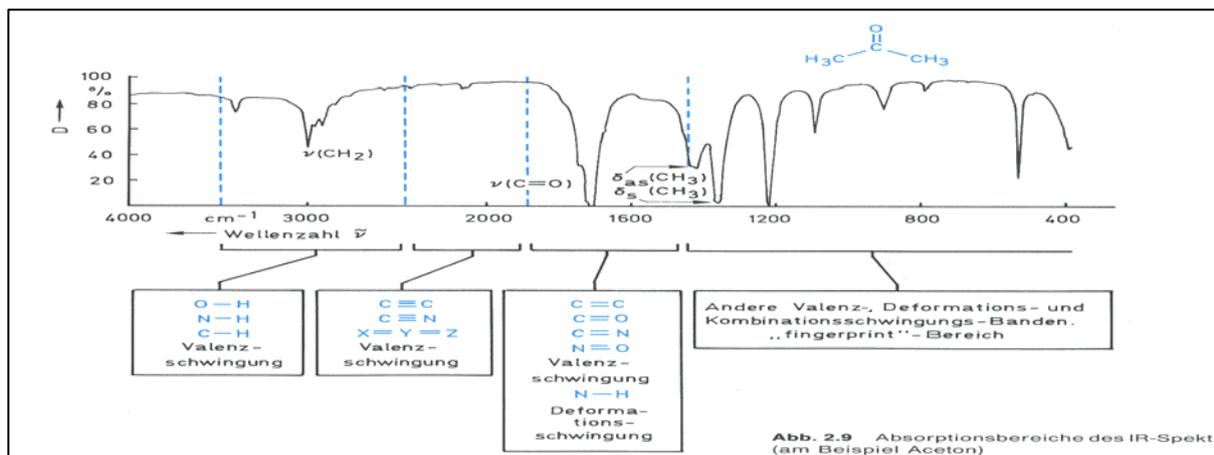


Abb. 3 nach HESSE / MEIER / ZEEH 1995: Absorptionsbereiche des IR-Spektrums (am Beispiel Aceton), S. 38.

„In der Abbildung ist ein verkürztes Blockdiagramm der Gruppenfrequenzen abgebildet. Wie man daraus ersehen kann, überlagern sich teilweise die Gruppenfrequenzen ganz erheblich. Dadurch ist es möglich, die aufgrund der Gruppenfrequenzlage in der Substanz vermuteten funktionellen Gruppen und Gerüste näher zu identifizieren. Dazu stehen genauere Korrelationstabellen zur Verfügung. Der Anwender kann aus dem Spektrum die zu untersuchende Bande, von der er glaubt, dass sie typisch für eine funktionelle Gruppe sei, hinsichtlich der Bandenlage, Bandenintensität und Bandform näher untersuchen und sie mit den Angaben in der jeweiligen Korrelationstabelle vergleichen. Zu unterscheiden sind dabei so genannte Schlüssel- und Kontrollbanden. Während die typische Schlüsselbande für die betreffende Struktur unbedingt vorhanden sein muss, werden die Kontrollbanden benutzt, um das erhaltene Ergebnis abzusichern. Auch das Nichtvorhandensein von eigentlich erwarteten Banden kann Rückschlüsse auf ein Strukturelement geben. Es gilt auf diesem Weg so viele funktionelle Gruppen wie möglich zu identifizieren.

Wellenzahl cm^{-1} :		3600	3400	3200	3000	2800	2600	2400	2200	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600
Nr.	Gruppe	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	-O-H		■	■	■	■	■	■	■	■							
2	-N-H		■	■	■	■	■	■	■	■							
3	≡C-H			■	■	■	■	■	■	■							
4	=C-H			■	■	■	■	■	■	■							
5	-C-H			■	■	■	■	■	■	■							
6	-S-H					■	■	■	■	■							
7	-P-H							■	■	■							
8	-Si-H									■	■						
9	-C=O										■	■					
10	-C-N											■	■				
11	-C=C-												■	■			
12	-N-H													■	■		
13	-C-N														■	■	
14	-C-O															■	■
15	-P-O																■
16	-N-O																

Abb. 4 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Blockdiagramm der Gruppenfrequenzen, S. 156.

Unter Berücksichtigung aller gefundenen Strukturmerkmale und sonstigen gefundenen Daten muss dann versucht werden eine Struktur der Verbindung zu entwerfen. Anschließend ist ein Vergleich mit einem Referenzspektrum (Spektrbibliothek oder Spektrum der Referenzsubstanz) vorzunehmen. Dazu dient neben der Betrachtung der Gruppenfrequenzen ein Vergleich des Fingerprintmusters in den Spektren.

Durch die Interpretation des Referenzspektrums und dem Vergleich mit dem Probenspektrum ist der Befund zu sichern oder neu zu interpretieren. Anschließend sei nochmals der genaue Weg zur Strukturaufklärung zusammengefasst:³

³ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 155.

Spektroskopische Daten

In Folgenden wird im Allgemeinen die Bandenlage, die Bandenform und die Bandenintensität für wichtige funktionelle Gruppen und Gerüstmerkmale in Korrelationstabellen beschrieben. Die Bandenlage spezifischer Schwingungen ist aus den Standardwerken der IR-Literatur zu entnehmen. Im Zweifelsfall (in den Standardwerken werden manchmal unterschiedliche Angaben über die Bandenlage der betreffenden Schwingung gemacht) sind die Werte durch eigene Messungen zu ergänzen. Die Arbeit beschränkt sich auf eine allgemeine Einführung der betreffenden funktionellen Gruppen. Nach einer ersten Betrachtung des Spektrums sollten in der angegebenen Reihenfolge folgende Bandenbereiche überprüft werden.

„Bereich zwischen 3800 und 2250 cm^{-1} “:

Eine Bandengruppe zwischen 3000 und 2850 cm^{-1} weist auf ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst hin. Sind Banden zwischen 3100 und 3000 cm^{-1} vorhanden, liegt ein aromatisches oder ungesättigtes Grundgerüst vor.

Breite Banden zwischen 3300 und 2250 cm^{-1} verweisen auf assoziierte OH-Gruppen oder auf NH-Gruppen hin. Kumulierte Doppelbindungen und Dreifachbindungen haben im Bereich zwischen 2260 bis 1930 cm^{-1} typische Banden

Bereich zwischen 1900 und 1500 cm^{-1} “:

Substanzen mit olefinischen Doppelbindungen haben Banden zwischen 1685 und 1630 cm^{-1} , aromatische Ringe zwischen 1600 und 1460 cm^{-1} . Das Vorliegen spezifischer Strukturen muss durch genaue Untersuchungen über die Bandenlage erfolgen.

Starke Banden 1950 und 1660 cm^{-1} weisen fast immer auf Carbonylgruppen (C=O) hin.

Bereich zwischen 1440 und 1350 cm^{-1} “:

Banden in diesem Bereich deuten auf Methygruppen hin, wobei geminale Dimethyl- oder Trimethylgruppen typische Dubletten ausbilden.

Bereich zwischen 1250 und 1000 cm^{-1} “:

Sehr starke Banden im Bereich von 1270 und 1000 cm^{-1} werden meistens von C-O-haltigen Verbindungen, wie z.B. Ester, Ether, Alkohole und Phenole hervorgerufen.

Schwingungen folgender Verbindungen können mittels Korrelationstabellen genauer untersucht werden und sind der IR-Literatur zu entnehmen.⁴

- Alkanen, Alkenen, Alkinen und Aromaten (Gerüstaufklärung)
- **Sauerstoffverbindungen** (Alkohole, Ether etc., außer Cardonylverbindungen) als Beispiel beschrieben
- Cardonylverbindungen
- Halogenverbindungen
- Stickstoffverbindungen
- Stickstoffverbindungen (mit N-O-Bindungen)
- Phosphor
- Schwefelverbindungen

Spektroskopische Daten von Sauerstoffverbindungen (Alkohole, Ether etc., außer Cardonylverbindungen)

„Die Alkohole und Phenole (aber auch Wasser!) mit ihrer OH-Gruppe besitzen im IR-Spektrum so deutlich ausgeprägte Banden, daß sie fast immer einwandfrei zu identifizieren sind. Es existiert für alle Verbindungen, die eine OH-Gruppe besitzen, eine mehr oder weniger breite Bande von 3650 bis 3200 cm^{-1} . Ihre Lage und die Breite sind sehr stark vom Assoziationsgrad der OH-Gruppe abhängig. Weiterhin existieren für alle Alkohole und Phenole im Bereich von 1450 bis 1200 cm^{-1} kräftige Banden mit relativ großer Breite. Und zwischen 1280 und 970 cm^{-1} sind für Alkohole und Phenole Banden vorhanden, mit der der Stellungstyp (primär, sekundär oder tertiär) bestimmt werden kann. Etwas unter 700 cm^{-1} existieren für alle Alkohole und Phenole noch Banden, die einen breiten Einbruch der Basislinie zeigen.“

Als Schlüsselbande für Ether ist eine starke und breite Bande zwischen 1310 und 1000 cm^{-1} im Spektrum deutlich auszumachen. Als Kontrollbande kann man manchmal noch eine Bande zwischen 950 bis 810 cm^{-1} ausmachen. Cyclische Ether besitzen Banden von 1120 bis 1085 cm^{-1} und von 900 bis 815 cm^{-1} .

⁴ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 158.

Beim Vorhandensein von Peroxiden in Ethern kann neben einer Bande bei 1200 bis 1000 cm^{-1} eine weitere Bande bei ca. 1000 bis 800 cm^{-1} auftreten.

Details sind aus der Korrelationstabelle und den zugehörigen Erklärungen zu entnehmen.⁵

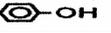
Wellenzahl cm^{-1} :		3600	3400	3200	3000	2800	2600	2400	2200	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600
Nr.	Gruppe	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	prim. -OH	1												2	3		4
2	sek. -OH	1												2	3		4
3	tert. -OH	1												2	3		4
4	 -OH	1												2	3		4
5	R-O-R														5	5	
6	 -O-R													5		5	
7														5			
8	R-O-O-R														6	6	

Abb. 5 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Korrelationstabelle, Sauerstoffverbindungen (außer Carbonylverbindungen), S. 178.

*Schwingungsverhalten der OH-Gruppe in Alkoholen und Phenolen:*⁶

Schwingungstyp: Valenzschwingung von O-H in Alkoholen und Phenolen
 Bandenform: Die Bandenbreite ist von dem Assoziationsgrad abhängig.
 Gewöhnlich liegen breite Banden vor oder es sind mehrere Banden zu einer breiten Bandengruppe gebündelt.
 Intensität: sehr starke Bande
 Bandenbereich: ca. 3650 bis 3200 cm^{-1}
 Anmerkung: Das Maximum und das Aussehen der Bande hängen sehr stark von dem Assoziationsgrad, d. h. von der Anzahl der Wasserstoffbrücken, ab.

Beispiele: Alkohole R-OH, Phenole C₆H₅-OH:

freie OH-Gruppen	3650 bis 3590 cm^{-1}	scharf
assoziiertes OH	3550 bis 3250 cm^{-1}	breit
phenolisch	3560 bis 3400 cm^{-1}	stark
polymeres OH	3400 bis 3200 cm^{-1}	breit

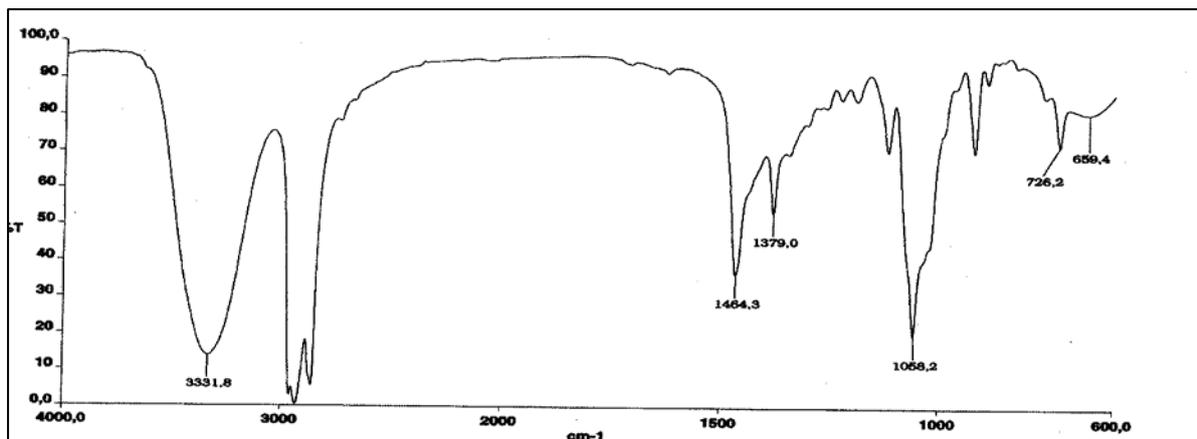


Abb. 6 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Korrelationstabelle, Sauerstoffverbindungen (außer Carbonylverbindungen), S. 179.

⁵ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 177

⁶ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 179

Apparativer Aufbau

„Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) ist die fortschrittlichste Methode der Infrarotspektroskopie. Den wesentlichen Teil der Optik eines FT-IR-Spektrometers bildet das Interferometer. Die Abbildung (a) gibt das Schema eines idealisierten Michelson-Interferometers wieder.

Instrument und software: Perkin Elmer: FT-IR Spectrometer 1760 X ; Spectrum v2.00 ; Version 2.00 (17 Jul 1998) ; Perkin-Elmer Ltd 1998 ; PE-A200M0130 (PACHED 2.00C)
 Gemessener spektraler Bereich: 4000 - 400 cm^{-1}
 Anzahl der Scans: 12

a: Schema eines Michelson Interferometers:

S: Strahlenquelle
 Sa: Proberaum
 D: Detektor
 A: Verstärker
 M1: fester Spiegel
 M2: beweglicher Spiegel
 BS: Strahlenteiler
 x: Spiegelauslenkung
 L: siehe Text

b: vom Detektor D registriertes Signal (Interferogramm)
c: durch Fourier-Transformation (FT) aus dem Interferogramm erhaltenes Spektrum

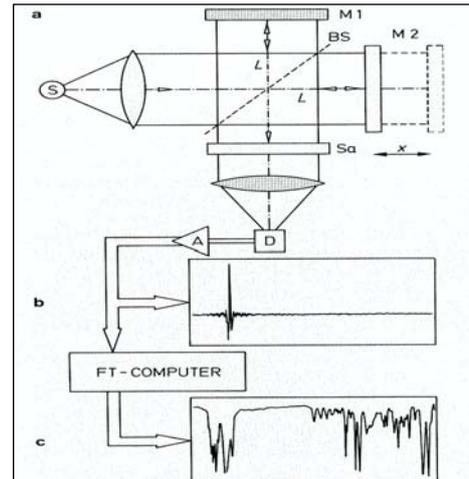


Abb. 7 nach NAUMER / HELLER 1997: Meßtechnik, S. 213.

Breitbandige Infrarotstrahlung wird von einer thermischen Quelle S emittiert und fällt auf einen Strahlenteiler, der im Idealfall die eine Hälfte des einfallenden Lichts durchlässt und die andere reflektiert. Der reflektierte Teil trifft nach einer Strecke L auf den fest montierten Spiegel M1, wird dort erneut reflektiert und fällt nach Zurücklegen einer Gesamtstrecke von 2L zum zweiten Mal auf den Strahlenteiler. Ähnliches geschieht mit dem durchgelassenen Teil. Da jedoch der Spiegel M2 dieses Interferometerarms nicht fest montiert, sondern auf optischen Achse auf der Position L präzise um eine Strecke x vor und zurück verschiebbar ist, beträgt die gesamte Wegstrecke hier entsprechend $2(L+x)$. Infolgedessen weisen die beiden Strahlhälften beim Rekombinieren auf dem Strahlenteiler eine Wegdifferenz von $2x$ auf. Da die beiden Strahlhälften räumlich kohärent sind, interferieren sie bei der Rekombination auf dem Strahlenteiler miteinander.

Der durch die Spiegelbewegung modulierte Strahl verlässt das Interferometer, passiert den Probenraum Sa und wird schließlich auf den Detektor D fokussiert. Die vom Detektor registrierte Größe – das Interferogramm – ist somit die Intensität $I(x)$ der IR-Strahlung in Abhängigkeit von der Auslenkung x des beweglichen Spiegels M2 aus der Position L [s. Abb. (b) und Abb.8].

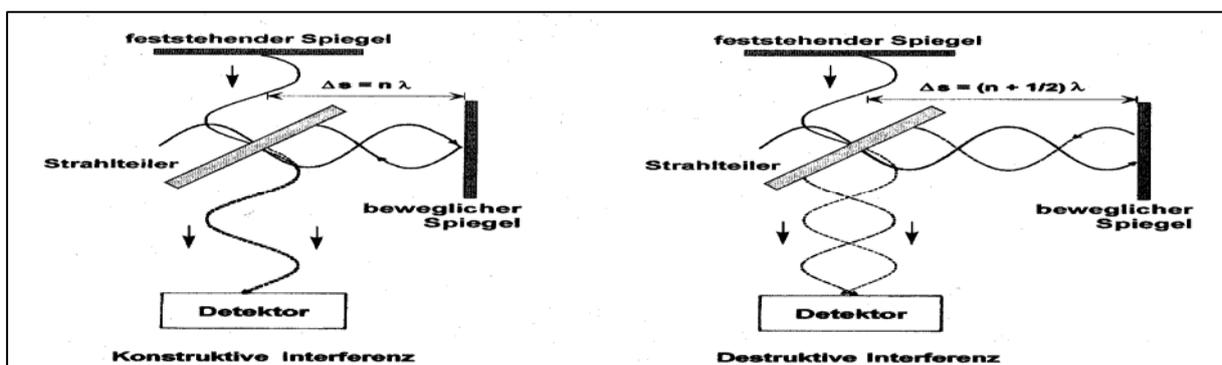


Abb. 8 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Konstruktive und destruktive Interferenz als Ergebnis der Spiegelposition im variablen Interferometerarm, S. 39.

Die im Computer durchgeführte rechnerische Umwandlung – die Fourier-Transformation (Fr) – dieses Interferogramms ergibt zunächst das so genannte Einkanalspektrum. Das Verhältnis dieses Einkanalspektrums zu einer ohne Probe aufgenommenen Referenz ergibt dann eine dem (konventionellen) dispersiv gemessenen Spektrum analoge Darstellung. Dieses Spektrum liegt unmittelbar zur weiteren Auswertung im Rechner digital gespeichert vor [Abb. (c)].

Gegenüber der konventionellen Spektroskopie weist die FT-IR-Methode wesentliche Vorteile auf: In konventionellen Spektrometern wird das Spektrum direkt gemessen, indem die Intensität bei sich kontinuierlich ändernder Monochromatoreinstellung nacheinander Wellenzahl für Wellenzahl registriert wird. Je nach Wahl der spektralen Auflösung trifft nur ein sehr geringer Teil (im Realfall durchschnittlich weniger als 0,1 %) der in den Monochromator eintretenden Strahlung auf den IR-Detektor. Im FT-IR-Spektrometer treffen alle von der IR-Quelle ausgesandten Frequenzen gleichzeitig auf den Detektor, was den *Multiplex-* oder *Fellgett-Vorteil* der FT-IR-Technik ausmacht.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Tatsache, dass die kreisförmigen Aperturen, die in FT-IR-Spektrometern verwendet werden, wegen ihrer größeren Fläche einen um mindestens den Faktor 6 höheren Strahlungsdurchsatz ermöglichen als die linearen Spalte von Gittergeräten. Dieser Vorteil wird als *Jacquinot-Vorteil* bezeichnet.

Die Messzeit ist in der FT-IR-Spektroskopie diejenige Zeit, die der Spiegel M2 benötigt, um den für die gewünschte Auflösung notwendigen Weg zurückzulegen. Da der Spiegel sehr schnell bewegt werden kann, sind vollständige Spektren in Bruchteilen einer Sekunde erhältlich, während im Gegensatz dazu die Registrierzeit eines konventionellen Spektrums im Bereich von Minuten liegt.

Die Wellenzahlgenauigkeit eines FT-Spektrums ist direkt gekoppelt mit der Positionsbestimmung des bewegten Interferometerspiegels. Mit Hilfe eines (HeNe-)Laser-Hilfsinterferometers kann die Spiegelposition genauer als 0,005 µm bestimmt werden. Hieraus resultiert die enorm hohe Wellenzahlgenauigkeit von FT-IR-Spektren, die bei Werten besser als 0,01 cm⁻¹ liegt. Dieser Vorteil der FT-Technik wird als *Connes-Vorteil* bezeichnet. Eine Konsequenz dieser Eigenschaft ist die Möglichkeit, direkte Vergleiche von IR-Spektren im Rechner durchzuführen. Geringfügige spektrale – und damit gegebenenfalls probenspezifische – Unterschiede können durch Differenzbildung sehr präzise ermittelt werden. Schließlich eröffnet die FT-IR-Methode das außerordentlich weite Feld der Identifikations- und Interpretationshilfe durch den rechnerischen Vergleich gemessener Spektren gegen digital gespeicherte Spektrenbibliotheken.⁷

Spektren

„Für die Darstellung der Spektren wird als Abszisse eine lineare Wellenzahlskala gewählt. Auf der Ordinate ist die Extinktion aufgetragen, wobei die stärkste Bande auf den Wert 1 normiert wird. Diese Darstellungsweise, die mit der althergebrachten Tradition der Transmissionsspektren bricht, wird gewählt, da sie wegen der linearen Abhängigkeit der Intensität der Banden von der Konzentration einen schnellen quantitativen Überblick über die Bandenintensitäten sowie die Relationen der Banden zueinander gestattet. Bei bandenarmen Spektren soll zusätzlich ein zweites Spektrum mit größerer Schichtdicke bzw. höherer Konzentration aufgenommen und ausgeschrieben werden. Spektren fester Substanzen werden zum überwiegenden Teil als KBr-Preßlinge gemessen. Nur bei wenigen Verbindungen wird wegen Reaktionen zwischen Substanz und Matrix Mineralöl als Verreibungsmittel empfohlen. In diesen Fällen werden die störenden Mineralölpeaks mittels Spektrensubtraktion eliminiert.“⁸

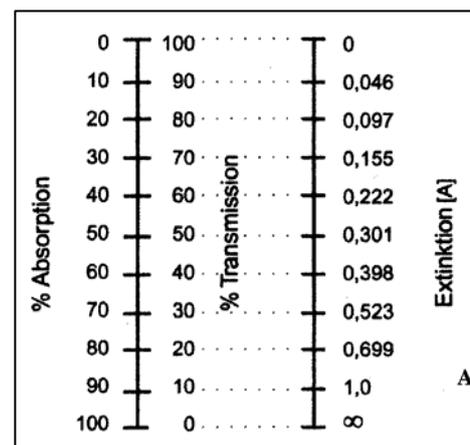


Abb. 9 nach GOTTWALD / WACHTER 1997 :
 Gegenüberstellung der Meßgrößen, S. 60.

⁷ NAUMER / HELLER 1997, S. 213-214.

⁸ NAUMER / HELLER 1997, S. 214.

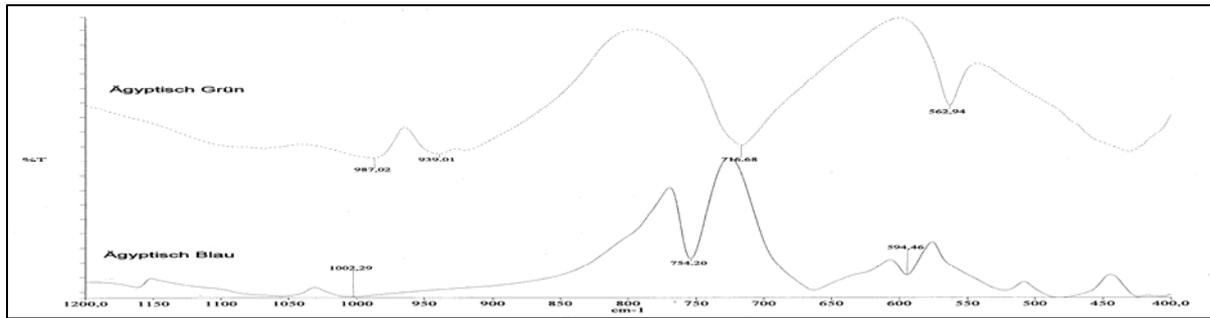


Abb. 10: IR-Spektrum von Ägyptisch Grün und Ägyptisch Blau.

Merkmale der Substanz:

- Herkunft
- Zustand
- Aussehen
- Geruch, Farbe

Analytischer Befund:

- Fixpunkte
- Molekularmasse
- Reinheit / Chromatogramme

Spektreninterpretation:

- Aufbau des Molekülgerüsts
- Suche nach funktionellen Gruppen
- Überprüfung der Schlüssel- und Kontrollbanden
- Entwurf einer Struktur
- Vergleich mit Referenzspektren / Identität

Einsatz anderer Methoden (z. B. NMR)

Präparationsmethoden

„IR-spektroskopische Untersuchungen können in allen drei Aggregatzuständen ausgeführt werden. Neben der Untersuchung in Lösung gibt es zwei sehr allgemein anwendbare Verfahren, nämlich die KBr-Preß- und die Nujol-Technik.

Die KBr-Preßtechnik ist eine Methode bei der die zu messende Substanz mit reinstem, getrocknetem KBr (möglichst unter getrockneter Stickstoffatmosphäre) verrieben und das Pulver anschließend unter hohem Druck zu KBr-Scheiben gepresst. Alternativ zum KBr wird heute vor allem für das ferne Infrarot häufig Polyethylen eingesetzt, wegen dessen besserer Durchlässigkeit in diesem Gebiet.

Die Nujol-Technik ist ein Verfahren bei dem ein Gemisch langkettiger flüssiger Paraffine, als Suspensionsmittel, zum Einsatz kommt. Die fein gepulverte Substanz wird mit Nujol verrieben und auf ein Küvettenfenster aufgetragen. Allerdings zeigt Nujol bei ca. 2950, 1450, 1380 und 720 cm^{-1} selbststarke Absorptionen, die zu CH_2 - bzw. CH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen gehören.

Spektroskopiert man Lösungsmittel oder in einem bestimmten Solvens gelöste Substanzen, so verwendet man spezielle Küvetten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Die durchschnittliche Schichtdicke beträgt dabei etwa 0,1 mm. Günstig erweisen sich meistens Lösungsmittel geringer Polarität, die selbst nur wenige Absorptionsbanden aufweisen, z. B. CS_2 oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Durch Aufnahme von Differenzspektren lassen sich bei der FT-IR-Technik die Banden des Lösungsmittels ausblenden.

Der Substanzverbrauch zur Aufnahme eines IR-Spektrums ist insgesamt gering und liegt in der Größenordnung von wenigen Milligramm, lässt sich aber mit Spezialvorrichtungen noch beträchtlich senken.“⁹

Anwendungen¹⁰

Bei der systematischen Überprüfung eines außerordentlich umfangreichen Spektrenmaterials anorganischer, organischer und element-organischer Verbindungen hat sich ergeben, dass spezielle Atomgruppierungen bei

⁹ NAUMER / HELLER 1997, S. 214-215.

¹⁰ NAUMER / HELLER 1997.

bestimmten Wellenzahlen zu Absorptionen führen, deren Lage weitgehend unabhängig vom Molekülrest ist. Wenn eine charakteristische Frequenz für eine Atomgruppierung in einer genügend großen Anzahl von bekannten Verbindungen beobachtet wurde, erscheint es umgekehrt auch gerechtfertigt, aus dem Auftreten einer solchen Bande auf die Gegenwart dieser funktionellen Gruppe in Substanzen unbekannter Struktur zu schließen. Die IR-Spektroskopie bietet also eine rasche Methode zur Erschließung der Konstitution unbekannter Verbindungen. Als vorteilhafte und insbesondere schnelle Methode bietet sich die IR-Spektroskopie bei der Bestimmung von Molekülstrukturen an. Voraussetzung hierzu ist allerdings, dass die untersuchten Moleküle über eine möglichst hohe Symmetrie verfügen. In solchen Fällen vereinfacht sich das IR-Spektrum ganz wesentlich, da nur eine begrenzte Zahl von Schwingungen überhaupt IR-aktiv ist und häufig Entartungen auftreten, d. h. zwei oder drei Schwingungen besitzen die gleiche Energie und absorbieren somit bei der gleichen Wellenzahl. Einen wesentlichen Vorteil bietet die Kombination von IR- und Ramanspektroskopie, da bei Anwesenheit eines Symmetriezentrums das Alternativverbot gilt. In der Praxis geht man so vor, dass man von der zu untersuchenden Substanz mehrere theoretisch mögliche Strukturmodelle prüft, ihre jeweilige Punktgruppe festlegt und anschließend eine Schwingungsanalyse durchführt. Die theoretisch erhaltenen Spektren vergleicht man dann mit dem gemessenen Spektrum und schließt hieraus auf die mögliche Struktur des Moleküls. Als Zuordnungshilfe können die Intensitäten der Absorptionen in den IR-Spektren hilfreich sein. In der Regel sind die Banden antisymmetrischer Schwingungen im IR-Spektrum intensiver als die symmetrischen. Im Ramanspektrum verhält sich die Sachlage genau umgekehrt.

Wenn sich die Bandenintensitäten des IR-Spektrums einer bekannten Substanz genau bestimmen lassen, was heute mit modernen Rechnern möglich ist, kann die IR-Spektroskopie auch quantitativ durchgeführt werden. Allerdings sind hierzu Eichmessungen an bekannten Verbindungen Voraussetzung.

Das Lambert-Beersche Gesetz verbindet die Extinktion mit dem molaren Extinktionskoeffizienten. Für eine quantitative Analyse muß dieser bekannt sein. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt allerdings nur für streng monochromatisches Licht.

Interferogramme, Spektrengewinnung, Datenreduzierung, Glättungsfiler, Spektrenbeschreibung und Spektrensimulation in der FT-IR-Technik

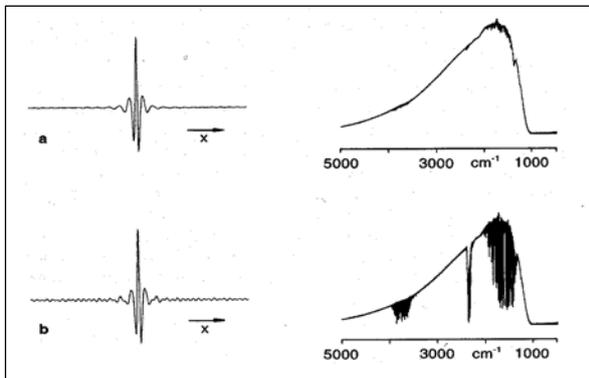


Abb. 11 nach GÜNZLER / HEISE: Reale Interferogramme (Ausschnitte um das Maximum) mit zugehörigen Einkanalsspektren (Spektrometer mit Globar, CaF₂/Fe₂O₃-Strahlteiler und DTGS-Detektor; spektrale Auflösung 0,5 cm⁻¹)

- a) leeres evakuiertes Spektrometer,
- b) mit Laborluft belüftetes Spektrometer

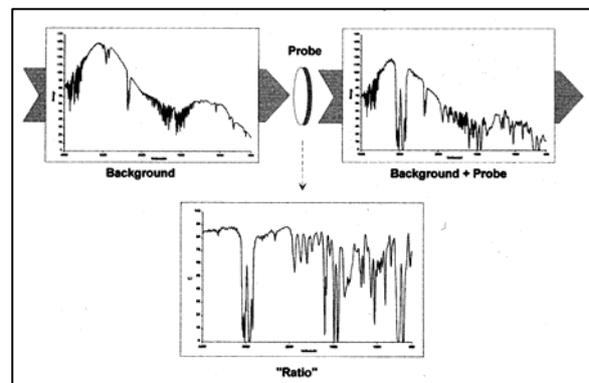


Abb. 12 nach GOTTWALD / WACHTER 1997 : Spektrengewinnung in der FT-IR-Technik (Einstrahlverfahren), S. 45.

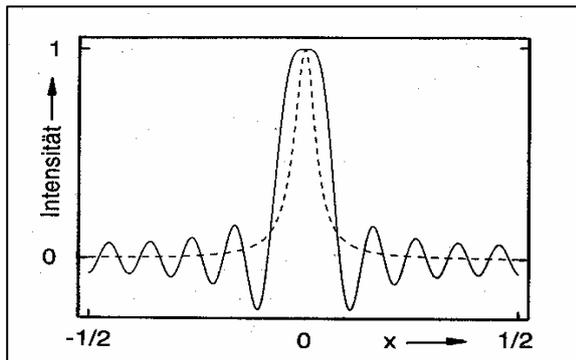


Abb. 13 nach GÜNZLER / HEISE 1996: Fourier-Transformierte eines Savitzky-Golay-Glättungsfilters (quadratisches Polynom, 21 Stützpunkte) und einer Lorentz-Bande mit einer Halbwertsbreite entsprechend 30 Punkten (gestrichelte Funktion); die „Halbwertszeit“ der Exponentialfunktion ist umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite der Spektrenbande, S. 113.

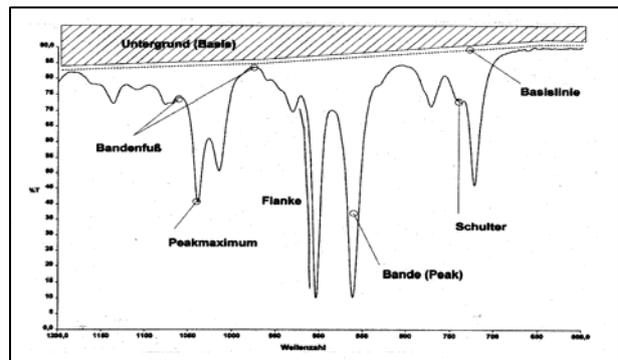


Abb. 14 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Begriffe zur Spektrenbeschreibung, S. 50.

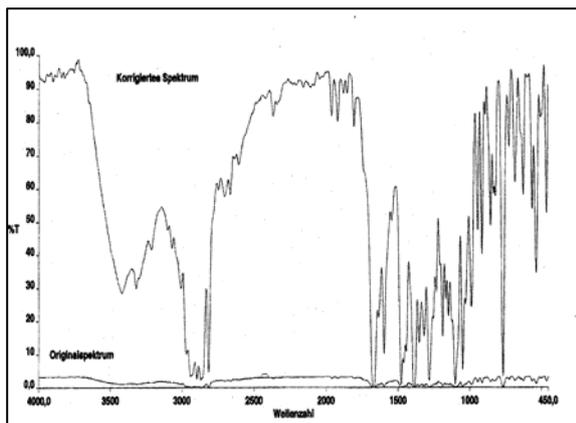


Abb. 15 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Transmissionsspektrum eines 1-mm-Mikropresslings mit und ohne Korrektur, S. 61.

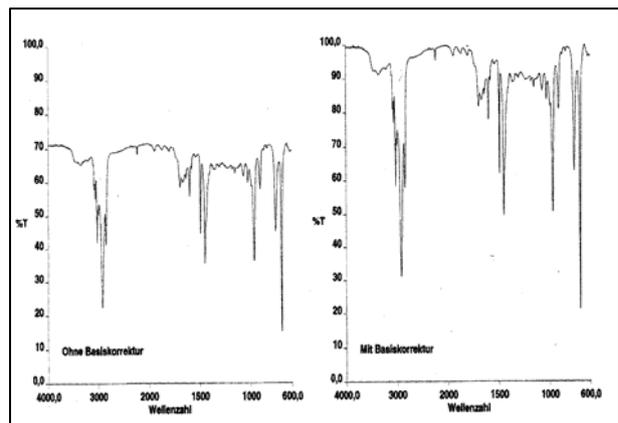


Abb. 16 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Transmissionsspektrum mit konstant-linearem Untergrund und Ergebnis der Basiskorrektur, S. 61.

Küvetten

„Küvetten nennt man geeignete Gefäße, in denen flüssige oder gasförmige Proben mit definierter Schichtdicke in den Strahlengang gebracht werden können. Folgende Voraussetzungen müssen hierfür gegeben sein:

- Die Fenster müssen für den Strahlungsdurchtritt bei den jeweiligen Wellenlängen durchlässig sein und möglichst keine Reflexions- oder Streuverluste verursachen.
- Das Fenstermaterial muss gegenüber der Probe resistent sein.
- Die Schichtdicke ist der Dichte der Probe (Aggregatzustand) und der Konzentration der zu messenden Komponente angepasst.
- Die konstruktiven Eigenschaften der Küvetten entsprechen dem Verwendungszweck (genau definierte Schichtdicke für quantitative Messungen, zerlegbare Küvette mit weniger genau definierter Schichtdicke für qualitative Messungen oder variable Schichtdicke zum Kompensieren).
- Vom Strahlenbündel nicht durchsetzte Teile des probenerfüllten Innenraumes sollen im Hinblick auf eine Substanzersparnis möglichst klein sein.

Küvettenfenster

In der folgenden Tabelle sind alle wichtigen Fenstermaterialien unter Angabe des nutzbaren Spektralbereiches, der Löslichkeit in Wasser, der Härte und gegebenenfalls des speziellen Verwendungszweckes aufgeführt. Die Transmissionskurven zeigen die folgenden Abbildungen.

NaCl ist ein häufig gebrauchtes Standardmaterial für Küvettenfenster. Auf **KBr** und vor allem das teure **CsI** weicht man aus, wenn es der zu untersuchende Spektralbereich erforderlich macht.

Infrasilküvetten mit Fenstern aus synthetischem Quarz sind im Vergleich zu anderen Materialien sehr widerstandsfähig, leider jedoch nur bis $3,5 \mu\text{m}$ (2850 cm^{-1}), bei Kompensation noch bis ca. $4,0 \mu\text{m}$ (2500 cm^{-1}) durchlässig. Für Messungen im nahen IR-Bereich und Untersuchungen der Banden von Grundschwingungen im Bereich um 3000 cm^{-1} sowie zum Bau von Druckküvetten ist dieses Material jedoch vorteilhaft.

KRS-5, ein Mischkristall aus 42% Thalliumbromid und 58% Thalliumiodid ist ein roter, weicher Kristall, der sich wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und seinem weiten Transmissionsbereich besonders für Untersuchungen im langwelligen Spektralbereich und für wässrige Lösungen eignet. Lediglich alkalische Proben und speziell Phosphate greifen das Material an unter Hinterlassung eines gelben Belages. **KRS-5 ist giftig**, daher ist Vorsicht angebracht. Beim Handhaben, vor allem beim Schleifen und Polieren des Materials, sind Gummihandschuhe zu tragen, und es ist auf die sorgfältige Entfernung von Abfällen zu achten. Da das Material unter Druck kalten Fluss zeigt, muss die Schichtdicke fest zusammengebauter Küvetten häufig überprüft werden.

Irtran-Fenster sind glasähnliche, unter Druck gesinterte Kristalle, die eine relativ große Härte aufweisen und gegen thermische und mechanische Schocks widerstandsfähig sind. Außer den in Tabelle aufgeführten Materialien gibt es:

- **Irtran-1** (MgF_2 , durchlässig bis $7,5 \text{ cm}$ bzw. 1330 cm^{-1} ,
- **Irtran-4** (ZnSe , durchlässig bis 20 cm bzw. 500 cm^{-1}) und
- **Irtran-6** (CdTe , durchlässig bis 28 cm bzw. 350 cm^{-1}), das in einem weiten Bereich durchlässig, aber sehr teuer ist.
- **Irtran-3** ist CaF_2 , welches als solches in Tabelle beschrieben ist. Dieses ziemlich teure Material ist für Untersuchungen bei hohem Druck sowie bei hohen und tiefen Temperaturen geeignet. Saphir ist zwar viel druckbeständiger, Verwendbarkeit ist jedoch wegen seiner sehr kurzwelligen Transmissionsgrenze beschränkt.¹¹

In der folgenden Tabelle sind alle wichtigen Fenstermaterialien unter Angabe des nutzbaren Spektralbereiches, der Löslichkeit in Wasser, der Härte und gegebenenfalls des speziellen Verwendungszweckes aufgeführt. Die gebräuchlichen Küvettenfenster können von den Spektrometerfirmen bezogen werden.¹²

¹¹ GÜNZLER / HEISE 1996, S. 94-95.

¹² Drei weitere Bezugsquellen sind: Korth-Kristalle GmbH · Am Jägersberg 3 · D-24161 Altenholz ; WSW Dr. Winfried SCHRADER· Hauptstr. 1 · D-38110 Braunschweig ; L.O.T.-Oriol GmbH · Im Tiefen See 58 · D-64293 Darmstadt.

Material	Langwellige Grenze des nutzbaren Spektralbereiches		Löslichkeit in H ₂ O	Härte nach Knoop	Verwendung	Bemerkungen
	λ in mm	$\tilde{\nu}$ in cm ⁻¹				
NaCl	16	625	35.7 (0 °C)	15.2 - 18.2	Standardfenster für den Bereich 2 - 16 mm (5000 - 625 cm ⁻¹)	preiswert; wenig löslich in Alkohol, wenn wasserfrei; Halogenaustausch
KBr	25	400	53.5 (0 °C) hygro-skopisch	6.5	für Messungen bis 400 cm ⁻¹	löslich in Alkohol; Halogenaustausch
CsI	60	165	44.0 (0 °C)	weich	für Messungen bis 165 cm ⁻¹	löslich in Alkohol; Halogenaustausch
KRS-5 (TlBrI)	40	250	0.02 (20 °C)	40	wässrige Lösungen	42% TlBr, 58% TlI; empfindlich gegen verschiedene org. Lösungsmittel; sehr weich; hoher Brechungsindex (2.37 bei 100 cm ⁻¹); hohe Reflexionsverluste (28.4% bei 100 cm ⁻¹ für 2 Oberflächen); giftig! Gummihandschuhe!
Irtran-2 (ZnS)	14	710	0.69 · 10 ⁻⁴ (18 °C)	250	wässrige Lösung; Säuren, Basen; höherer Druck; hohe Temperatur (bis 800 °C)	sehr widerstandsfähig; unempfindlich gegen Temperaturänderungen; mechanisch stabil
Irtran-5 (MgO)	8.5	1175	6.2 · 10 ⁻⁴	640	wässrige Lösung, Druck-Küvetten	empfindlich gegen Säuren und Ammoniumsalzlösung
CaF ₂	9	1110	2 · 10 ⁻³ (20 °C)	158	wässrige Lösung	löslich in Ammoniumsalzlösungen
BaF ₂	12	830	0.17 (20 °C)	82	wässrige Lösung	löslich in Säuren u. Ammoniumsalzlösungen; Sulfat- u. Phosphat-Ionen bilden Niederschlag
AgCl	23	435	unlöslich	9.5	wässrige Lösung, korrosive Flüssigkeiten einschl. HF, Tieftemperaturküvetten	lichtempfindlich! nicht polieren! sehr weich; löslich in Ammoniak, Na ₂ S ₂ O ₃ und KW; preiswert
AgBr	38	285				
Al ₂ O ₃ (Saphir)	5.5	1800	9.8 · 10 ⁻⁵	1370	hohe Drucke	extrem hart; schwierig zu schleifen
SiO ₂ (Infrasil)	4.0	2500	unlöslich	ca. 470	nahes IR; Druck-Küvetten	sehr widerstandsfähig; empfindlich gegen Alkali
Polyethylen	1000	10	unlöslich		wässrige Lösung; org. Lösungsmittel, Säuren usw. im langwelligen und fernen IR, widerstandsfähig; billigstes wasserunlösliches Material	über 500 cm ⁻¹ nur als Film zum Schutz anderer Fenstermaterialien verwendbar; in dickerer Schicht erst unter 500 cm ⁻¹ ausreichend durchlässig

Abb. 17 nach GÜNZLER / HEISE 1996 : IR-Fenstermaterialien und ihre wichtigsten Eigenschaften, S. 96.

Einbettungsmittel	Nutzbarer Spektralbereich (cm ⁻¹)	Brechungsindex n _D ²⁰
NaCl	bis 600 cm ⁻¹	1,53 (bei 5000 cm ⁻¹) 1,49 (bei 1000 cm ⁻¹)
KBr	bis 400 cm ⁻¹	1,54 (bei 5000 cm ⁻¹) 1,49 (bei 500 cm ⁻¹)
CsJ	bis 200 cm ⁻¹	1,75 (bei 5000 cm ⁻¹) 1,73 (bei 500 cm ⁻¹) 1,69 (bei 250 cm ⁻¹)
RbJ	bis 170 cm ⁻¹	1,61 cm ⁻¹
PE	650 cm ⁻¹ bis 50 cm ⁻¹	

Abb. 18 nach GÜNZLER / HEISE: Gebräuchliche Einbettungsmittel und ihre charakteristischen Daten

Die Auswahl des Einbettungsmittels richtet sich nach dessen nutzbaren Spektralbereich, den physikalisch-optischen Eigenschaften. Letztere beeinflussen das Verhältnis Brechung/Reflexion, das sich im IR-Spektrum mit zunehmendem Brechungsindex beispielsweise durch erhöhten Streuverlust bzw. verringerten Strahlungsdurchlass bemerkbar macht. Nicht zuletzt müssen bei der Wahl des Einbettungsmittels die chemischen Eigenschaften berücksichtigt werden, insbesondere wenn Wechselwirkungen zwischen Einbettungsmittel und Analyt zu befürchten sind.

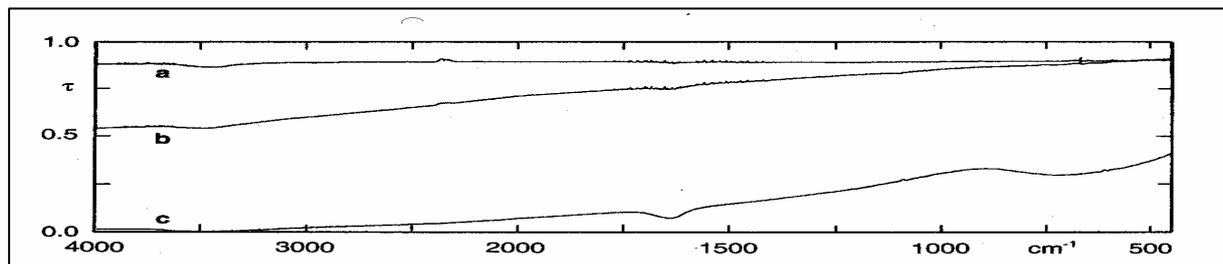


Abb. 19 nach GÜNZLER / HEISE 1996: Transmissionsspektren von verschiedenen KBr-Preßlingen: Reinheit des Kaliumbromids, S. 125.

- normaler Preßling
- trüber Preßling mit geringer Feuchtigkeit (die schwachen, fein strukturierten Banden sind durch nicht ausreichende Kompensation der Absorption durch CO₂ und H₂O im Spektrometer bei der Proben- und Referenzmessung erklärlich)
- Preßling mit extremer Feuchte

Probenvorbereitung zur Aufnahme von IR-Spektren

Zur Probenpräparation für die IR-spektrometrische Untersuchung müssen Aggregatzustand, Analytmenge (bzw. -Konzentration) und auch die spektroskopischen Eigenschaften der Probe berücksichtigt werden. Für die Feststoffprobenpräparation bieten sich neben der Präparation als Lösung insbesondere Verfahren an, durch die der zu analysierende Stoff in so genannten Einbettungsmitteln verteilt und eingebettet wird. Damit werden zum einen die optisch störenden Luft-Feststoff-Übergänge im pulverisierten Material beseitigt, zum anderen die Streuverluste an den Grenzflächen bei vergleichbaren Brechungsindizes von Einbettungsmittel und Analyt reduziert. Als gebräuchlichste Verfahren gelten:

- **KBr-Preßtechnik**
- Suspensionstechnik
- Herstellung von Filmen
- Herstellung von Lösungen

KBr-Preßtechnik : Das Prinzip

„Bei der Preßtechnik wird die zu untersuchende Substanz mit einem Einbettungsmittel vermengt. Als Einbettungsmittel verwendet man hauptsächlich spektroskopisch reine Alkalihalogenide (meist KBr), die unter hohem Druck ($7 \text{ bis } 10 \cdot 10^4 \text{ Ncm}^{-1}$) ‚kalten Fluß‘ zu zeigen, d. h. einen flüssigkeitsähnlichen Zustand einnehmen. Damit erhält man aus einem homogenen Gemisch aus Analyt und Einbettungsmittel nach dem Pressen eine durchsichtige Tablette, den sogenannten Preßling. Voraussetzung für eine gute Spektrenqualität aus Preßlingen:“¹³

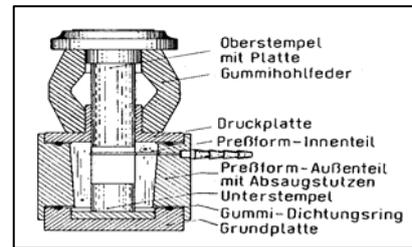


Abb. 20 nach GÜNZLER / HEISE 1996 : KBr-Preßwerkzeug, S. 125.

- Einbettungsmittel muss einen ähnlichen Brechungsindex wie die zu untersuchende Substanz besitzen
- Substanz und Einbettungsmittel muss homogen und fein pulverisiert sein, d. h. die Korngröße sollte nicht größer sein als die kleinste gemessene Wellenlänge im IR-Spektrum
- Einbettungsmittel soll spektroskopische Reinheit besitzen

Je nach Menge der zu präparierenden Substanz unterscheidet man Makro-, Halb-Mikro- und Mikro-Preßtechnik. Letztere benötigt spezielles Presswerkzeug und wird wegen der besonderen Handhabung getrennt behandelt.

	Halb-Mikro-Preßtechnik	Makro-Preßtechnik
Benötigte Probenmenge / Preßling	50 mg Substanz	1 mg Substanz
Benötigte Menge KBr / Preßling	20 mg KBr	300 mg KBr
Durchmesser des Preßlings	3 mm	13 mm
Dicke des Preßlings	1 mm	1 mm

Abb. 21 nach GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 83.

Zubehör zur Makro-Preßtechnik

- Einbettungsmittel
- Achat-Reibschale oder Schwingmühle mit Mahlkapsel
- Preßwerkzeug
- Mikrowaage
- Vakuumpumpe
- Hydraulische Presse
- Preßlinghalter
- Spatel, Pinzette

Eigenschaften für das Einbettungsmittel für die Preßtechniken

- muss möglichst frei von Absorptionsbanden sein
- sollte eine hohe Durchlässigkeit in weitem Spektralbereich besitzen
- muss die Eigenschaft des kalten Flusses besitzen, d. h. bei einem Druck von $7 \text{ bis } 10 \cdot 10^4 \text{ Ncm}^{-2}$ fließen und sich zu klaren durchsichtigen Scheiben pressen lassen

Kaliumbromid (KBr) als Einbettungsmittel

Kaliumbromid ist das beste Einbettungsmittel und sollte wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften und wegen eventueller Verunreinigungen nicht offen der Laborluft ausgesetzt bleiben, sondern nach der Entnahme sofort verschlossen und stets im Trockenschrank aufbewahrt werden.

¹³ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 83.

Die Herstellung eines KBr-Preßlings¹⁴

1. Schritt: Substanz und KBr werden abgewogen.

Für einen 13-mm Preßling werden gute Ergebnisse mit einem Mischungsverhältnis von ca. *1 mg Probensubstanz auf 300 mg KBr* erhalten. Daraus resultiert eine Preßlingdicke zwischen 0,7 und 1 mm. Zu dünne Preßlinge liefern durch Interferenzbildung bezüglich der Basislinie verfälschte Spektren.

2. Schritt: Substanz und KBr werden miteinander fein gemahlen und gemischt. Man verwendet zum Mahlen und Mischen entweder eine Achatreibschale mit Pistill oder eine elektrische Schwingmühle. Beim Verwenden einer Achatreibschale mit Pistill wird das KBr / Substanz-Gemisch solange mit kreisenden Bewegungen in der Reibschale verrieben, bis die Mischung eine mehrlartige Konsistenz besitzt.

- Zu große Korngröße führt zu Streuung an den Einbettungs- bzw. an den Probenpartikeln, die zu einer Verfälschung des Spektrums führen kann.
- Bei langen Verreibungszeiten ist die mögliche Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zu berücksichtigen, die sich durch Auftreten von Wasserbanden im Spektrum bemerkbar macht.

Vielfach wird an Stelle der manuellen Verreibung in einer Achatschale mit Pistill eine Schwingmühle eingesetzt.

Die Schwingmühle ist mit einem Elektromotor ausgerüstet, der einen aus dem Gerät herausführenden Schwingarm antreibt, in dem die Mahlkapsel eingeklemmt wird. Der Mahleffekt wird durch eine Kugel bewirkt, die zusammen mit dem Mahlgut in die Mahlkapsel gebracht wird. Im Allgemeinen verwendet man Mahlkapseln und Kugeln aus gehärtetem Chromstahl. Bei der Verarbeitung korrosiver Substanzen werden bevorzugt Kapseln und Kugeln aus Achat eingesetzt. Letztere können allerdings bei besonders hartem Material zur Kontamination mit dem Probenmaterial führen, was sich durch störende Si-O-Banden im IR-Spektrum bemerkbar macht. An der Schwingmühle dient eine Schaltuhr zur Einstellung der Mahldauer. In der Regel reicht eine Zeit von 30 Sekunden aus, um das Mahlgut genügend zu zerkleinern. Gegebenenfalls führt bei besonders harten Probenmaterialien eine vorangehende manuelle Zerkleinerung der Analysesubstanz im Mörser zu besseren Ergebnissen.

Als Vorteil einer Schwingmühle wird nicht nur Zeitersparnis angeführt. Mit fest einstellbarer Mahldauer erhält man einen reproduzierbaren Mahlgrad. Außerdem wird wegen der geschlossenen Mahlkapseln während des Mahlvorgangs weniger Wasser aus der Atmosphäre absorbiert, so daß Wasserbanden von vornherein minimiert werden. Schließlich bietet sich die Schwingmühle bei der Verarbeitung besonders harter Stoffe an.

3. Schritt: Das Preßwerkzeug wird zusammengesetzt und mit dem KBr / Substanz-Gemisch beschickt.

Die Einzelteile des Preßwerkzeugs für 13-mm-Preßlinge bestehen aus den Teilen Gehäusetopf, Mantel, Amboss, Preßstempel, großer O-Ring, kleiner O-Ring und O-Ring-Scheibe. Zusammengesetzt und mit dem KBr / Substanz-Gemisch gefüllt wird das Preßwerkzeug wie folgt:

- Der große O-Ring wird in den Gehäusetopf gelegt und der Mantel in den Gehäusetopf gestellt.
- Den Amboss schiebt man mit der polierten Seite nach oben in die mittlere Bohrung des Mantels. Dabei ist darauf zu achten, dass der Amboss nicht verkantet wird.
- Die gemahlene Probe wird in die Bohröffnung des Mantels gefüllt.
- Nicht vergessen, die Mahlkugel dem Probengut zu entnehmen, da sonst beim Preßvorgang das Preßwerkzeug zerstört werden kann.
- Damit stets einwandfreie Preßlinge entstehen, muß darauf geachtet werden, dass die polierten Flächen von Amboss und Preßstempel nicht beschädigt werden.
- Nach Einfüllen des KBr / Proben-Gemisches wird der Preßstempel mit polierter Fläche nach unten in die Bohröffnung eingeschoben. Durch leichtes Drehen des Preßstempels wird das Mahlgut gleichmäßig verteilt.
- Zur Abdichtung schiebt man den kleinen O-Ring fest in die kreisförmige Vertiefung des Mantels. Schließlich wird darauf die O-Ring-Scheibe gesetzt.

¹⁴ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 85-89.

4. Schritt: Evakuieren der Preßform.

Vor dem Pressen wird der innere Teil des Preßwerkzeugs auf 150–300 Pa evakuiert. Dadurch wird erreicht, dass beim Pressen keine Luft im KBr-Preßling eingeschlossen wird und klare Preßlinge entstehen. Das Evakuieren erfolgt über den seitlichen Schlauchanschluss. Der große O-Ring zwischen Mantelunterseite und Boden des Gehäusetopfes und der kleine O-Ring in Verbindung mit der Ringscheibe sorgen für eine ausreichende Dichtung. Bei intakten Pumpen reichen vor dem Pressen des Materials etwa zwei Minuten Pumpzeit, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten.

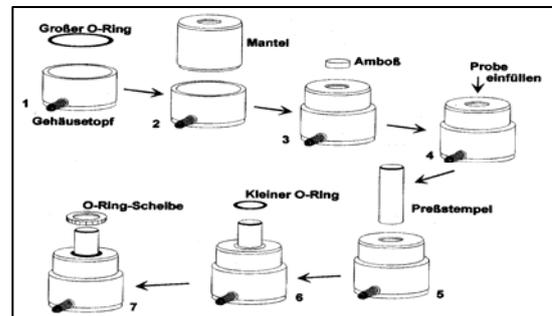


Abb. 22 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: KBr-Preßwerkzeugs, S. 88.

5. Schritt: Pressen.

Unter Vakuum (d. h. bei laufender Pumpe) wird das Preßwerkzeug in eine Handpresse oder eine elektrisch betriebenen Presse gebracht und der Preßdruck auf den Stempel des Preßwerkzeugs erhöht, so dass eine Kraft von ca. $10 \cdot 10^4$ N auf die KBr / Probenmischung wirkt. Bei angeschlossener Vakuumleitung wird dieser Druck zwei bis drei Minuten aufrecht erhalten, bevor die Presse entlastet und die Vakuumleitung unterbrochen wird. Um Rückstöße an der Pumpe zu verhindern, wird diese erst nach der Trennung vom Preßwerkzeug ausgeschaltet.

6. Schritt:

Nach Entnehmen des Preßwerkzeugs aus der Presse wird der Mantel mit dem Preßstempel aus dem Gehäusetopf gehoben und auf einen Abstandsring, z. B. aus Acrylglas, gesetzt. Das Ganze wird erneut in die Mitte der Auflagefläche der Presse gestellt und der Preßstempel vorsichtig nach unten gedrückt, bis Amboß und Tablette aus dem Mantel auf die Schaumstoffunterlage fallen.

Der Preßling wird mit einer Pinzette vom Amboß genommen und in einen Preßlinghalter eingesetzt und arretiert.

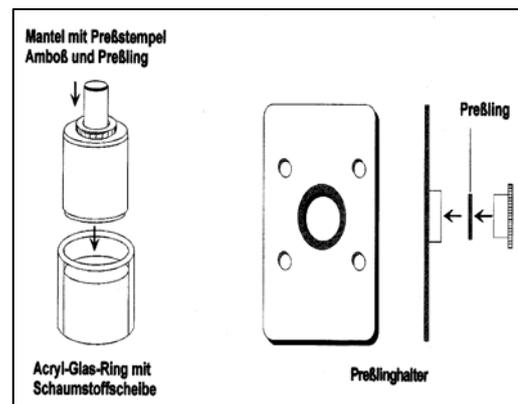


Abb 23 nach GOTTWALD / WACHTER 1997: Entfernung des Preßlings aus dem Preßwerkzeug und Einsetzen in einen Preßhalter, S. 89.

- Das Berühren des Preßlings mit bloßen Fingern kann zu dessen Trübung führen.

Gründliches Reinigen des Preßwerkzeugs und der Mahlkapsel ist nach deren Gebrauch unbedingt notwendig, da sonst restliches hygroskopisches Kaliumbromid zur Korrosion führen kann. Aber auch wegen eventueller Probenverschleppung muss insbesondere auf die Sauberkeit bei Preßstempel und Amboß geachtet werden. Gereinigt werden können sämtliche Einzelteile des Preßwerkzeugs und der Mahlkapsel durch Ausreiben mit fusselfreiem Zellstoff. Wegen einer möglichen Beschädigung der polierten Oberflächen sollte mechanisches Entfernen von Resten mit dem Spatel unterbleiben. Substanzreste oder Fettreste, die in trockenem Zustand nicht entfernbar sind, werden entweder mit Wasser abgespült oder mit einem mit Lösungsmittel angefeuchteten Papiertuch entfernt. Als Lösungsmittel verwendet man unter Einhalten der einschlägigen Sicherheitsmaßnahmen (im Umgang mit Chemikalien) Alkohol oder n-Hexan. Sowohl zur Wiederverwendung als auch vor dem Aufbewahren werden feuchte Einzelteile stets gut getrocknet.

Halb-Mikro-Preßtechnik¹⁵

Bei der Halb-Mikro-Preßtechnik verfährt man ähnlich wie bei der Makro-Preßtechnik. Sie wird vor allem dann angewandt, wenn deutlich weniger als 1 mg, aber wenigstens 50 µg Substanz zur Verfügung stehen. Grundsätzlich wird dazu das herkömmliche Werkzeug und Grundzubehör wie für die Makro-Preßtechnik benötigt. Um aber im Preßling bei Probenmengen von nur ca. 50 µg vergleichbare Konzentrationsverhältnisse wie bei der Standard-KBr-Preßtechnik zu erhalten, wird über einen Reduzierring der Preßling von 13 mm Durchmesser auf etwa 3 mm verkleinert.

Die als zusätzliches Zubehör für die Halb- Mikro- Preßtechnik benötigten Reduzierringe werden im Handel als Bleireduzierringe angeboten. Sie besitzen eine trichterförmige Öffnung, in die das Substanzgemisch gefüllt wird. Der kranzförmige Grat an der Unterseite sorgt dafür, dass das Substanzgemisch sich nicht auf der Preßstempelfläche verteilen kann. Zum leichteren Einfüllen des KBr-Substanzgemisches in die Öffnung des Bleireduzierringes dient ein kleiner *Einfülltrichter*.

Zur Herstellung eines Halbmikropreßlings verfährt man analog wie bei Makropresslingen:

1. *Schritt:* Auf etwa 50 mg Substanz werden ca. 20 mg KBr eingewogen.
2. *Schritt:* Wie bei der Herstellung eines 13-mm-KBr-Preßlings werden KBr und Substanz miteinander fein gemahlen und homogen vermischt.
3. *Schritt:* Das Substanz-KBr-Gemisch wird in das Preßwerkzeug eingefüllt.

Zur Vorbereitung dazu wird der Preßstempel mit der polierten Fläche nach unten in den Mantel des Preßwerkzeugs eingeführt. Den Mantel mit Preßstempel dreht man schließlich um und stellt beide so auf den Acrylglasring (Abstandsring), dass der Preßstempel auf der Arbeitsplatte aufsteht. In die zylindrische Bohrung des Mantels wird der Bleireduzierring mit der Trichteröffnung nach oben eingelegt und mit einem Spatel bis auf den Preßstempel nach unten gedrückt. Danach setzt man den Trichter mit der Trichteröffnung nach oben über den Bleireduzierring.

Mit einem Mikrospatel wird das KBr-Substanz-Gemisch durch die Trichteröffnung in die Bohrung des Bleireduzierringes eingefüllt und dabei das Mahlgut ab und zu mit dem Mikrospatel leicht angedrückt. Die Bohrung des Bleireduzierringes muss vollständig gefüllt sein.

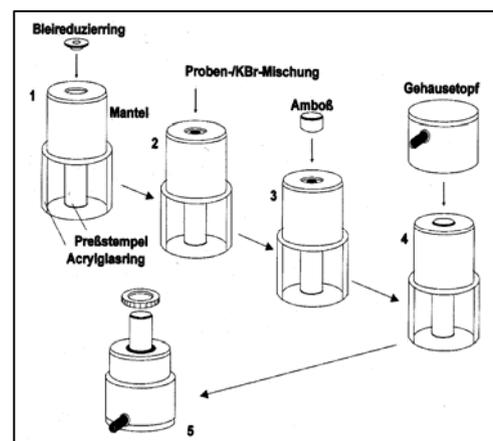


Abb. 24 nach GOTTWALD / WACHTER 1997 : Einsatz des Preßwerkzeugs bei der Herstellung von Halbmikropreßlingen, S. 91.

Nach Entfernen des Trichters steckt man den Amboß mit der polierten Fläche nach unten in den Mantel. Auf den Mantel wird der große O-Ring in die Dichtungsnut eingelegt und über das Ganze der Gehäusetopf gestülpt. Schließlich dreht man das Preßwerkzeug um und schiebt den kleinen O-Ring und die O-Ring-Scheibe über den Preßstempel.

4. *Schritt:* Evakuieren und Pressen wie bei Herstellung eines Makropreßlings.
5. *Schritt:* Preßling dem Preßwerkzeug entnehmen und in Preßlinghalter einsetzen.

¹⁵ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 90-92.

- Bei der Aufnahme von Halbmikropräblingen können insbesondere im Bereich der atmosphärischen Störungen ($4000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, $2400\text{-}2230\text{ cm}^{-1}$, $2000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) entsprechende Wasser- und Kohlendioxidbanden (Inkompensationen) auftreten, die darauf zurückzuführen sind, dass die Strahlungsquerschnitte bei der Background-Aufnahme und der Probenaufnahme unterschiedlich sind. Dem kann mit Hilfe einer Strahlbegrenzung durch eine kleinere Jaquinothblende während der Background- und Probenmessung begegnet werden. Eine Bandenverschiebung durch die Querschnittsbegrenzung ist im allgemeinen für die Absorptionsbanden fester organischer und anorganischer Verbindungen nicht zu beobachten oder zumindest vernachlässigbar.
- Mit Hilfe eines Justieradapters kann der Halbmikropräbling im Strahlengang so justiert werden, daß möglichst viel Energiedurchlaß gewährleistet wird.

Gelegentlich können wegen der unterschiedlichen Entspannung von KBr und Blei nach dem Pressen im Zentrum des Halbmikropräblings feine Risse beobachtet werden, die aber meist die Spektrenqualität nicht beeinflussen.

Mikro-Preßtechnik¹⁶

Für Substanzmengen von 20 mg und darunter wird im Handel ein Mikropräßwerkzeug angeboten, das unterschiedliche Präblingdurchmesser zwischen 2 und 0,5 mm Durchmesser zulässt. Die Wahl des Präblingdurchmessers richtet sich nach der zur Verfügung stehenden Substanzmenge.

Generell ist zu beachten, dass sich beim Arbeiten mit Proben im Mikrogramm-Bereich Verunreinigungen erheblich stärker bemerkbar machen als bei Substanzmengen im Milligramm-Bereich, da die Verunreinigungen im KBr sehr schnell die eingesetzte Substanzmenge erreichen bzw. übertreffen und damit im Spektrum stören. Verunreinigungen aus Gegenständen, mit denen die Probe in Berührung kommt (Preßwerkzeug, Mörser etc.) dürfen ebenfalls nicht außer acht gelassen werden, weswegen auch ein entsprechender Mehraufwand beim Reinigen und Lagern der Hilfsmittel angebracht ist. Es wird deswegen in der Mikrotechnik dringend empfohlen, möglichst immer vor Aufnahme der Probe eine Blindprobe zu messen, um eventuelle Kontaminationen rechtzeitig erkennen zu können.

Preßlingdurchmesser (mm)	0,5	1,0	2,0
Substanzbedarf (mg)	0,3- 3	1- 10	10- 30
KBr-Bedarf (mg)	0,3- 0,5	2- 3	7 -10

Abb. 25 nach HESSE / MEIER / ZEEH: Präßlinggröße und Substanzbedarf in der Mikrotechnik

Zur Herstellung von Mikropräblingen werden außer dem speziellen *Mikropräßwerkzeug* alle bei der Makro-Preßtechnik bereits aufgeführten Gegenstände benötigt. Das Mikropräßwerkzeug wird zusammengesetzt und zur Präßlingherstellung vorbereitet:

Man führt dazu von oben das Stützrohr in den Preßwerkzeugmantel ein und setzt den Mikroamboß mit Dom nach oben in die Stempelführung ein, so dass dieser auf dem Stützrohr aufsitzt. Danach wird die zum Mikroamboß passende Distanzscheibe auf den Mikroamboß gelegt. Schließlich bringt man die zum Mikroamboß passende Preßmaske mit der glatten Seite nach unten auf die Distanzscheibe und darauf setzt man den Einfülltrichter.

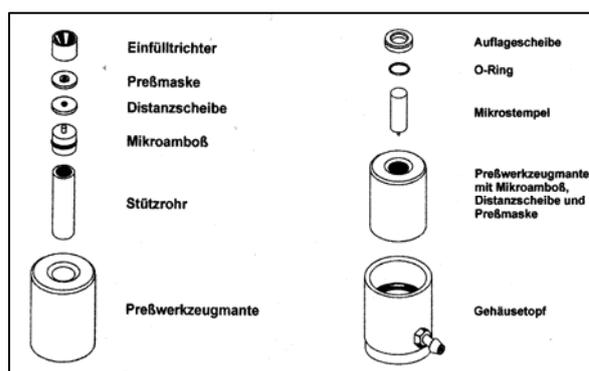


Abb. 26 nach GOTTWALD / WACHTER 1997 : Vorbereitung und Zusammensetzung des Mikropräßwerkzeugs, S. 93.

Beim Herstellen eines Mikropräblings wird analog zur Herstellung eines 13-mm-KBr-Preßlings verfahren:

¹⁶ GOTTWALD / WACHTER 1997, S. 92-96.

1. *Schritt:* Substanz und KBr werden entsprechend den Angaben eingewogen.
2. *Schritt:* KBr und Substanz werden miteinander fein gemahlen und gemischt. Dabei wird das Gemisch wegen der geringen Mengen mit dem Mörser manuell vorbereitet. Beim Misch- und Mahlvorgang ist besonders auf mögliche Verunreinigung des Probengutes zu achten
3. *Schritt:* Das Substanz-KBr-Gemisch wird in kleinen Portionen über den Einfülltrichter in das Preßwerkzeug eingefüllt. Mit einem für die Preßmaske geeigneten Stößel wird dabei das im Trichter befindliche Gemisch in die Bohrung der Preßmaske leicht eingedrückt. Nach dem Füllen der Preßmaske wird der Trichter abgenommen und überschüssiges Pulver mit einem sauberen Papiertuch oder Pinsel entfernt, ohne das Gemisch in der Preßmaskenbohrung zu berühren.
4. *Schritt:* Das Preßwerkzeug wird zusammengesetzt. Dazu wird das Preßwerkzeug samt Mikroamboss, Distanzscheibe und Preßmaske soweit angehoben, dass das Stützrohr nach unten entnommen werden kann (Ein Federring am Ambosskörper verhindert ein Herausfallen der Preßmaske). Danach stellt man den Preßwerkzeugmantel in den Gehäusetopf. Mit Hilfe einer Hülse (längerem Rohr) werden Preßmaske und Amboss in der Stempelführung bis zum Anschlag auf den Boden des Gehäusetopfs gedrückt. Schließlich wird der zur Preßmaske passenden Mikrostempel mit Dorn nach unten in die Stempelführung hineingeschoben. O-Ring und Auflagescheibe dichten zwischen Stempel und Preßwerkzeugmantel bei der Evakuierung ab.

5. *Schritt:* Das Mikropreßwerkzeug wird zum Pressen vorbereitet. Um das Mikropreßwerkzeug beim Pressen des Preßlings nicht zu beschädigen, darf wegen der stark reduzierten Druckfläche die für 1-3-mm-Preßlinge übliche Kraft nicht angewandt werden. Zum Schutz des Mikropreßwerkzeugs wird der komplett zusammengesetzte Preßwerkzeugmantel zusammen mit dem Gehäusetopf auf einen Federboden aufgesetzt, der den erforderlichen effektiven Druck beim Pressen festlegt. Vor einem möglichen Überdruck schützt eine darüber gestülpte Glocke, die die maximale Kraft auf den Stempel durch Aufsitzen am Federboden begrenzt, wenn stärkerer als zulässig belastet wird.

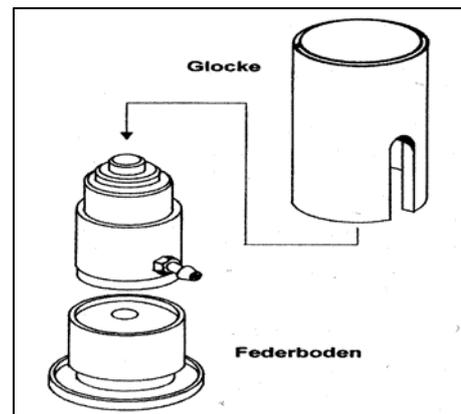


Abb. 27 nach GOTTWALD / WACHTER 1997:
Mikropreßwerkzeug zum Pressen vorbereiten, S. 95.

6. *Schritt:* Ungefähr zwei Minuten langes Evakuieren bei 150 - 300 Pa. Um irreparable Schäden an Preßwerkzeug (und Glocke) zu verhindern darf das Preßwerkzeug keinesfalls ohne Glocke und nie mit mehr als $3 \cdot 10^4$ N belastet werden.
7. *Schritt:* Pressen. Je nach Durchmesser des Mikropreßlings wird dabei wie folgt verfahren:
Bei *0,5-mm-Preßlingen* drückt man die Glocke mit übereinandergelegten flachen Händen einige Sekunden kräftig nach unten. Eine Presse ist nicht erforderlich.
Bei *1-mm- und 2-mm-Preßlingen* wird unter der hydraulischen Presse bei einem Druck von ungefähr $2 \cdot 10^4$ Ncm⁻² eine Minute lang gepresst. Die Glocke sitzt bei diesem Druck am Federboden auf. Während des gesamten Preßvorgangs wird evakuiert.
8. *Schritt:* Der Mikropreßling wird dem Preßwerkzeug entnommen.
Nachdem die Vakuumleitung belüftet und der Vakuumschlauch von der Schlauchtülle entfernt worden ist, wird die Presse entlastet. Nach Abheben der Glocke und Entnehmen des Preßwerkzeugmantels aus dem Gehäusetopf wird die Auflagescheibe entfernt und der Mikrostempel herausgezogen. Setzt man nun den Preßwerkzeugmantel auf eine Hülse und drückt leicht nach unten, können damit Preßmaske und Mikroamboss nach oben heraus

geschoben werden. Die Preßmaske mit dem Mikropreßling kann sodann in einem 13-mm-Preßlinghalter der Spektrenregistrierung zugeführt werden.

Bei der Aufnahme von Mikropreßlingen sollte immer der Background mit Hilfe einer leeren Preßmaske mit dem gleichen Durchmesser wie der Mikropreßling registriert werden, andernfalls können insbesondere im Bereich der Wasserdampfabsorptionen ($4000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) Inkompensationen auftreten. Die ungleiche Einschränkung des Meßstrahlquerschnitts verglichen zur Backgroundaufnahme kann in der FT-IR-Technik außerdem zum Versatz von Wellenzahlangaben führen.

Wie bei den Halbmikropreßlingen kann mit Hilfe eines Justieradapters auf maximalen Strahlungsfluß justiert werden. Für Mikropreßlinge haben sich allerdings wegen deren starker Reduzierung des Strahlquerschnitts sog. Mikrofokussier-Zubehöre und Strahlkondensoren besser bewährt. Sie nutzen die zur Verfügung stehende Strahlungsleistung bei Mikroproben besser aus, indem sie den Meßstrahl auf die Probe fokussieren.

Zu beachten ist außerdem, dass bei dem im Vergleich zu 13-mm-Preßlingen geringen Strahlungsdurchsatz mit deutlich längerer Registrierzeit (in der FT-IR-Spektrometrie: höherer Anzahl von Registrierläufen) gemessen werden muß als bei der herkömmlichen Präparationstechnik, um ein zufriedenstellendes Signal / Rausch-Verhältnis (S / N) zu erzielen.

Organisation der IRUG-Datenbank

Zielsetzung der IRUG

Die Mitglieder der internationalen Infrarot- und Raman-Gruppe (IRUG) arbeiten zusammen um ein Forum für den Austausch von spektralanalytischen Informationen zu erstellen. Diese IR und Raman Datenbank beinhaltet Spektren verschiedener Materialien. IRUG wird fortlaufend von Personen¹⁷ zusammengestellt, die sich mit der Erhaltung von Kunst befassen. Die IR und Ramanspektroskopie wird von ihnen verwendet um das kulturelle Erbe der Welt zu studieren. Alle zwei Jahre veranstaltet die IRUG eine Sitzung der Mitglieder mit dem primären Ziel die IR und Ramandaten zu verbessern und zu erweitern. Vor allem sollen IR und Ramanspektren von Materialien hergestellt werden, die für Kunst und Kultur relevant sind.

Die Geschichte von IRUG und der spektralen Datenbank

1993 wurde in den Vereinigten Staaten die IRUG durch Michele DERRICK gegründet. Durch den Austausch von spektralanalytischen Informationen soll die Entwicklung von spektralen Standards und die Verteilung von zuverlässigen Spektren für die Analyse an Kunstwerke, Architektur und archaischen Materialien erleichtert werden. 1994 fand die erste Sitzung von IRUG am Philadelphia Museum of Art statt. 1995 am Victoria & Albert Museum, 1998 am Museum Winterthur, 2000 am Museum Bonnafanten und 2002 am Getty Conservation Institute. 1998 wurde IRUG strukturiert. Nord- und Südamerika wird durch Beth BETH, Europa durch Boris PRETZEL und Asien, Afrika und Australien durch Janice CARLSON vertreten. 1999 erweiterte die Gruppe ihr Aufgabenfeld und änderte folglich seinen Namen zu Infrared and Raman Users Group (IRUG). Das Ziel von IRUG war die Entwicklung einer spektralen Bibliothek gewesen. Dafür wurden die Spektren von interessierten Beteiligten gesammelt. Von 1993 bis 1995 wurden die ersten Bibliotheken von Spektren zusammengetragen und verteilt. Seit der Verteilung dieser frühen Bibliotheken wurde die IR Spektroskopie in seiner Anwendung, und dadurch die Fähigkeit einer Produktion von qualitativ hochwertigen Spektren entscheidend verbessert. Während dieser Zeit entwickelte IRUG ein zuverlässigeres Datenformat für seine Spektren mit einem standardisierten Protokoll. 1999 trafen sich einige Wissenschaftler im Istituto di Ricerca Sulle Onde Elettromagnetiche, della Ricerca (Iroec-cnr) Consiglio Nazionale in Florenz (Italien) um die Spektren zu überarbeiten und zu kommentieren. Durch eine Standardisierung sollte die Qualität und Genauigkeit sichergestellt werden. Daraus resultierte eine weitere spektrale Datenbank - Ausgabe 2000 - der Infrared and Raman Users Group (IRUG) die 2001 veröffentlicht und verteilt wurde. Diese bildet die Grundlage für eine fortwährende Ansammlung qualitativ hochwertiger Bezugsspektren. Diese werden über die IRUG-on-line-Datenbank zur Verfügung gestellt.

¹⁷ **Direktion von IRUG:** Janice CARLSON: Winterthur Museum, Winterthur, DE, US ; Kate DUFFY: Williamstown Art Conservation Center, Williamstown, MA, US ; Herant KHANJIAN: Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA, US ; Suzanne Quillen LOMAX: National Gallery of Art, Washington, DC, US ; Richard NEWMAN: Museum of Fine Arts, Boston, MA, US ; Marcello PICOLLO: Istituto di Ricerca Sulle Onde Elettromagnetiche, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Firenze, IT ; Boris PRETZEL: Victoria and Albert Museum, London, UK ; Beth PRICE: Philadelphia Museum of Art, Philadelphia, PA, US ; Masanori SATO: Nara Cultural Research Institute, Nara JP ; Manfred SCHREINER: Academy of Fine Arts, Institute of Chemistry, Vienna, AU ; Raymond WHITE: National Gallery of Art, London, UK.

Einzelpersonen, die zu den IRUG-Datenbanken seit 1993 beitragen: Kilian ANHEUSER, Piero BAGLIONI, Margaret BOLTON, Lesley BONE, Steve BOUFFARD, Elizabeth BOWMAN, Mara CAMAITI, Janice CARLSON, Mads Chr. CHRISTENSEN, Luigi DIE, Michele DERRICK, Janet DOUGLAS, Inge FIEDLER, Tamás GÁL, Melena GERGEN, Donald GLUSKER, Kate HELWIG, Jo HILL, Helen HOWARD, Howard HUMECKI, Sigurdur JAKOBSSON, Jack E. KATON, Herant KHANJIAN, Tanya KIESLICH, Jim LANDRY, Patricia LANG, Deborah LAU-GREIG, Tom LEARNER, Peter LEAVENS, Susan LEE-BECHTOLD, Suzanne Quillen LOMAX, Sally MALENKA, James MARTIN, Blythe MCCARTHY, Pat MCGOVERN, Mary MILLER, Elizabeth MOFFATT, Andreas MORGOS, Carmen MURO, B. D. NANDADEVA, Beth NAPIER, Richard NEWMAN, Eugenia ORDONEZ, Mark ORMSBY, Andrew PARKER, Alan PHENIX, Marcello PICOLLO, Jenny PILC, Francesca PIQUÉ, Boris PRETZEL, Beth PRICE, Anita QUYÉ, Sophia Lontai SANTORA, Giuseppe SARTI, Manfred SCHREINER, Bill SELDON, Gretchen SHEARER, Yvonne SHASHOUA, Christopher SLOPER, Amy SNODGRASS, Luiz SOUZA, Herbert STACHELBERGER, Harriett STRATIS, Dusan STULIK, Jennifer TAYLOR, David THICKETT, Klara TÖRÖK, Masahiko TSUKADA, Sara URICHECK, Javier Vasquez NEGRETE, Alexey P. VLADIMIROV, Siobhan WATTS, George WHEELER, Nanda WICKRAMASINGHE, B. V. ZHADANOV.

Mitarbeiter im Ausschuss: Elizabeth BOWMAN: Philadelphia Museum of Art, Philadelphia, PA, US ; Janet DOUGLAS: Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, Washington, DC, US ; Sandhya JAIN: Conservation Center of the Institute of Fine Arts, New York University, New York, NY, US ; Herant KHANJIAN: Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA, US ; Suzanne Quillen LOMAX: National Gallery of Art, Washington, DC, US ; Christopher MAINES: National Gallery of Art, Washington, DC, US ; James MARTIN: Williamstown Art Conservation Center, Williamstown MA, US ; Richard NEWMAN: Museum of Fine Arts, Boston, MA, US ; Mark ORMSBY: National Archives and Records Administration, Washington, DC, US ; Anne PERANTEAU: Philadelphia Museum of Art, Philadelphia, US ; Marcello PICOLLO: Istituto di Ricerca Sulle Onde Elettromagnetiche, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Firenze, IT ; Mitsuru MIMURA: Nara Cultural Research Institute, Nara, JP ; Masanori SATO: Nara Cultural Research Institute, Nara JP ; Manfred SCHREINER: Academy of Fine Arts, Institute of Chemistry, Vienna, AU ; Amy SNODGRASS: Straus Conservation Center, Harvard University Art Museums, Cambridge, MA, US ; Renee STEIN: Metropolitan Museum of Art, New York, NY, US ; Masahiko TSUKADA: The National Museum of Western Art, Tokyo, JP.

Teilnahme an IRUG

Die Teilnahme an IRUG ist allen Personen geöffnet, sofern diese ein ernstes Interesse an der Infrarot oder Ramanspektroskopie verfolgen und die Spektren für die technische Analyse von Kunst und Kulturgut verwendet. Die meisten Teilnehmer sind Konservatoren, Restauratoren, Studenten der Restaurierung, Akademiker und die Industrie. Die Gültigkeit auf eine Mitgliedschaft wird vom entsprechenden Direktor überprüft. Dafür muß sich der Antragsteller beim entsprechenden Vorsitzenden informieren und sich mit ihm in Verbindung setzen. Durch regelmäßige Informationen können Mitglieder ihre Informationen aktualisieren. Für den regelmäßigen Empfang von E-mails aus der IRUG-Organisation muß der eigene Name und die entsprechende E-mail Adresse unter folgender registriert werden: <http://www.irug.org/>

Nord- und Südamerika	Europa	Afrika, Asien, Australien
BETH, Preis: Philadelphiamuseum der Kunst Telefon: +1 215 684 7552 Telefax: +1 215 684 7550 email: bprice@philamuseum.org	PRETZEL, Boris: Victoria & Albert Museum Telefon: +44 (0)20 7942 2116 Telefax: +44 (0)20 7942 2092 email: boris.pretzel@vam.ac.uk	CARLSON, Janice: Museum Winterthur Telefon: +1 302 888 4732 Telefax: +1 302 888 4838 email: jcarlson@winterthur.org

Die IRUG-Datenbank: Eine gemeinschaftliche FT-IR-Datenbank

Die gemeinschaftliche IRUG-Datenbank ist eine Kompilation von mehr als 1000 Infrarotspektren von Ölen, Wachsen, natürlichen und synthetischen Harzen, Pigmenten, Proteinen, Gummi, Farbstoffen und natürlichen Mineralien. Die erstellten Spektren müssen im (JCAMP.dx) formatiert werden¹⁸; ein ASCII-Format entwickelt vom gemeinsamen Ausschuss für Atom- und molekulare Physik. Die zusammengetragenen Spektren der IRUG sind über den Urheber geschützt, wodurch eine Vervielfältigung und Verbreitung ausgeschlossen ist. Die Datenbank darf nur von den Personen oder Institutionen verwendet werden, die zur Erweiterung beigetragen haben. Es ist das Ziel von IRUG die gesammelten spektralen Daten der Infrarotspektroskopie seinen Mitgliedern zur Verfügung zu stellen. Im Juni 1993 und Juni 1995 wurden erste Spektren der Datenbank herausgegeben. Für diesen Zeitraum kann keine Garantie über die Qualität oder Genauigkeit der Spektren, bzw. über die Identifizierung von Proben gewährleistet werden. Für eine qualitative Erhöhung der Spektren wurde die Datenbankversion 1995 vom IRUG Ausschuss bei einer Sitzung (Mai 1999) in Florenz (Italien) überarbeitet. Die Anwendung der Datenbank ist für einzelne IRUG-Personen und / oder deren Institutionen vorhergesehen. Soweit kein Interesse an einem finanziellen Profit besteht kann diese Datenbank genutzt werden. Für eine Zugangsberechtigung müssen 10 oder mehr Spektren zur Erweiterung der Datenbank erstellt werden. Für die Übermittlung der Spektren muss sich die interessierte Person oder Institution zuvor an den entsprechenden regionalen Vertreter in Verbindung setzen, um anschließend die Dateien im JCAMP.dx- Format einzureichen. Für die Übermittlung der Dateien muss zuvor das Format in WordPerfect8.0 oder Word97 herunter geladen und mit elektronischen Daten ausgefüllt an den entsprechenden Vertreter versandt werden.

Beitragende Anstalten

Academy of Fine Arts : Institute of Chemistry, Vienna, AU
 Archaeological Department : Sri Lanka, LK
 American Museum of Natural History : New York, NY, US
 Art Institute of Chicago, Chicago : IL, US
 British Museum : London, GB
 Ball State University : Muncie, IN, US
 Centro Opere D'Arte : Consiglio Nazionale delle Reserche, Firenze, IT
 Canadian Conservation Institute : Ottawa, CA
 Courtauld Institute of Art : University of London, GB
 Cardiff University : School of History and Archaeology, Cardiff, Wales, GB
 M. H. De Young Museum : San Francisco, CA, US
 Freer Gallery of Art : Smithsonian Institution, Washington, DC, US
 Federal University : Minas Gerais, BR
 Getty Conservation Institute : Los Angeles, CA, US
 Hamilton Kerr Institute : Cambridge, GB
 Harvard University Art Museums : Straus Conservation Center, Cambridge, MA, US
 Hungarian National Museum : Budapest, HU
 Institute for Forensic Science : Budapest, HU

¹⁸ zur genauen Beschreibung der Formatierung von Spektren für die IRUG-Datenbank siehe Anhang.

Istituto di Chimica e Tecnologie Inorganiche e dei Materiali Avanzati : Consiglio Nazionale delle Ricerche, Padova, IT
Istituto di Ricerca Sulle Onde Elettromagnetiche : „Nella Carrara“ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Firenze, IT
Loyola Marymount University : Los Angeles, CA, US
McCrone Research Institute : Chicago, IL, US
Metropolitan Museum of Art : New York, NY, US
Museo Nacional Reina Sofia : Madrid, ES
Museum of Fine Arts : Boston, MA, US
Museum of Modern Art : New York, NY, US
Miami University : Oxford, OH, US
Nara Cultural Research Institute : Nara, JP
National Archives and Records Administration : Washington, DC, US
National Gallery, London : GB
National Gallery of Art : Washington, DC, US
National Museums and Galleries on Merseyside : Liverpool, GB
National Museum of Western Art : Tokyo, JP
National Museum of Natural History : Department of Mineral Sciences, Smithsonian Institution, Washington, DC, US
National Museums of Scotland : Edinburgh, GB
National School of Conservation : MX
Ormylia Art Diagnosis Centre : Ormylia, GR
Philadelphia Museum of Art : Philadelphia, PA, US
Rathgen-Forschungslabor : Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz, Berlin, DE
Russian Scientific Conservation Center named after Grabar : (Grabar Art Conservation Center), Moscow, RU
Rutgers University : Geology Museum, New Brunswick, NJ, US
School of Conservation : Copenhagen, DK
Tate Gallery : London, GB
University of Delaware : Geology Department, Newark, DE, US
University of Florence : Firenze, IT
University of Iceland : Science Institute, Reykjavik, IS
Micro-analytical Research Centre : School of Physics, University of Melbourne, AU
University of Pennsylvania Museum : Museum Applied Science Center for Archaeology, Philadelphia, PA, US
University of Technology : Institute for Applied Botany, Vienna, AU
Victoria and Albert Museum : London, GB
Williamstown Art Conservation Center : Williamstown, MA, US
Winterthur Museum : Winterthur, DE, US

Wie JCAMP-DX files editiert werden

Für die Formatierung eines IR-Spektrums in ein JGAMP-Dx 4,24 file muß wie folgt vorgegangen werden:

- 1) Der infrarote File (Perkin Eimer, Nicolet, Analect, usw. Format) wird mittels einen JGAMP Konverter (Software GRAMS32[®] oder andere Software des Spektrometerherstellers) zu einem JGAMP-DX Format konvertiert
- 2) Der umgewandelte JGAMP-DX file wird in einem Textprogramm wie WordPad oder Notepad geöffnet.
- 3) Der JGAMP-DX file soll in dem allgemeinen Format für IRUG JCAMP-DX file. Einführen fehlende JGAMP-DX Etiketten und die acht IRUG definierten Etiketten:
\$ License =,
\$ Institution File Name =,
\$ Material Source =,
\$ Source Location =,
\$ Sample Identifier =,
\$ Colour =,
\$ Age =
and ## \$ IRUG Material Class before ## XUNITS =.
Die aufgeführten Informationen sollen nach den entsprechenden Etiketten in die IRUG Vorlageform eingeführt werden. Nach Möglichkeit alle LDR Felder. Die Zeilengrenze beträgt 80 Zeichen Der editierte File sollten Beispiele sollte denen der Seiten 18 bis 20 ähneln.
- 4) Sichern Sie die neue JCAMP-DX-Datei als eine ASCII Textdatei mit der DX Endung (NAME.DX). Anschließend sollte der neue File in der Software des Spektrometers überprüft werden.
- 5) Vorsicht: der neu editierte JCAMP Dx file darf dabei nicht überschrieben werden, da diese sonst verloren geht. RUG formatierte Raman files sind auf eine ähnliche Art anzulegen, mit dem Unterschied, daß die Ordinatenachsen einheiten relative Intensität sein sollte.

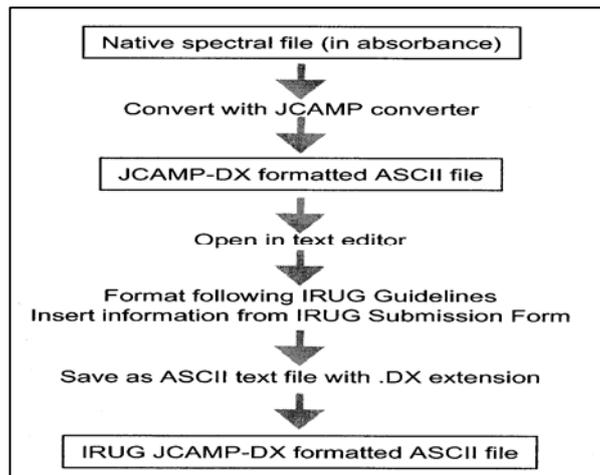


Abb. 28 nach IRUG

Erstellte FT-IR Spektren für die IRUG- Datenbank

- 1) Berggrün
- 2) Coelin
- 3) Ägyptisch Grün
- 4) Ägyptisch Blau
- 5) Indisch Gelb
- 6) Kobalt Grün
- 7) Ultramarin Rot
- 8) Ultramarin Violett
- 9) Ultramarin Blau
- 10) Ultramarin Grün

Die für die IRUG-Datenbank erstellten Spektren befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

Verwendete Literatur

GÜNZLER, H. / HEISE, H. M.: *IR-Spektroskopie : Eine Einführung*, dritte, neubearb. Aufl., Weinheim, VCH, 1996

NAUMER, Hans / HELLER, Wolfgang: *Untersuchungsmethoden in der Chemie : Einführung in die moderne Analytik*, 3. erweiterte und neubearb. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1997

GOTTWALD, Wolfgang / WACHTER, Gerhard: *IR-Spektroskopie für Anwender : Die Praxis der instrumentellen Analytik*, Wiley-VCH 1997

SCHWEDT, Gerorg: *Taschenatlas der Analytik*, 2., überarbeitete und erweiterte Aufl., 114 Farbtafeln von Joachim Schreiber, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1996

HESSE, Manfred / MEIER, Herbert / ZEEH, Bernd: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1995

Homepage: <http://www.irug.org/>