

Raman-Spektroskopie zur Bestimmung von Weichmachern

Alkyltenside werden in industriellen Prozessen als Weichmacher eingesetzt. Landen diese im Abwasser erhöht das die Produktionskosten und gefährdet die Umwelt. Lesen Sie, wie mit einem tragbaren Raman-spektrometer berührungslos Alkyltenside in Wasser quantitativ erfasst werden.

JIM MALONE* UND DANIEL BARCHEWITZ**

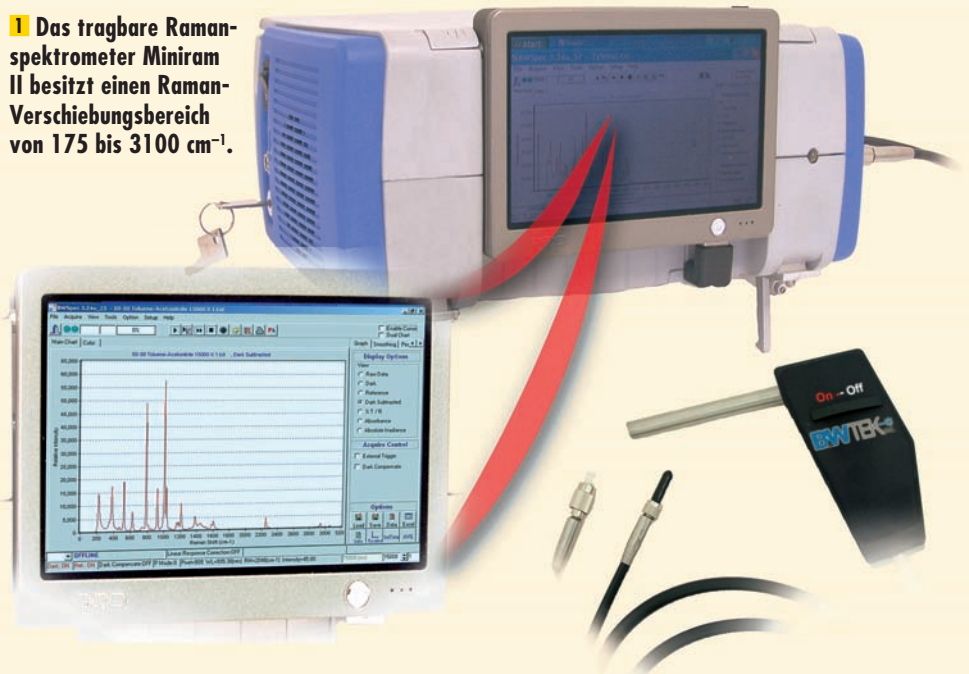
Alkyltenside reduzieren die Oberflächenspannung von Wasser und erhöhen so die Effizienz zahlreicher Reaktionen und Beschichtungstechniken in der Produktion. Das Einbringen dieser Alkyltenside in das Abwasser verursacht allerdings nicht nur ökologische Probleme, sondern erhöht auch die Produktionskosten. Die Aufwendungen für den notwendigen Ersatz des verloren gegangenen Alkyltensids sind sehr hoch. Somit wird ein Verfahren benötigt, um das im Abwasserfluss vorhandene Alkyltensid quantitativ zu erfassen.

Herkömmliche analytische Techniken basieren auf Kontaktmessungen, bei denen

*J. Malone, B&W TEK, Inc., Newark/USA

**D. Barchewitz, Polytec GmbH, 76337 Waldbronn

1 Das tragbare Raman-spektrometer Miniram II besitzt einen Raman-Verschiebungsbereich von 175 bis 3100 cm^{-1} .



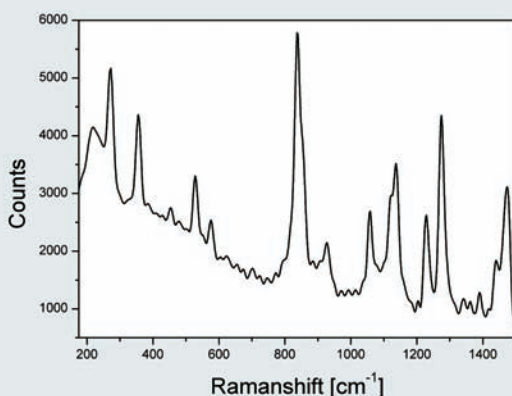
die Messsonden direkt im Abwasser platziert sind. Ablagerungen und mögliches Faulen an den Sonden verfälschen hierbei die Messergebnisse und erfordern deshalb eine regelmäßige und teure Wartung. Die Autoren stellen nachfolgend die berührungslose Stichprobenkontrolle mittels Raman-Spektroskopie (siehe Hintergrund-Kasten) vor.

Experimenteller Teil

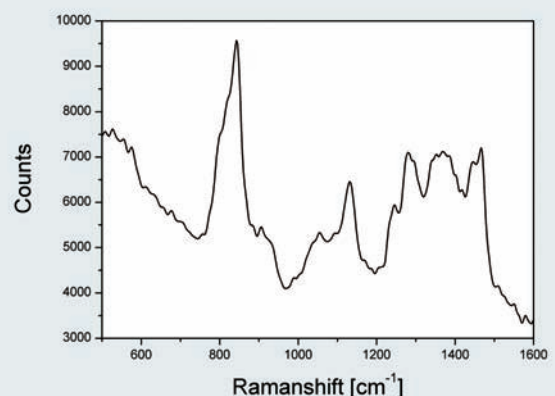
Ein unbekanntes Alkyltensid in Pulverform wurde mit einer Abwasserprobe zur Auswertung vorgelegt. Mit Leitungswasser

als Hauptbestandteil des Abwassers wurde eine Verdünnungsreihe mit Alkyltensid in bekannten Gewichtskonzentrationen hergestellt. Die Zusammensetzung der aus Alkyltensid und Leitungswasser hergestellten Standards sind in Tabelle 1 dargestellt. Tabelle 2 zeigt die mit Leitungswasser verdünnten Abwasserproben.

Raman-Spektren aller Proben wurden durch die Glasflaschen, in denen die Proben hergestellt wurden, aufgenommen. Da der Brennpunkt des eingesetzten Messkopfes etwa sechs Millimeter von seinem Ende entfernt ist, beeinflussten die un-



2 Raman-Verschiebungsspektrum des Alkyltensidpulvers.



3 Ramanspektrum von in Wasser aufgelöstem Alkyltensid.

HINTERGRUND: RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Mehr detektieren bei Messungen in Wasser

Raman-Spektroskopie ist eine optische Messmethode, um molekulare Schwingungsfrequenzen, Rotationsfrequenzen und andere niederfrequente Moden zu untersuchen. Sie basiert auf unelastischer Streuung von monochromatischem Licht, üblicherweise eines Lasers. Absorbiert das Molekül Laserenergie, werden Elektronen in ein höheres Energieniveau gehoben. Durch die Instabilität dieses Zustands kehren die Elektronen schnell unter Emission von Photonen in ihren Ursprungszustand zurück. Photonen mit Wellenlängen nahe der Laserlinie (verursacht durch die elastische Rayleigh-Streuung) werden ausgefiltert und die restlichen Photonen mit Wellenlängen größer als die Laserlinie, die sog. Stokeslinien, werden detektiert. Raman-Streuung ist typischerweise sehr schwach, deshalb wird die Energie üblicherweise in Zeitspannen von 1 bis 50 Sekunden erfasst, abhängig von dem

Raman-Wirkungsgrad der Probe. In modernen Raman-Spektrometern werden sehr empfindliche Detektoren verwendet, um die gestreuten Photonen einzufangen. Außerdem werden hochentwickelte Filter eingesetzt, um die anregende Laserlinie effektiv zu unterdrücken. Da Raman-Spektren in Bezug auf die Frequenz des anregenden Lasers verschoben sind, werden die Frequenzen als „Raman-Verschiebung“ bezeichnet und in der Einheit cm^{-1} angegeben. Raman-Spektren enthalten wie FT-IR-Spektren Informationen über die chemische Struktur von Molekülen. Wasser ist ein elastischer Streuer und hat einen geringen Raman-Wirkungsgrad, ist also in den meisten Anwendungen transparent. Folglich können viele Aufgabenstellungen, bei denen die FT-IR-Technik aufgrund starker Wasserabsorption an ihre Grenzen stößt, mittels Raman-Spektroskopie gelöst werden.

gleichmäßige Dicke und Oberflächenfehler der Glasflaschen die Raman-Spektren nicht wesentlich – obwohl sie sich vermutlich auf den Fokus der zurückgestreuten Raman-Strahlung auswirkten.

Tragbares Raman-Spektrometer

Für die Durchführung der Messungen wurde das tragbare Raman-Spektrometer Miniram II (s. Abb. 1) der Firma B&W Tek eingesetzt. Durch die Verwendung einer wiederaufladbaren Batterie, eines Handtop-Computers und eines innovativen Messkopf-Designs kann das System in Feldumgebungen Raman-Spektren in Laborqualität erfassen.

Mit einem Raman-Verschiebungsbereich von 175 bis 3100 cm^{-1} , einer spektralen Auflösung von 10 cm^{-1} FWHM (Halbwertsbreite), einer schmalbandigen Laseranregung von 300 Milliwatt bei 785 nm und einem robusten Messkopf für den Feldeinsatz liefert das Miniram II qualitativ hochwertige Spektren, ohne dass die Proben transportiert werden müssen. Ein Raman-Spektrum des Alkyltensidpulvers wurde z.B. direkt durch den Polymerbeutel, in dem sich das Pulver befand, aufgenommen. Auch in diesem Fall konnte mithilfe der verlängerten Brennweite des Messkopfes eine Messung vorgenommen werden, ohne das Material aus der Verpackung zu nehmen.

Alle Spektren wurden mit 40 Sekunden Integrationszeit aufgenommen und um den

Dunkelstrom des Spektrometerarrays korrigiert.

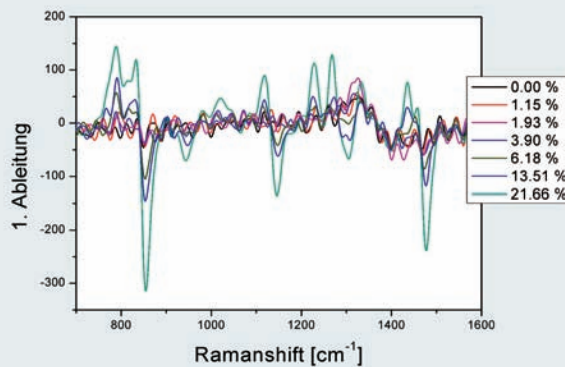
Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt das Raman-Verschiebungsspektrum des Alkyltensidpulvers. Deutlich zu sehen sind einige sehr gut definierte Raman-Peaks im Bereich von 175 bis 1500 cm^{-1} . Wird das Pulver in Abwasser aufgelöst, treten einige interessante Peak-Änderungen auf (s. Abb. 3).

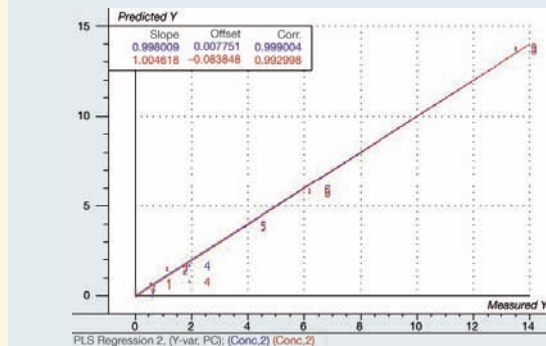
Das Spektrum in Abbildung 3 zeigt, dass die Effekte von Wasser auf die Proben gemessen werden können, obwohl Wasser für den Raman-Bereich nahezu transparent ist. Dies ist vergleichbar mit der Messung von Salzkonzentrationen in Wasser im NIR: Das Salz selbst absorbiert nicht, aber die Störungen der OH-Banden des Wassers können beobachtet werden.

Tabelle 1: Präparierte Standards

Probe	Pulver [g]	Leitungswasser [g]	Konz. [Gew.-%]
1	0,16	27,30	0,58
2	0,31	26,70	1,15
3	0,51	25,92	1,93
4	1,05	25,90	3,90
5	1,60	24,31	6,18
6	3,49	22,34	13,51
7	5,72	20,69	21,66
8	0	25,00	0



4 Ableitung der Spektren der für die Kalibrierung verwendeten Proben.



5 Regression mit Vergleich von vorhergesagten und gemessenen Werten.

Tabelle 2: Verdünnte Abwasserproben

Probe	Abwasser [ml]	Leitungswasser [ml]	Konz. [Vol.-%]
a	50,0	0	100
b	3,5	10,0	25,9
c	3,5	15,0	18,9
d	0,8	19,0	4,0

Regressionsanalyse

Mit dem Miniram II wurde nun eine Serie von Spektren jeder einzelnen Probe aufgenommen und zur Datenauswertung auf den Unscrambler von Camo übertragen. Da die verschiedenen Proben Unterschiede in der Basislinie aufweisen, die vermutlich durch optische Interferenz der runden Glasflaschen verursacht wurden, wurde die erste Ableitung jedes Spektrums ermittelt und für Kalibrierzwecke verwendet. Wie die so ermittelten Spektren zeigen, gibt es deutliche Raman-Peaks, die sich in Abhängigkeit der Konzentration des Alkyltensids ändern (s. Abb. 3).

Mit der Unscrambler-Software von Camo wurde eine Partial-Least-Squares-Regression (PLS) an Proben mit bekannter Konzentration – wie in Tabelle 1 dargestellt – vorgenommen. Ein Teil der Spektren (aus der Mitte um die 800 cm⁻¹ Raman-Verschiebung) wurde verwendet, um Modelle zu erstellen.

Dieses Vorgehen verbessert die Qualität der Vorhersage, da derjenige Teil der spektralen Daten außer Acht gelassen wird, der sich bei Konzentrationsänderungen nicht mit ändert.


Die Ergebnisse dieser Regression sind in Abbildung 5, beim Vergleich von vorhergesagten mit gemessenen Werten, zu sehen.

Die Daten zeigen eine sehr gute Korrelation zwischen gemessenen und berechneten Werten.

Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass mit geringem Aufwand, berührungslos – also ohne die Proben zu verändern – ein Satz Musterspektren mit kostengünstigen Ausleseverfahren erstellt werden kann. Die gemessenen spektralen Daten vom Miniram II können leicht auf weiterführende Software wie dem Unscrambler übertragen und zur Erstellung von Kalibriermodellen verwendet werden.

Viele Schwierigkeiten der FT-IR-Technik, die in der hohen Wasserabsorption im infraroten Lichtspektrum begründet sind, können durch Raman-Spektroskopie umgangen werden.

Das im Versuch verwendete mobile Raman-Spektrometer Miniram II ermöglicht kosteneffiziente Freilandmessungen in Laborqualität. Der aufwändige Transport der zu untersuchenden Proben entfällt damit und bringt so Zeit- und Kostenersparnis. Speziell im vorliegenden Fall ist eine Online-Überwachung auf Basis des verwendeten Raman-Spektrometers möglich. 

Weitere Informationen:
www.laborpraxis.de



InfoClick

231295

- Weitere Informationen zum Spektrometer-Portfolio von Polytec

- Der direkte Kontakt zu Polytec
Tel. +49 (0) 72 43 / 6 04 - 1 54

