

Infrarotspektroskopie

Kompensation atmosphärischer Absorptionen bei den FTIR-Spektrometern Spectrum Two und Frontier



Zusammenfassung

Die AVC-Funktion zur Kompensation atmosphärischer Absorptionsbanden (Atmospheric Vapor Compensation) bei FTIR-Spektrometer Frontier und Spectrum Two löst die anspruchsvolle Aufgabe, unerwünschte Atmosphärenbanden in Probenspektren zu reduzieren. Der Algorithmus führt dies automatisch in Echtzeit durch, verbessert dadurch die Qualität und Eindeutigkeit der Spektren und spart so dem Anwender Zeit und Geld.

Einleitung

Ein lange bekanntes Problem in der FTIR-Spektrometrie ist der Effekt, dass das Probenspektrum trotz Verhältnisbildung mit dem Einstrahluntergrund kleine Anteile atmosphärischer Banden enthalten kann. Einer der Gründe dafür ist, dass FTIR-Spektrometer Einstrahlgeräte sind. Bei ihnen muss zunächst ein Untergrundspektrum ohne Probe gemessen werden (Abbildung 1) und dann ein Probenspektrum mit der Probe im Strahl, um damit das entsprechende Verhältnisspektrum berechnen zu können.

Mangelhafte Kompensation atmosphärischer Banden wird dann beobachtet, wenn sich die Absorption von Wasserdampf und Kohlendioxid zwischen Referenz- und Probemessung ändert. Dies geschieht zum Beispiel, wenn sich die Konzentration von Wasserdampf und Kohlendioxid zwischen zwei Probemessungen ändert (schon Ausatmen in den Probenraum beim Wechsel der Probe kann dies verursachen) oder wenn die Probe die optische Weglänge im Probenraum ändert. Eine andere Ursache für diese Artefakte können kleine Änderungen der Strahlgeometrie, verursacht durch die Probe selbst oder Zubehörteile, die die Form der Wasserdampfbanden beeinflussen. Dies führt zu Restbanden, die ähnlich wie Ableitungsspektren aussehen. Diese unerwünschten Artefakte können zusätzlich zu Variationen, die nicht in Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Probe stehen, spektrale Merkmale der Probe verdecken und so die qualitative und quantitative Information der Spektren verfälschen.

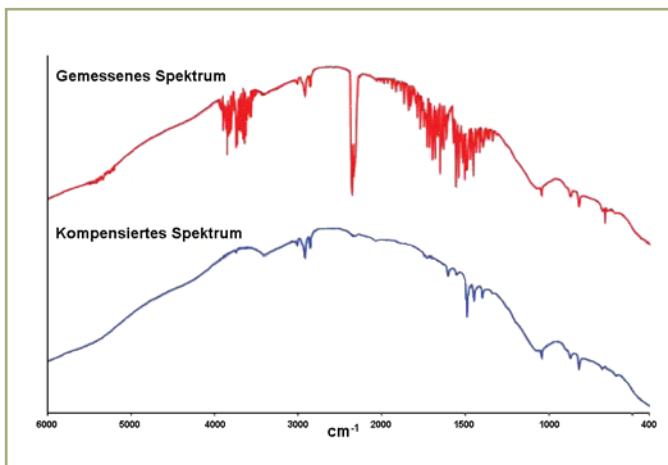


Abb. 1: Kompensation der atmosphärischen Banden eines Einstrahlspektrums. Das mit AVC kompensierte Spektrum ist in Echtzeit dargestellt.

Frühere Lösungsansätze

Verschiedene Maßnahmen wurden angewandt, um diese Verfälschung auf ein akzeptables Niveau zu reduzieren. So wurden z. B. die Optik und der Probenraum mit trockener Luft oder mit Stickstoff gespült, was eher unbequem und zeitaufwendig ist. Darüber hinaus ist es in der Praxis außerordentlich schwierig, ein konstantes Spülniveau während der Untergrund- und Probenmessung zu erreichen, was für eine saubere Kompensation der atmosphärischen Banden erforderlich ist. Diese Sachlage kann erheblich durch den Einsatz einer gekapselten Optik mit trockener Atmosphäre verbessert werden, wie es bei den FTIR-Spektrometern Frontier und Spectrum Two geschieht. Ungelöst dabei ist das Problem des Probenraums, der üblicherweise beim Probenwechsel geöffnet werden muss. Eine andere Lösung dafür ist der Einsatz eines Probenschlittens, der die Probe automatisch in und aus dem Strahl fährt und Untergrund- und Probenspektrum in einem überlappenden Modus misst. Dieses Verfahren ist allerdings nur bei einfachen Transmissionsmessungen anwendbar und funktioniert nicht mit größeren Zubehören. Von dem kontaminierten Probenspektrum kann auch ein gespeichertes Wasserdampf- und ein Kohlendioxid-Referenzspektrum subtrahiert werden. Leider ist dies kein einfacher Weg, denn die Linienform des Wasserdampf-Referenzspektrums muss perfekt mit den atmosphärischen Banden des Probenspektrums übereinstimmen. In der Praxis ist dies selten der Fall, auch wenn das Referenzspektrum unter sehr ähnlichen Bedingungen wie das Proben-spektrum gemessen wurde. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse dieses Ansatzes oft wenig erfolgreich.

Probleme bei der Subtraktion von Wasserdampf-Referenzspektren

Die erfolgreiche Beseitigung störender H₂O-Banden durch eine automatische Subtraktion hat zwei Voraussetzungen:

- Die Linienform des zu subtrahierenden Wasserdampfspektrums muss bekannt sein
- Der Subtraktionsfaktor muss präzise bestimmt werden, damit keine Über- oder Unterkompensation eintritt.

Unglücklicherweise ist das Wasserdampfspektrum bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und -temperatur sehr komplex, da es Tausende von Absorptionsbanden mit einer Breite von weniger als 0,1 cm⁻¹ enthält. Bei einer üblichen Auflösung von 4 cm⁻¹ werden diese Banden nur teilweise aufgelöst. Als Folge davon ist das Spektrum der atmosphärischen Wasserdampfbanden stark verzerrt, verglichen mit ihrer natürlichen Linienform. Die Absorptionsintensität der teilaufgelösten Wasserdampfbanden ist dadurch nicht länger eine lineare Funktion von Konzentration und Weglänge. Wenn wir daher versuchen, ein unvollständig aufgelöstes Wasserdampfspektrum von einem anderen mit unterschiedlichem Partialdampfdruck oder abweichender optischer Weglänge zu subtrahieren, erhalten wir ein Spektrum dessen Wasserdampfbanden nicht vollständig kompensiert sind. Dieser Effekt wird in Abbildung 2 gezeigt. Zusätzlich zu der hohen Nichtlinearität des Wasserdampfspektrums hängt ihre Linienform auch von der Temperatur und vom Partialdampfdruck im Spektrometer ab. Auch geringe Unterschiede in der Strahlgeometrie verschiedener Geräte oder die Probe selbst können das Wasserdampfspektrum beeinflussen. Da die Linienform des Wasserdampfspektrums in komplexer Weise abhängig ist von unterschiedlichsten Parametern, ist eine saubere Kompensation durch eine direkte Berechnung anhand von real gemessenen Referenzspektren wenig erfolgreich - auch dann, wenn das Wasserdampf-Referenzspektrum in situ gemessen wurde. Selbst wenn die Linienform des Wasserdampfspektrums für eine Subtraktion genau bekannt wäre, gäbe es immer noch das Problem, mit welchem Differenzfaktor es abgezogen werden muss. Dies ist eine schwierige Aufgabe, wenn die Berechnung automatisch erfolgen muss und Probenbanden das Wasserdampfspektrum überlagern.

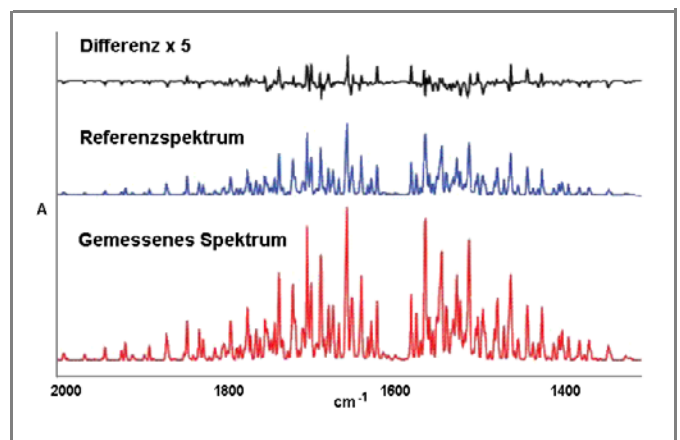


Abb. 2. Subtraktion von zwei Wasserdampfspektren mit unterschiedlichem Partialdampfdruck

Kompensation atmosphärischer Banden in FTIR-Spektrometern Frontier und SpectrumTwo

Die Gerätemodelle Spectrum Two und Frontier liefern eine echte Lösung des Problems der Wasserdampfkompensation. Diese heißt „Atmospheric Vapor Compensation“ und wurde erstmals mit dem Gerät Spectrume One eingeführt. Der patentierte Algorithmus führt eine automatische Kompensation von Wasserdampf und Kohlendioxid im Probenspektrum durch. Dies geschieht ohne Eingaben des Bedieners in Echtzeit, auch bei Überlagerung durch stark absorbierende Probenbanden. Einer der Schlüssel für diese Lösung ist es, von theoretischen hochaufgelösten rauschfreien Wasserdampfspektren auszugehen, die anhand von Tabellen berechnet werden können und deren Koeffizienten für die Abhängigkeit von Konzentration und Partialdampfdruck bekannt sind. Im ersten Schritt werden verschiedene dieser Spektren berechnet, um den Einfluss unterschiedlicher Temperaturen und Dampfdrücke zu berücksichtigen. Im zweiten Schritt werden diese Spektren mathematisch verbreitert, um den Einfluss der Spektrometerparameter wie der gewählten Auflösung, Apodisationsfunktion und der Größe der Jacquinot-Blende zu simulieren sowie von kleinen Variationen der Linienbreite und Frequenzverschiebungen. Linearkombinationen dieser Modellspektren werden zur Anpassung des Probenspektrums verwendet. Das Problem der Bestimmung des korrekten Differenzfaktors wird mit einem Least Squares Fit der berechneten Wasserdampfspektren gelöst. Dieser Schritt wird kombiniert mit einer Filterung, die scharfe Bandenstrukturen im Probenspektrum optimal berücksichtigt, die in der Regel von Wasserdampfbanden stammen, wobei angenommen wird, dass die Probe als kondensierte Phase vorliegt.

Nach der Berechnung des vollständigen Wasserdampfspektrums kann es zur Subtraktion vom Probenspektrum eingesetzt werden. Die Korrektur der Inkompensationen des Kohlendioxids wird in ähnlicher Weise berechnet. Dies führt am Schluss zu einem Probenspektrum, das nahezu frei ist von Störungen durch atmosphärische Banden (Abbildung 3).

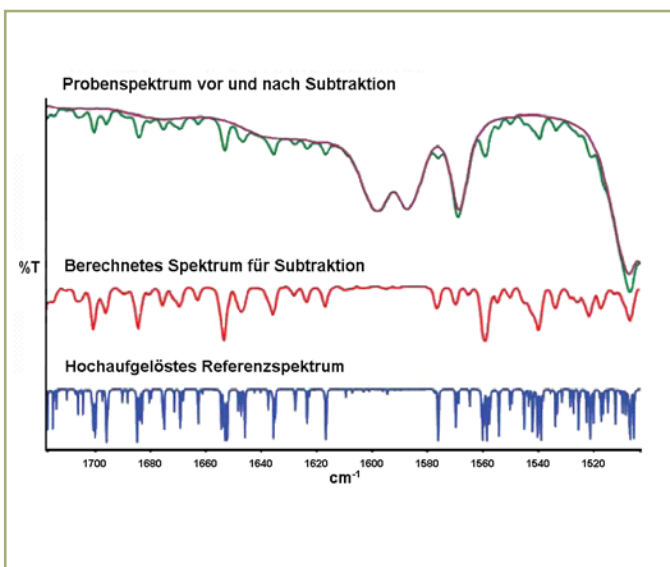


Abb. 3. Das hochaufgelöste Referenzspektrum wird durch Least-Squares-Fit an das reale Wasserdampfspektrum angepasst und von dem Probenspektrum subtrahiert.

Das Gelingen dieser Korrektur durch die Anwendung mathematischer Berechnungen von theoretisch berechneten Wasserdampf- und Kohlendioxidspektren ist auch ein Hinweis auf die hohe Leistungsfähigkeit und spektrometrische Richtigkeit der Geräte Frontier und Spectrum Two im Hinblick auf spektrale Linienform, Wellenzahlstabilität und geringe Artefakte. Da alle Berechnungen in Sekundenbruchteilen ablaufen, wird die atmosphärische Kompensation in Echtzeit für jedes Spektrum ausgeführt, so lange dieses Merkmal aktiviert ist. Der Algorithmus wird auch bei Einstrahlspektren (Abbildung 4) angewendet, um zu zeigen, dass diese Funktion aktiv ist. Die kompensierten Spektren werden in Echtzeit dargestellt, atmosphärische Banden sind vollständig beseitigt. Diese Einstrahlspektren enthüllen Banden von Beschichtungen zum Schutz feuchtigkeitsempfindlicher Teile der Optik, die sonst von Wasserbanden überlagert werden. Die eigentliche Kompensation erfolgt mit dem Probenspektrum nach der Verhältnissbildung.

Eine der schwierigsten Aufgaben für einen automatisch arbeitenden Kompensationsalgorithmus ist eine Änderung der Strahlgeometrie zwischen Background- und Probemessung. Die Wasserdampf- und Kohlendioxidbanden in beiden Einstrahlspektren bekommen dadurch unterschiedliche Linienformen, wodurch Restspektren mit dem Aussehen von Ableitungsspektren entstehen. Dies geschieht zum Beispiel, wenn die Probe im Probenhalter kleiner ist als der Strahldurchmesser. Die Abbildung 5 zeigt, dass der AVC-Algorithmus im Frontier FTIR diese Artefakte erfolgreich beseitigt. Ein einfacher Algorithmus wie in anderen FTIR-Spektrometern, der zuvor gemessene Wasserdampfspektren automatisch subtrahiert, wäre nicht in der Lage, diese Artefakte zu beseitigen.

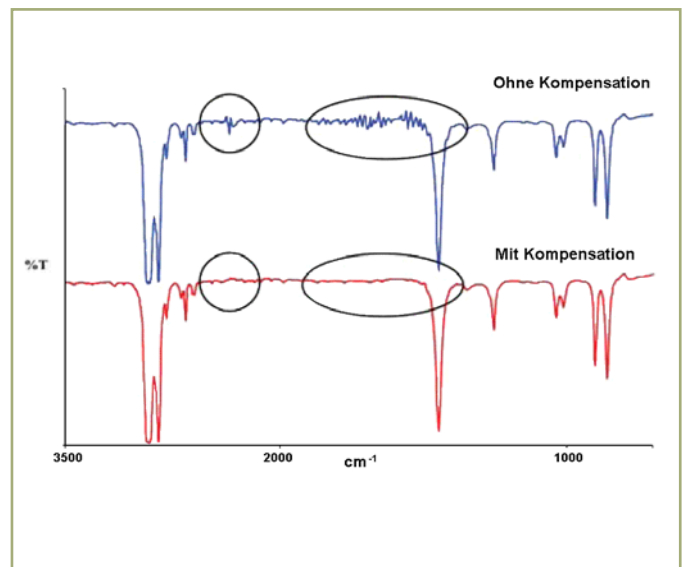


Abb. 4. Kompensation atmosphärischer Wasserdampfbanden mit Restbanden in Derivativform

Vorteile durch die Kompensation atmosphärischer Banden

Die automatische AVC-Routine ist außerordentlich nützlich für viele FTIR-Anwendungen, bei wenigen Ausnahmen wie z. B. Gasanalysen. Ihre wichtigsten Vorteile sind:

- Verbesserte Qualität der Spektren durch die Beseitigung unerwünschter atmosphärischer Störungen und der Beseitigung von Variationen, die nicht auf der Zusammensetzung der Probe beruhen.
- Eine bedeutende Ersparnis an Zeit und Geld durch die Vermeidung einer zeitaufwendigen und teuren Spülung des Gerätes mit trockener Luft oder Stickstoff. AVC hilft indessen auch bei Spülung.
- Einfachste Anwendung - AVC arbeitet automatisch in Echtzeit. Die Erstellung von Referenzspektren ist nicht erforderlich.
- Der Algorithmus ist der automatischen Subtraktion mit zuvor gemessenen Referenzspektren überlegen und liefert Spektren mit geringeren Artefakteanteilen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Referenzspektren von Wasserdampf und Kohlendioxid für die Subtraktion frei von Rauschen sind.

Zusammenfassung

Die erfolgreiche Beseitigung störender atmosphärischer Banden in IR-Spektren ist eine außerordentlich schwierige Aufgabe. Die AVC-Routine der Geräte Spectrum Two und Frontier bewältigt sie automatisch in Echtzeit und verleiht den Spektrometern Anwendungseigenschaften gespülter Geräte, ohne deren Nachteile. Sie ist ein Beispiel für eingebaute Intelligenz, die dem Anwender hilft, sich auf seine eigentlichen Aufgaben zu konzentrieren und Spektrum für Spektrum Ergebnisse höchster Qualität zu liefern, die frei sind von Einflüssen schwankender Atmosphärenzusammensetzung. Es zeigt auch, wie die spektroskopische Qualität von FTIR-Messungen durch die Lösung eines allgemeinen Problems der FTIR-Einstrahltechnik verbessert werden kann.

PerkinElmer LAS
(Germany) GmbH
Ferdinand-Porsche-Ring 17
D-63110 Rodgau-Jügesheim
Tel.: (0800) 181 00 32
Fax: (0800) 181 00 31

www.perkinelmer.com

Weitere Büros finden Sie unter: www.perkinelmer.com/lasoffices

PerkinElmer (Schweiz) AG
Bahnstrasse 8
8603 Schwerzenbach
Schweiz
Telefon: (0800) 000 015
Telefax: (0800) 000 016

PerkinElmer Vertriebs GmbH
Feldstrasse 34
2345 Brunn am Gebirge
Österreich
Telefon: (0800) 111 933
Telefax: (0800) 111 934

