

Erstellung und Validierung einer
kombinierten NIR/Raman-Bibliothek
zur Identitätskontrolle
organischer und anorganischer Substanzen

Vom Fachbereich 6 (Chemie-Geographie)
der
Gerhard-Mercator-Universität – Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

Oliver Mandal

aus
Wuppertal

Referent: Prof. Dr. K. Molt

Korreferent: Prof. Dr. A. Golloch

Tag der mündlichen Prüfung: 09.08.1999

Geleitwort

Seit den Tagen von Coblentz und dem von ihm entwickelten Konzept der charakteristischen Gruppenfrequenzen gilt die Infrarot-Spektroskopie als universelles Werkzeug für die Analyse organischer Verbindungen. Auch konkurrierende Techniken wie die Kernresonanz- und Massenspektroskopie und die Chromatographie haben hieran nichts geändert. Wenn es darum geht, eine Probe unabhängig von ihrem Aggregatzustand schnell, kostengünstig und ohne aufwendige Probenvorbereitung zu analysieren, ist die IR-Spektroskopie nach wie vor als empirisch-pragmatisches Werkzeug unschlagbar. Eine zur IR-Spektroskopie komplementäre Methode ist die Raman-Spektroskopie, und Kohlrausch hat gezeigt, daß das Konzept charakteristischer Gruppenfrequenzen organischer Moleküle auch für Raman-Spektren gilt. Aber auch für die Strukturaufklärung anorganischer Verbindungen kann die Kombination IR/Raman hervorragendes leisten, was z.B. ausführlich in dem klassischen Buch von Siebert mit dem Titel „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“ dargelegt ist.

Für die routinemäßige Identitätskontrolle von industriellen Produkten mit einem hohen Anteil pulverförmiger Proben ist heutzutage die Kombination der Nahinfrarot-Absorptionsspektroskopie mit der FT-Raman-Spektroskopie (NdYAG-Laser, 1.03 μm) am aktuellsten. In der vorliegenden Arbeit wurde diese mit ein und demselben Gerät durchführbare Kombination schwingungsspektrometrischer Techniken zum erstenmal an einer großen Bibliothek organischer und anorganischer Substanzen erprobt. Hintergrund war hierbei das Ziel der Automatisierung der Identitätskontrolle von Artikeln, die in der Produktion bzw. Abfüllanlage der Firma Merck in Darmstadt anfallen. Dies war Neuland für alle Beteiligten, denn es stellt einen gewaltigen Unterschied dar, ob in einem chemischen Labor gelegentlich eine IR- bzw. Raman-Analyse durchgeführt wird, oder ob täglich auf routinemäßiger Basis eine Vielzahl von Produkten zuverlässig, störungsfrei und ohne die Notwendigkeit eines äußeren Eingriffs auf Identität kontrolliert werden sollen.

Ich danke der Firma Merck für das Vertrauen, das sie uns entgegengebracht hat, indem sie uns mit der Aufgabe betraut hat, ein entsprechendes Forschungsprojekt durchzuführen. Herr Dr. Beckenkamp hat uns hierbei intensiv unterstützt, indem er uns von ihm gemessene Spektren überlassen und uns in die Problematik vor Ort eingeführt hat. Hierfür und insbesondere für seine auch in kritischen Phasen stetige und immer freundliche und sachkompetente Unterstützung möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Mandal, der sich der Komplexität dieses Kooperationsprojektes erfolgreich gestellt hat und sich auch von der auf ihn zukommenden Datenflut

nicht hat entmutigen lassen. Mit Zähigkeit und Durchhaltevermögen hat er NIR/Raman-Bibliotheken aufgebaut und getestet, zum Teil mit Anwendungsprogrammen, die für das Handling solcher Datenmengen ursprünglich nicht konzipiert waren. Um bei der Vielfalt der Testergebnisse den Überblick zu bewahren, hat Herr Mandal eigene graphische Software-Werkzeuge entwickelt, die eine übersichtliche Darstellung der Validierungsdaten ermöglichen und auch in Zukunft gute Dienste leisten dürften.

Insgesamt hat das vorliegende Projekt gezeigt, daß die Kombination FT-NIR/FT-Raman einschließlich der damit verbundenen Gerätetechnologie nicht nur eine interessante Alternative zur klassischen schwingungsspektroskopischen Analytik darstellt, sondern darüber hinaus ein enormes Rationalisierungspotential besitzt, wenn es darum geht, ein routinebetriebenes Identitätskontrollsystem für organische *und* anorganische Substanzen gleichermaßen aufzubauen.

Karl Molt

Duisburg, im Juni 1999

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Karl Molt danke ich für die Stellung des interessanten Dissertationsthemas, den Freiraum bei der Durchführung dieser Arbeit und seine konstruktiven Vorschläge und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Alfred Golloch danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. Beckenkamp von der Firma Merck für die gute Zusammenarbeit, sein Engagement und seine Initiative, durch die dieses Projekt erst möglich wurde. Herrn Höbel möchte ich für die Ausdauer bei der Messung und Verwaltung der vielen tausend Spektren danken.

Der Firma Bruker danke ich für die zur Verfügung gestellte Soft- und Hardware. Den Herrn Dr. J. Gronholz und Dr. J. Sawatzki möchte ich dafür danken, daß sie bei Softwarefragen immer ein offenes Ohr für mich hatten.

Den Mitarbeitern der Instrumentellen Analytik möchte ich für das gute Arbeitsklima danken. Last not least geht mein Dank an die Mitglieder des Arbeitskreises, Susanne Berentsen, Volker Frost, Andreas Niemöller und Stephan Schmidt, mit denen ich viele anregende Diskussionen geführt habe. Volker danke ich besonders für die Fehlersuche bei der Programmierung und Nimus für die Einführung in die Welt der kleinen Wellen. Stephan möchte ich für die seelische Unterstützung beim Kampf mit NT danken.