

Polytec

Technical series

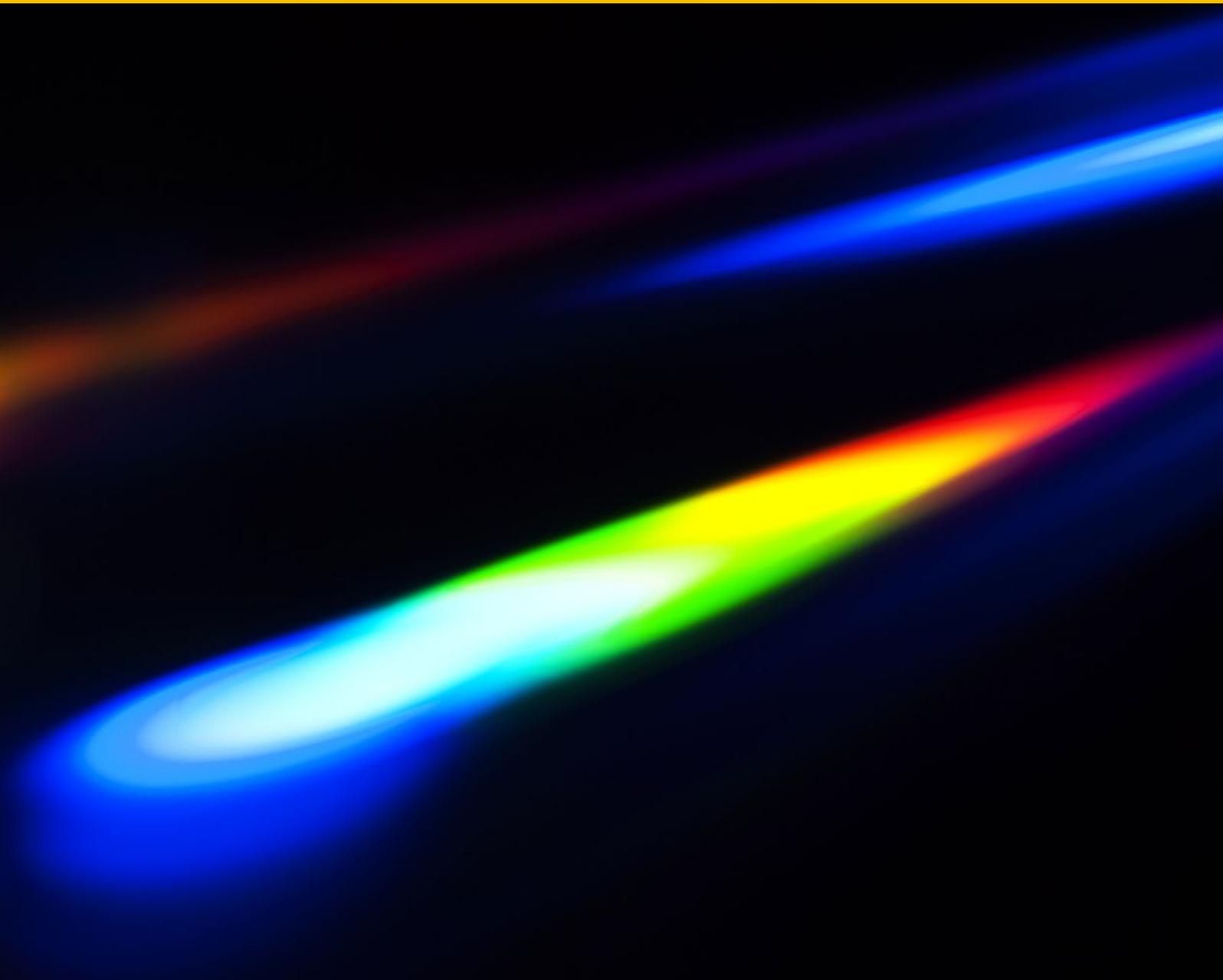


Nahinfrarot-Spektroskopie

Ein vielseitiges Analyseverfahren

Wie können Rohstoffe, Energie und Produktionsprozesse optimiert werden?

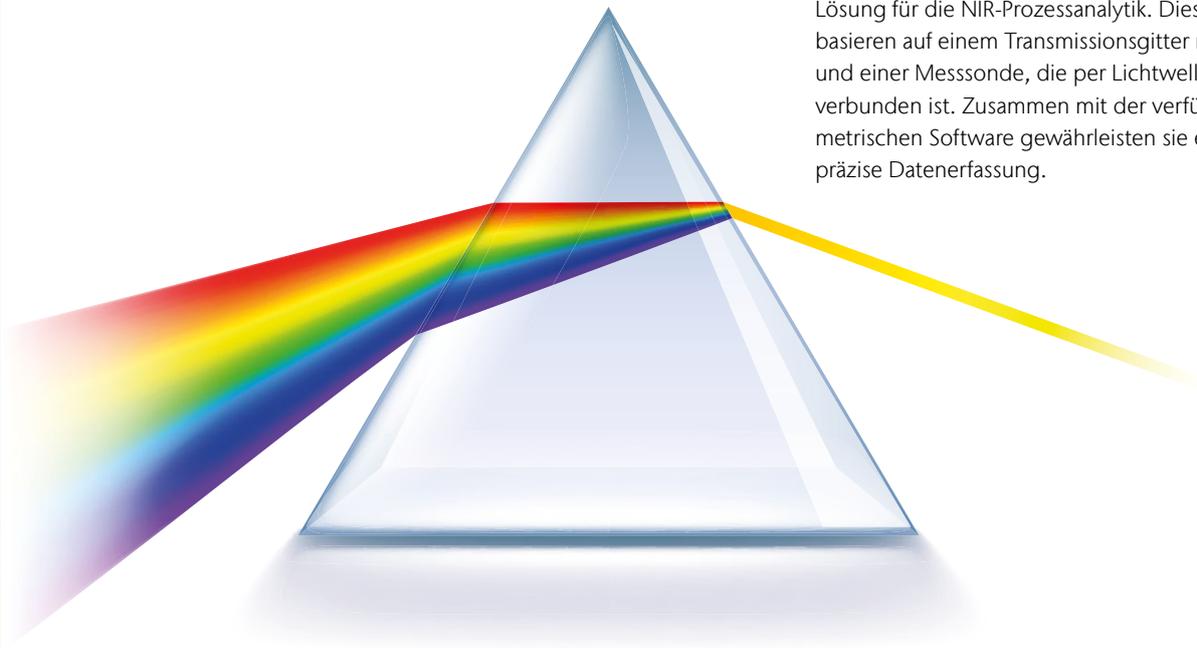
NIR-Spektrometer bieten Ihnen vielseitige Einsatzmöglichkeiten



Im Jahr 1800 entdeckte William Herschel, ein Musiker und sehr erfolgreicher Amateurastronom (Entdecker des Planeten Uranus), die Infrarot-(IR)-Strahlung. Herschel wollte wissen, ob die Wärme des Sonnenlichts mit einer bestimmten Lichtfarbe zusammenhängt. Er trennte die Lichtfarben mit Hilfe eines Prismas und hielt ein Thermometer außerhalb des roten Endes des sichtbaren Spektrums. Dort stellte er das Wärmemaximum fest. Da kein sichtbares Licht vorhanden war, vermutete Herschel, dass es eine unsichtbare Form von Licht jenseits des roten Lichts des sichtbaren Spektrums geben müsse.

Heute verwenden Wissenschaftler und Ingenieure in chemischen und prozessanalytischen Anwendungen erheblich ausgefeiltere Versionen von Herschels Spektrometer zur Messung von Infrarotspektren. Eines der vielseitigsten und nützlichsten IR-Spektrometer ist das Nahinfrarot(NIR)-Spektrometer, das Wellenlängen knapp jenseits des Sichtbaren von 780 nm bis 2500 nm abdeckt. Hochentwickelte Chemometrie-Software wird häufig mit dem NIR-Spektrometer gekoppelt, um kritische quantitative Informationen zu liefern und Feedback für die Prozesskontrolle zu ermöglichen. Oftmals ist die Erfüllung von Produktspezifikationen und Normanforderungen die treibende Kraft für die Implementierung der NIR-Prozesskontrolle. Entsprechende Anwendungen kommen in zahlreichen Industriezweigen zum Einsatz, darunter Lebens- und Futtermittel, Landwirtschaft und Saatgut, Molkereien, Pharmazie und chemische Industrie.

Echtzeit-PAS-Spektrometer von Polytec sind die ideale Lösung für die NIR-Prozessanalytik. Diese Spektrometer basieren auf einem Transmissionsgitter mit Detektorzeile und einer Messsonde, die per Lichtwellenleiter flexibel verbunden ist. Zusammen mit der verfügbaren chemometrischen Software gewährleisten sie eine schnelle und präzise Datenerfassung.



Hier finden Sie eine kurze Einführung in die Grundlagen der NIR-Spektroskopie, ihre Möglichkeiten zur chemischen Analyse und die vielfältigen Anwendungen in den verschiedensten Branchen.

Einführung in die Nahinfrarot-Spektroskopie

Wenn Sie an einem Lagerfeuer sitzen, spüren Sie die Hitze, die von den Flammen ausgeht – aber wissen Sie auch, warum das so ist? Nun, Forscher haben es einst herausgefunden: Heiße Gase und brennendes Holz geben sowohl sichtbares Licht als auch IR-Strahlung ab. Zudem absorbieren Wassermoleküle in Ihrer Haut einen Teil der IR-Strahlung. Dieser Prozess erwärmt das Wasser, und die Temperatur im umliegenden Gewebe steigt. Die Hautnerven spüren den Temperaturanstieg und melden, dass es heiß wird, und zwar lange bevor der Temperaturanstieg eine Bedrohung für die Haut darstellt.

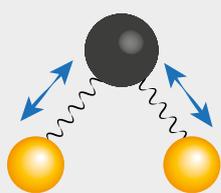
Theoretische Grundlagen

Spektroskopie ist ein Analyseverfahren. Ihre Untersuchungen basieren auf der Wechselwirkung der Strahlungsenergie mit einer Probe. Die von einem Spektrometer erfasste Grundinformation ist ein „Spektrum“, das heißt, die gemessene Strahlungsintensität als Funktion der Wellenlänge.

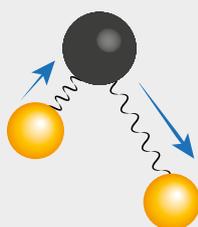
In der Infrarot-Spektroskopie absorbieren die Moleküle Strahlungsenergie (Photonen). Dadurch gehen die Moleküle aus ihrem Grundzustand in angeregte Zustände über, was durch die Stimulierung von Schwingungen

und Rotationen der Molekülbindungen geschieht. Derartige energetische Anregungen sind nur in erlaubten Übergängen möglich, in welchen sich das Dipolmoment der Moleküle ändert. Der Infrarotbereich des Spektrums (0,78 μm - 1000 μm) besteht aus dem Nahinfrarot (NIR) (780 - 3000 nm), dem mittleren Infrarot (MIR) (3 - 50 μm) und dem fernen Infrarot (FIR) (50 - 1000 μm)*. Bei NIR-Wellenlängen zeigen sich in den gemessenen Spektren molekulare Oberschwingungen und kombinierte Schwingungen. *nach ISO 20473

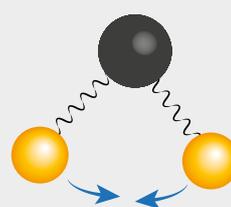
In der nachfolgenden Abbildung sind einige typische, dem NIR-Bereich entsprechende Schwingungen dargestellt:



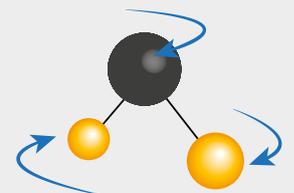
Symmetrische Streckung



Asymmetrische Streckung



Biegung



Schaukelbewegung

Typischerweise zeigen sich in NIR-Spektren breite Frequenzbänder mit überschneidenden Oberschwingungen und kombinierte Schwingungen komplexer Moleküle. Einige typische, in NIR-Spektren „sichtbare“ Bindungen sind H-C, H-O, H-S und H-N. In der Regel sind diese molekularen H-Bindungen in organischen Materialien enthalten. Aus diesem Grund findet die NIR-Spektroskopie breite Anwendung in der Analyse biologischer und organischer Materialien.

Neben der chemischen Struktur einer Probe können auch verschiedene physikalische Parameter das NIR-Spektrum beeinflussen und sind somit ebenfalls messbar. Zum Beispiel verschiebt sich die Position des Wasser-Absorptionsbands mit der Temperatur. Weitere Parameter sind neben der Temperatur die Teilchengröße und die Schichtdicke, welche ebenfalls im NIR-Spektralbereich gemessen werden können.

Nahes und mittleres Infrarot: NIR vs. MIR

Die Spektroskopie mit MIR dient vorwiegend der Beobachtung der Bänder von Molekül-Grundschrwingungen. In der NIR-Spektroskopie hingegen sind Oberschwingungen und kombinierte Bänder „sichtbar“.

MIR wird zwar auch zum Nachweis der chemischen Struktur einer Probe verwendet, aber NIR hat mehrere wesentliche Vorteile. Beispielsweise haben viele Materialien einen niedrigeren Absorptionskoeffizienten im NIR-Spektralbereich. Dank dieser Eigenschaft kann die Strahlung relativ tief in die Probe eindringen, was Messungen sowohl von Oberflächen- als auch von Volumenparametern ermöglicht. Dadurch wird die Charakterisierung der Probe vereinfacht und erfordert weniger Vorbereitung. Außerdem ist bei NIR das Sichtfeld größer und damit besser für Fertigungsprozesse geeignet. Insbesondere ermöglicht die NIR-Spektroskopie den Einsatz von Glasfasern und Saphirglas, was für Prozesskontrollanwendungen von Vorteil ist. Optische Baugruppen mit diesen Elementen sind kostengünstig und robust. So kann beispielsweise eine robuste und kompakte optische Baugruppe als Sonde unter rauen und engen Umgebungsbedingungen eingesetzt werden. Lichtwellenleiter können die Informationen von der Sonde an das Spektrometer, das sich fernab der Gefahrenzone befindet, weiterleiten. So können zahlreiche Fasersonden mehrere Standorte sicher überwachen, indem sie die optischen Signale in einem einzigen Spektrometer bündeln, wodurch der Bedarf und die Kosten für jeweils ein Spektrometer pro Sonde entfallen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die NIR-Spektroskopie zahlreiche Vorteile gegenüber der MIR hat und sich als kostengünstiges und nützliches Messwerkzeug für die Prozesskontrolle und Automatisierung erweist.

Was können Sie messen?

Die NIR-Spektroskopie kann zwei allgemeine Fragestellungen zu einer Probe beantworten: (1) Worum handelt es sich? (2) Wie groß ist der Gehalt? Bei der Identifizierung unbekannter Stoffe kann der Nachweis einer Verunreinigung im Material erbracht werden, während die vergleichende Analyse die Übereinstimmung des

Materials mit dem zuvor hergestellten Produkt überprüft. Spektren dienen auch zur Messung und Nachverfolgung der Menge eines bestimmten Stoffs in einer Probe (quantitative Analyse).

Die NIR-Spektroskopie kommt in zahlreichen Industriezweigen zum Einsatz, darunter Lebens- und Futtermittel, Landwirtschaft und Saatgut, Molkereien, Pharmazie und chemische Industrie. Oftmals ist die Erfüllung von Produktspezifikationen und Normanforderungen die treibende Kraft der NIR-Prozesskontrolle. Die flexible Integration der NIR erlaubt die Einrichtung von Messpositionen an jeder beliebigen Stelle einer Produktionskette – von der Inspektion im Wareneingang über die einzelnen Produktionsschritte bis hin zur Endproduktkontrolle. Häufig lassen sich langsame und komplexe nasschemische Off-line-Prüfungen durch die NIR-Spektroskopie ersetzen. Typischerweise gestattet die schnelle und genaue NIR-Prozess-Spektroskopie die On-line-Messung produktrelevanter Parameter, wie Feuchte, Protein-, Fett- und Stärkegehalt oder die Einhaltung vorgegebener Spezifikationen.

Messausrüstung und Kalibrierung

Zur erfolgreichen Einführung der NIR-Spektroskopie ist die Verwendung der geeigneten Instrumente wesentlich. Diese sind mit größter Sorgfalt zu kalibrieren. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Aufbereitung der Probe, also das wiederholbare und standardisierte Zusammenführen von Probe und Licht.

Die Kalibrierung umfasst die wesentlichen Angaben, die für Rückschlüsse auf das beobachtete NIR-Spektrum aus den Änderungen der gewünschten Messparameter erforderlich sind. In der Regel erfolgt bei der Erstellung der Kalibrierung zunächst die Messung der Proben mit NIR. Im Anschluss werden sie im Hinblick auf den gewünschten Parameter separat mit einem herkömmlichen (z. B. nasschemischen) Verfahren analysiert. Eine stichhaltige Kalibrierung ist unverzichtbar. Je besser die Kalibrierung, desto präziser und belastbarer sind die ermittelten Ergebnisse.

NIR-Spektrometer mit Fouriertransformation (FT)

Bei einem NIR-Spektrometer mit Fouriertransformation (FT) wird das Licht einer Breitband-Lichtquelle über ein Interferometer durch die Probe auf einen Enelement-Detektor gelenkt. Ein Abtastspiegel bewegt sich im Interferometer und moduliert den Ausgang durch die Probe zum Detektor. Die Spektralinformationen werden in einem Interferogramm der Signalintensität des Detektors in Abhängigkeit von der Spiegelverschiebung dargestellt. Mithilfe des mathematischen Verfahrens der Fouriertransformation ergibt sich aus diesem Interferogramm das NIR-Spektrum.

Da die FT-IR-Spektroskopie die Absorptionsrate eines multispektralen Lichtstrahls misst, erfolgt anhand dessen die Bestimmung der einzelnen Absorptionsraten jeder Wellenlänge. Daher kann die FT-IR-Spektroskopie die Absorptionsrate jeder beliebigen Wellenlänge des Lichtstrahls nicht mit vollkommener Genauigkeit ermitteln. Im Gegensatz hierzu misst die dispersive Spektroskopie (z. B. holografische Transmissionsgitter) jede Wellenlänge einzeln und ist absolut präzise.

FT-Spektrometer bieten eine hohe Auflösung und ein hohes Signal-/Rausch-Verhältnis. Andererseits besitzen sie bewegliche Teile, die empfindlich auf Vibrationen reagieren. Außerdem sind sie vergleichsweise langsamer (die Erfassung eines Spektrums dauert über eine Sekunde).

Dispersive Spektrometer mit Detektorzeile

Dispersive Spektrometer mit Detektorzeile verwenden ebenfalls Breitband-Lichtquellen. Ein Beugungselement (Gitter) spaltet die Strahlung nach Wellenlängen auf, und eine Reihe von Detektor-Pixeln erfasst die einzelnen Wellenlängen gleichzeitig.

Mit dispersiven Spektrometern werden sehr hohe Geschwindigkeiten (Millisekunden pro Spektrum) erzielt. Außerdem sind sie dank ihrer Bauart ohne bewegliche Teile sehr robust. Aufgrund der begrenzten Anzahl von Detektor-Pixeln und der begrenzten Breite des Eintritts-

spalts ist die Auflösung solcher Instrumente in der Regel geringer oder ihr Spektralbereich ist eingeschränkt.

Kalibrierung und Chemometrie

Durch die Kalibrierung einer NIR-Vorrichtung auf der Grundlage einer festen Referenzmethode werden die Schwankungen dieses Referenzverfahrens entsprechend weitergegeben. Es ist wichtig zu erkennen, dass alle Analyseverfahren bestimmten Schwankungen unterliegen. Vorwiegend manuelle Analyseverfahren weisen in der Regel größere Schwankungen auf als hochautomatisierte Verfahren.

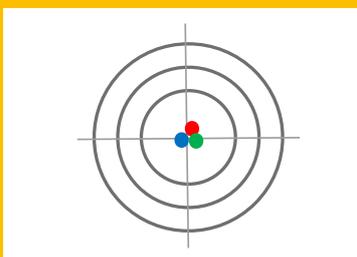
Der Unterschied zwischen den beiden üblicherweise verwendeten Begriffen Genauigkeit und Präzision ist von entscheidender Bedeutung.

Bei der Genauigkeit geht es darum, die Abweichung eines Messwertes von einem Standardwert oder einem bekannten Betrag zu minimieren. Bei einem Stoff mit einer bekannten spektralen Wellenlänge ist die Nähe der gemessenen Wellenlänge zur bekannten Wellenlänge ein Maß für die Genauigkeit des Spektrometers.

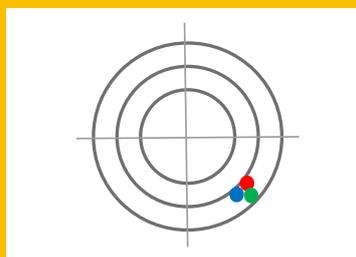
Dagegen bezieht sich der Begriff Präzision (oder Wiederholgenauigkeit) auf die Nähe mehrerer Messungen zueinander. Wird das Spektrum beispielsweise mehrfach aufgezeichnet, zeigen die Unterschiede zwischen dem ersten, zweiten und dritten Spektrum die Präzision des Spektrometers an.

Sowohl die Genauigkeit als auch die Präzision eines Spektrometers hängen von der Fertigungsqualität seiner optischen Baugruppen ab. Auch die Übertragbarkeit von Kalibrierungen zwischen Spektrometern wird maßgeblich durch die Fertigungsqualität beeinflusst.

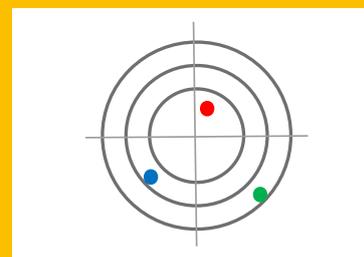
Die Chemometrie mit ihrer Kombination aus Mathematik, Statistik und Computerwissenschaft wird eingesetzt, um hilfreiche Informationen aus chemischen Daten zu beziehen. In jedem Fall ist die chemische Interpretation der Daten das Ziel.



hohe Präzision
hohe Genauigkeit



hohe Präzision
geringe Genauigkeit



geringe Präzision
geringe Genauigkeit

Schwingungsspektroskopie ist ein indirektes Verfahren zur quantitativen Analyse chemischer Gemische. Um Schwingungsspektren für die quantitative Analyse zu nutzen, muss man die Zusammenhänge zwischen den Messdaten und den Konzentrationen der jeweiligen Chemikalien in einem Gemisch ermitteln. Entsprechende Chemometrie-Software berechnet Modelle, die auf solchen Beziehungen basieren – auch Kalibrierkurven genannt. Solche Kurven stellen den Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Analyten und dem Spektrometer-Ergebnis in einem iterativen Verfahren als lineares Regressionsmodell her. Nach der Erstellung eines Modells ist es notwendig, seine Qualität anhand der Beobachtung seiner Parameter zu untersuchen und das Modell mit unabhängigen Daten zu validieren.

In Schwingungsspektren verbergen sich die chemischen Informationen in den Positionen, Intensitäten und Breiten der Schwingungsbänder. So geben die Bandpositionen Auskunft über bestimmte, in einem Gemisch

vorhandene chemische Verbindungen. Andererseits werden die Stärken dieser Bänder mit der quantitativen Menge chemischer Verbindungen nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz in Beziehung gesetzt. Die gemessenen Bandbreiten enthalten Informationen über die Thermodynamik und Kinetik der vorhandenen Moleküle. Der einfachste Weg zur Inhaltsbestimmung einer chemischen Verbindung ist die Messung der Intensitätsänderungen eines gut aufgelösten Schwingungsbands, das direkt mit dieser Verbindung verknüpft ist. Dieser Fall ist jedoch selten.

Eine sorgfältige und umfassende Kalibrierung ist zwingend erforderlich, um eine korrekte quantitative Analyse zu erhalten. Diese Kalibrierung wird häufig als kompliziert und zeitaufwendig angesehen. Allerdings garantiert nur eine ordnungsgemäße Kalibrierung, die zuverlässig und robust ist, die langfristige Stabilität eines Prozessleitsystems.

Anwendungsgebiete

Die NIR-Spektroskopie ist ein unverzichtbares Werkzeug für die moderne Landwirtschaft und dient zur Charakterisierung von Nutzpflanzen, Futtermitteln und Bio-Rohstoffen. Sie liefert wichtige Qualitätskennzahlen zu Trockensubstanz, Proteinen, Feuchte, Ölen, Teilchengröße, Asche, Stärke, Wasserabsorption und ausgewählten chemischen Bindungen. Außerdem gestattet die NIR die Untersuchung von Lebensmittelinhaltsstoffen (Fleisch und Fleischerzeugnisse, Molkereiprodukte, Getränke, Öle, Backwaren usw.) während der Verarbeitung oder anhand von Endprodukt-Proben. Zu den messbaren Parametern zählen Feuchtigkeit, Proteine, Fette, freie Fettsäuren, Ethanol, Dichte, Feststoffgehalt, organische Säuren, Kohlenhydratprofil und andere Komponenten.

Darüber hinaus eignet sich die NIR-Spektroskopie auch für Chemiker, die neue Verbindungen entwickeln, sowie als Inline-Instrument der Qualitätssicherung in der Produktion. Sie dient auch der Messung der Mischungsgüte oder der inneren Struktur fester Proben, etwa von Tabletten. Die NIR analysiert auch Non-Food-Materialien, etwa in den Sektoren Bioenergie, Zellstoff und Papier, Forstwirtschaft, Bau oder Textilien. NIR-Verfahren sind auch anwendbar, wenn das Licht wechselwirkende Stoffe wie Glas oder Kunststoffbehälter durchdringt.

Zu den verarbeitungstechnischen und geschäftlichen Vorteilen zählen die Überwachung von Prozessfortschritten, die Abfallminderung, Energieeinsparung, das rechtzeitige Stoppen von Prozessen und die Ertragssteigerung.



Polytec PAS Hochleistungs-NIR-Spektrometer

Echtzeit-PAS-Spektrometer von Polytec eignen sich ideal für Anwendungen der NIR-Prozessanalytik, unter anderem in den Sektoren Lebensmittel, Landwirtschaft, Chemie, Pharmazie, Bioenergie, Zellstoff und Papier, Forstwirtschaft, Bau und Textilien. Diese Geräte basieren auf einem Transmissionsgitter mit Detektorzeile und gewährleisten eine schnelle und präzise Datenerfassung. Die flexible Kombination von Komponenten, die über Lichtwellenleiter angeschlossen sind, ermöglicht eine Integration in unterschiedliche Messanordnungen, gemäß den Bedürfnissen des Nutzers. Hochgradig standardisierte Komponenten bieten Zuverlässigkeit und Präzision und sind bedienerfreundlich.

Softwarepakete zur Datenerfassung, Laboranalyse, Prozesskontrolle und -überwachung sind verfügbar. Auch Softwarepakete namhafter Hersteller für multivariate Datenanalyse sind erhältlich, unter anderem die folgende Software:

- Qualitative und quantitative Analyse von Zusammensetzungen: Ermittlung der Konzentration von Stoffen, Zusätzen und Nebenprodukten sowie Bestimmung prozessspezifischer Stoffe
- Bestimmung physikalischer Parameter im Reaktor und in der Reaktionsmischung, wie etwa des Feuchtegehalts
- Schichtdicken-Messungen



Vorteile der NIR-Prozess-Spektroskopie:

- Echtzeit-Prozessüberwachung und -steuerung
- Zerstörungsfrei, nichtinvasiv
- Keine Vorbereitung und Verschwendung von Proben
- Keine Chemikalien
- Geringer Energieverbrauch und Wartungskosten
- Quantifizierung mehrerer produktspezifischer Parameter

Zukunft seit 1967

Hightech für Forschung und Industrie.
Vorreiter. Innovatoren. Perfektionisten.

Den Ansprechpartner für Ihre Region finden Sie unter:
www.polytec.com/contact

Polytec GmbH

Polytec-Platz 1-7 · 76337 Waldbronn
Tel. +49 7243 604-0 · info@polytec.de

www.polytec.com

