

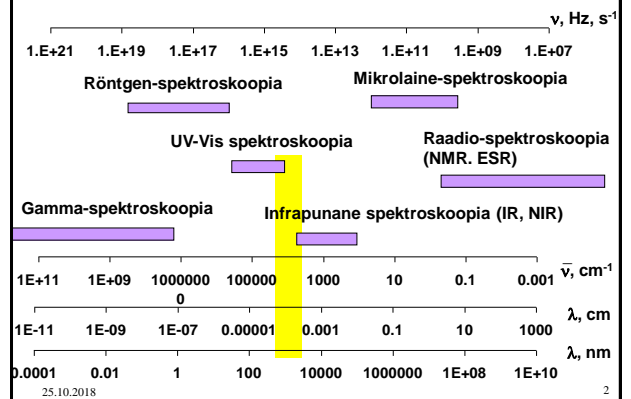
NIR – lähi(s) infrapunane spektroskoopia

Spektroskoopia
prügikastist oluliseks
analüüsitehnikaks.

25.10.2018

1

Elektromagnetkiirgus ja meetodid



25.10.2018

2

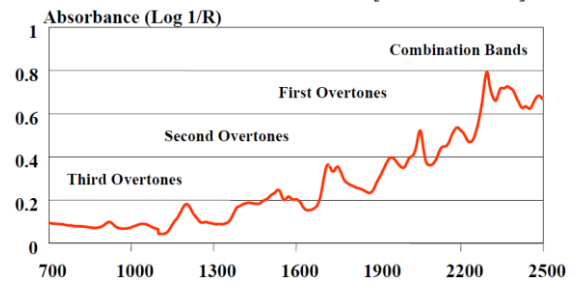
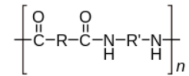
Ajaloost

- Kuni ca 1980.-ndateni peeti lähisinfraunast spektriala “spektroskoopia prügikastiks”.
 - Spektrijooned olid väheintensiivsed, laiad (\rightarrow kattuvad) ja neid oli raske mingitele ainetele omistada.
 - Beeri reegli kehtimist segas peegeldumine.
- Seoses peegeldumistehnika ja arvutite kasutuselevõtuga on NIR kiirelt arenenud tööstuses laialt levinud meetodiks.

25.10.2018

3

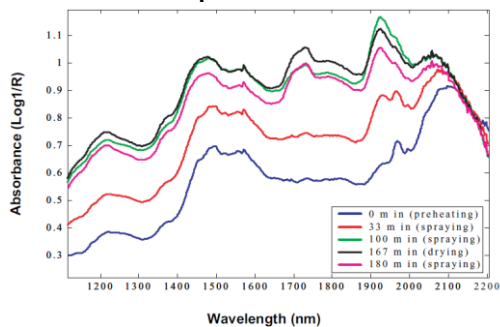
Näide NIR spektrist: nailon



25.10.2018

4

Näide NIR spektrist: tableti katmise protsess



25.10.2018

5

NIR laineala

- NIR mõõtmised toimuvad nähtava (Vis) ja “tavalise” IR vahelises alas:
 - 770 nm ... 2500 nm ehk
 - 13000 cm^{-1} ... 4000 cm^{-1}

25.10.2018

6

Neeldumine NIR alas

- Neeldumised NIR alas vastavad võnkumiste (IR) ülemtoonidele ja kombinatsioonidele.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Kreeka "nüü"

- Kvantmehaanikas:

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

– kus v on võnkumise kvantarv

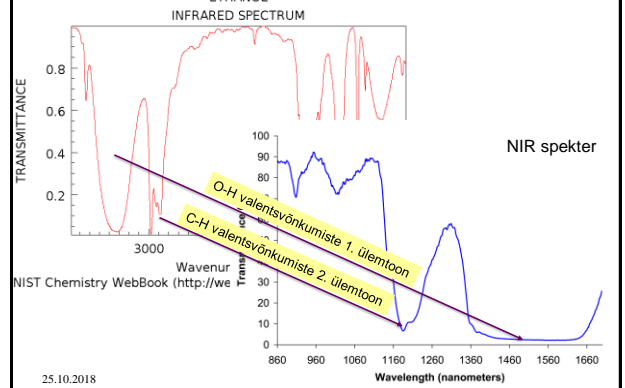
- Ülemtoonid tekivad keelureeglit ($\Delta v = \pm 1$) rikkudes, st $\Delta v = \pm 2, 3, 4 \dots$

Ladina "vee"

25.10.2018

7

Etanooli IR ja NIR spektrid



25.10.2018

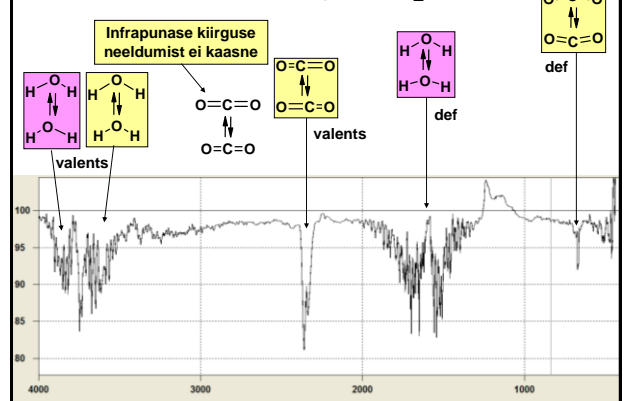
Vee NIR spekter

- Näiteks vesi omab NIR spektris neeldumismaksimumi 5150 cm^{-1} , mis omistatakse järgmiste baasvõnkumiste kombinatsioonile:
 - asümmeetriline valentsvõnkumine (3756 cm^{-1})
 - (käärid) deformatsioonvõnkumine (1596 cm^{-1})
- Erinevus arvutusliku ja eksperimentaalse lainearvu vahel on tingitud vesiniksideme mõjust.

25.10.2018

9

Veeaur ja CO₂



NIR-is kasutatavad ülemtoonid

- Kasutatakse põhiliselt C-H, N-H ja O-H võnkumiste ülemtoone ja kombinatsioone.
 - <http://www.spectroscopynow.com/details/education/sepspec1881education/An-Introduction-to-Near-Infrared-Spectroscopy.html>
 - http://www.winisi.com/NIRS_theory.htm

25.10.2018

11

NIR piirkonnad

- 720 – 1100 nm *transflectance* (läbipeegeldus?)
 - 3-ndate ülemtoonide piirkond.
- 1200 – 1850 nm läbilaskvus (*transmission*)
 - 1- ja 2-sed ülemtoonid.
- 1850 – 2500 nm peegeldus (*reflectance*)
 - Kombinatsioonid.

25.10.2018

12

NIR rakendusala

- Ülemtoonide ja kombinatsioonide interpreteerimine on keeruline ja seetõttu NIR kvalitatiivseks tööks praktiliselt ei kasutata.
- NIR põhiline kasutusala on **kvantitatiivne** analüüs.
- Eriti laialt on NIR kasutusel **toiduainete, söötade, teravilja** jmt analüüsimisel.
- Järjest enam kasutatakse farmaatsias, naftakeemias, meditsiinis ja keskkonnauuringutes.

25.10.2018

13

NIR instrument

- Põhimõttelt sarnane UV-Vis instrumendile
 - kiirgusallikas: volfram-halogeenlamp (kvartsakendega)
 - filtritega või monokromaatoriga
 - mõõterakk: kvartsist või mõõdetakse otse proovi pinnalt
 - detektor: Si-fotodiod (CCD), InGaAs, pliisulfiid fotojuhtivusdetektor
 - ühe- ja kahekiirelised, Fourier teisendustega, diodriivi.

25.10.2018

14

Mõõtmisviisid

- Difuusne peegeldus on valdav. Võimaldab mõõta minimaalse proovi ettevalmistusega ka teralisi materjale.
- Lähiva kiirguse neeldumise mõõtmist kasutatakse vedelike ja lahuste puhul.
 - 720 – 1100 nm *transflectance* (läbipeegeldus?)
 - Läbi paksu proovi (nt seemned, pastad, vedelikud).
 - 1200 – 1850 nm läbilaskvus (*transmission*)
 - Läbi vedelike ja kilede, difuusne peegeldus suure veesisaldusega proovidelt.
 - 1850 – 2500 nm peegeldus (*reflectance*)
 - Difuusne peegeldus jahvatatud või tahketelt proovidelt.

25.10.2018

15

Difuusse peegelduse NIR analüüs

- Peegeldus (*reflectance*) mõõdetakse erinevatel lainepikkustel: $R_i = I_{\text{sample}} / I_{\text{ref}}$
- Teisendatakse neelduvuse skaalasse: $A_i = \log 1/R_i$
- Vajadusel keskmistatakse või teisendatakse edasi.
- Tulemus leitakse kalibreerimisvõrrandist:

$$P = b + m \sum_i F_i A_i$$

- P – otsitav suurus (kontsentratsioon)
- b – algordinaat
- m – tõus
- F – regressioonikordaja vastaval lainepikkusel i

25.10.2018

16

Kalibreerimine

- Kalibreerimine on kõige tähtsam etapp NIR analüüsi juures.
- Kalibreerimiseks mõõdetakse proovi NIR spektrid ja analüüsitakse proov mõnel muul meetodil (nt Kjeldahl valkude määramiseks, kuivatamine konstantse massini vee määramiseks).
- Nõuded kalibreerimisproovidele:
 - Peavad katma määratava parameetri kogu määramisulatuse (nt veesisaldusega 2-25%)
 - Kõik muud parameetrid peavad olema juhusliku jaotusega (nt mitte korreleeruma vee sisaldusega).

25.10.2018

17

Kalibreerimisproovid

- Kalibreerimise proove võetakse 30 kuni mõni tuhat (kogutakse üle pika aja).
- Kalibratsioone tuleb pidevalt kontrollida.
- Kalibreerimise hõlbustamiseks on organiseeritud erinevaid koostöövõrke.

25.10.2018

18

Kalibreerimisvõrrand

- Kalibreerimisvõrrandi parameetrid leitakse mõnd statistilist meetodit (kemomeetria) kasutades, nt
 - mitmene lineaarne regressioon (MLR)
 - osaline vähimruutude meetod (PLS)
 - peakomponentide analüüs (PCA)

25.10.2018

19

NIR plussid

- Proovi ettevalmistust on minimaalselt või pole üldse.
- Mittedestruktiivne.
- Korduvus on parem kui kalibreerimise juures kasutatud klassikalistel meetoditel.
- Ei tekita kemikaalijääke.
- Kiire, lihtne kasutada.

25.10.2018

20

NIR miinused

- Kalibreerimiseks ja kalibratsiooni kontrollimiseks tuleb käigus hoida referentsmetoodikaid.
- Kalibratsioonide koostamiseks on vaja kasutada keerulisi statistilisi protseduure.
- Kuna ülemtoonide neeldumisintensiivsused on väiksed (10-100 korda nõrgemad jooned kui IR või UV-Vis alas), siis ei sobi NIR jälgede määramiseks.
 - Reeglina alla 0,1% kontsentratsioonis esinivad lisandeid määrata ei saa.

25.10.2018

21

Lisainfot

- Veebis:
 - <http://www.nextinstruments.net/index.php/technical/technical-articlespapers>
- ÕIS-is:
 - asd-600510_nir-introduction_rev.c.pdf

25.10.2018

22