

Molekülspektroskopische Methoden zur Materialanalyse

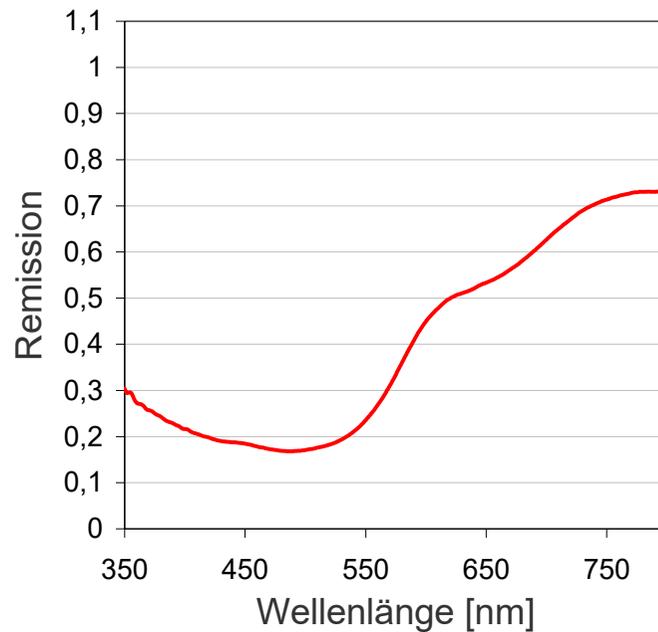
- Infrarotspektroskopie - FTIR
- Raman-Spektroskopie
- UV/Vis/NIR-Spektroskopie
- Hyperspectral Imaging

- Spektroskopie

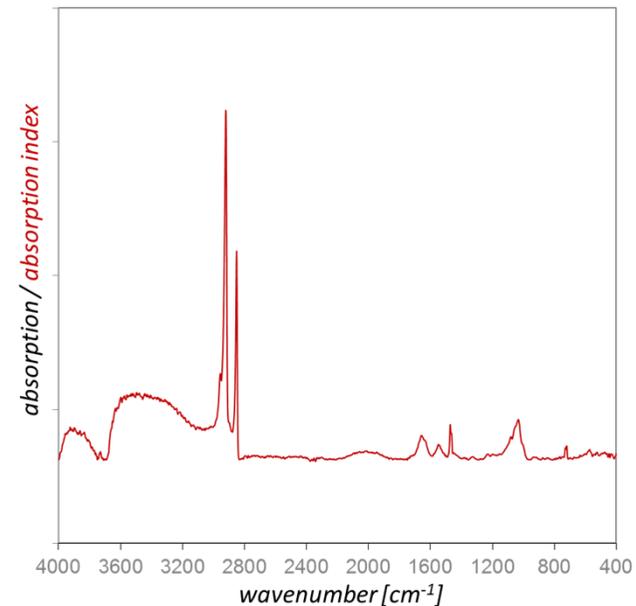
- Abgeleitet von lat.: spectrum - Bild.
- Darstellung von Strahlungen in Abhängigkeit von deren Wellenlänge.
- Die Intensitätsverteilung der Strahlung aufgetragen gegen die Wellenlänge wird Spektrum genannt.

- Spektroskopie

UV/Vis/NIR-Spektrum



Infrarot-Spektrum (MIR)



2500-25000 nm

- Identifizierung chemischer Verbindungen
 - Chemische Verbindungen absorbieren charakteristische Anteile aus dem Spektrum elektromagnetischer Wellen.
 - Dabei werden in Molekülen oder gitterartigen Stoffen charakteristische Elektronen- oder Schwingungszustände angeregt.
 - Dies ermöglicht eine Zuordnung von bei der Elementaranalyse detektierten Elementen zu bestimmten chemischen Verbindungen.

- Atome

- Atome bestehen aus einem Kern der Protonen (+) und Neutronen (0) enthält, sowie einer Hülle mit Elektronen (-).
- Größenordnung: Kern ca. 10^{-15} m – Hülle ca. 10^{-10} m
- „Chemisches Element“ ist eine Sammelbezeichnung für alle Atome mit der gleichen Anzahl Protonen.
- Die bekannten chemischen Elemente sind im Periodensystem eingetragen.

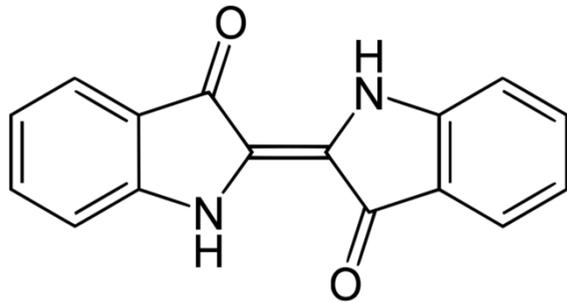
- Periodensystem der Elemente

<http://www.periodensystem.info/periodensystem/>

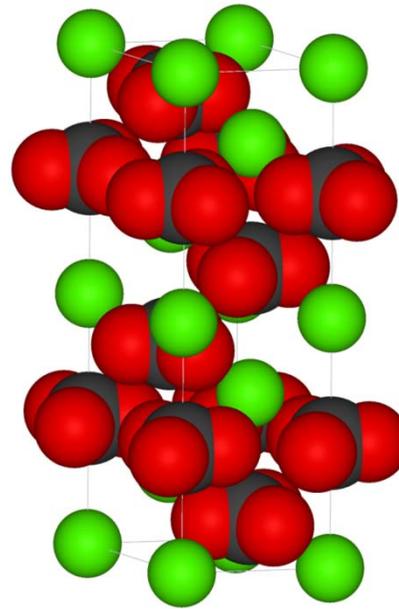
Interaktives Periodensystem

- Moleküle und gitterartige Stoffe
 - Zwei oder mehrere Atome können sich zu Molekülen oder gitterartigen Stoffen verbinden.
 - Die beteiligten Elemente und die Art der Bindungen determinieren die Eigenschaften der Stoffe.
 - Es werden drei Arten der Bindung unterschieden: Atombindung, Ionenbindung und Metallbindung.
 - Zusätzlich zu den chemischen Bindungen spielen auch intermolekulare Wechselwirkungen eine Rolle, z.B. Wasserstoffbrücken.

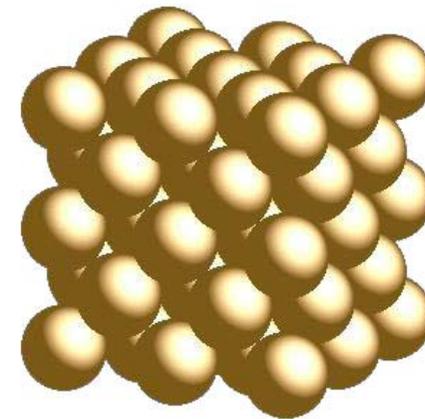
- Beispiele für Atom-, Ionen- und Metallbindung



Indigo -
Atombindung



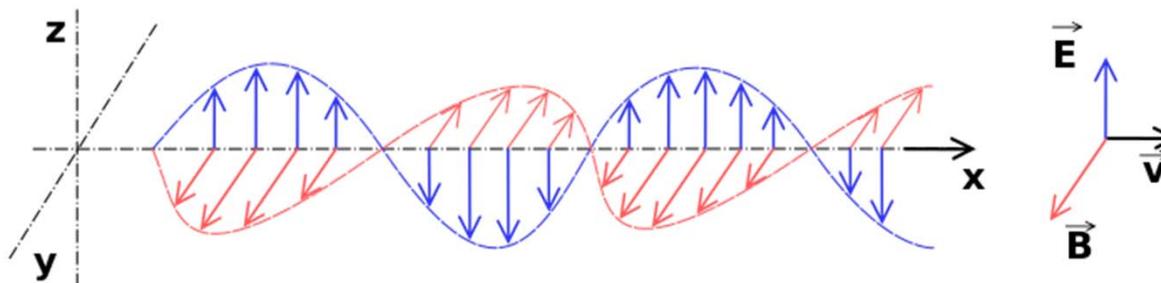
Calcit -
Ionenbindung



Gold -
Metallbindung

- Elektromagnetische Wellen

- Transversalwellen aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern.
- Die Wellenlänge korreliert mit der Energie der Welle.
- Die möglichen Wechselwirkungen von Materie mit elektromagnetischen Wellen hängt von deren Energie ab.



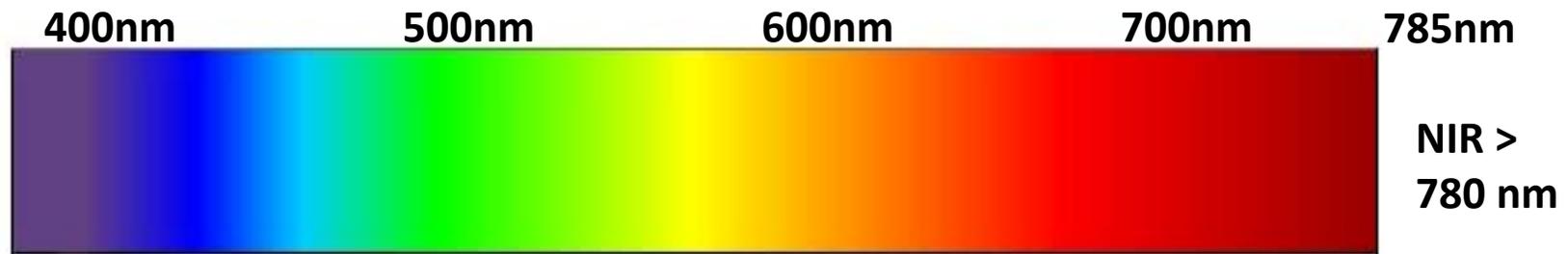
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2107870>

- Welle-Teilchen-Dualismus

- Licht kann sowohl Welleneigenschaften, als auch Teilcheneigenschaften haben.
- Louis de Broglie 1924: massebehaftete Teilchen besitzen einen Wellencharakter.
- Bedeutung bei Elektronenmikroskopen und auch Raman-Spektroskopie.

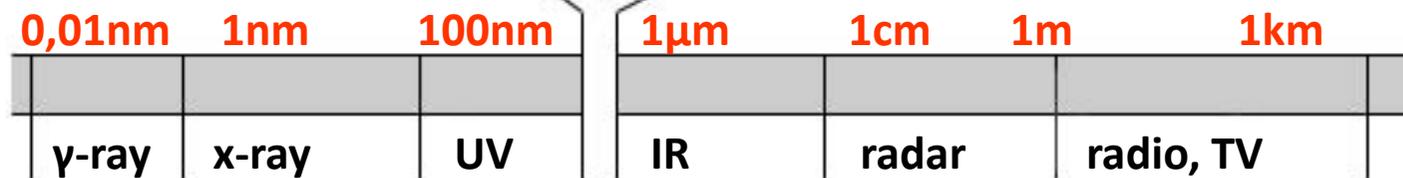


Louis de Broglie



Raman (sichtbar & NIR Laser)

UV/Vis/NIR



FTIR (2.5-25 μm)



- **Methoden am INTK - Vergleich**

r-UV/Vis/NIR

UV/Vis/NIR-Strahlung -
Valenzelektronen

charakteristische Absorption von
Licht, UV und NIR

ER-FTIR

mittlere Infrarotstrahlung -
Molekülschwingungen

charakteristische Absorption von
mittlerer IR-Strahlung

Raman

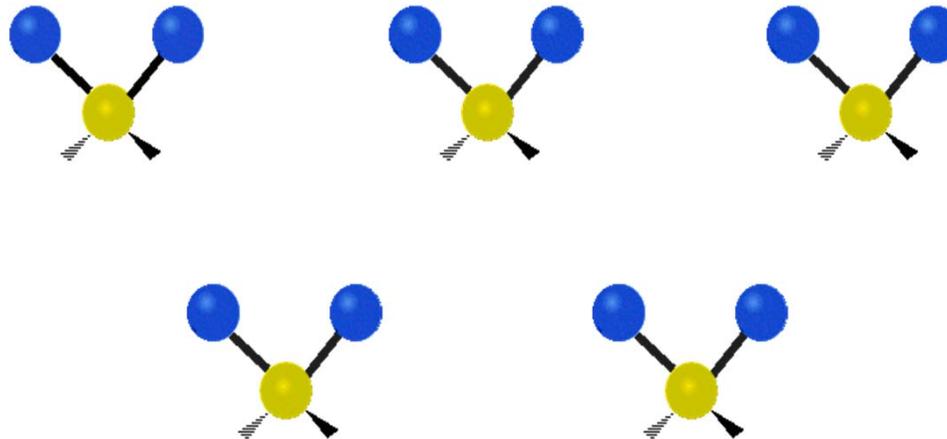
Visoder NIR Laser -
Molekülschwingungen

Inelastische Streuung von
monochromatischem Licht

- **FTIR-Spektroskopie**

Mittlere Infrarotstrahlung → Molekulare Vibrationen

Verbindungsspezifische Absorption von MIR-Strahlung –
verbunden mit Änderung des Dipolmoments



- FTIR-Spektroskopie - Anwendungsgebiete

Analyse von:

Pigmenten

Bindemitteln

Überzügen

Klebstoffen

Verunreinigungen

- FTIR-Spektroskopie - Anwendungsgebiete

Identifizierung der Materialien schwierig bei:

Pigmenten ohne MIR-Absorption (z.B. Zinnober)

Raue Oberfläche der Materialschicht

Vorhandensein von Überzügen (z.B. Firnis)

➤ ER-FTIR

Messung der Reflexion eines
Goldspiegels

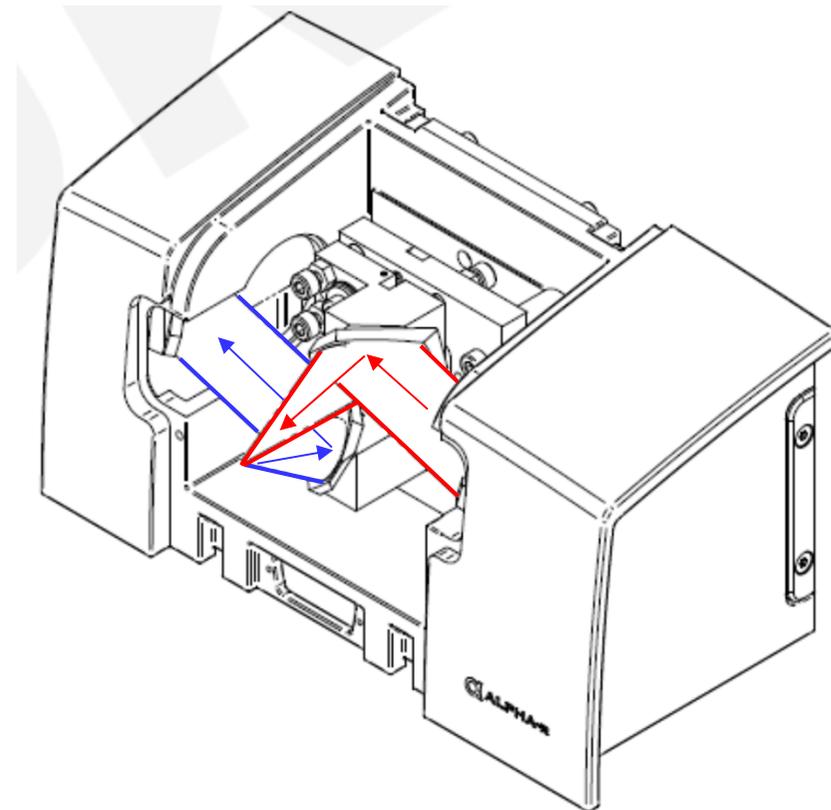


Messung der Reflexion von
der Probe



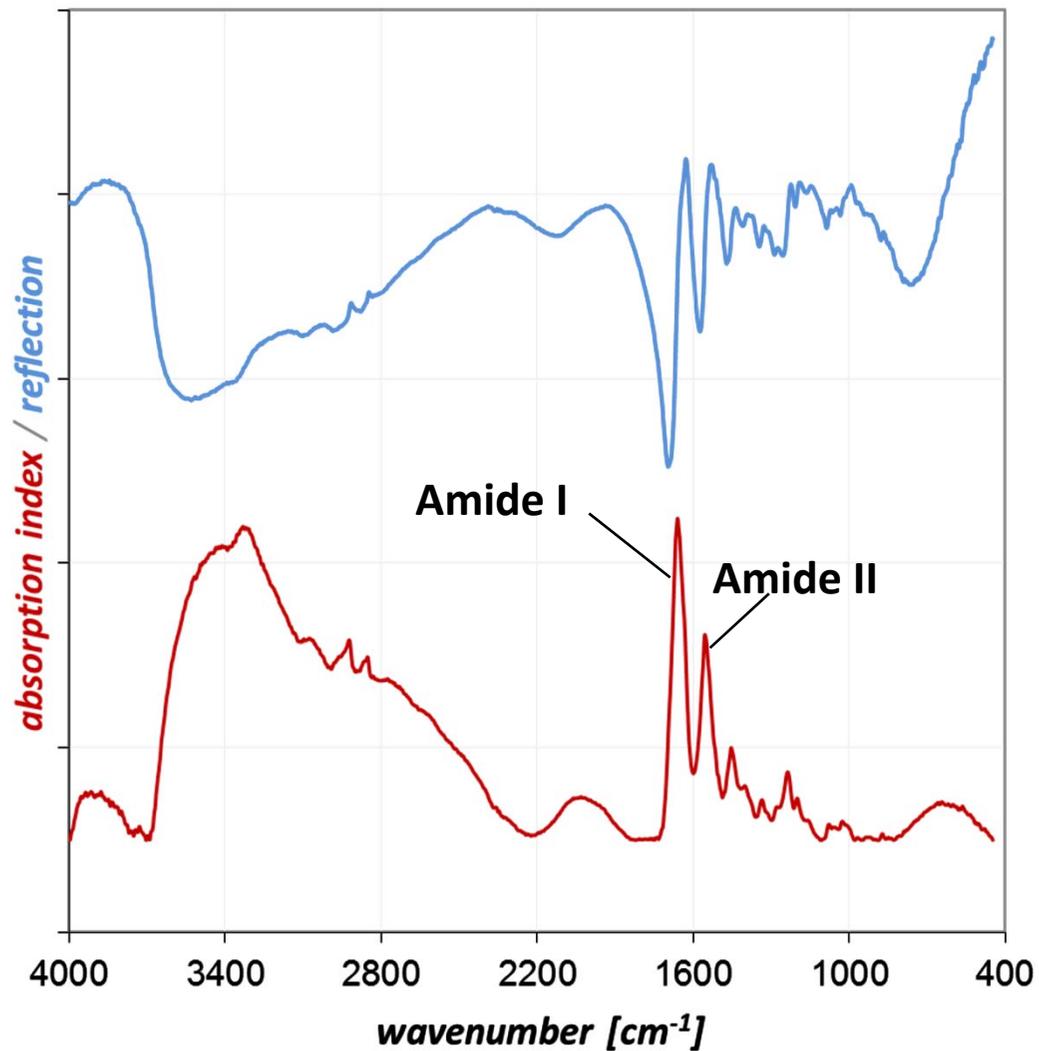
Reflexion R'

$$R' = \frac{R_{sample}}{R_{standard}}$$



Modul für Externe Reflexion – Bruker
ALPHA

Strahl über Goldspiegel gelenkt!



Reflexionsspektrum

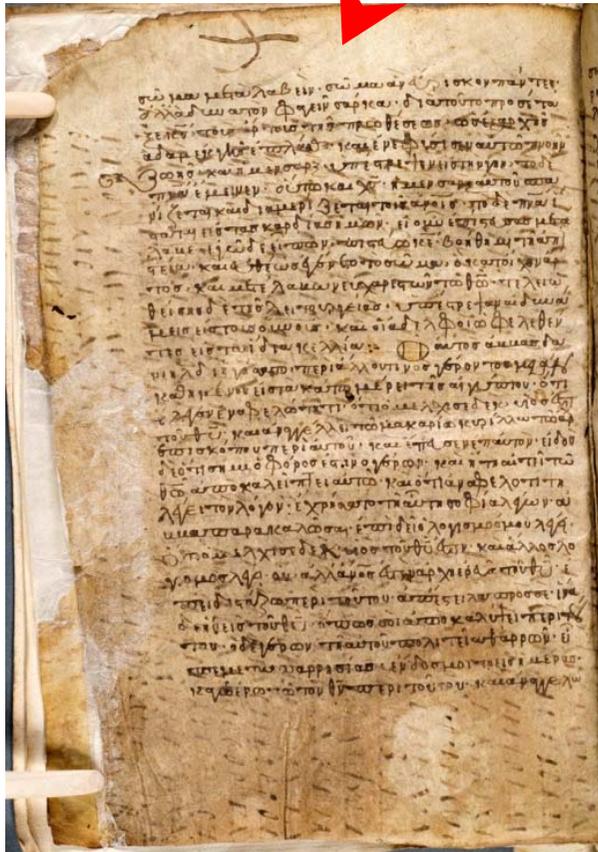


Kramers-Kronig
Transformation

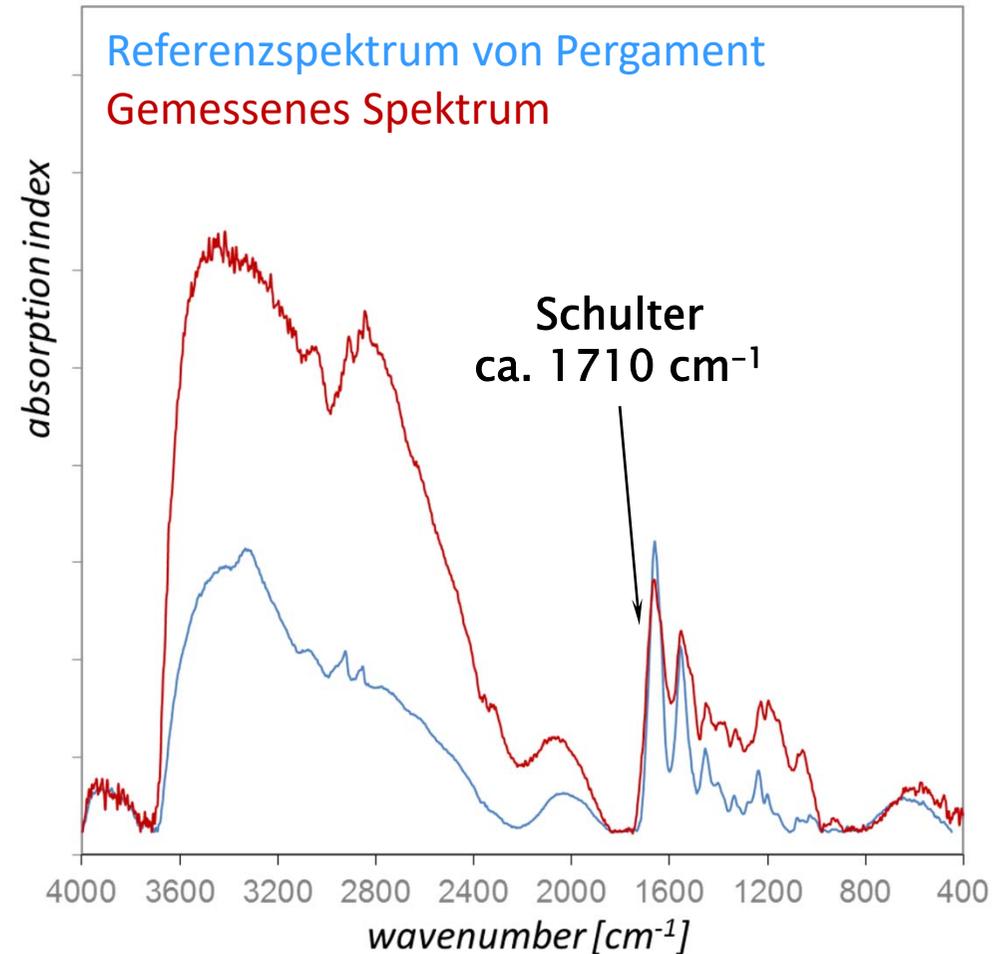


Absorptionsindex
Spektrum

Auswertung durch Vergleich mit Referenzspektren

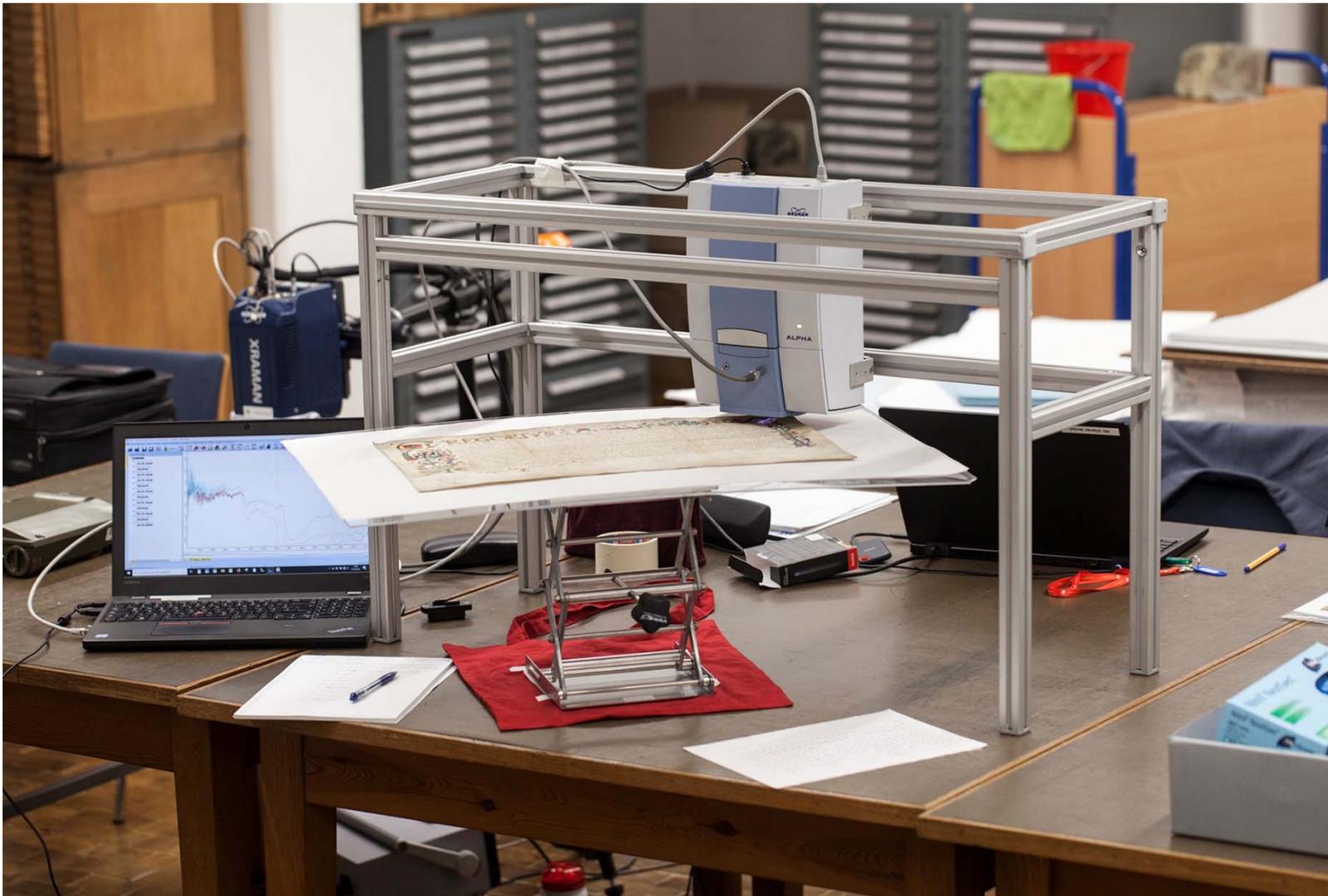


Cod. Suppl. gr. 59, folio 3 verso,
13th c. (palimpsest 9th c.), ÖNB



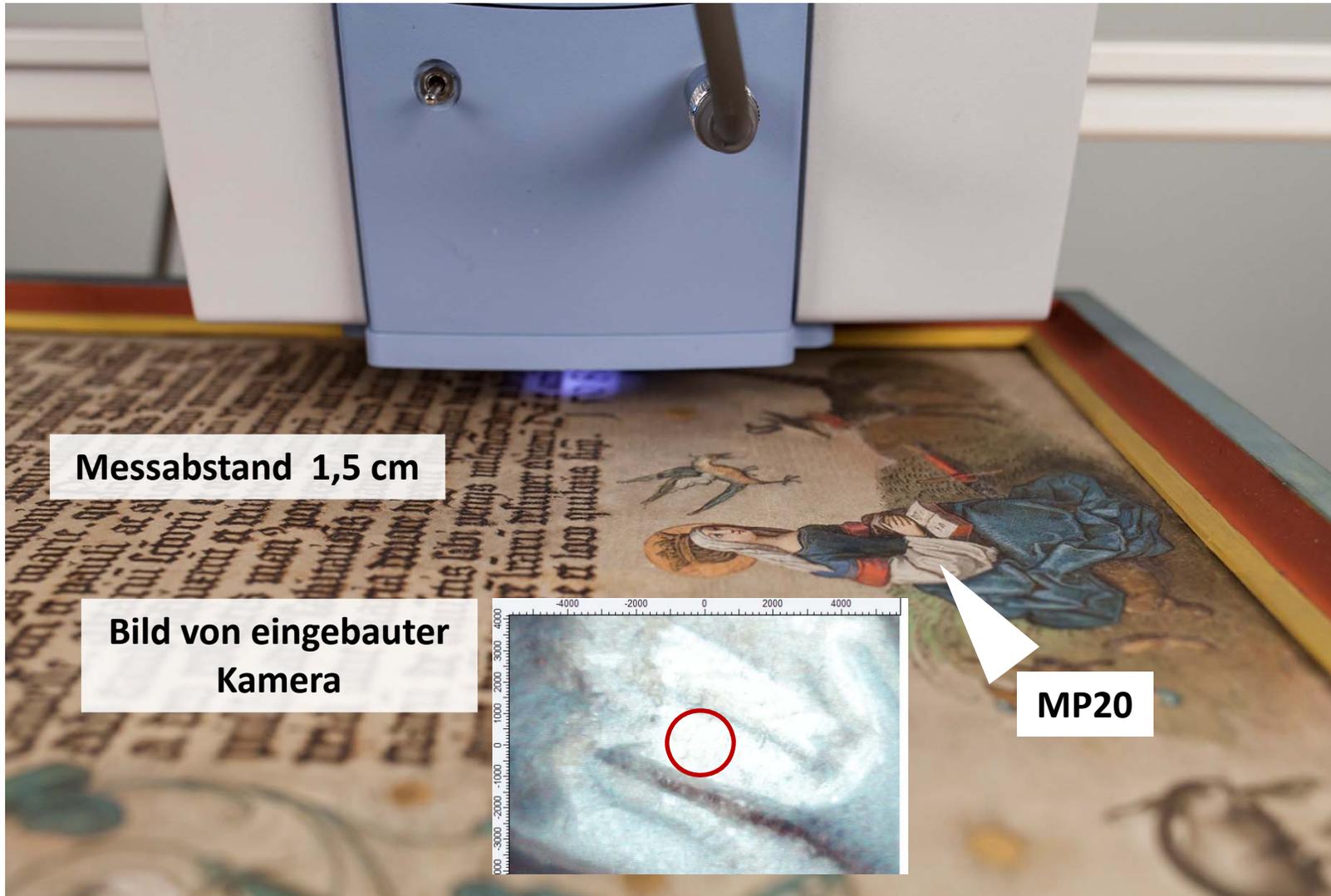
ER-FTIR-Analyse eines Manuskripts in der ÖNB



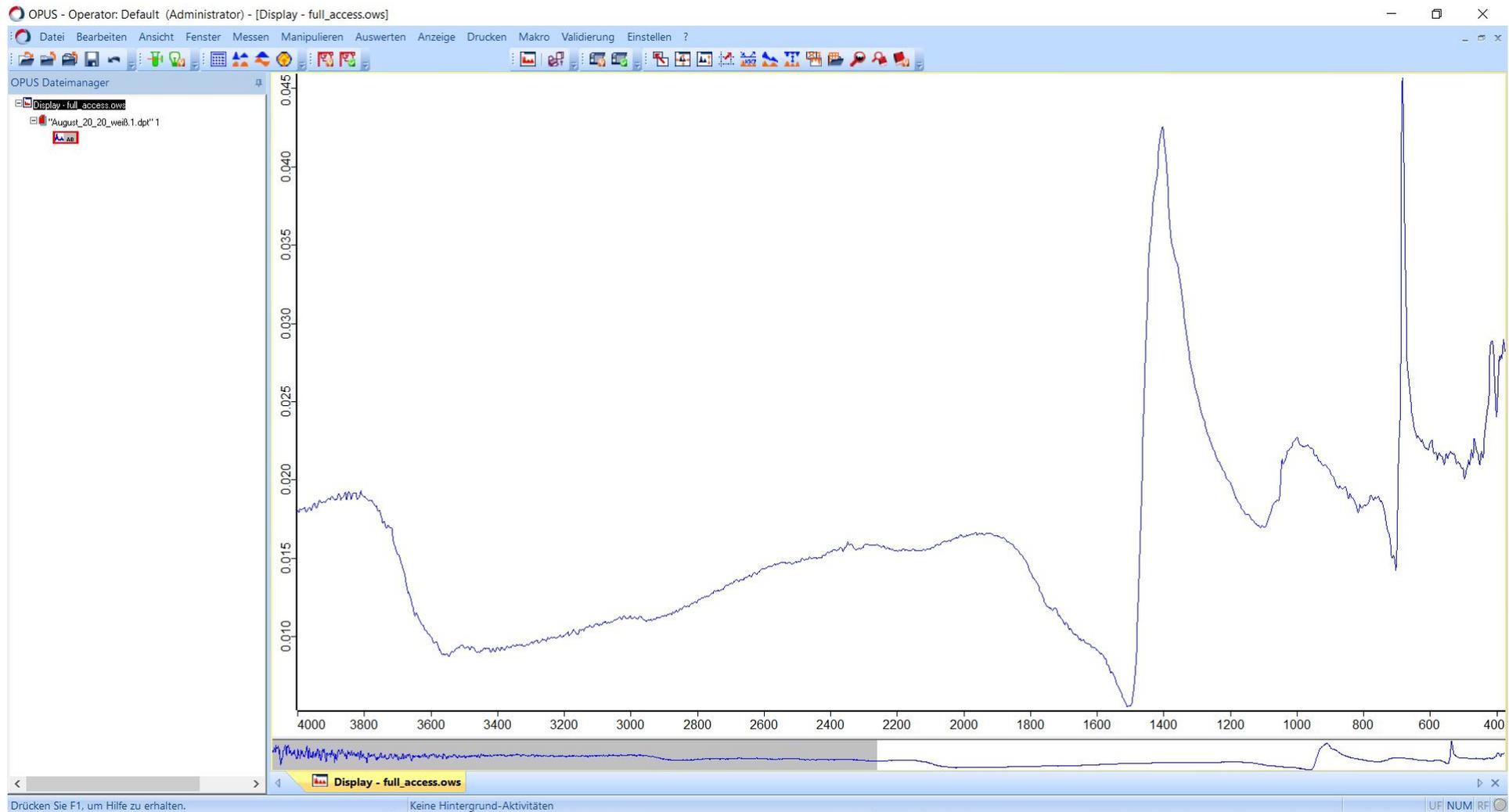
ER-FTIR-Analyse einer Urkunde im Germanischen Nationalmuseum Nürnberg

ER-FTIR-Analyse einer Handschrift im Stift Kremsmünster

ER-FTIR-Analyse einer Urkunde im Schloss Tratzberg in Tirol

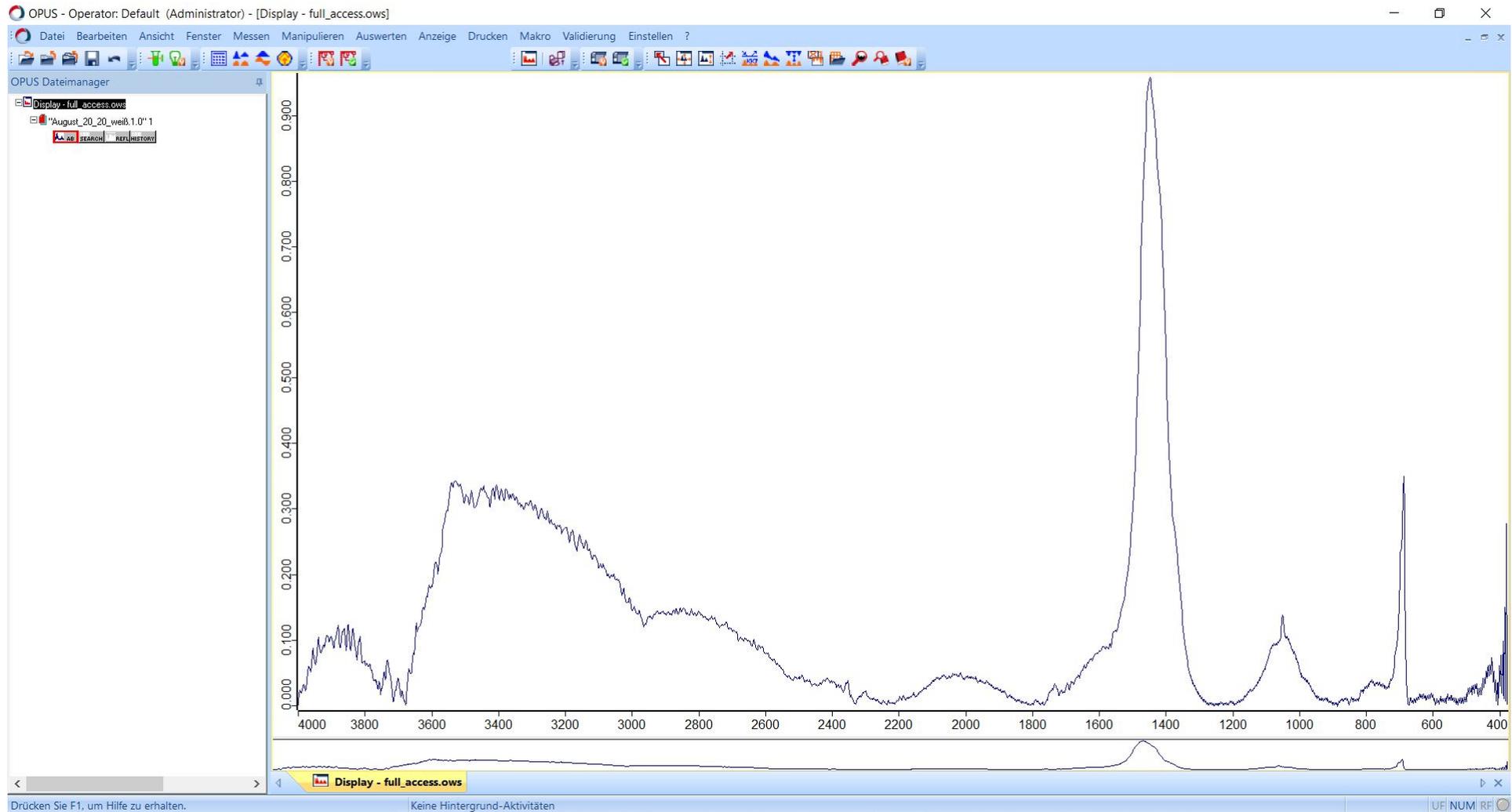


ER-FTIR-Spektrum von MP20



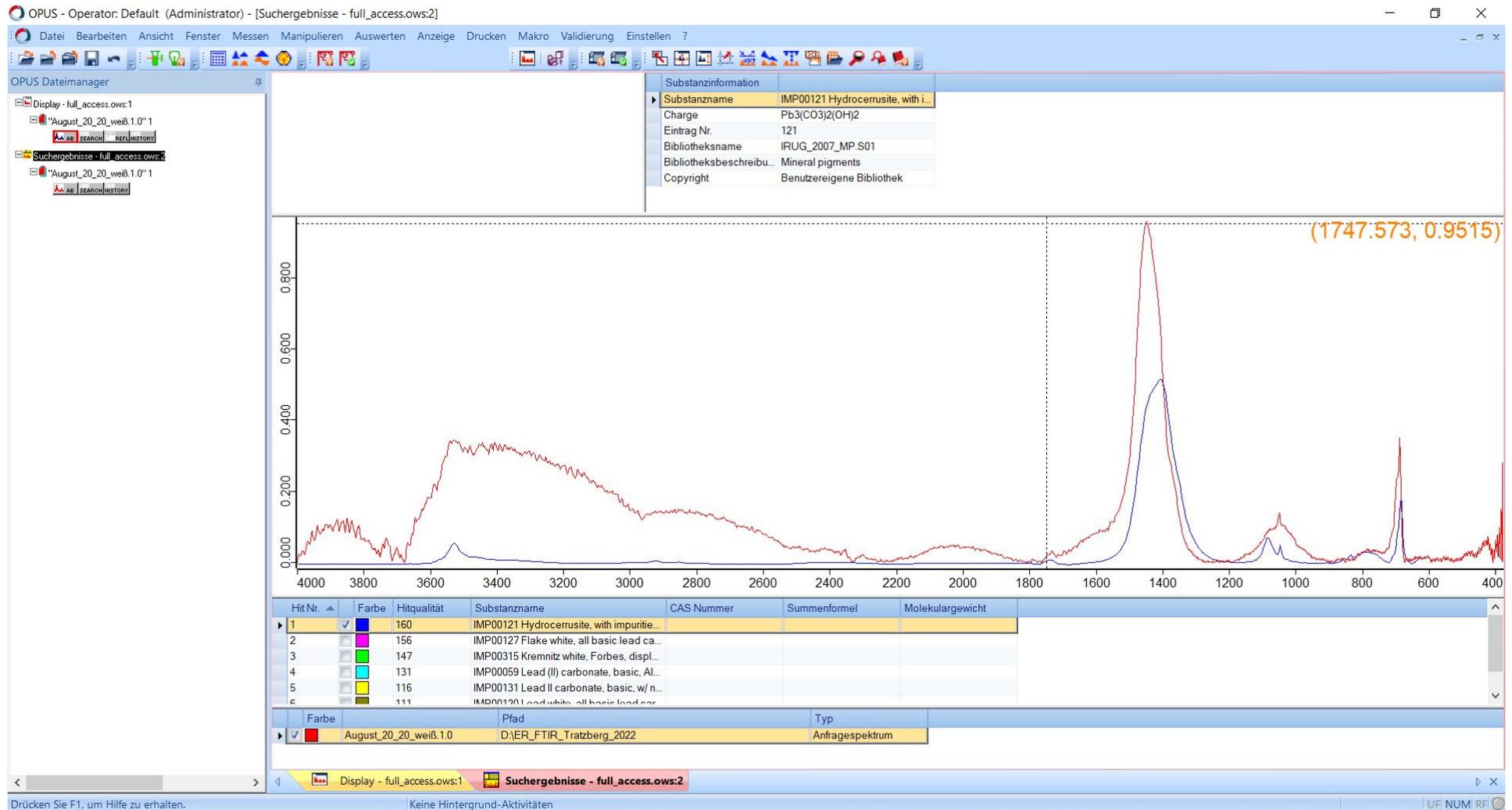
ER-FTIR-Analyse einer Urkunde im Schloss Tratzberg in Tirol

Kramers-Kronig Transform-Spektrum von MP20



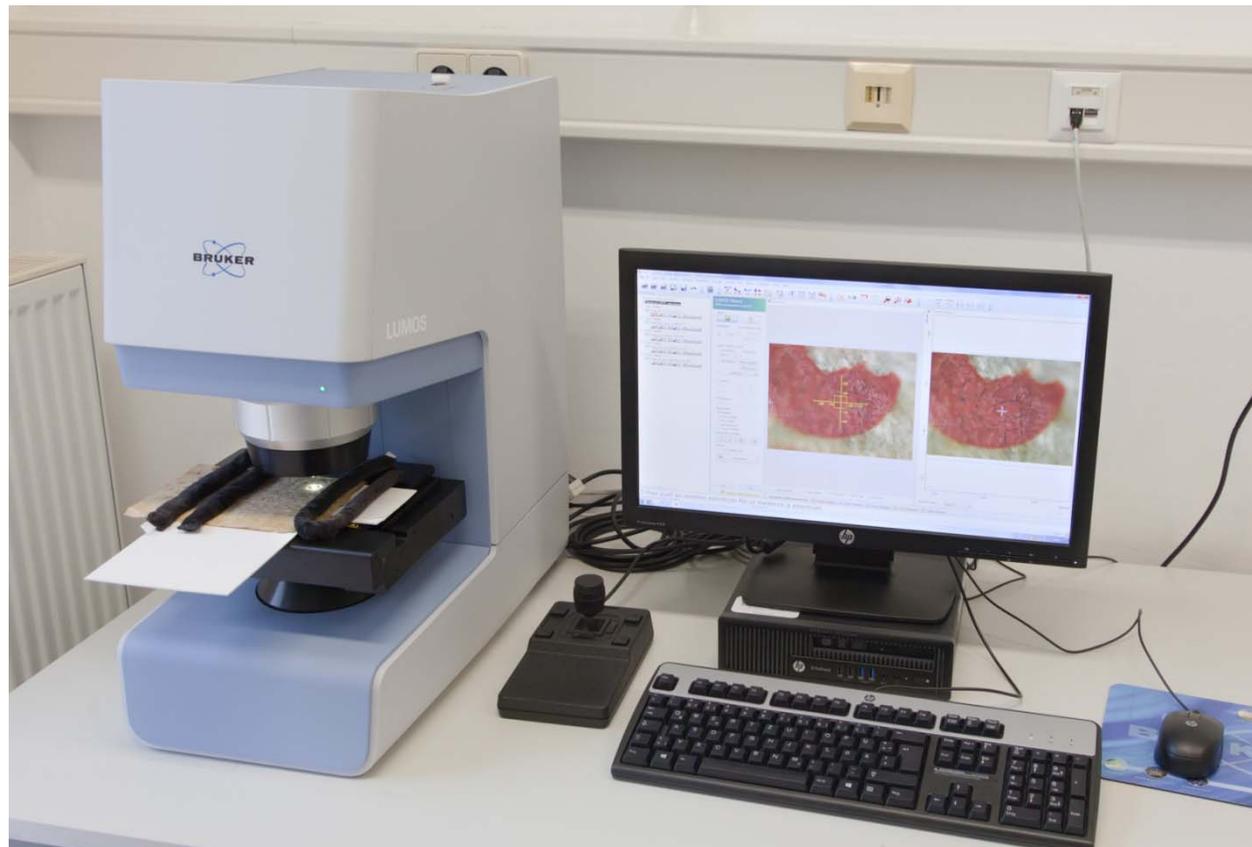
ER-FTIR-Analyse einer Urkunde im Schloss Tratzberg in Tirol

Datenbanksuche Spektrum von MP20



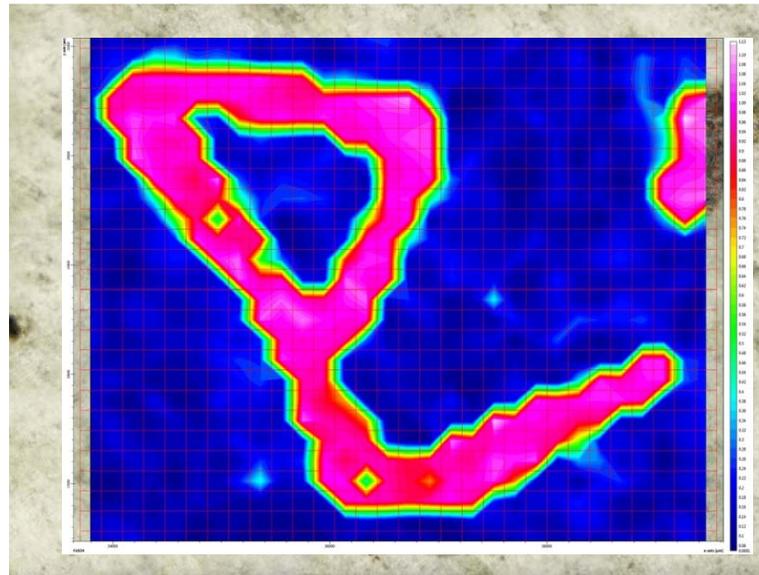
ER-FTIR-Analyse einer Urkunde im Schloss Trazberg in Tirol

Chemische Bildgebung – Imaging / Mapping Zeigt die örtliche Verteilung chemischer Verbindungen



Chemische Bildgebung bei einem Griechischen Fragment mit dem FTIR-Mikroskop LUMOS, Bruker Optics, Ettlingen, Deutschland

Chemische Bildgebung mittels Reflexions-FTIR-Mikroskopie – Eisengallustinte



Bande 1660 cm^{-1}
Amid I von Pergament

Bande 1150 cm^{-1}
 SO_4 von Eisengallustinte

- UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Ca. 360-1000 nm → Elektronenübergänge

Verbindungsspezifische Absorption von UV/Vis/NIR-Strahlung

➤ Anregung von Elektronen

Elektronen kehren wieder in den Grundzustand zurück, meist
unter Wärmeabgabe

oder alternativ durch Fluoreszenz / Phosphoreszenz

- UV/Vis/NIR-Spektroskopie - Anwendungsgebiete

Analyse von:

Pigmenten

Farbstoffen

Tinten

- UV/Vis/NIR-Spektroskopie - Limitationen

Charakterisierung der Farbmittel schwierig bei:

Gemischten Farben

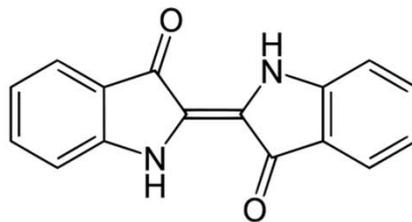
Fehlenden Datenbankspektren

Spektren gleichartiger Materialien können stark variieren
(z.B. Kupferpigmente, ...)

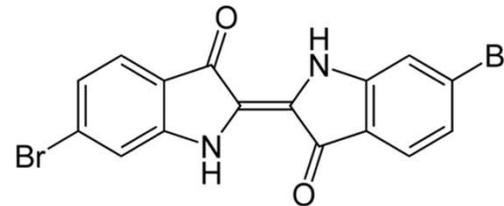
- UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Chemische Gruppen die sichtbares Licht absorbieren werden

Chromophore genannt



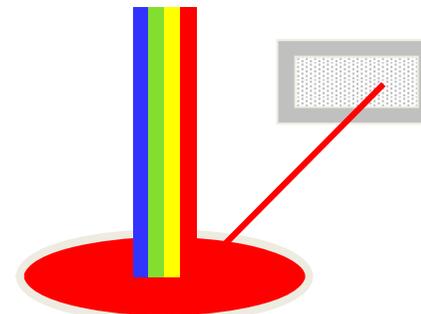
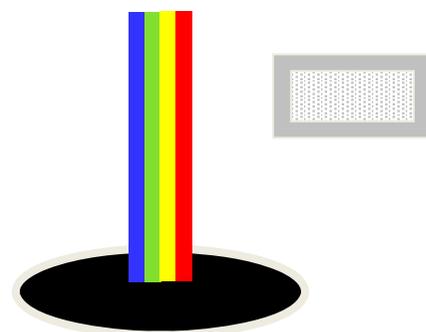
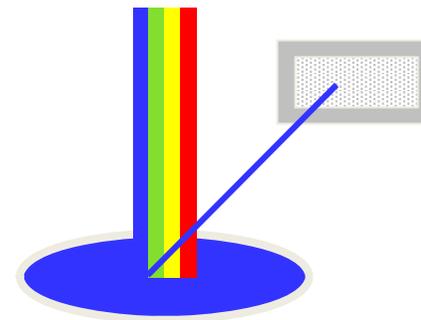
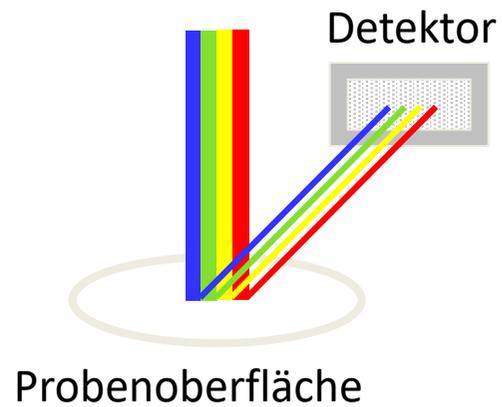
Indigo



6,6'-Dibromindigo

Purpurschnecke

- **Prinzip**



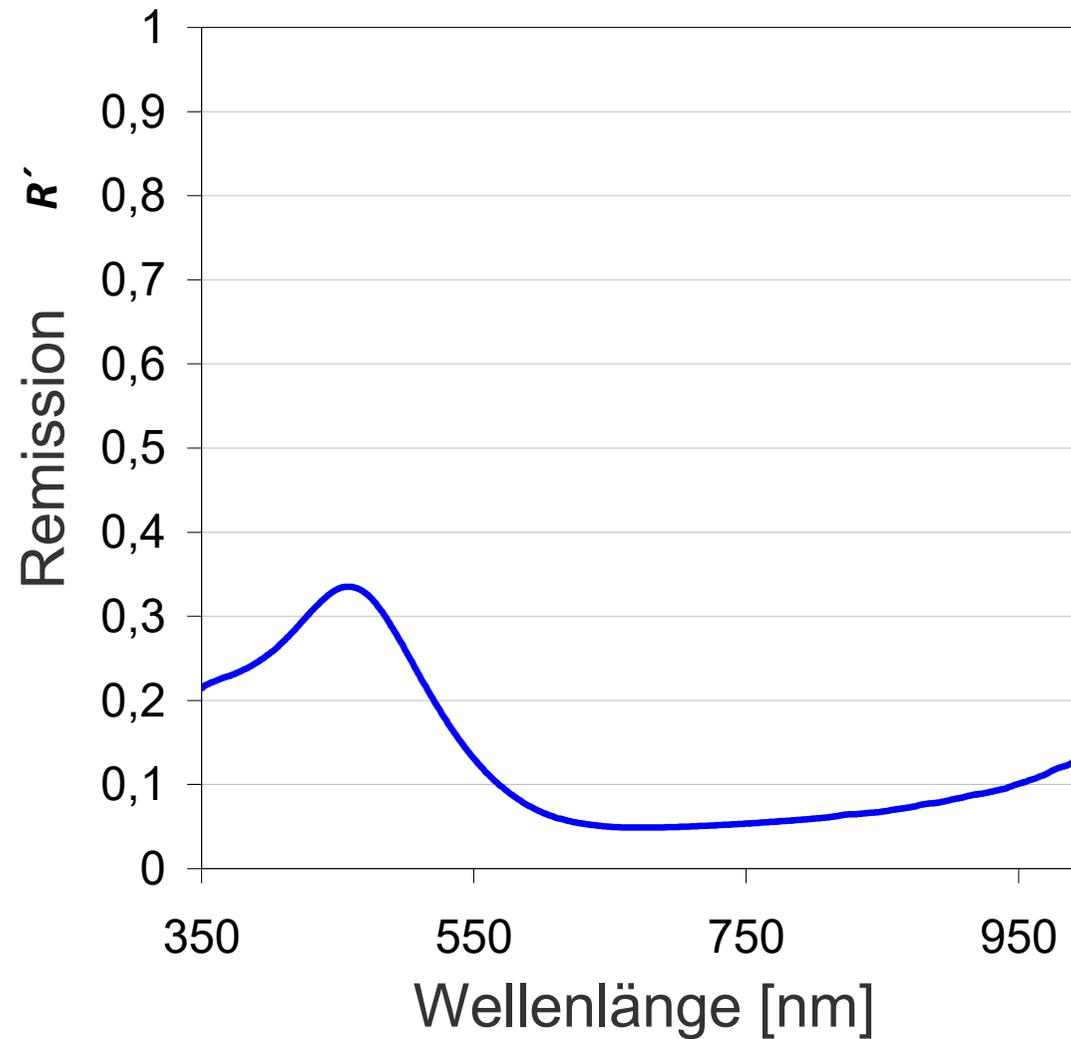
Diffuse Reflexion = Remission = R

die Remission einer Probe wird auf einen
Weißstandard bezogen (background)

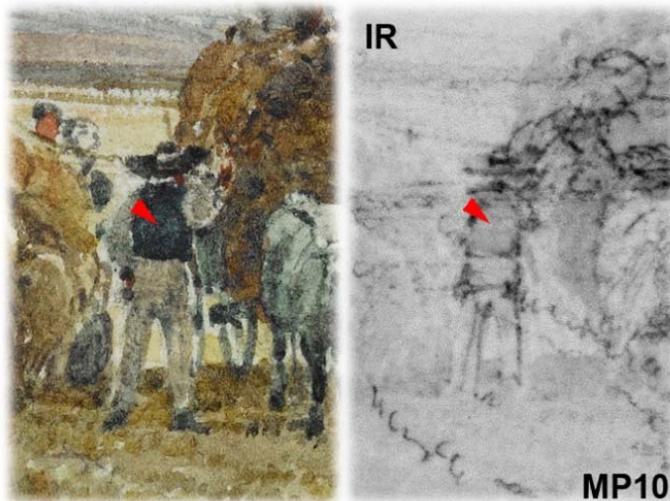
$$R' = \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}}$$

im UV/Vis/NIR-Spektrum wird R' gegen die
Wellenlänge aufgetragen

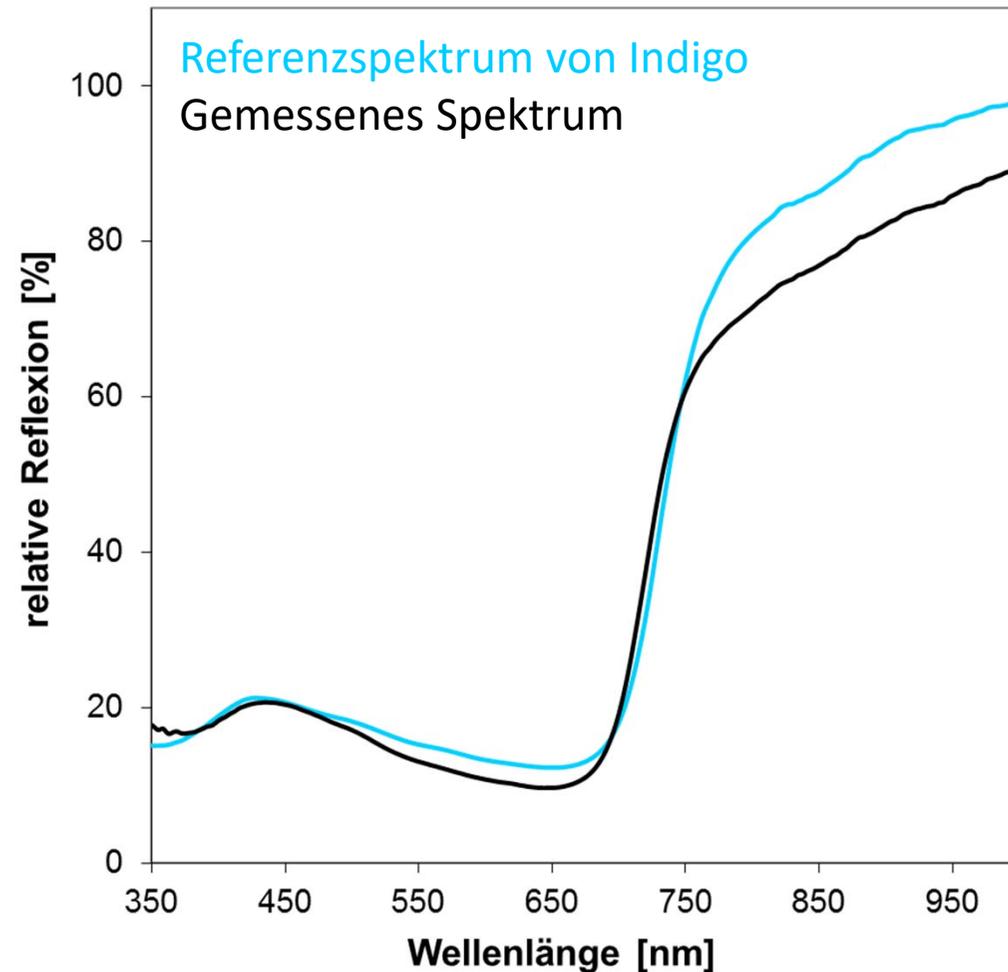
- UV/Vis/NIR-Spektrum

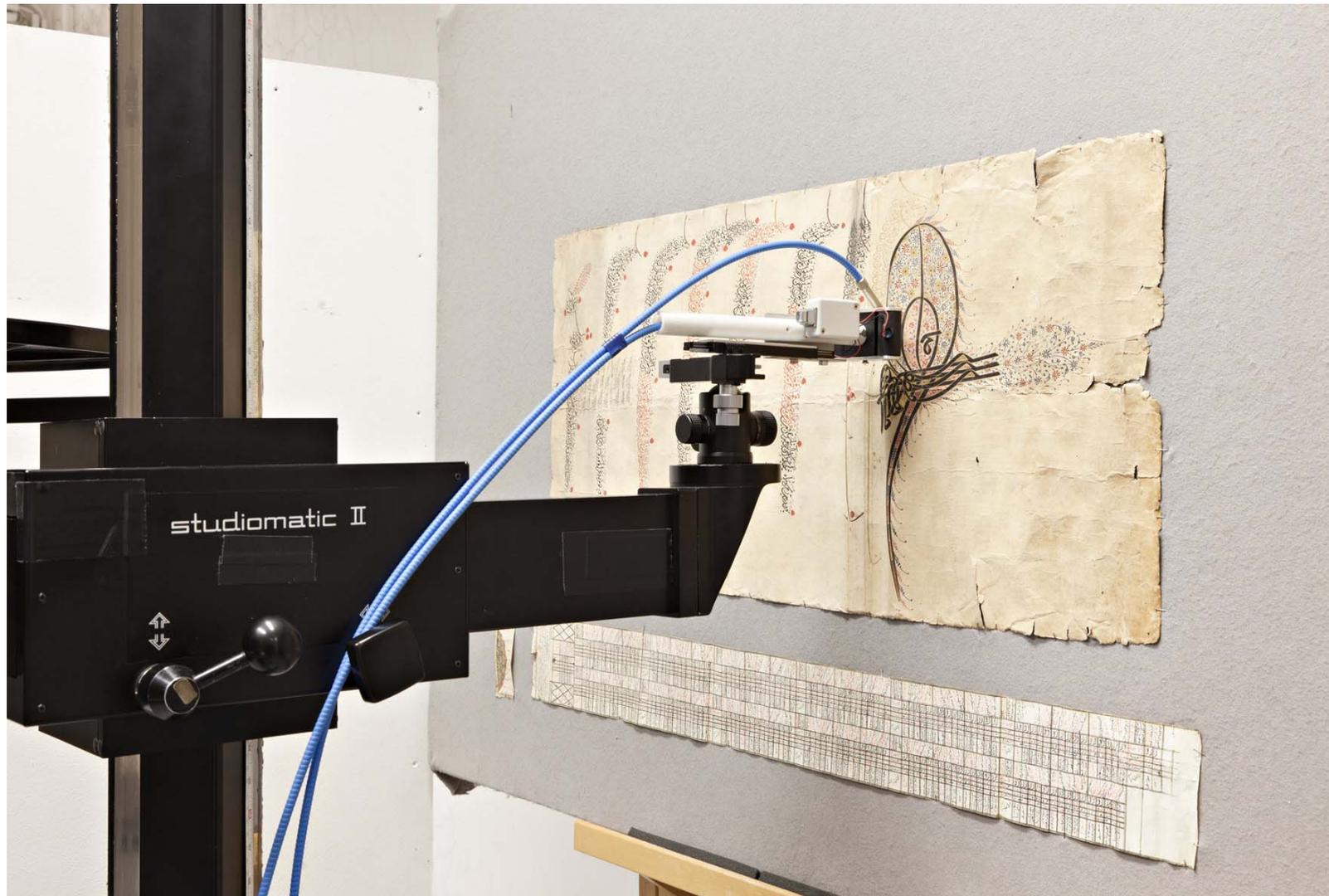


Auswertung durch Vergleich mit Referenzspektren



Ausschnitt von einem Aquarellbild
von Rudolf von Alt,
Kupferstichkabinett, Akademie, Inv.
Nr. HZ13010



Reflexions-UV/Vis/NIR-Analyse eines osmanischen Manuskripts am INTK

Reflexions-UV/Vis/NIR-Analyse einer Handschrift in der Hofjagd- und Rüstkammer

- **Hyperspectral Imaging (HSI)**

Spezialanwendung der UV/Vis/NIR-Spektroskopie

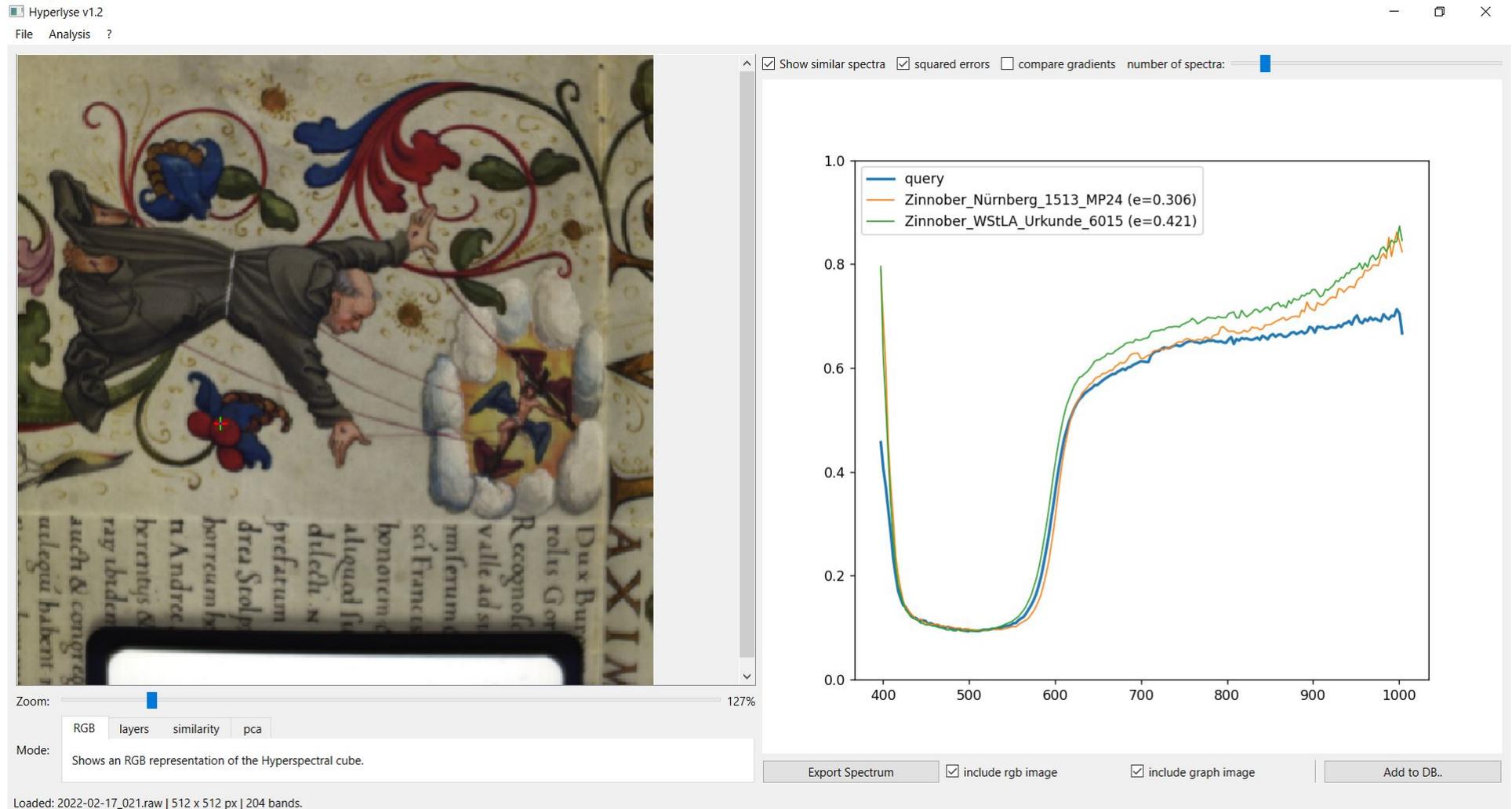
> Flächendetektoren

HSI-Analyse einer Handschrift in der Hofjagd- und Rüstkammer



HSI-Analyse einer Handschrift im Schloß Tratzberg in Tirol

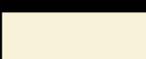
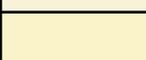
HSI-Analyse einer Handschrift in der Hofjagd- und Rüstkammer



In Handschriften nachgewiesene Materialien

	Material	Methoden			
		RFA	rFTIR	Raman	
	Pergament	-	✓	✓	Pergament
	Kreide	-	✓	✓	
	Silicate	-	✓	-	
	Kalkseife	-	✓	✓	
	Kleister	-	✓	-	
	Bienenwachs	-	✓	-	
	Paraffinwachs	-	✓	-	
	Eisengallustinte	✓	-	✓	Tinten
	Calciumoxalat	-	✓	-	
	Zinnober	✓	-	✓	
	Mennige	✓	-	✓	

In Handschriften nachgewiesene Materialien

	Material	Methoden		
		RFA	rFTIR	Raman
	Zinnober	✓	-	✓
	Mennige	✓	-	✓
	Eisenoxidrot	✓	✓	✓
	Umbrä	✓	-	-
	Auripigment	✓	-	✓
	Atacamit	✓	✓	-
	Indigo	-	✓	✓
	Azurit	✓	✓	✓
	Lapislazuli	✓	✓	-
	Bleiweiß	✓	✓	✓
	Kaolin	-	✓	-
	Ruß	-	-	✓
	Gummi Arabicum	-	✓	-
	Proteinbindemittel	-	-	✓

In Illuminationen

