

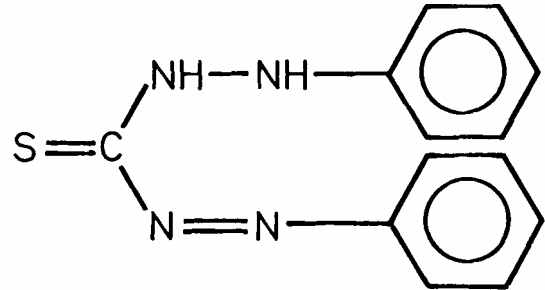
Literatur:

H.-H. Perkampus, UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen, Springer-Verlag Berlin

Quantitative Analytik:

Allgemein liegen die Extinktionskoeffizienten zwischen 10^3 und $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Damit sind Nachweisgrenzen zwischen 10^{-6} und 10^{-7} mol/l erreichbar.

- Bestimmung der Elemente mit Hilfe von Komplexbildnern
Beispiel: Dithizon-Verfahren
(Diphenyl-thiocarbazon)



- Bestimmung von Anionen und Ammoniak mittels Farbreagenzien:
 Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , Phosphate, Silikate, SO_4^{2-} , H_2S , S^{2-} , NH_3
- Photometrische Wasseranalysen von Kationen und Anionen mittels Farbreagenzien
- Bestimmung organischer Verbindungen, vor allem konjugierter Systeme
(in einigen Fällen nach Derivatisierung zur Verlängerung des konjugierten Systems)
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Thiole und Strukturverwandte,
Oxy-, Oxo-, Hydroxylamin-, Hydrazin-, Amino-, Azo-, Diazo-, Nitro-, Nitroso-,
Halogenverbindungen,
Carbonsäuren und ihre Derivate, Organische Sulfate und Sulfonate,
Organische Metall- und Nichtmetallverbindungen, Stickstofffreie Heterocyclen,
Saccharide, Aminosäuren, Peptide, Proteine
Steroide und Strukturverwandte
- Enzymatische Analyse und Enzymkinetik

Qualitative Analytik:

Identifizierung und Strukturbestimmung:

Spektrometrisch aktive Strukturelemente organischer Verbindungen:

- Ungesättigte Ringe und C—C-Mehrfachbindungen
- Kondensierte Aromaten und ungesättigte Heterocyclen sowie Homocyclen
- Konjugation und Kumulation

Untersuchung von Gleichgewichten:

- Protolytische Gleichgewichte
- Komplexbildungsgleichgewichte
- H-Brückenassoziation
- Charge-Transfer-Komplexe
- Metallkomplexe

Untersuchung der Kinetik chemischer Reaktionen

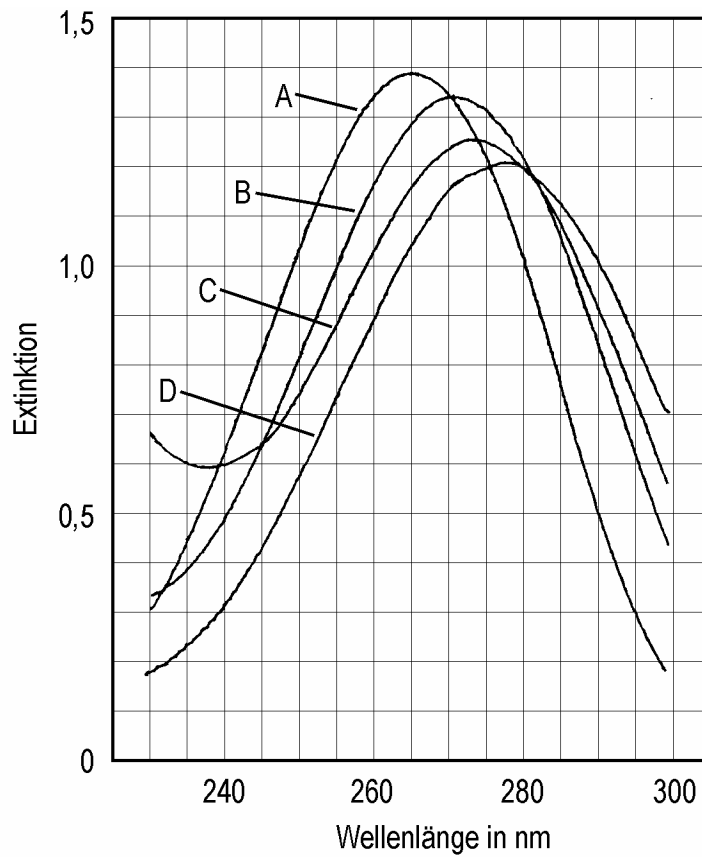
Bestimmung molekülphysikalischer Daten: Oszillatorenstärke und Übergangsmomente

Elektronische Absorptionsbanden einiger repräsentativer Chromophore

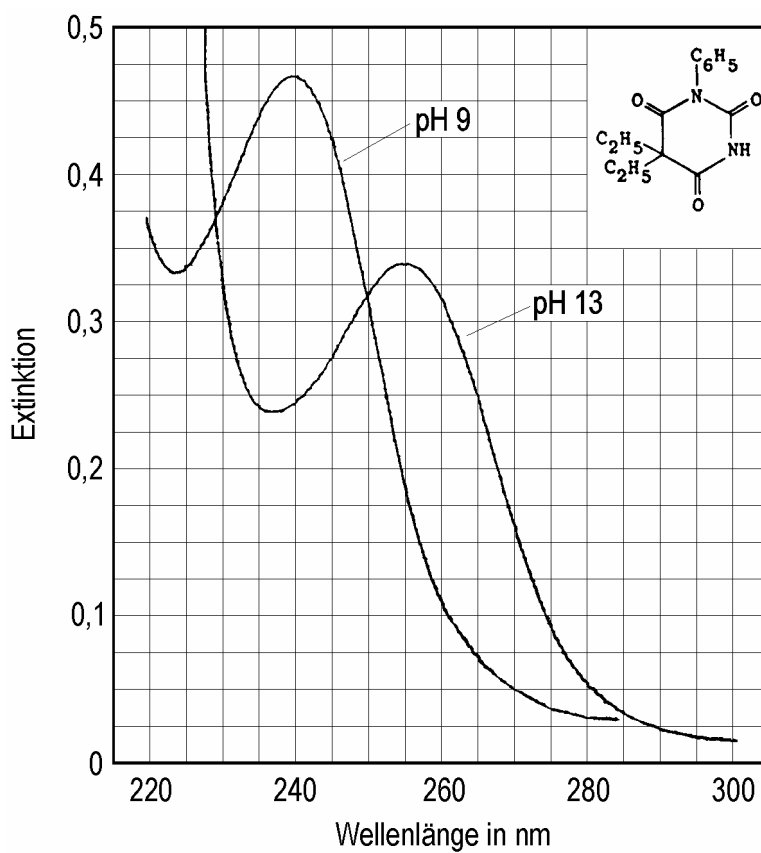
| Chromophor | System | λ_{\max} in nm | | ϵ_{\max} in $l \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ | | | |
|-------------|---|------------------------|-------------------|--|-------------------|------------------|-------------------|
| | | λ_{\max} | ϵ_{\max} | λ_{\max} | ϵ_{\max} | λ_{\max} | ϵ_{\max} |
| Ether | — O — | 185 | 1000 | | | | |
| Thioether | — S — | 194 | 4600 | 215 | 1600 | | |
| Amin | — NH ₂ | 195 | 2800 | | | | |
| Thiol | — SH | 195 | 1400 | | | | |
| Disulfid | — S — S — | 194 | 5500 | 255 | 400 | | |
| Bromid | — Br | 208 | 300 | | | | |
| Iodid | — I | 260 | 400 | | | | |
| Nitril | — C \equiv N | 160 | | | | | |
| Acetylid | — C \equiv C — | 175 - 180 | 6000 | | | | |
| Sulfon | — SO ₂ — | 180 | | | | | |
| Oxim | — NOH | 190 | 5000 | | | | |
| Azido | > C = N — | 190 | 5000 | | | | |
| Ethylen | — C = C — | 190 | 8000 | | | | |
| Keton | > C = O | 195 | 1000 | 270 - 285 | 18 - 30 | | |
| Thioketon | > C = S | 205 | stark | | | | |
| Ester | — COOR | 205 | 50 | | | | |
| Aldehyd | — CHO | 210 | stark | 280 - 300 | 11 - 18 | | |
| Carboxyl | — COOH | 200 - 210 | 50 - 70 | | | | |
| Sulfoxid | > S = O | 210 | 1500 | | | | |
| Nitro | — NO ₂ | 210 | stark | | | | |
| Nitrit | — ONO | 220 - 230 | 1000 - 2000 | 300 - 4000 | 10 | | |
| Azo | — N = N — | 285 - 400 | 3 - 25 | | | | |
| Nitroso | — N = O | 302 | 100 | | | | |
| Nitrat | — ONO ₂ | 270 (Schulter) | 12 | | | | |
| | — (C = C) ₂ — (azyklisch) | 210 - 230 | 21000 | | | | |
| | — (C = C) ₃ — | 260 | 35000 | | | | |
| | — (C = C) ₄ — | 300 | 52000 | | | | |
| | — (C = C) ₅ — | 330 | 118000 | | | | |
| | — (C = C) ₂ — (zyklisch) | 260 - 260 | 3000 - 8000 | | | | |
| | C = C — C \equiv C | 219 | 6500 | | | | |
| | C = C — C = N | 220 | 23000 | | | | |
| | C = C — C = O | 210 - 250 | 10000 - 20000 | | | 300 - 350 | schwach |
| | C = C — NO ₂ | 229 | 9500 | | | | |
| Benzol | | 184 | 46700 | 202 | 6900 | 255 | 170 |
| Diphenyl | | | | 246 | 20000 | | |
| Naphtalin | | 220 | 112000 | 275 | 5600 | 312 | 175 |
| Anthracen | | 252 | 199000 | 375 | 7900 | | |
| Pyridin | | 174 | 80000 | 195 | 6000 | 251 | 1700 |
| Quinolin | | 227 | 37000 | 270 | 3600 | 314 | 2750 |
| Isoquinolin | | 218 | 80000 | 266 | 4000 | 317 | 3500 |

Ultraviolette Absorptionskanten hochreiner Lösungsmittel
(10 mm Schichtdicke gegen destilliertes Wasser)

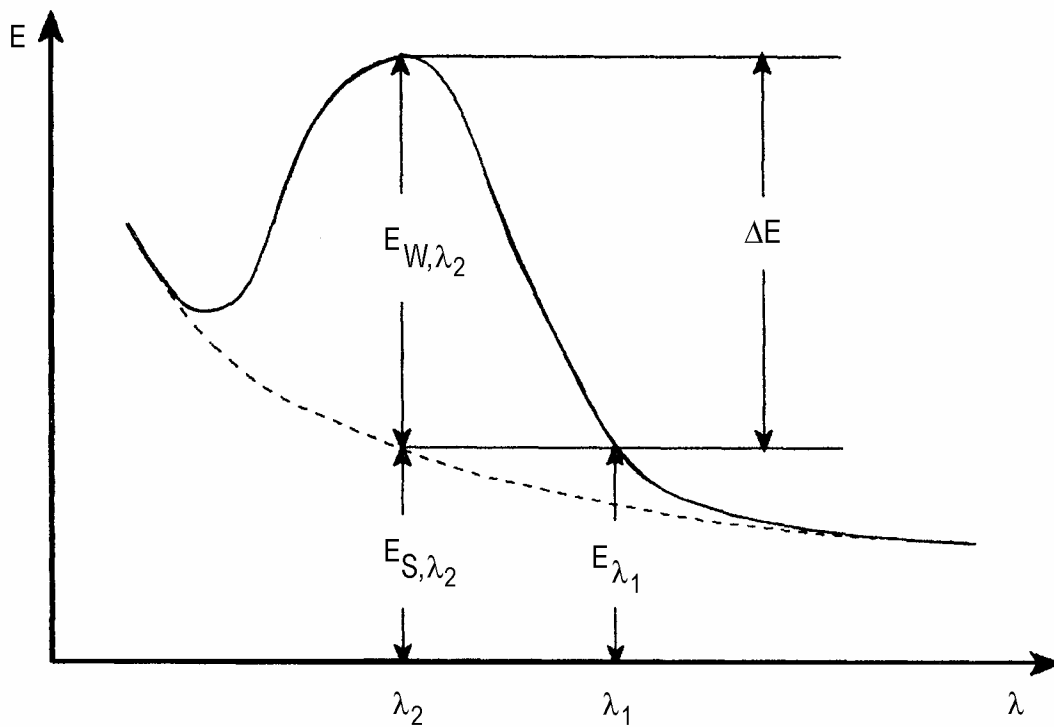
| Lösungsmittel | Wellenlänge in nm | Lösungsmittel | Wellenlänge in nm |
|--|----------------------|--|----------------------|
| Essigsäure | 260 | Glycerin | 207 |
| Aceton | 330 | Hexadecan | 200 |
| Acetonitril | 190 | Hexan | 210 |
| Benzol | 280 | Methanol | 210 |
| 1-Butanol | 210 | 2-Methoxyethanol | 210 |
| 2-Butanol | 260 | Methylcyclohexan | 210 |
| n-Butylacetat | 254 | Methylethylketon | 330 |
| Kohlenstoffdisulfide | 380 | Methylisobutylketon | 335 |
| Kohlenstofftetrachlorid | 265 | 2-Methyl-1-propanol | 230 |
| 1-Chlorobutane | 220 | N-Methylpyrrolidon | 285 |
| Chloroform (stabilisiert mit Ethanol) | 245 | Pentan | 210 |
| Cyclohexan | 210 | Pentylacetat | 212 |
| 1,2-Dichloroethan | 226 | 1-Propanol | 210 |
| 1,2-Dimethoxyethan | 240 | 2-Propanol | 210 |
| N, N-Dimethylacetamid | 268 | Pyridin | 330 |
| N, N-Dimethylformamid | 270 | Tetrachlorethylen (stabilisiert mit Thymol) | 290 |
| Dimethylsulfoxid | 265 | Tetrahydrofuran | 220 |
| 1,4-Dioxan | 215 | Toluol | 286 |
| Diethylether | 218 | 1,1,2-Trichlor-1,2,2-tri- fluoroethan | 231 |
| Ethanol | 210 | 2,2,4-Trimethylpentan | 215 |
| 2-Ethoxyethanol | 210 | o-Xylol | 290 |
| Ethylacetat | 255 | Wasser | 191 |
| Ethylenchloride | 228 | | |



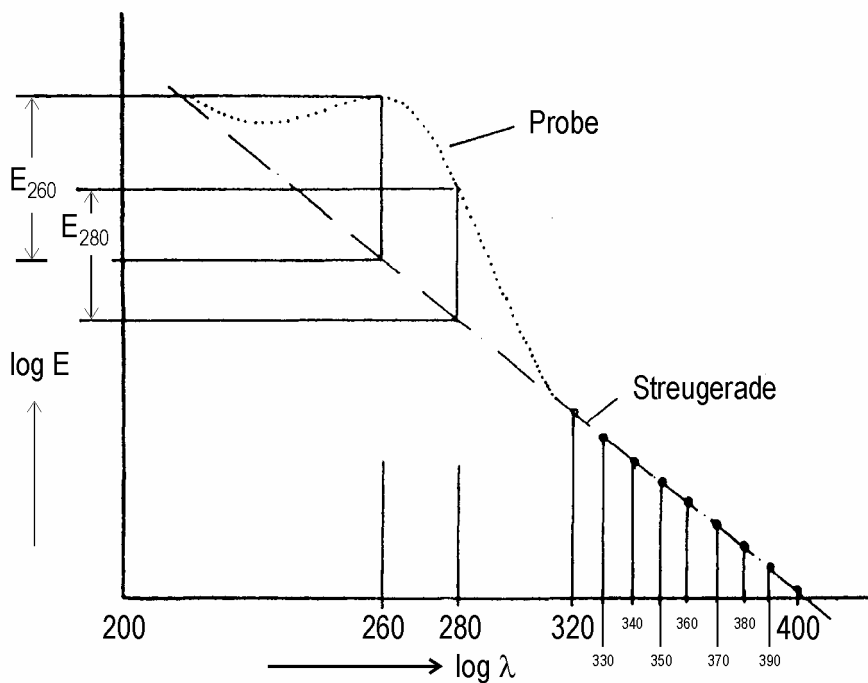
Extinktion von Aceton ($c = 8 \text{ ml/l}$) in Wasser (A), Methanol (B), Acetonitril (C) und Hexan (D)



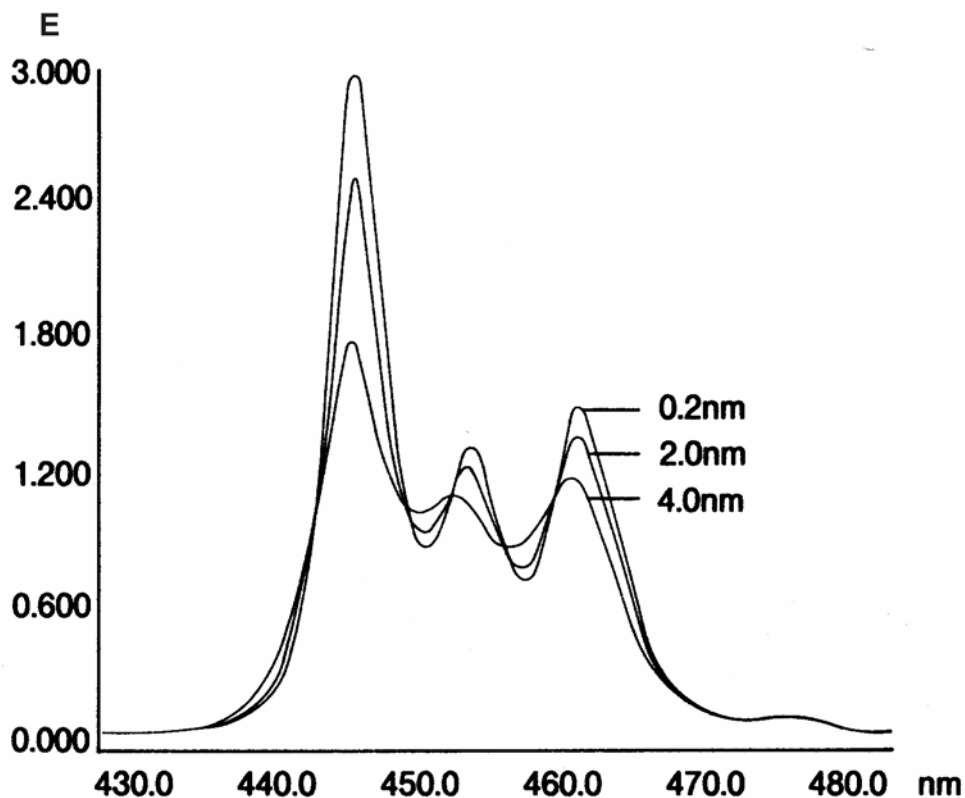
Extinktion von N-Phenylbarbital ($c = 10 \text{ mg/l}$) bei pH 9 und pH 13



Definition der Basislinien-Extinktion bei streuenden Proben
 ΔE ist die Basislinien-Extinktion



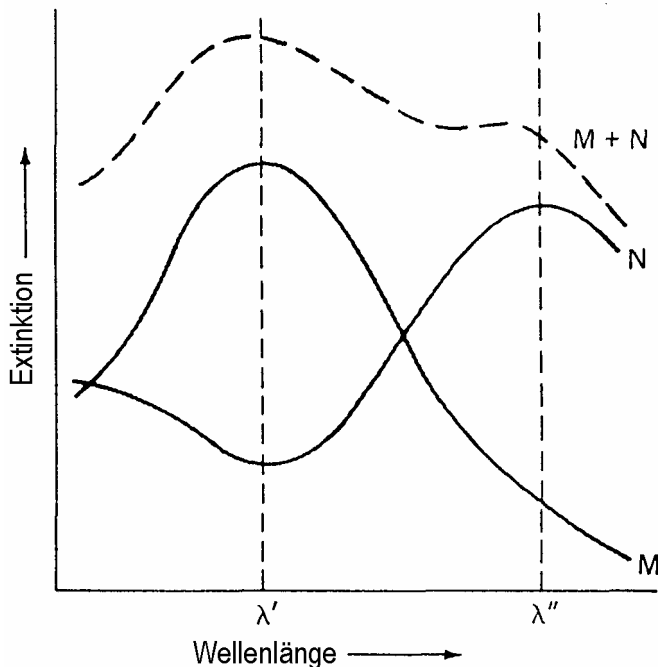
Zur Festlegung der Basislinie benutzt man eine doppelt-logarithmische Auftragung



Mit zunehmender spektraler Spaltbreite nimmt das Signal/Rausch-Verhältnis zu, aber das Auflösungsvermögen sinkt. Es treten auch Verschiebungen der Extinktionsmaxima auf.

Optimale spektrale Bandbreiten (SBB) für einige Verbindungen:

| Verbindung | Bande | | SBB _{opt} in nm |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| | λ_{\max} in nm | $\Delta\lambda_H$ in nm | |
| Aminosäuren | | | |
| Tryptophan | 279 | 45 | 4,5 |
| Tyrosin | 275 / 195 | 40 / 10 | 4,0 / 1,0 |
| Phenylalanin | 258 | 2,2 | 0,2 |
| Nukleotide | | | |
| Adenosin | 260 | 28 | 2,8 |
| Thymin | 265 | 30 | 3 |
| Proteine | | | |
| Cytochrom C (oxidiert) | 410 | 25 | 2,5 |
| Rhodopsin | 500 / 278 | 90 / 25 | 9 / 2,5 |
| Ribonuklease | 278 | 20 | 2 |
| Pigmente und Farbstoffe | | | |
| β -Karotin | 480 | 35 | 3,5 |
| Chlorophyll a | 660 | 20 | 2 |
| Koenzyme | | | |
| Nikotinamid-adenin-dinukleotid | 260 | 35 | 3,5 |
| NADH | 340 / 260 | 50 / 25 | 5 / 2,5 |
| Einfache organische Stoffe | | | |
| Benzol (Dampf) | 253 | $\ll 0,1$ | $\ll 0,01$ |
| Benzol (Lösung) | 253 | 2 | 0,2 |
| Anthracen | 375 | 3 | 0,3 |



Zweikomponentenanalyse bei deutlich verschiedenen Extinktionskurven der beiden Komponenten:

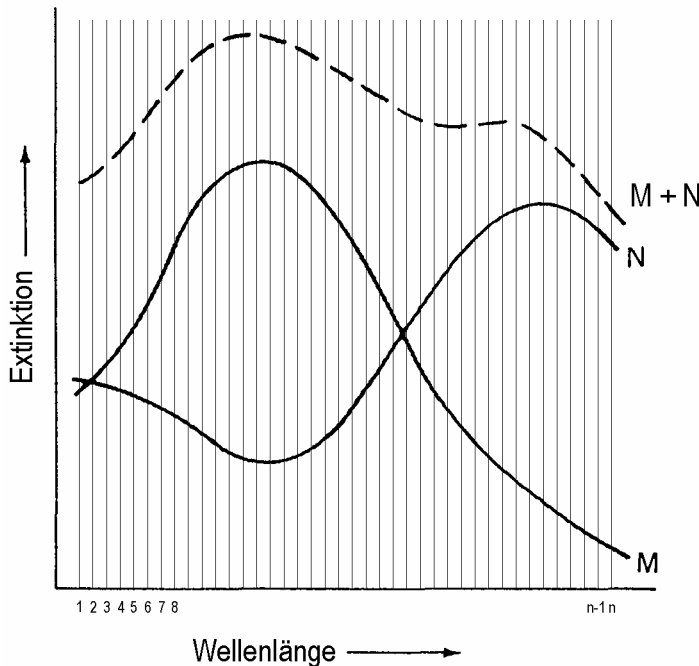
$$D(\lambda') = \frac{E(\lambda')}{d} = \varepsilon_M^{\lambda'} \cdot c_M + \varepsilon_N^{\lambda'} \cdot c_N \quad \text{und}$$

$$D(\lambda'') = \frac{E(\lambda'')}{d} = \varepsilon_M^{\lambda''} \cdot c_M + \varepsilon_N^{\lambda''} \cdot c_N$$

D heißt optische Dichte. Aus diesen beiden Gleichungen können die zwei Unbekannten c_M und c_N bestimmt werden.

Genauere Ergebnisse erhält man, wenn man den gesamten Informationsgehalt der Extinktionskurve ausnützt:

Die Anzahl der Komponenten ist m (hier = 2). Es gelten insgesamt n Gleichungen für die m Unbekannten c_j :



$$D_i = \frac{E(\lambda_i)}{d} = \sum_{j=1}^m \varepsilon_j^{\lambda_i} \cdot c_j$$

n liegt zwischen 100 und 200. Das Gleichungssystem ist überbestimmt.

Matrizenschreibweise:

D ist ein Spaltenvektor mit n Komponenten, C ein Spaltenvektor mit m Komponenten, \mathcal{E} ist eine $(n \times m)$ -Matrix mit n Zeilen und m Spalten.

$$\text{Dann gilt:} \quad D = \mathcal{E} \cdot C$$

Bei der bestmöglichen Lösung für C bleibt ein Restvektor $R = \mathcal{E} \cdot C - D$ übrig. Nach Gauß wird nun C so bestimmt, dass gilt:

$$\sum_{i=1}^n r_i^2 = R^T \cdot R = (\mathcal{E} \cdot C - D)^T \cdot (\mathcal{E} \cdot C - D) = \text{Min} \quad (R^T \text{ ist die transponierte Matrix von } R)$$

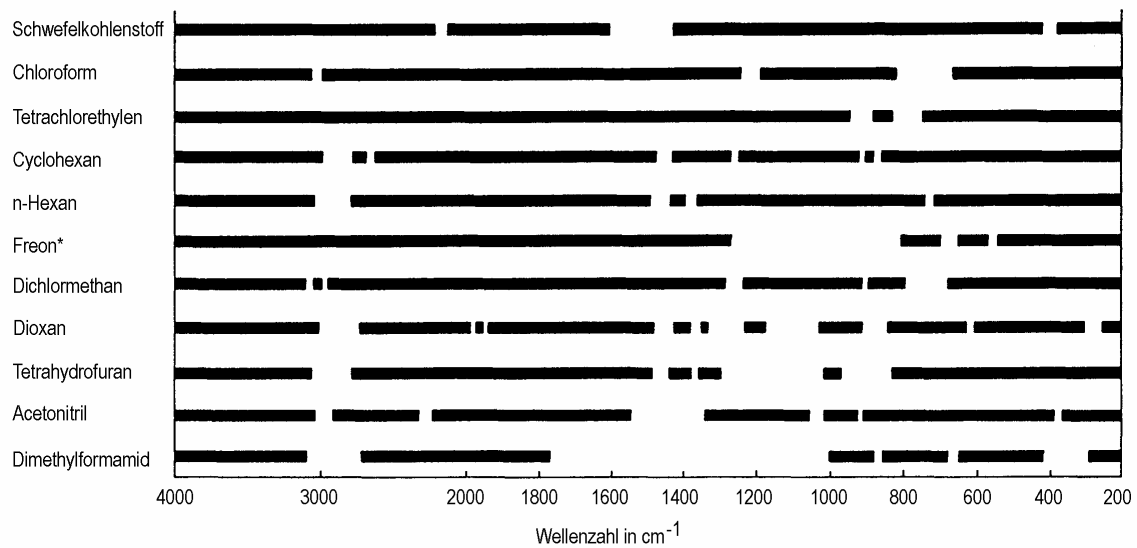
Partielle Differentiation nach c_j führt zur Bedingung:

$$\mathcal{E}^T \cdot R = \mathcal{E}^T \cdot (\mathcal{E} \cdot C - D) = 0 \quad \text{oder} \quad \mathcal{E}^T \mathcal{E} \cdot C = \mathcal{E}^T \cdot D$$

Dies ist ein lineares Gleichungssystem mit quadratischer Koeffizientenmatrix $\mathcal{E}^T \mathcal{E}$.

$$\text{Die Lösung lautet dann:} \quad C = \left(\mathcal{E}^T \mathcal{E} \right)^{-1} \mathcal{E}^T \cdot D$$

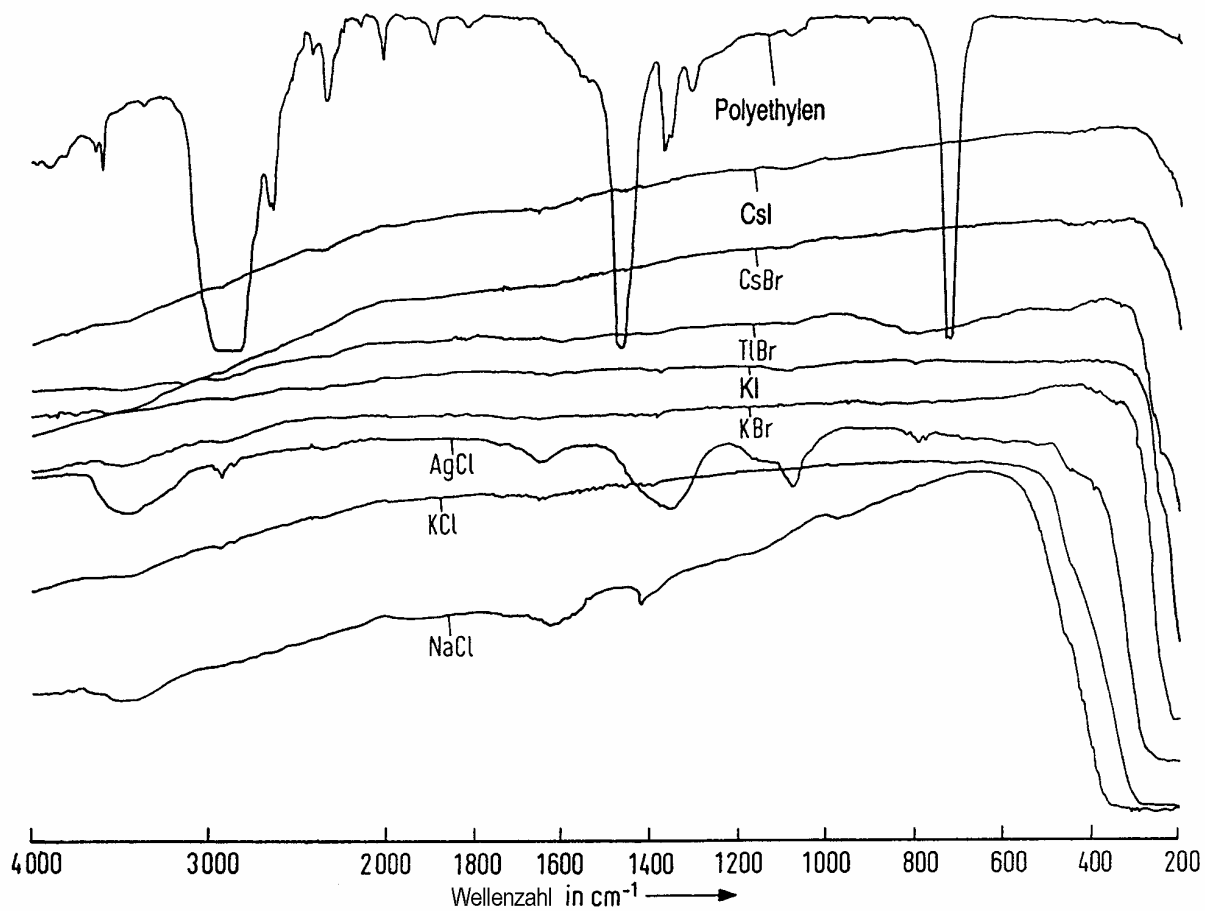
Die Elemente der Matrix \mathcal{E} werden in einem vorgeschaltetem Kalibrierverfahren spaltenweise aus k linear unabhängigen Mischstandards bekannter Konzentrationen der m Komponenten nach dem gleichen Verfahren ermittelt ($k \geq m$).



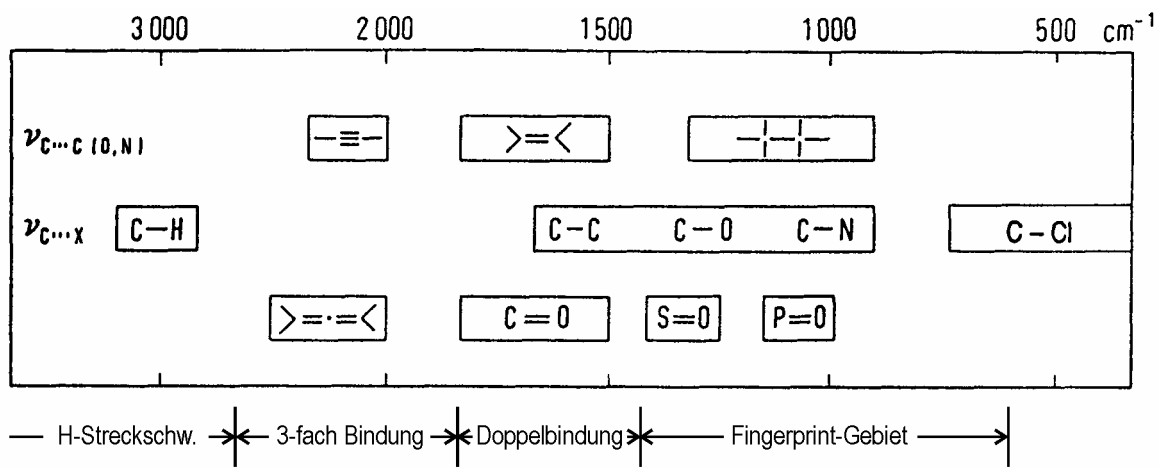
Transmission der wichtigsten Lösungsmittel für die IR-Spektrometrie

In den schwarz markierten Bereichen beträgt die Transmission mindestens 20 % bei einer Schichtdicke von 0,15 mm.


Freon = 1.1.2-Trichlortrifluorethan



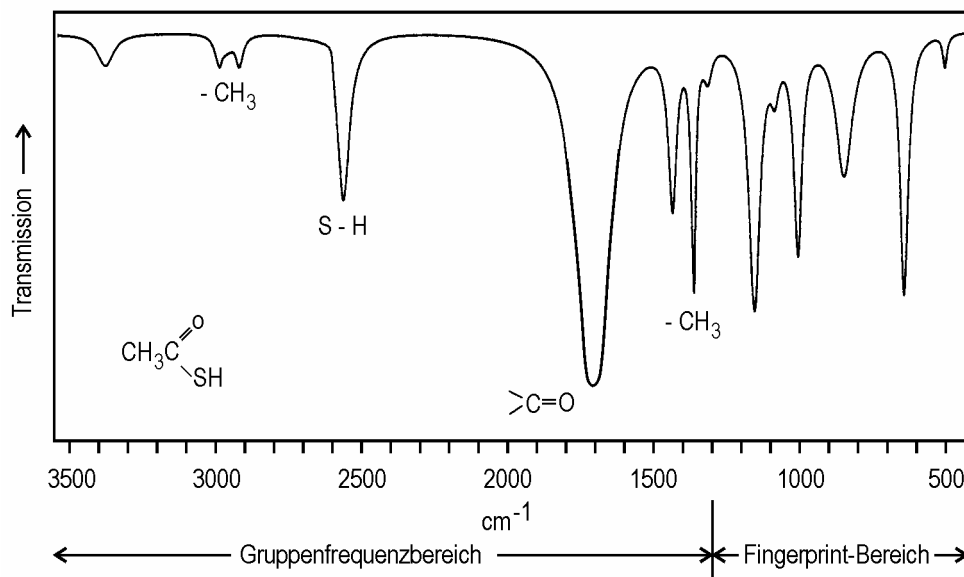
Transmission von Presslingen aus verschiedenen Materialien



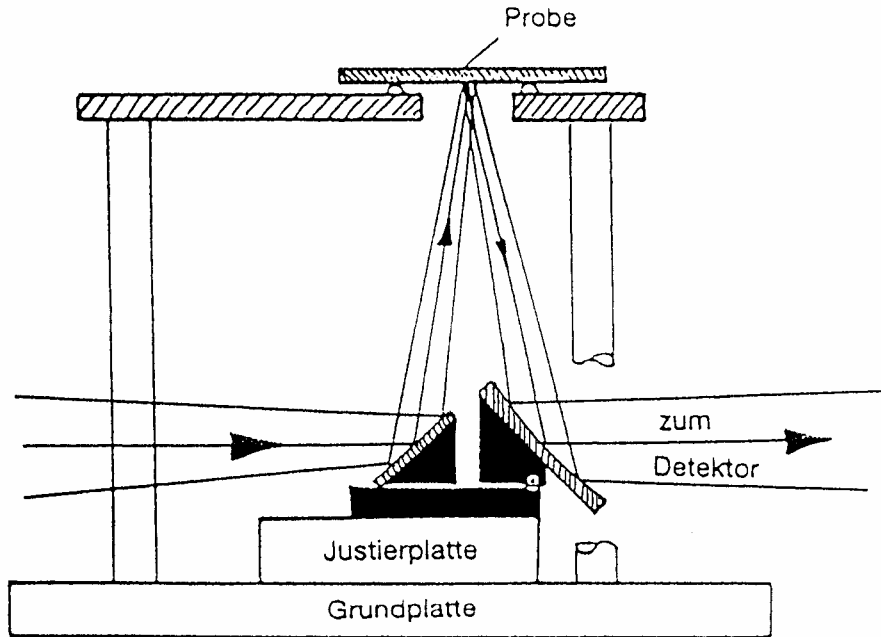
Bereichseinteilung des IR-Spektrums

| Gruppe | ungefähre Wellenzahl (cm^{-1}) | Gruppe | ungefähre Wellenzahl (cm^{-1}) |
|---|--|---------------------------------|---|
| —OH | 3600 | $>\text{C}=\text{O}$ | 1750 – 1600 |
| —NH ₂ | 3400 | $>\text{C}=\text{O}<$ | 1650 |
| $\equiv\text{CH}$ | 3300 | $>\text{C}=\text{N}<$ | 1600 |
|  | 3060 | $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ | 1200 – 1000 |
| $=\text{CH}_2$ | 3030 | $\equiv\text{C}-\text{N}<$ | |
| —CH ₃ | 2970 (asym. Dehnung) 2870 (sym. Dehnung) 1460 (asym. Deform.) 1375 (sym. Deform.) | $\equiv\text{C}-\text{O}<$ | |
| —CH ₂ — | 2930 (asym. Dehnung) 2860 (sym. Dehnung) 1470 (Deformation) | $>\text{C}=\text{S}$ | 1100 |
| —SH | 2580 | $\equiv\text{C}-\text{F}$ | 1050 |
| —C \equiv N | 2250 | $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ | 725 |
| —C \equiv C— | 2220 | $\equiv\text{C}-\text{Br}$ | 650 |
| | | $\equiv\text{C}-\text{I}$ | 550 |

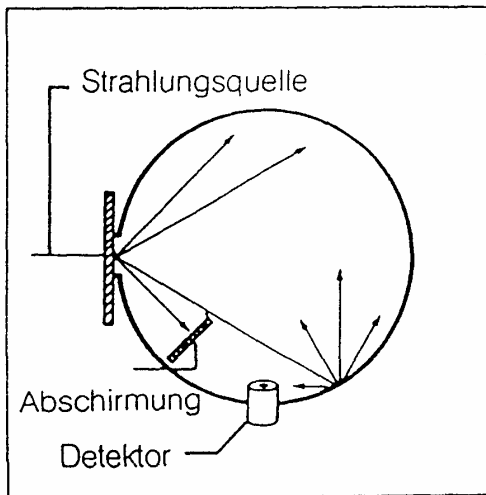
Charakteristische Schwingungs-Wellenzahlen einiger molekularer Gruppen



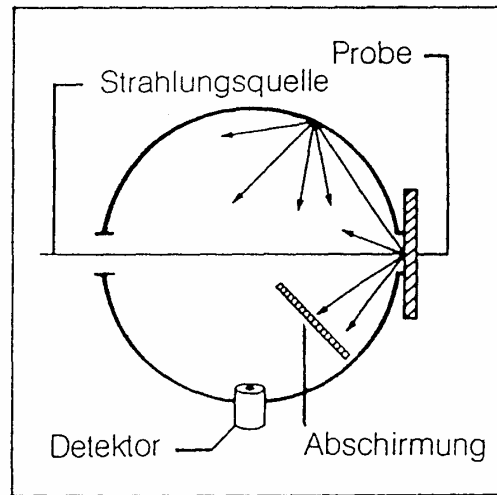
IR-Absorptionsspektrum eines einfachen Moleküls: Thioessigsäure



Reflexionszusatz für die gerichtete Reflexion und für die Messung spiegelnder Oberflächen

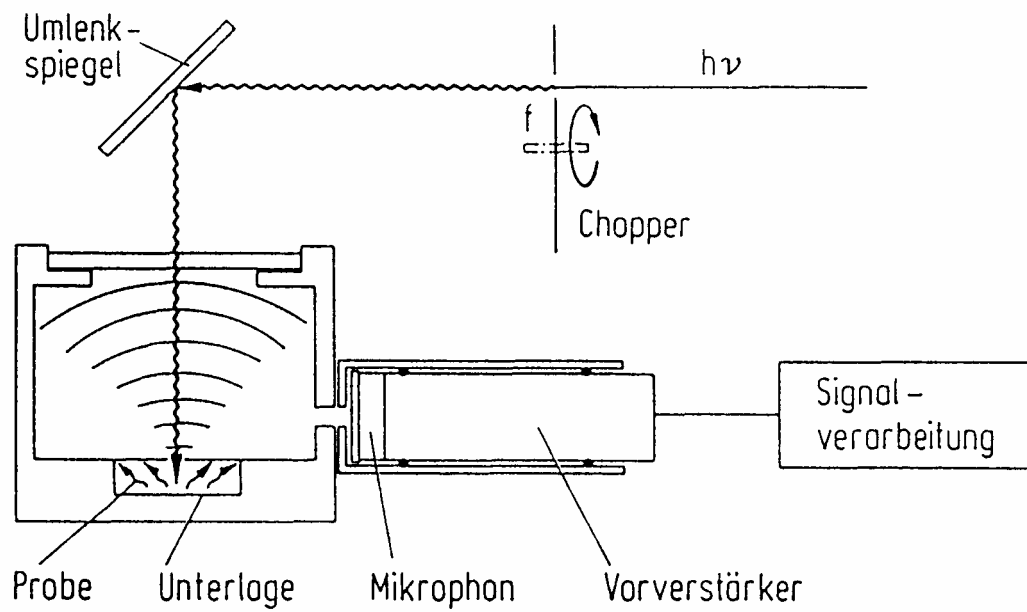


**Messung von Transmission,
Durchlässigkeit oder
Trübung**

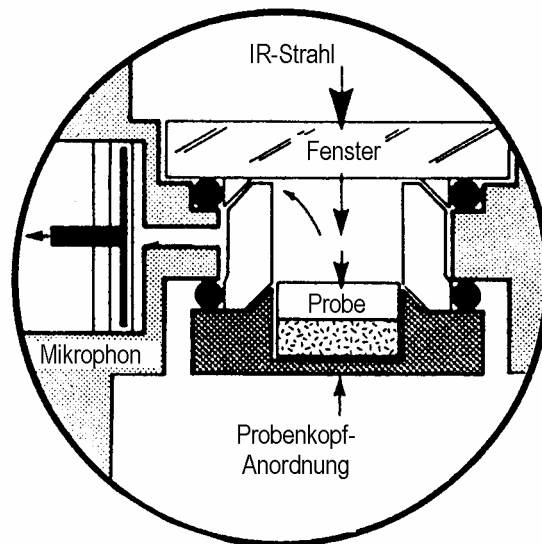


**Messung von Reflexion,
Streuung**

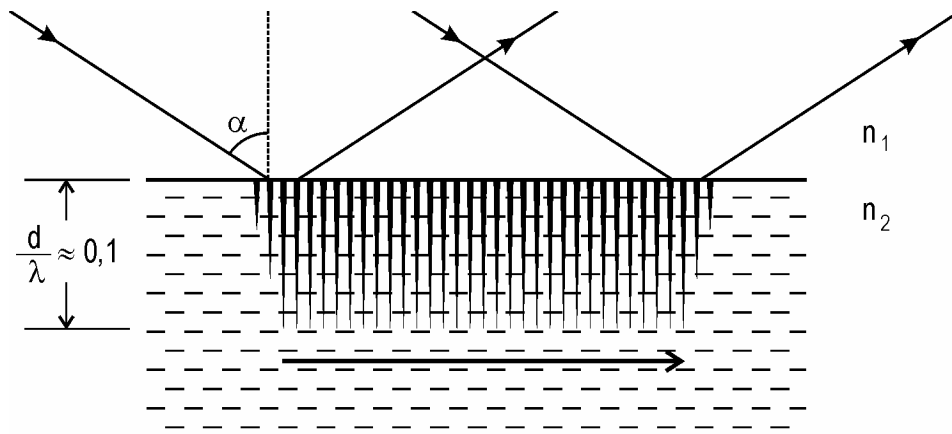
Messung der Transmission und der diffusen Reflexion mit der Ulbricht-Kugel



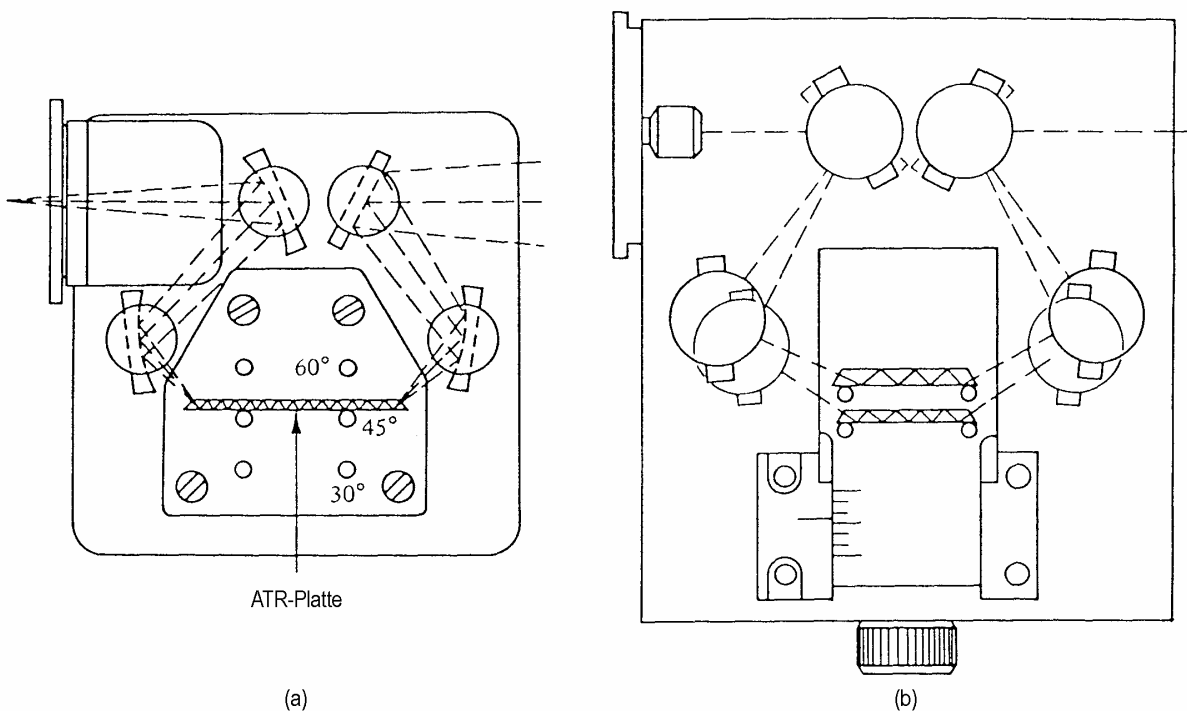
Schema einer Photo-Akustik-Anordnung für den UV/VIS- oder IR-Bereich



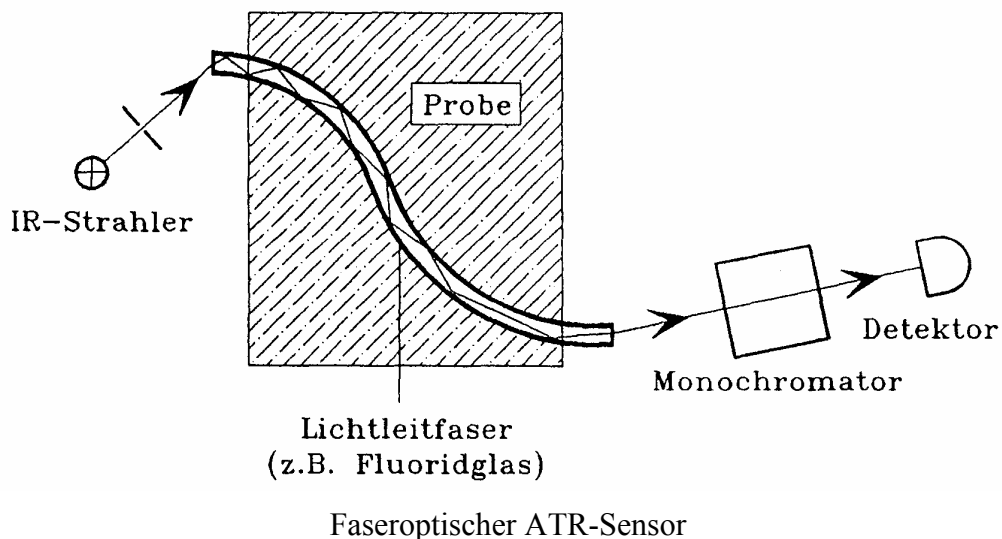
Schema eines Photo-Akustik-Detektors für FTIR-Messungen



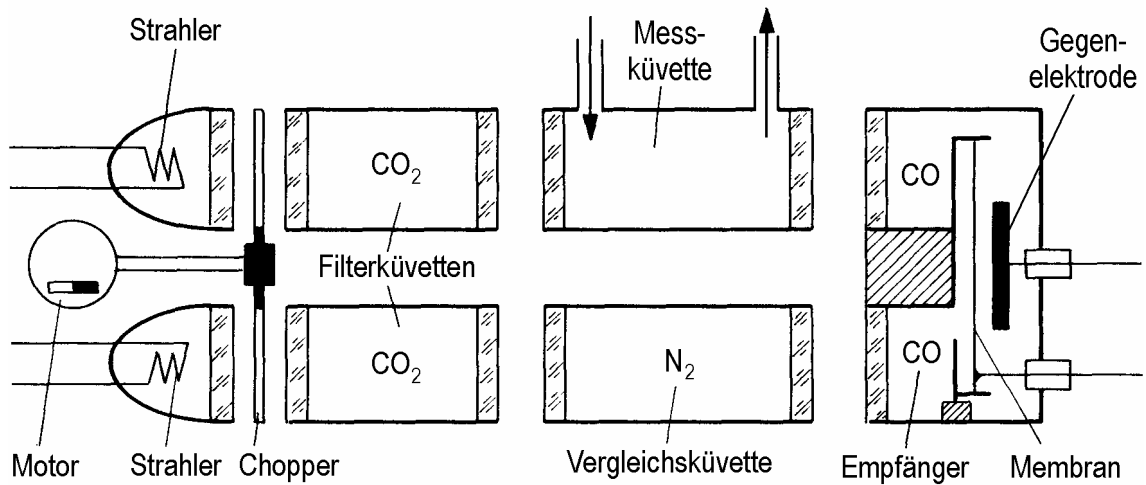
Totalreflexion tritt auf, wenn $n_1 > n_2$ und wenn der Einfallswinkel α den Grenzwinkel α_g ($\sin \alpha_g = n_2/n_1$) überschreitet. Im optisch dünneren Medium 2 bildet sich aufgrund von Beugungseffekten eine ebene Welle aus, die parallel zur Grenzfläche fortschreitet und deren Intensität mit dem Abstand zur Grenzfläche exponentiell abfällt. Einfallender und reflektierter Strahl sind etwas gegeneinander versetzt (Goos-Hänchen-Effekt).



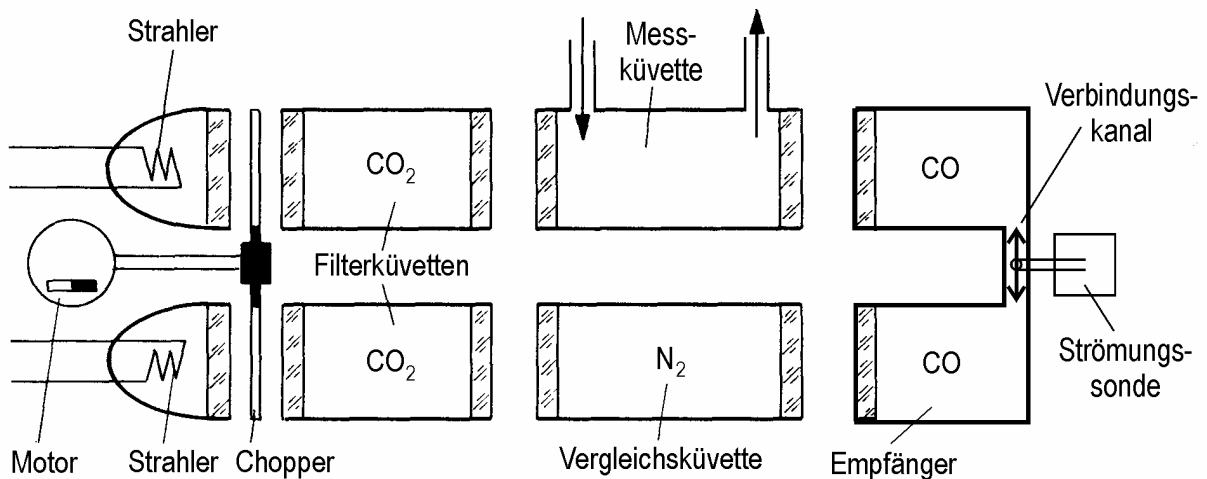
ATR-Zusatz: (a) für feste Einfallswinkel (30° , 45° und 60°) und (b) für variable Einfallswinkel



Faseroptischer ATR-Sensor



(a) URAS (Hartmann & Braun)



(b) ULTRAMAT (Siemens)

Prinzip der NDIR-Gasanalyse

Die beiden Strahlengänge werden durch den Chopper gleichzeitig freigegeben. Der periodische Druckunterschied, der sich in den beiden mit der Messkomponente gefüllten Empfängerkammern aufbaut, kann entweder mittels eines Membrankondensators (a) oder eines Mikroströmungsdetektors (b) gemessen werden.

In den Beispielen ist die Messung von CO dargestellt. In diesem Fall überlappen die stärksten Absorptionsbanden von CO ($4,66 \mu\text{m}$) teilweise mit denjenigen von CO_2 ($4,25 \mu\text{m}$). Deshalb werden die Filterküvetten zur Erhöhung der Selektivität mit CO_2 gefüllt.