

# ATR-Messsystem zur Fluidanalyse mit statischen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometern

Michael H. Köhler, Stefan S. Naßl, Markus S. Rauscher, Moritz A. Graf, Alexander W. Koch  
Lehrstuhl für Messsystem- und Sensortechnik, Technische Universität München  
mailto:michael.koehler@tum.de

Der Bedarf an schnellen und robusten Spektrometern für die Fluidanalyse im mittleren Infrarotbereich steigt kontinuierlich. Dieser Beitrag stellt dazu ein statisches Fourier-Spektrometer vor, das ohne bewegliche Bauteile auskommt und in Verbindung mit einem ATR-Modul Messwiederholraten bis zu 25 Hz erlaubt.

## 1 Motivation

Für viele Anwendungen in der Fluidanalyse im mittleren Infrarotbereich bieten statische FTIR-Spektrometer eine vergleichsweise kostengünstige und robuste Alternative zu klassischen Laborgeräten. Aufgrund des Messprinzips können zudem hohe Messgeschwindigkeiten für die Online-Prozessanalyse erreicht werden. In diesem Beitrag wird daher ein breitbandiges statisches FTIR-Spektrometer vorgestellt, welches sich aufgrund seiner großen Étendue und geringen internen Lichtverlusten mit einem Standard-ATR-Modul betreiben lässt. Neben der quantitativen Bestimmung von Fluidkonzentrationen lassen sich so dynamische Prozesse mit bis zu 25 Hz auflösen.

## 2 ATR-Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur chemischen Analyse von Fluiden. Quantitative Betrachtungen basieren dabei auf dem Lambert-Beerschen Gesetz gemäß Gleichung (1).

$$A(\tilde{\nu}) = a(\tilde{\nu}) \cdot d \cdot c \quad (1)$$

Dieses gibt einen linearen Zusammenhang zwischen Absorptionsspektrum  $A(\tilde{\nu})$  und Probendicke  $d$  sowie Stoffmengenkonzentration  $c$ . Durch die Wellenzahlabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $a(\tilde{\nu})$  lassen sich zudem verschiedene Moleküle im Spektrum unterscheiden und identifizieren.

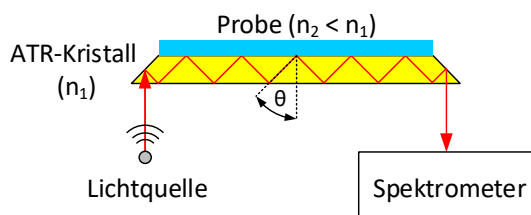


Abbildung 1 Schematische Darstellung einer Messung in abgeschwächter Totalreflexion mittels ATR-Kristall.

Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau einer ATR-Messung. Licht aus einer divergenten Lichtquelle wird in einen ATR-Kristall mit Brechungsindex  $n_1$  gekoppelt. Da  $n_1$  wesentlich größer ist als der Brechungsindex  $n_2$  der untersuchten Probe entsteht an der Grenzfläche zwischen Kristall und Probe Totalreflexion unter einem Winkel  $\theta$ .

$$d_P = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2)$$

Dabei dringt ein evaneszentes Feld gemäß Formel (2) mit Eindringtiefe  $d_P$  in die Probe ein und wird dort teilweise absorbiert [1]. Die Lichtquelle wird anschließend in ein Spektrometer abgebildet, wo das entsprechende Spektrum ausgewertet wird.

## 3 Statisches Einzelspiegel-FTIR-Spektrometer

In diesem Beitrag kommt für diese Spektralanalyse ein statisches Einzelspiegel-FTIR-Spektrometer zum Einsatz. Dieses besitzt im Gegensatz zu klassischen Geräten keine beweglichen Bauteile und kann so vergleichsweise kostengünstig und robust ausgelegt werden.

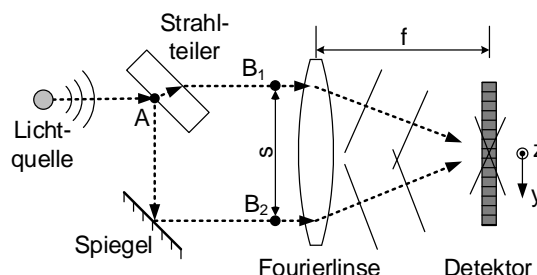


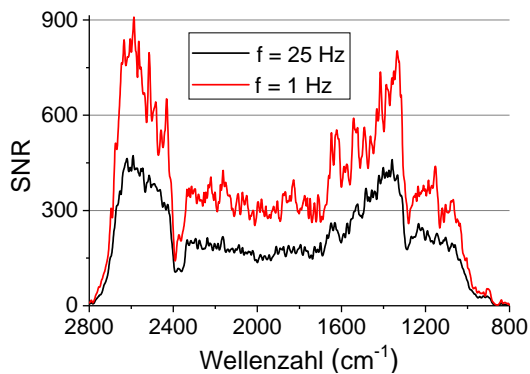
Abbildung 2 Funktionsprinzip eines statischen Einzelspiegel-FTIR-Spektrometers.

Gemäß Abbildung 2 trifft die divergente Lichtquelle an Punkt A auf einen Strahlteiler. Während ein Teil des Lichts zu Punkt B<sub>1</sub> transmittiert wird, wird der andere Teil über einen Spiegel zu Punkt B<sub>2</sub> ge-

lenkt. Durch den hohen Brechungsindex des Strahlteilers gelingt es dabei, die optischen Pfadlängen der Interferometerarme einander anzugleichen. Eine Fourierlinse verkippt und kollimiert die beiden Wellenfronten auf ein Detektorarray in der Brennebene, wodurch ein Interferogramm erzeugt wird. Über eine nicht-uniforme Fourier-Transformation kann daraus schließlich das Spektrum der Lichtquelle bzw. das Absorptionsspektrum berechnet werden. Eine detaillierte Beschreibung des Spektrometers findet sich in [2].

#### 4 Leistungsdaten und Messergebnisse

Für das hier vorgestellte Messsystem wurde ein Zinksulfid-ATR-Kristall verwendet, der durch eine neunmalige Reflexion an der Kristalloberfläche sensitive Fluidanalysen ermöglicht. Das statische Spektrometer ist durch einen Langpassfilter für Wellenlängen größer  $3,6\ \mu\text{m}$  ausgelegt. Als Detektor wird ein ungekühltes Mikrobolometerarray verwendet. Die spektrale Auflösung wird durch die Brennweite der Fourierlinse bestimmt und beträgt hier etwa  $12\ \text{cm}^{-1}$ .

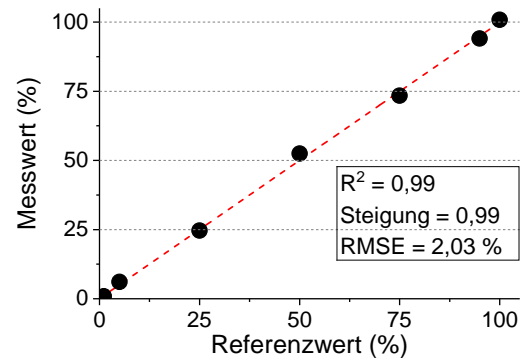


**Abbildung 3** Signal-Rausch-Verhältnis für unterschiedliche Messwiederholraten bzw. Mittelungsdauern.

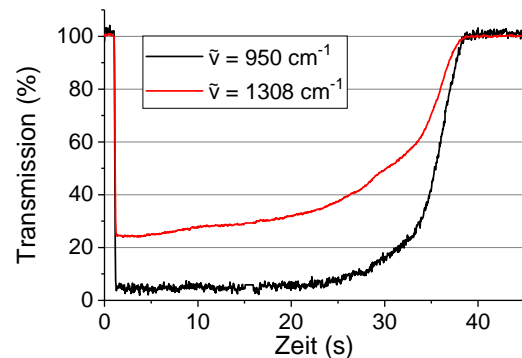
Abbildung 3 zeigt das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) des Messsystems. Bei der detektorbedingten maximalen Messwiederholrate von 25 Hz ergibt sich in der Spitze ein SNR von 450:1. Durch eine zeitliche Mittelung über eine Sekunde lässt sich dieses auf bis zu 900:1 steigern. Aufgrund des Detektors ist das SNR stark wellenzahlabhängig in einem Spektralbereich von etwa  $2770\ \text{cm}^{-1}$  bis  $800\ \text{cm}^{-1}$ . Um die Linearität des Systems zu bestimmen, wurden unterschiedliche Konzentrationen von Isopropanol (IPA) in Wasser vermessen. Abbildung 4 zeigt das Ergebnis einer PLS-Regression der entsprechenden Absorptionsspektren. Das System zeigt eine gute Linearität bei einem geringen RMSE.

Das dynamische Systemverhalten lässt sich durch das Aufbringen eines IPA-Films untersuchen. Wird dabei wie in Abbildung 5 die Transmission zweier charakteristischer Absorptionsbanden betrachtet, sind sowohl das Aufbringen als auch das vollständige

Verdampfen des Fluids durch fallende bzw. steigende Transmission klar nachvollziehbar.



**Abbildung 4** Messung von unterschiedlichen Isopropanol (IPA)-Konzentrationen in Wasser.



**Abbildung 5** Aufbringen und Verdampfen eines IPA-Films. Betrachtung bei zwei ausgewählten Wellenzahlen.

#### 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieses Beitrags wurde ein statisches Fourier-Spektrometer erfolgreich mit einem Standard-ATR-Modul in Betrieb genommen. Neben der quantitativen Untersuchung von Stoffgemischen lassen sich auch dynamische Prozesse mit bis zu 25 Hz analysieren. Die Messwiederholrate wird dabei ausschließlich durch den Detektor begrenzt. Zukünftig steht eine Verbesserung der spektralen Auflösung und Bandbreite des Systems im Fokus. Zudem wird das System im Hinblick auf unterschiedliche Anwendungsbereiche wie die Milch- oder Medikamentenanalyse evaluiert.

#### Literatur

- [1] P. R. Griffiths und J. A. Haseh, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2 ed. (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
- [2] M. Schardt, P. J. Murr, M. S. Rauscher, A. J. Tremmel, B. R. Wiesent und A. W. Koch, *Static Fourier transform infrared spectrometer* (Optics Express, 24(7), 2016).