

Methodenreihe des Zentrallabors

Teil 7: Infrarotspektrometrie

Sanfte und weniger sanfte Methoden

Ein unkonventionell denkender, unvergesslich plakativ argumentierender Dozent (nein, nicht der Unterzeichner) erklärte seinen Studenten das Wesen physikalisch-chemischer Analytik vor langer Zeit an Hand des folgenden Beispiels: „Sie möchten wissen, wie viele Menschen an einer Straße wohnen? Man könnte nun natürlich von Haus zu Haus gehen, an jedem einzelnen Namensschild klingeln und abwarten. Das wäre schon mal ein gangbarer Weg. Sie könnten jedoch auch einen großen Silvesterböllern zünden und dann die Gesichter an den Fenstern zählen!“. Es geht somit, wie man sieht, immer um die Auswirkung einer vorherigen Einwirkung. Keine Reaktion ohne Aktion.

Analytik mit Hilfe von Infrarotstrahlung entspräche, um im obigen Bild zu bleiben, dem sanften Anklingeln, Analytik mit Röntgenstrahlen (vgl. Denkmalpflege Informationen 157, März 2014, S. 62–65) dem Silvesterböllern. Infrarotstrahlung regt Moleküle lediglich zum Schwingen an, wobei sich die Atome in ihrer Lage zueinander verschieben. Die Energie dieser Strahlung reicht jedoch nicht aus, um tief in gängige Materialien einzudringen, geschweige denn die Atome in ihrem Innersten zu irritieren. Selbst wenn die hier kolportierte, didaktische Metapher dramatisierend übersteigert erscheinen mag, so ist sie doch gut geeignet, die Infrarotspektroskopie als vergleichsweise schonende Methode zu charakterisieren, bei der konsequenterweise mit entsprechenden diagnostischen Unsicherheiten und feineren Zwischentönen zu rechnen ist.

Klassische Infrarotspektrometrie und das moderne ATR

Infrarotspektrometer nutzen zur Erzeugung der gewünschten Materialreaktionen als Anregungsquelle das so-

genannte „Mittlere Infrarot“, das heißt einen Wellenlängenbereich zwischen 2500 und 25000 Nanometer (das für den Menschen sichtbare Licht hat Wellenlängen zwischen etwa 400 nm und 750 nm, siehe Tabelle).

denkmalpflegerischen Proben („Patina“, Erdreich- und Putzmittelreste, Brand-schadenreaktionsprodukte, Malschichtüberlagerungen, Konservierungsmittelreste usw.) trägt diese brillante Theorie jedoch nicht immer: In der Regel sind

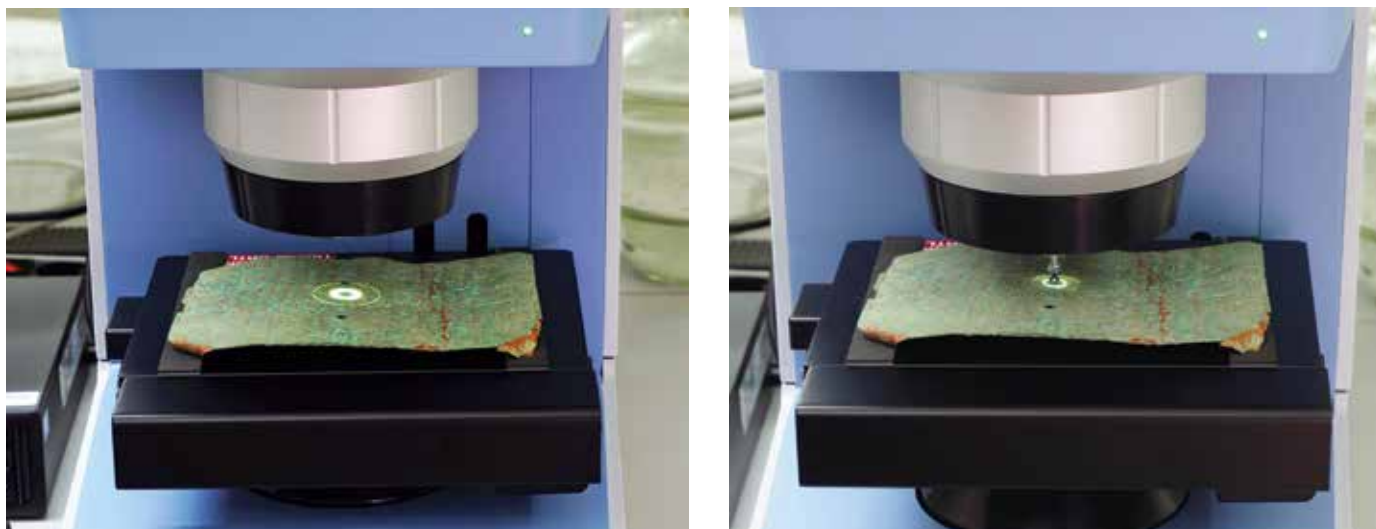
Elektromagnetischer Strahlungstypus	Wellenlänge λ [nm]	Wellenzahl $1/\lambda$ [1/cm]
Nahes UV (UV-A)	315–400	4000–400
Sichtbares Licht	400 (blau)–750 (rot)	
Nahes Infrarot	750–2500	
Mittleres Infrarot	2500–25000	
Fernes Infrarot	25000–1 000 000	

Einordnung des für die Infrarotspektroskopie eingesetzten „Mittleren Infrarot“ im elektromagnetischen Spektrum. In den IR-Spektren werden aus historischen Gründen nicht die Wellenlängen, sondern die Wellenzahlen (die Kehrwerte der Wellenlängen) verwendet, was regelmäßig zu vielen kleinen und größeren Katastrophen im Internet führt. Die numerischen Abgrenzungen in der Tabelle sind naturgemäß willkürlich, hängen beim sichtbaren Licht stark vom individuellen Sehvermögen und der Intensität der jeweiligen Strahlung ab.

Die mittlere Infrarotstrahlung regt in den Molekülen und Kristallgittergerüsten des untersuchten Probenmaterials eine Vielzahl von Molekül-Streck-schwingungen, Biegeschwingungen und komplexen Gerüstschwingungen an. Ähnlich wie eine klassische Stimmgabel absorbieren alle diese Schwingungen bei spezifischen Wellenlängen. Auf diese Weise liefert ein großes organisch-chemisches Molekül in der Infrarotspektrometrie einen konzertanten Eindruck aus entsprechend vielen Stimmen, die sich zu einem komplexen Gesamtbild überlagern. Anspruchsvolle Mathematik erlaubt es – unter anderem auf der Basis der Gruppentheorie –, im Überlagerungsmuster dieses Schwingungsgemenges klare Gesetzmäßigkeiten zu finden. So ist es grundsätzlich möglich, jeder Molekülart einen bestimmten Symmetrietypus zuzuordnen, der wiederum zu entsprechenden spektralen Eigenschaften führen sollte. Bei den typischerweise vielkomponentigen

hier eher interpretative Bescheidenheit und Vorsicht angezeigt. In einfacheren Fällen kann es allerdings durchaus gelingen, dass bereits die Datenbankrecherche einen klaren Hinweis auf die Identität der jeweiligen Probe liefert. Einschlägig spezialisierte Analytiker sind zudem häufig in der Lage, die Spektren im Stile einer Gemäldeinterpretation zu betrachten, beispielsweise in bestimmten Wellenzahlenbereichen charakteristische Muster zu erkennen. Es handelt sich jedoch hierbei um weichere Kriterien, sodass chronische Zweifler diese Art der Auswertung gerne in die Nähe des Kaffeesatzlesens rücken.

Einen großen Fortschritt für die Infrarotspektrometrie brachte die Einführung der ATR-Technik: Diese eignet sich hervorragend für massive Proben, wie zum Beispiel die in den Abbildungen auf S. 80 oben erkennbare kupferne Inschriftplatte. Der hier für die Analyse eingesetzte Germaniumkristall



Modernes Infrarotspektrometer-Mikroskop („FTIR-ATR-Mikroskop“, ATR = Attenuated Total Reflection). Kleinere Objekte mit bis zu mehreren Zentimetern Höhe, wie die hier auf dem Objektisch liegende, kupferne Schrifttafel, können ohne Probenahme untersucht werden. Bei der FTIR-ATR-Messung (rechts) senkt sich der motorisch gesteuerte ATR-Sensortift auf die Probe herab und berührt diese mit seinem konisch zulaufenden Ende über eine Kreisfläche von nur 0,1 mm Durchmesser. Die in die Germaniumspitze eingelenkte Infrarotstrahlung wird am Messfenster reflektiert, nimmt dabei die Information von der unmittelbar benachbarten Probe auf und bewegt sich weiter zum Detektor, der das Bild des Spektrums erzeugt. (Fotos: BLfD, Martin Mach)

hat einen sehr hohen Brechungsindex ($n=4$), spiegelt deshalb die eingesetzte IR-Strahlung an der Grenzfläche zur Probe vollständig in Richtung auf den Detektor, in Totalreflexion. Man könnte nun meinen, deshalb sei keine Wechselwirkung mit der Probe möglich. Genau das Gegenteil ist jedoch der Fall: Wegen der Wellennatur der elektromagnetischen Strahlung „blutet“ der im Kristall gefangene Lichtstrahl geringfügig über die Grenzfläche hinaus, in der Größenordnung von einem tausendstel Millimeter. Bestimmte Wellenlängenanteile dieses quasi überbordenden Strahlungsanteils werden von der direkt benachbarten Probe absorbiert (geschwächt, daher das „attenuated“ in der Abkürzung „ATR“). Es stellt sich eine sehr effiziente Interaktion zwischen Probe und Strahlung ein, deren Charakteristik durch einen speziellen, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Detektor ermittelt wird.

Wie heute eine Messung abläuft: schneller und empfindlicher, aber immer noch ...

Ein Labor des 19. Jahrhunderts konnte archäometrische Fragestellungen in Zusammenhang mit kleinen Materialproben praktisch ausschließlich mikroskopisch und mikrochemisch angehen. Erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts traten neuartige, physikalisch-chemische Gerätschaften in ernsthafte Konkurrenz zur klassi-

schen, chemischen Mikroanalytik unter dem Mikroskop.

Die letztendlich der Computertechnik zuzuschreibende Entwicklung der vergangenen Jahrzehnte sei am Beispiel eines aktuellen Infrarotspektrometer-Mikroskopes veranschaulicht. Dieses Gerät lässt vom Aussehen her noch seine Urmutter erahnen: das klassische Lichtmikroskop mit von oben auf das Präparat gerichtetem Objektiv, beweglichem Objektisch und einem Kondensator unterhalb der Präparateebene. Die Bauform erscheint jedoch stark verbreitert, Spötter würden vielleicht sagen, sie erinnere an einen größeren Kaffeevollautomaten. Einziges Bedienelement ist der Ein-/Aus-Knopf, alle übrigen Steuerungsfunktionen erledigt ein Computer.

Die Oberfläche von nicht allzu großen Objekten, wie der hier im Bildbeispiel gezeigten Kupfertafel, kann ohne jegliche Materialprobenahme analysiert werden. Auf der Abbildung ist zu sehen, wie der kleine „IR-Analysen-Rüssel“ (ein Germaniumkristall mit einer stumpf kegelig zulaufenden Spitze) quasi am Untersuchungsobjekt schnuppert. Angesichts des geringen Durchmessers der Berührungsfläche – ca. 0,1 mm – erscheint es müßig zu überlegen, ob dieser Analysenvorgang tatsächlich zerstörungsfrei ist: Sollte sich ein kleiner Abdruck an der Oberfläche bilden, läge sein Durchmesser bereits unterhalb der Auflösungsgrenze des menschlichen Auges.

Noch vor wenigen Jahrzehnten musste man für diese analytische Aufgabenstellung eine vielfach größere Materialmenge abschaben, diese in einem Mörser ausgiebig mit Kaliumbromid verreiben, das Gemenge zu einer Tablette pressen und diese dann bis zu 20 Minuten lang messen. Nach einer Messzeit von 20 Minuten oder länger erhielt man auf diese Weise ein verhältnismäßig schlecht aufgelöstes Einzelspektrum. Aktuelle Spektrometer nehmen problemlos 100 Spektren pro Minute auf. Auf dem beschriebenen moderneren Weg, ohne Probenahme, mit geringen Substanzmengen, hoher Empfindlichkeit und enormer Geschwindigkeit entsteht schließlich das gewünschte Infrarotspektrum, genau wie in der alten Technik. Die – heutzutage üblicherweise im Steuerungscomputer integrierte – Datenbank findet auf Anhieb zwei gut passende Einträge, beide mit hohem Übereinstimmungsgrad. Ab diesem Zeitpunkt fällt es dem Operator oder dem auswertenden Wissenschaftler zu, die Vorschläge des Computers anhand der Bandenlagen und Intensitäten nachzuprüfen. Die bereits oben erwähnten, spektralen Musterimpressionen markieren nach wie vor eines der verbliebenen intellektuellen Reserverate, in denen der Mensch einem Auswertecomputer noch überlegen sein kann. Im gezeigten Anwendungsbeispiel wird vom Computer auf Anhieb ein Kupferchlorid namens

Atacamit vorgeschlagen (mit der chemischen Summenformel $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), was im untersuchten Umfeld durchaus Sinn ergibt. Auch die Bandenlagen der wellenlängenspezifischen Absorption, die sogenannten Wellenzahlen auf der X-Achse, stimmen gut mit der Probe überein. Die chemisch unsinnige Formel „Cu2Cl“ im Datenbankeintrag kann allerdings immer noch als deutlicher Hinweis dienen, dass der Anwender auch bei den Systemen des 21. Jahrhunderts der Technik nicht blind vertrauen darf. Man wird ein infrarotspektroskopisches Ergebnis ohnehin nicht als hieb- und stichfesten Beweis werten, sondern es klugerweise als Indiz einstufen, das vorsichtshalber durch weitere Betrachtungsweisen unterstützt oder auch widerlegt werden sollte. Jedenfalls hat der Computer Recht: Die grüne Schicht auf der untersuchten Kupfertafel besteht aus einem basischen Kupferchlorid – das im gezeigten Fallbeispiel als klares Indiz für eine künstliche Patinierung diente.

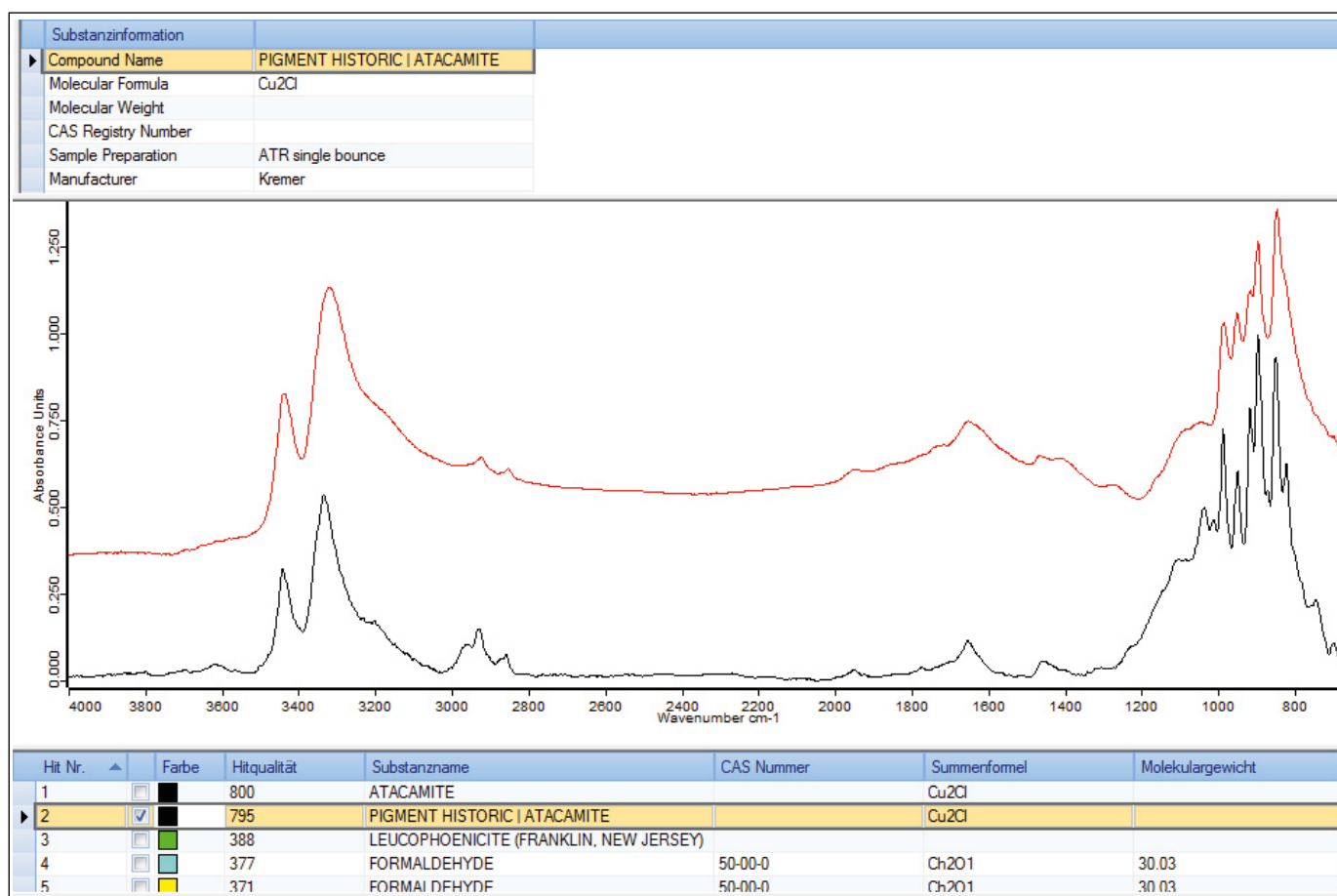
Last but not least: Denkmalpflegerisches Einsatzgebiet und Probengröße

Klassische Anwendung der infrarotspektroskopischen Analyse ist die Identifikation vergleichsweise reiner Substanzen, wie beispielsweise organisch-chemischer Lösemittel oder moderner Kunststoffe. Schwieriger gestaltet sich die Analyse von Substanzgemischen und gealterten Systemen, wie sie in Denkmalpflege und Archäologie leider typisch sind. Manche Stoffgruppen komplizierterer Chemie, wie beispielsweise Proteine, sind aufgrund ihrer gemeinsamen Eigenschaften vom Typus her noch gut erkennbar, jedoch innerhalb ihrer Gruppe in der Praxis nicht mehr genauer differenzierbar. Da die Infrarotspektroskopie sehr viele unterschiedliche Signale von diversen Substanztypen gleichzeitig erfasst, erhält man immerhin zu praktisch jeder Probe ein Spektrum, das deutliche Absorptionsbanden aufweist. Es kann allerdings passieren, dass eine als di-

agnostisch wichtig erachtete Komponente in Folge der vielfältigen Überlagerungen im Informationsgewimmel untergeht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass chemisch möglichst einheitliche Proben die besten Chancen bieten. Sie dürfen dann ohne weiteres auch klein sein (im Zehntelmillimeterbereich, notfalls auch noch kleiner). Zu den Probenmaterialien mit hohen Erfolgchancen zählen viele Korrosionsprodukte, Salzausblühungen, Pigmente und moderne Beschichtungssysteme. Und, last but not least, keine Regel ohne Ausnahme: Der steinzeitliche „Alleskleber“ Birkenpech ist meist gut nachweisbar, obwohl er allen hier aufgestellten Benimmregeln zuwiderläuft. Von Natur aus komplex zusammengesetzt, durch einen archaischen Extraktionsprozess im Feuer chemisch modifiziert und über Jahrtausende hinweg gealtert, spricht er trotzdem noch ein klares Infrarot mit uns!

Martin Mach



Infrarotspektrum von der grün patinierten Oberfläche der untersuchten Schrifttafel (rot) im Vergleich zum Spektrum eines käuflichen Kupferchlorids (schwarz) (Grafik: BLfD, Zentrallabor)