



# Prozessmesstechnik und Sensorik

Vorlesung:

Prozessanalysetechniken (ausgewählte Verfahren)

# Prüfungsfragen

Was versteht man unter Prozessanalysetechnik?

Beschreiben Sie

- Grundprinzipien, Aufbau und Funktionsweise eines UV/VIS/NIR-Spektrometers
- Grundprinzipien, Aufbau und Funktionsweise eines FTIR-Spektrometers mit ATR-Sonde
- die Fluoreszenzspektroskopie
- die Raman-Spektroskopie
- die NMR-Spektroskopie



## Definitionen und Begriffe

Die **Prozessanalysetechnik** beschäftigt sich mit der Erfassung von

- Stoffzusammensetzungen,
- Stoffkonzentrationen,
- stofflicher Struktur (Phasenstruktur, Festkörperstruktur, Vermischungs- und Segregationszustände)

in technischen Prozessen. Dabei kommen meist spektroskopische Messverfahren zum Einsatz.



## Definitionen und Begriffe

- **Spektroskopische Messverfahren** nutzen die Abhängigkeit einer Messgröße von der Energie bzw. Frequenz eines Signalträgers.
- Es gibt spektroskopische Messverfahren für fast jede Art von Signalträger.
- Bestimmt werden können je nach verwendetem Signalträger und Messverfahren zum Beispiel
  - die stoffliche Zusammensetzung von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen bzw. Prozessmedien,
  - Größenverteilungen disperser Stoffe (Partikel, Tropfen, Kolloidcluster),
  - Struktur von Festkörpern und Flüssigkeiten.



## Klassifizierung spektroskopischer Messverfahren

Signalträger	Spektroskopiertechnik	Analysierbare/messbare Größen
<b>Niederfrequente elektromagnetische Wellen</b>	Elektrische Impedanzspektroskopie (EIS)	<i>Festkörperstruktur, Elektrolyte, Ladungsträgermobilität</i>
<b>Hochfrequente elektromagnetische Wellen</b>	Mikrowellen-Spektroskopie	<i>Festkörperstruktur, Molekülzustände Stoffkonzentrationen</i>
	THz-Spektroskopie	
	NMR-Spektroskopie	
<b>Licht</b>	IR-Spektroskopie	<i>Molekülzustände, Stoffkonzentration</i>
	UV/VIS/NIR-Spektroskopie	
	Raman-Spektroskopie	
	Fluoreszenz-Spektroskopie	
<b>Röntgenstrahlung</b>	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Röntgenemissionsspektroskopie (XES), Photoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Partikelinduzierte Röntgenemissions-spektroskopie (PIXE), Gammaskpektroskopie, Photoelektronenspektroskopie, Augerelektronenspektroskopie, ....	<i>Elementaranalyse, atomare Zustände</i>
<b>Schall</b>	Ultraschall-Spektroskopie	<i>Festkörperstruktur, Trübung</i>
<b>Sonstige</b>	Massenspektroskopie Chromatographie	<i>Stoffkonzentration, Elementaranalyse</i>

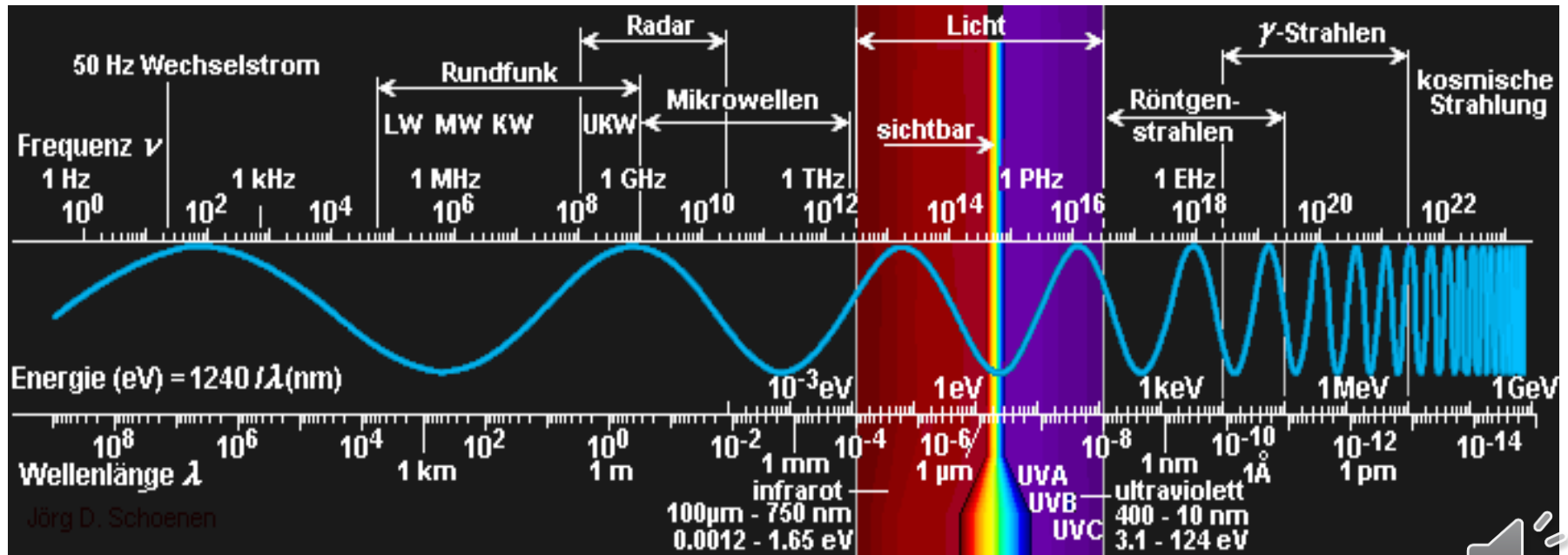


## Grundlagen

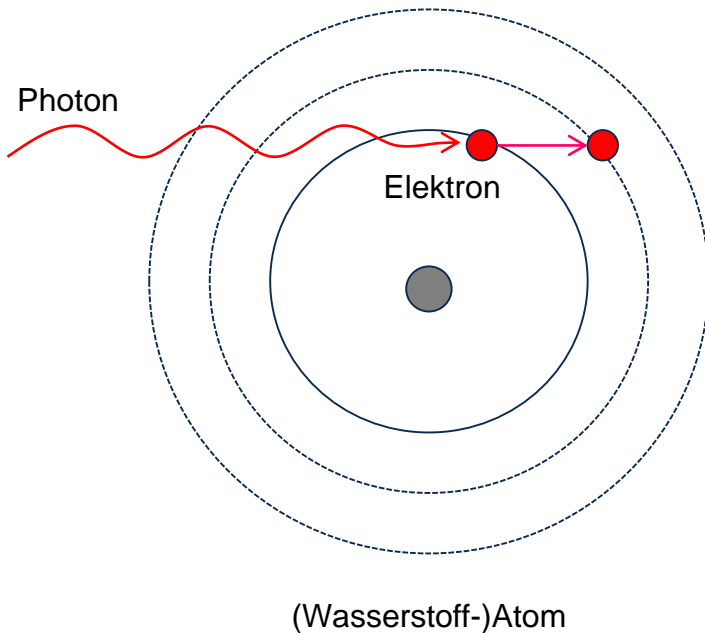


# Elektromagnetisches Strahlungsspektrum

UV	10 nm bis 400 nm (3,1-124 eV)
VIS	400 nm bis 750 nm
NIR	750 nm bis 1200 nm
IR	750 nm bis 100 µm



# Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen

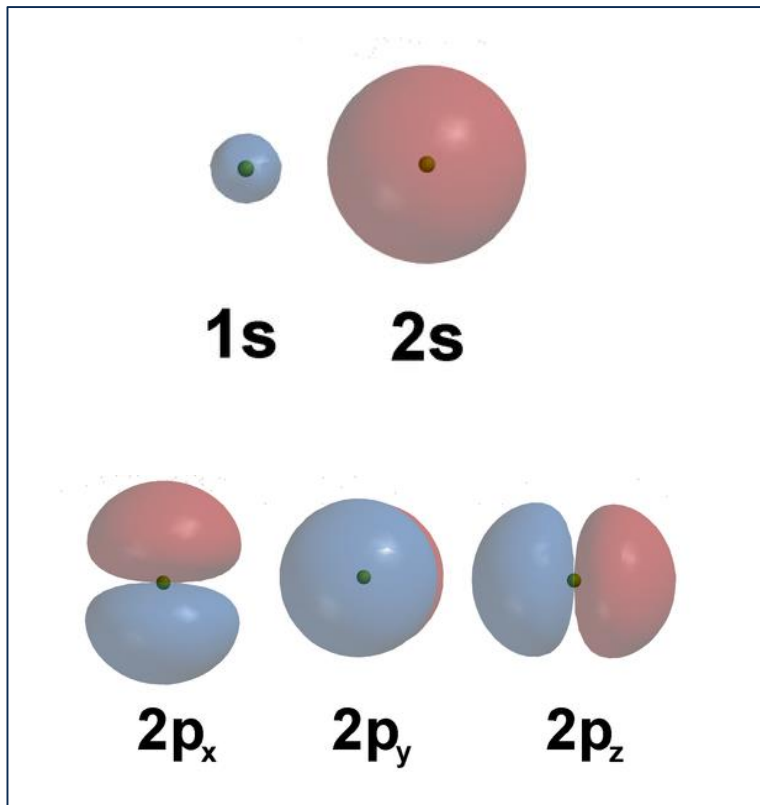


- Bei einem Absorptionsprozess nimmt ein gebundenes Elektron eines Atoms oder Moleküls ein Energiequant des elektromagnetischen Strahlungsfeldes auf.
- Das Elektron gelangt in einen höherliegenden energetischen Bindungszustand (Orbit).
- Bei polychromatischer Anregung bilden sich Absorptionslinien im Lichtspektrum aus, deren Lage mit den Energiedifferenzen der Energieniveaus im Atom korrespondiert.
- Die Linien sind bei Molekülen durch überlagerte Schwingungs- und Rotationszustände verbreitert.
- Ist die Photonenenergie größer, als die Bindungsenergie des Elektrons, kommt es zur Ionisation. Die Ionisierungsenergien sind elementspezifisch und liegen im UV-Bereich.





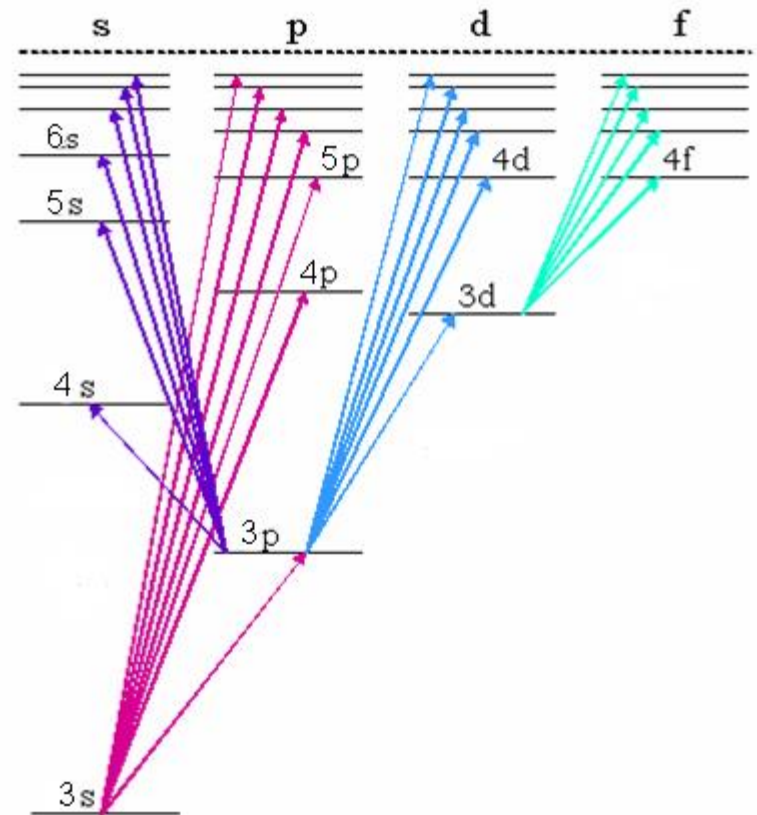
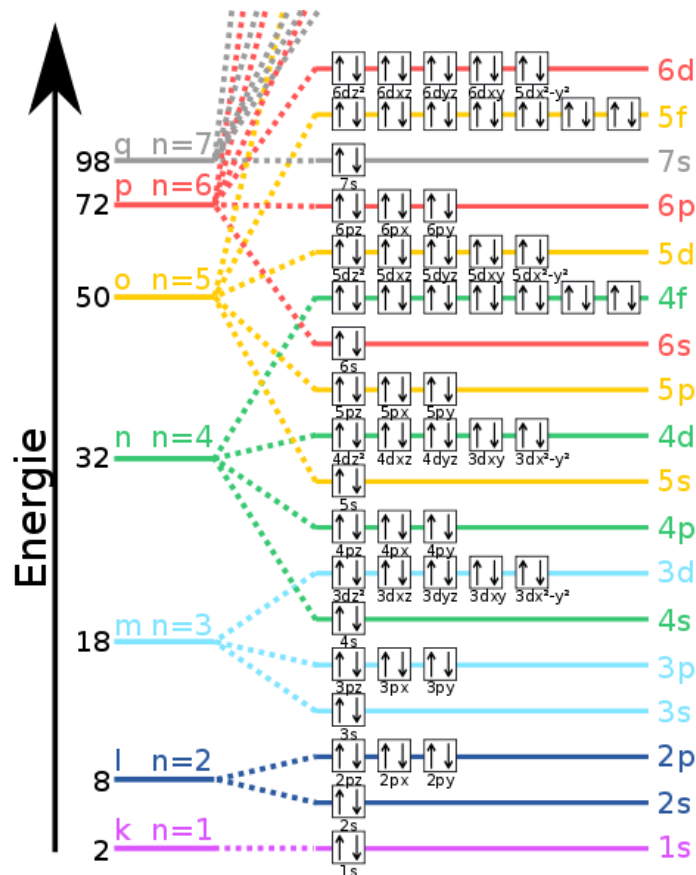
# Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



- Elektronenhaupt- und –unterorbitale im Atom sind durch die Hauptquantenzahl  $n$  und die Nebenquantenzahl  $l$  (Bahndrehimpuls) festgelegt.
- Jedes Unterorbital kann durch  $2(2l + 1)$  Elektronen mit verschiedenen Magnetquantenzahlen und Spin besetzt werden.
- Übergänge von einem Orbital in ein anderes können durch Aufnahme oder Abgabe von elektromagnetischer Energie (Photonen) erfolgen.
- Dabei ist nicht jeder Übergang erlaubt. Neben der Energieerhaltung (die Strahlungsenergie  $h\nu$  stimmt mit der Energiedifferenz der beteiligten Orbitale überein) muss auch der Drehimpuls des Photons mit der Drehimpulsdifferenz der Orbitale übereinstimmen.



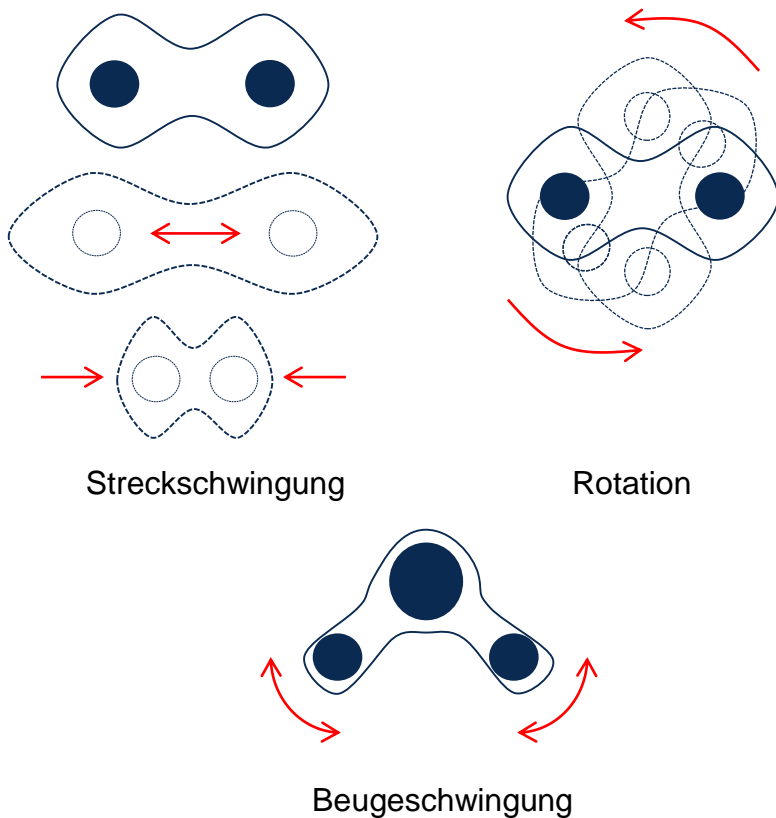
# Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



Allgemeines Energieschema von Atomen (links)  
und Termschema des Natriumatoms (rechts)  
(Quelle: wikipedia)



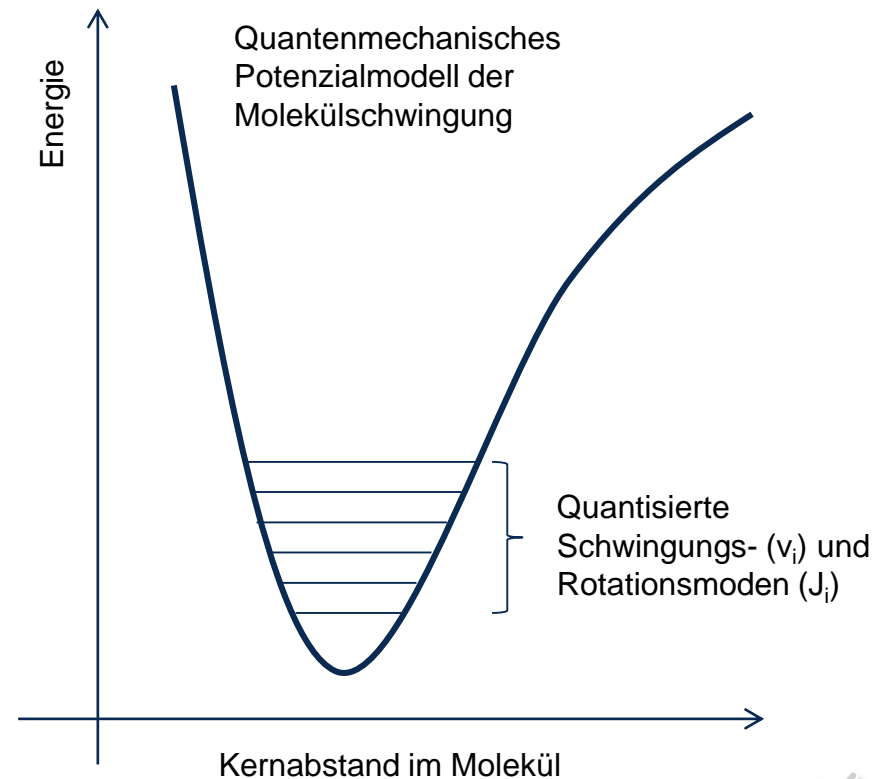
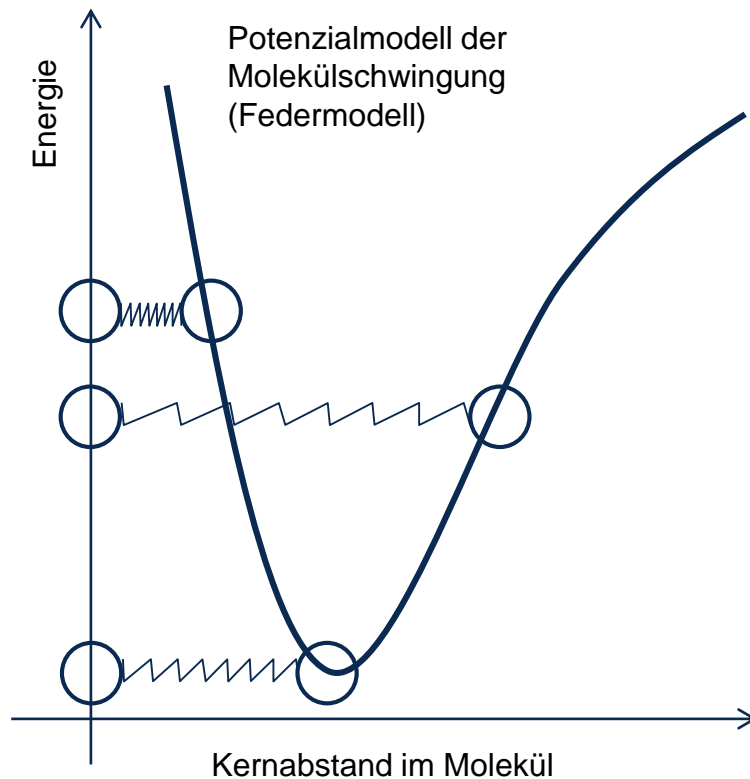
# Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



- Moleküle können Rotationen und Schwingungen ausführen.
- Schwingungen sind bei zweiatomigen Molekülen Streckschwingungen, bei drei- und mehratomigen Molekülen kommen noch verschiedene Deformationsschwingungen, wie Beuge- oder Drehschwingungen, hinzu.
- Rotationen und Schwingungen von Molekülen haben Eigenfrequenzen, die mit denen optischer Übergänge im Infraroten übereinstimmen.

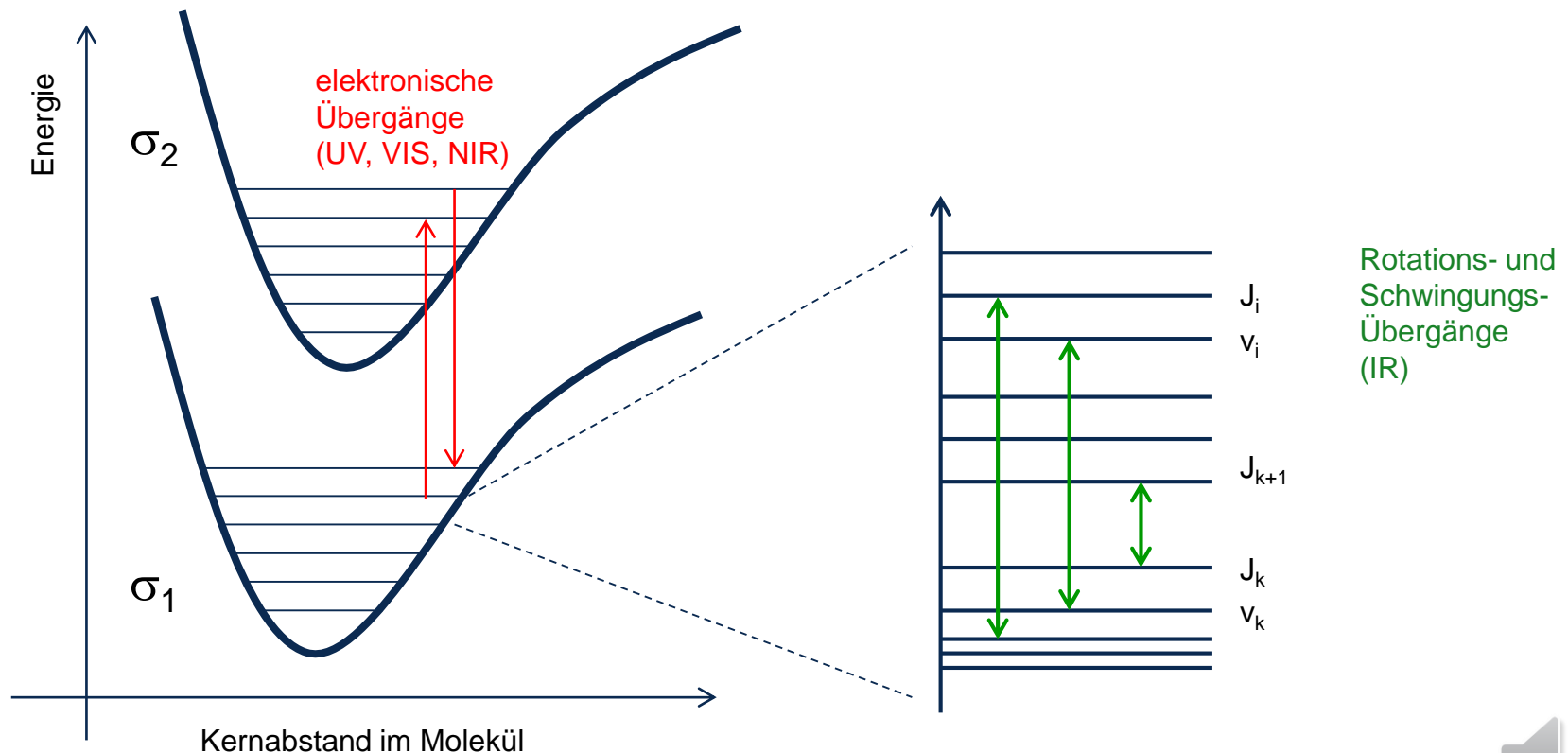


# Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen

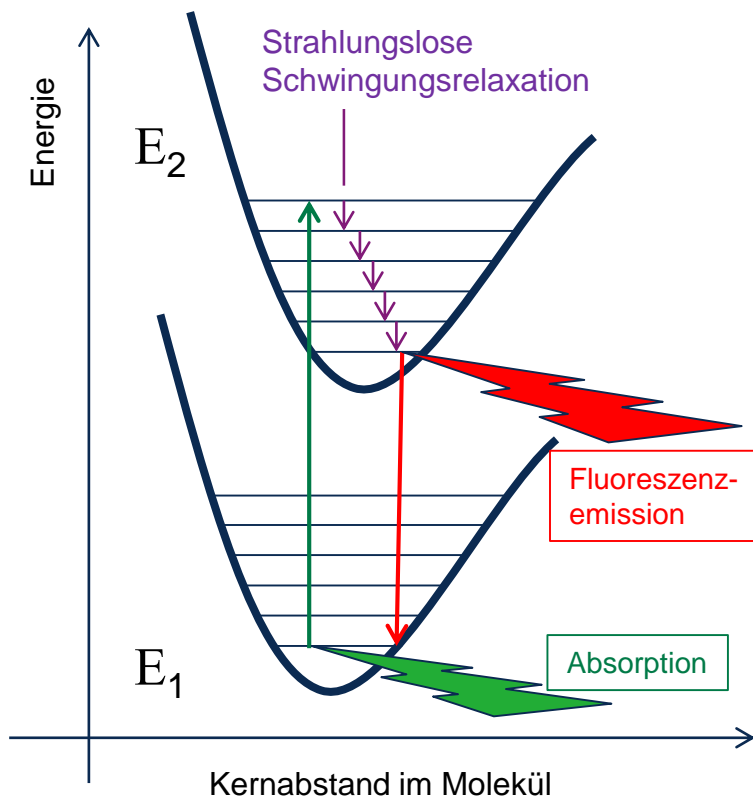


# Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen

Elektronische Übergänge mit Rotations- und Schwingungsübergängen



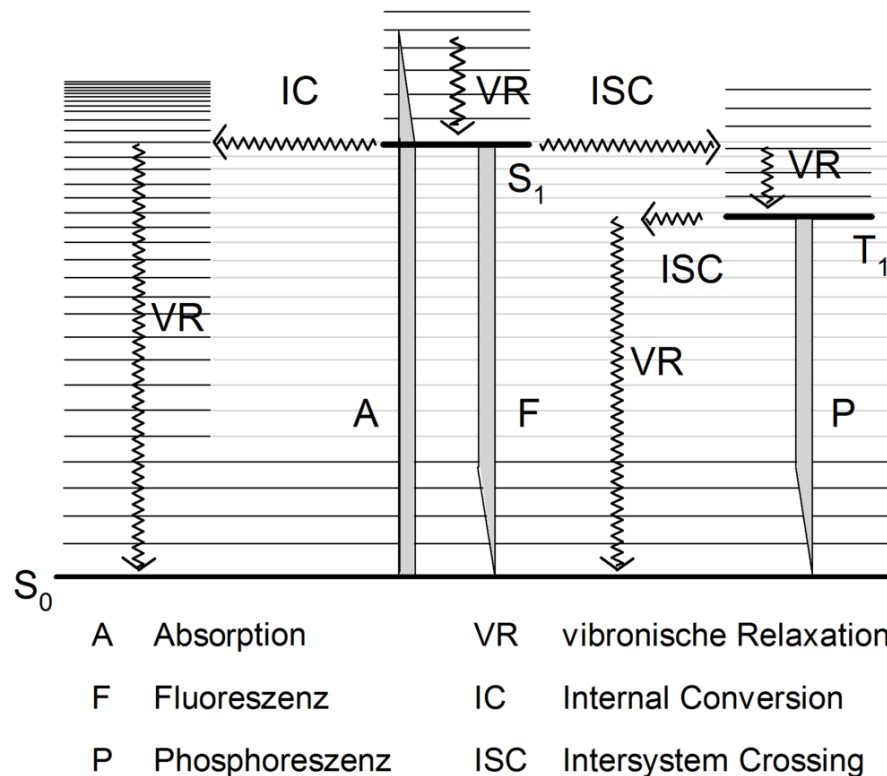
# Fluoreszenz



- Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron in einen höheren Energiezustand und das Molekül in einen höherenergetischen Schwingungszustand versetzt (Anregung)
- Der Schwingungszustand wird innerhalb kurzer Zeit durch strahlungslose Schwingungsrelaxation energetisch abgebaut (z.B. durch Molekülstöße)
- Bei der Rückkehr in das ursprüngliche elektronische Energieniveau durch Photoemission (Fluoreszenz) wird gemäß Energiehaltungssatz weniger Energie abgestrahlt. Das bedeutet, das emittierte Fluoreszenzlicht ist langwelliger.
- Da sich bei der Fluoreszenz der Elektronenspin nicht ändert, ist die Fluoreszenzanregungszeit kurz (typisch wenige ns)
- Erfordert die Rückkehr ins niedrigere elektronische Energieniveau eine Spinumkehrung, dauert dieser Vorgang länger (Phosphoreszenz, typ. ms)



# Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen: Jabłoński-Termschema

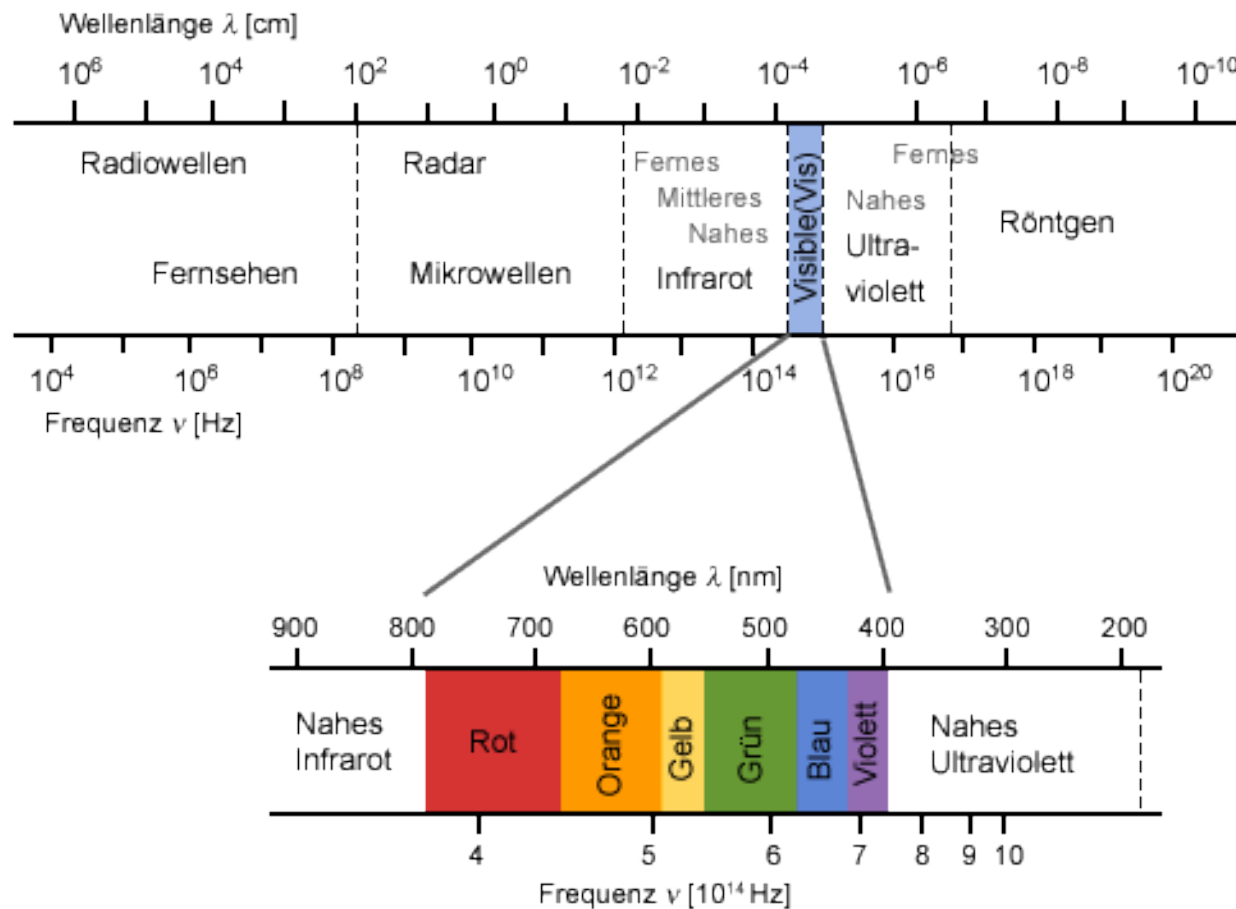


# UV/VIS/NIR-Spektroskopie

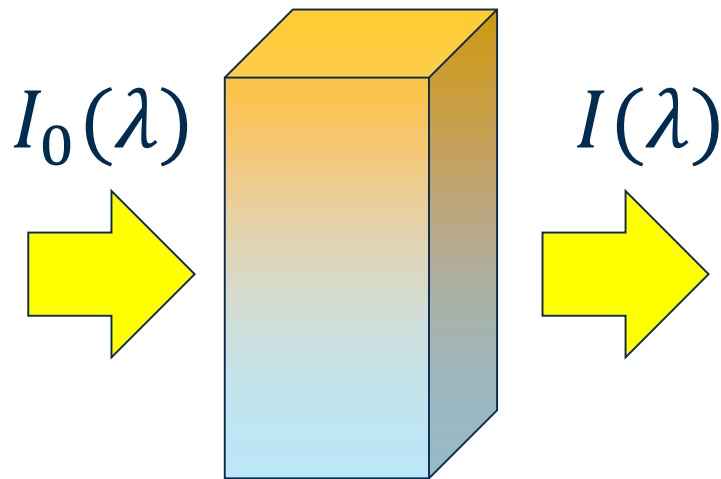




# UV/VIS/NIR-Spektrum



## Lichtschwächung in molekularen Lösungen



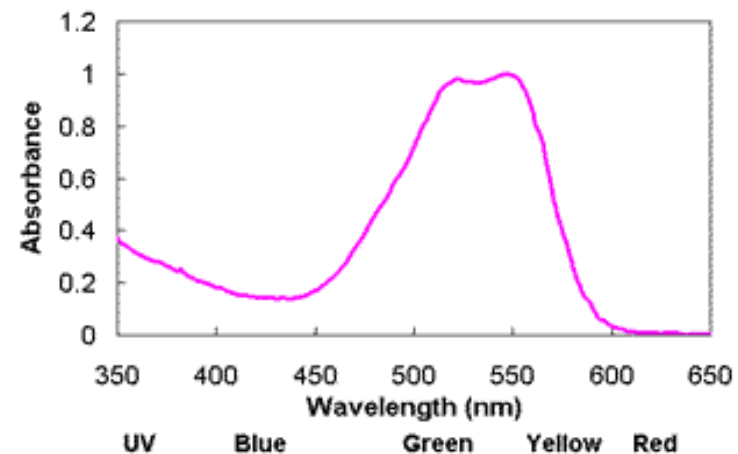
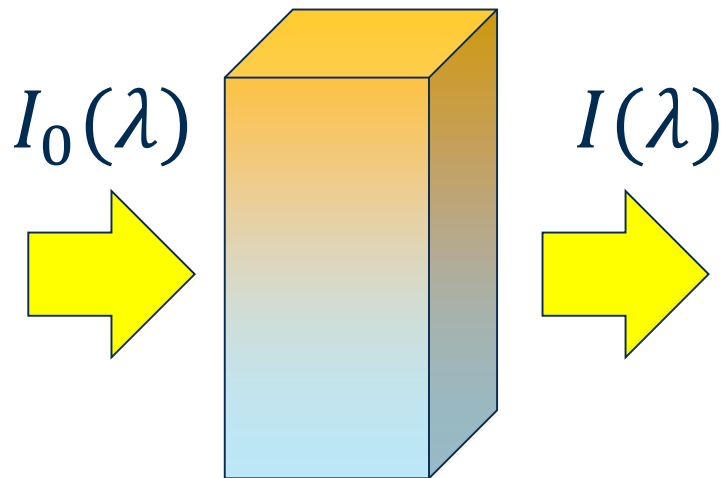
- In der UV/VIS/NIR-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Licht durchstrahlt und die Strahlschwächung gemessen.
- Das „Durchfahren“ der Lichtwellenlänge  $\lambda$  liefert das Transmissionsspektrum der Probe.
- Durch Anwendung des Beer-Lambertschen Schwächungsgesetzes kann die Konzentration der absorbierenden Spezies bestimmt werden.

### Voraussetzungen:

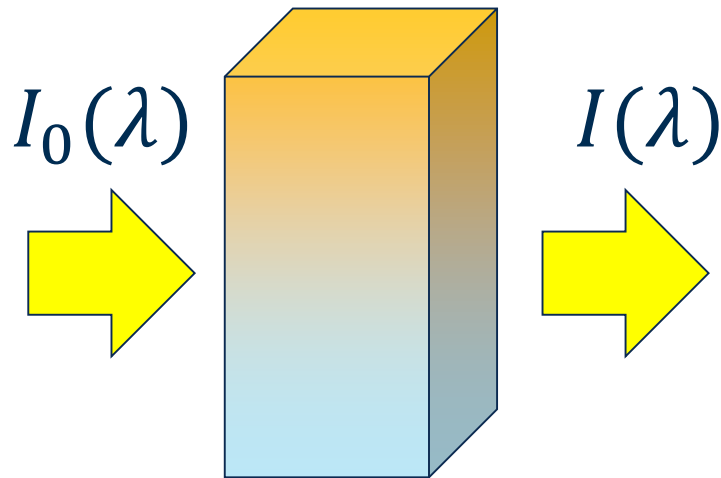
- Das Licht breitet sich geradlinig aus. Das heißt, es gibt keine zusätzlichen Lichtverluste, etwa durch Streuung an Partikeln oder Grenzflächen.
- Die Probe ist durchstrahlbar. Das heißt, die optische Dichte und die Probendicke sind so beschaffen, dass das durchgehende Licht für den Detektor noch hinreichend messbar ist.



## Lichtschwächung in molekularen Lösungen



## Lichtschwächung in molekularen Lösungen



Transmission

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Absorption

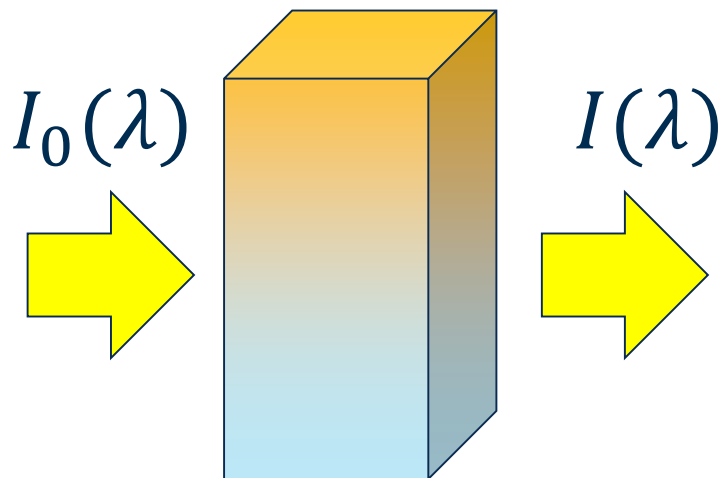
$$A(\lambda) = 1 - T(\lambda)$$

Extinktion

$$E(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$



## Das Beer-Lambert-Gesetz



Beer-Lambert-Gesetz:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\mu(\lambda)d} = e^{-c\mu_m(\lambda)d}$$



$$a(\lambda) = c\mu_m(\lambda) = -\frac{1}{d} \log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

■ gesuchte Größe    ■ bekannte Größe    ■ messbare Größe

- $\mu$  - linearer Schwächungskoeffizient in  $mm^{-1}$
- $\mu_m$  - linearer molarer Schwächungskoeffizient  
in  $mm^{-1}/(mol/l)^{-1}$
- $c$  - Stoffkonzentration in  $mol/l$
- $d$  - Probendicke in  $mm$



## Durchlicht-Spektroskopie

Für eine Spezies:  $a(\lambda) = c\mu_m(\lambda)$

Für mehrere Spezies:  $a(\lambda) = \sum_{i=1}^N c_i\mu_{m,i}(\lambda)$

Auswahl von  $K$  Wellenlängen (Index  $k$ )

$$a_k = \sum_{i=1}^N c_i\mu_{m,i}(\lambda_k) = \sum_{i=1}^N M_{i,k}c_i$$

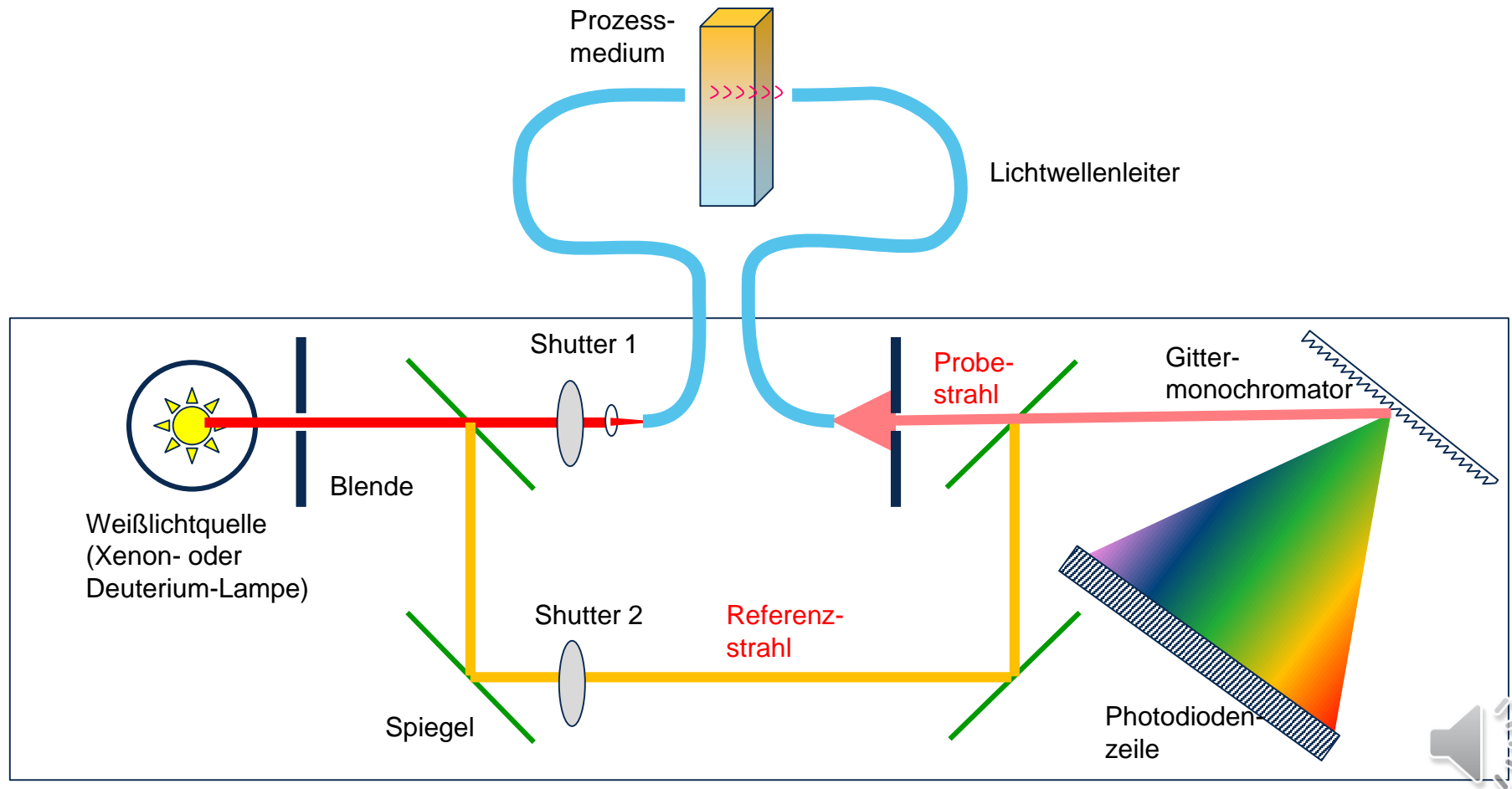
Lösung eines Gleichungssystems:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \mathbf{M}\mathbf{c} \\ \mathbf{c} &= \mathbf{M}^{-1}\mathbf{a} \end{aligned}$$

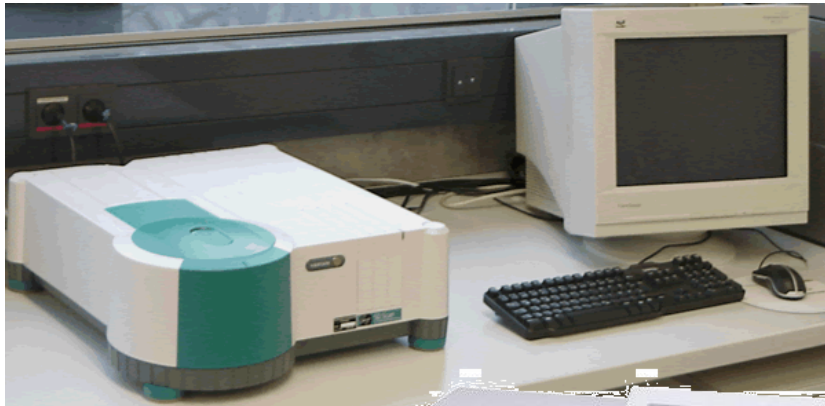
Bemerkung: Üblicherweise wird  $K > N$  gewählt und das überbestimmte Gleichungssystem mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelöst!



## Aufbau eines UV/VIS/NIR-Prozessspektrometers



## Aufbau eines UV/VIS/NIR-Prozessspektrometers



Laborphotospektrometer

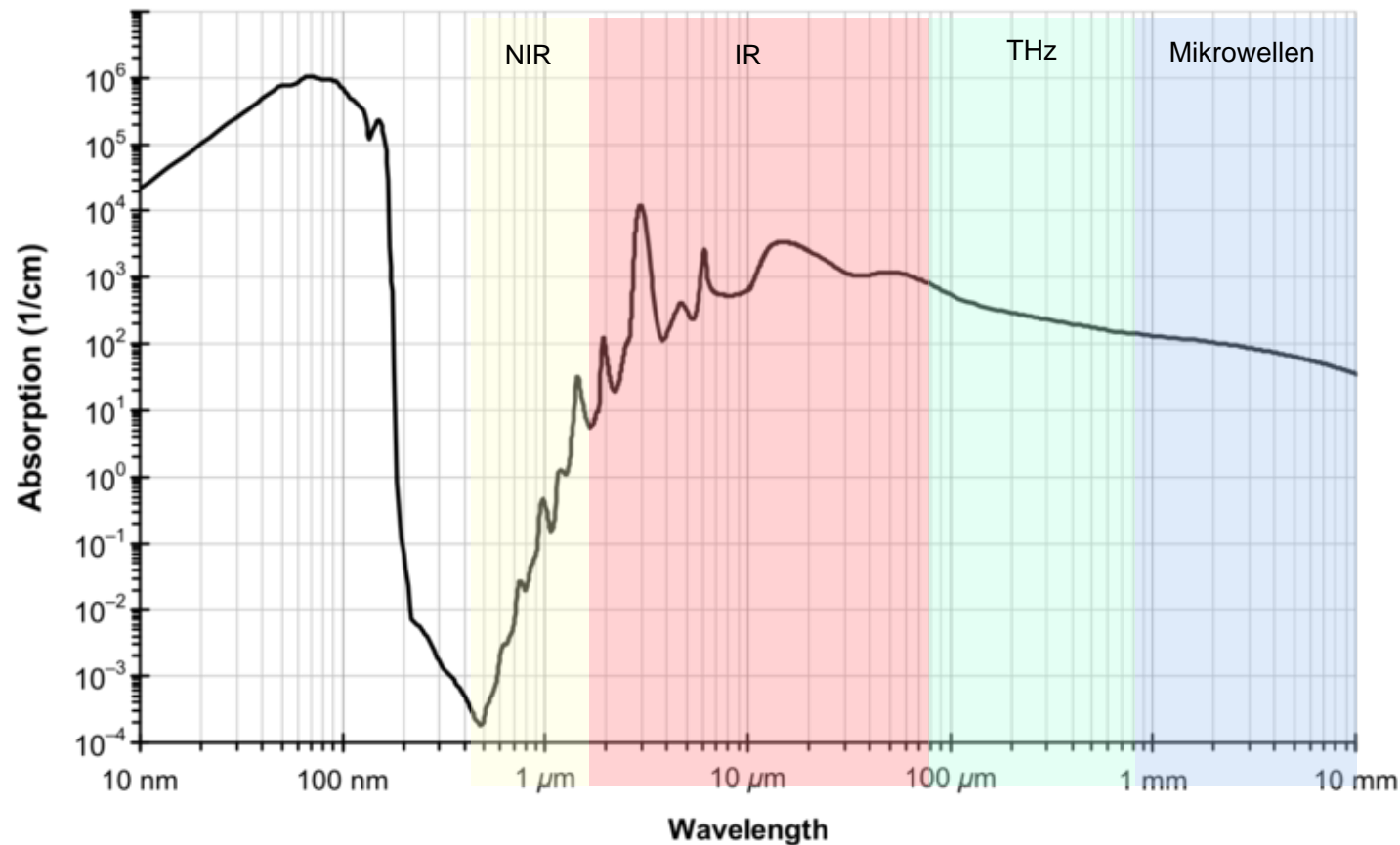


Prozessspektrometer mit Faseranschluss und  
USB-Interface

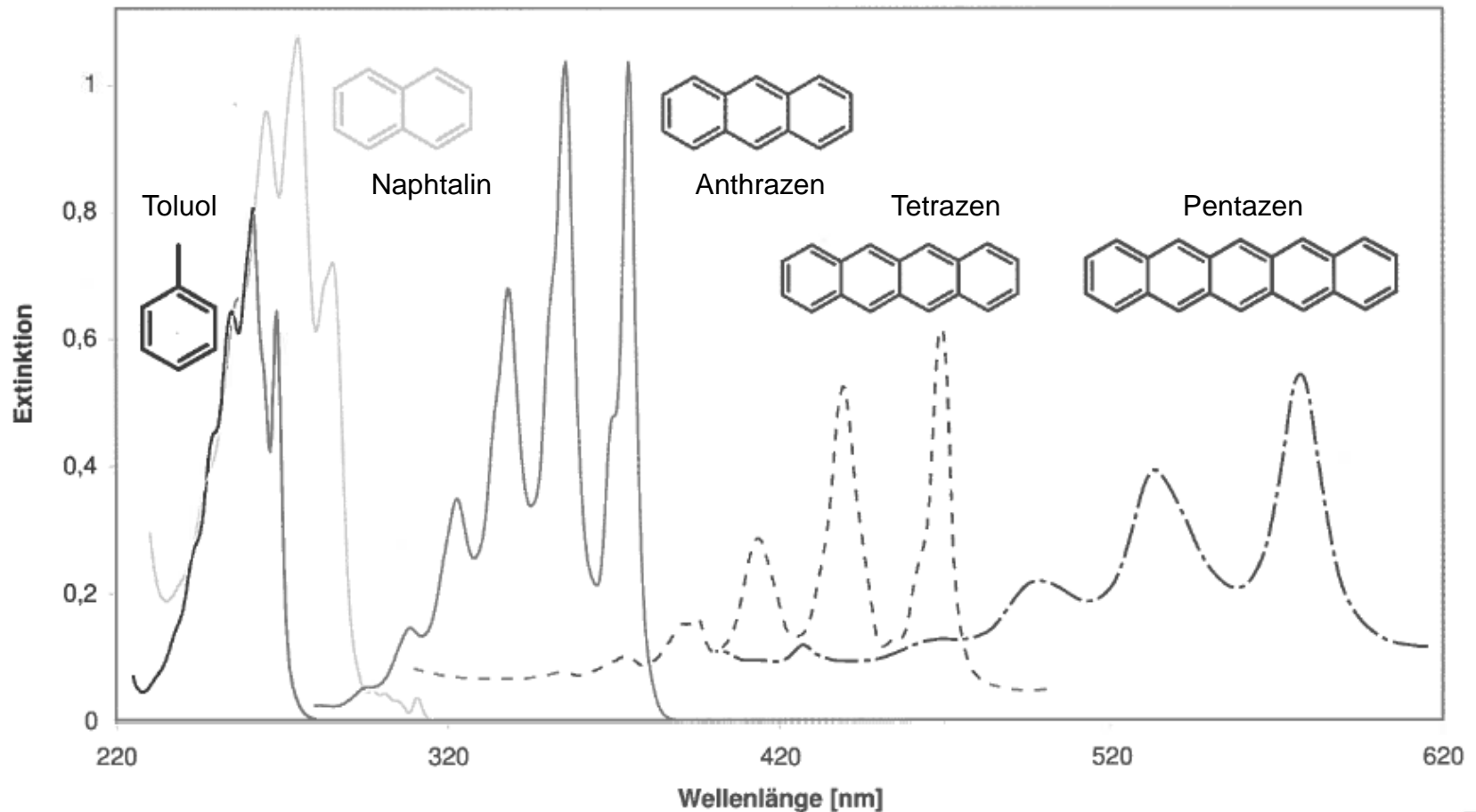




## Absorptionsspektrum von Wasser



# Absorptionsspektren polyzyklischer Aromate



Quelle: R. Kessler, Prozessanalysetechnik



# IR-Spektroskopie



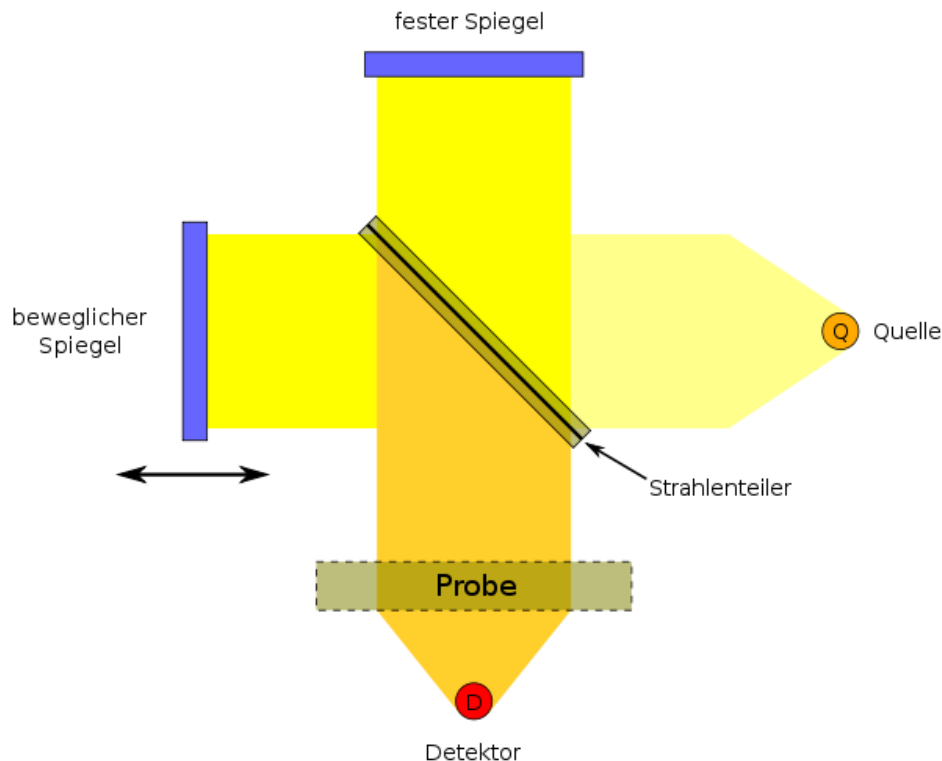
## FTIR-Spektroskopie



- Durch Infrarotspektroskopie können Moleküle über spezifische Absorptionsbanden der Rotations- und Schwingungszustände identifiziert bzw. in ihrer Konzentration bestimmt werden
- Dabei hat sich die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (kurz FTIR-Spektroskopie) durchgesetzt, welche die Lichtzerlegung nicht durch dispersive Elemente sondern mittels einer Interferometertechnik bewerkstelligt



# FTIR-Spektroskopie



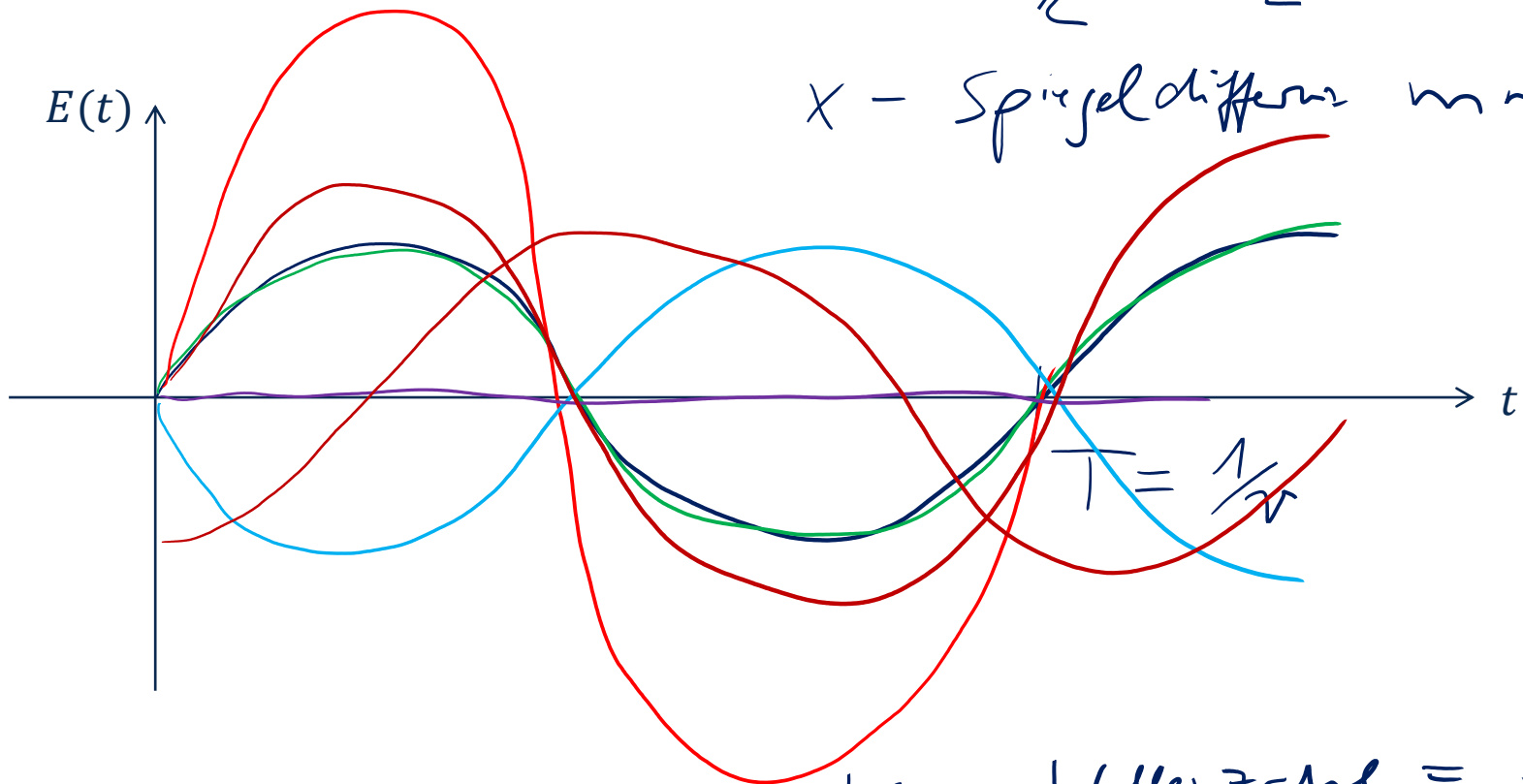
- Das IR-Licht wird in einem Michelson-Interferometer mittels Spiegel und Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt und am Detektor zur Interferenz gebracht.
- Das Interferenzsignal (1 Intensitätsmesswert!) wird als Funktion der Auslenkung des beweglichen Spiegels aufgezeichnet.
- Das Spiegelauslenksignal entspricht der Fourier-Transformierten des IR-Spektrums und kann durch inverse Fourier-Transformation umgerechnet werden.



## FTIR-Spektroskopie

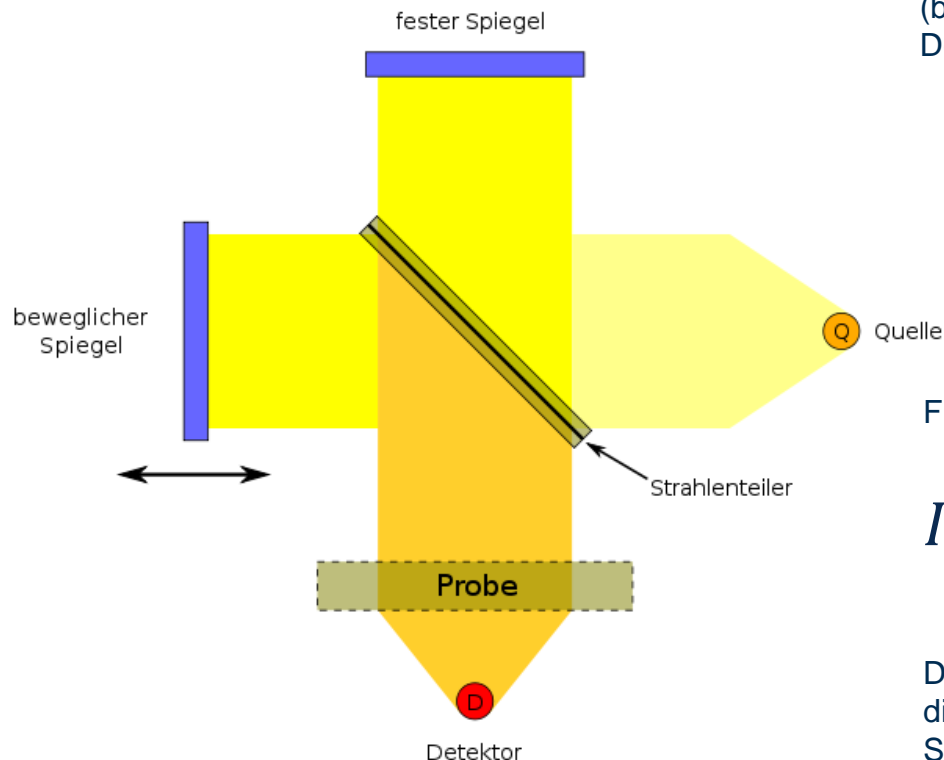
$$I(\lambda) = \frac{1}{2} I_0(\lambda) [1 + \cos 2\pi L x]$$

$x$  - Spiegel Differenz mm



$\lambda$  - Wellenlänge =  $\frac{1}{\nu}$

# FTIR-Spektroskopie



Es bezeichne  $I(k)$  die Strahlintensität als Funktion der Wellenzahl  $k$ . Die Weglängendifferenz zwischen Referenzarm (fester Spiegel) und variablem Arm (beweglicher Spiegel) des Spektrometers sei  $x$ . Der Detektor sieht ein Interferenzsignal der Stärke

$$I(x) = \frac{1}{2} I(k) [1 + \cos(2\pi kx)]$$

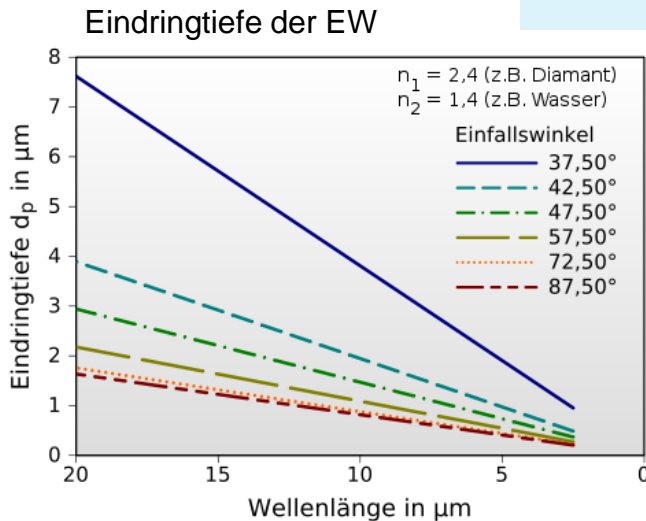
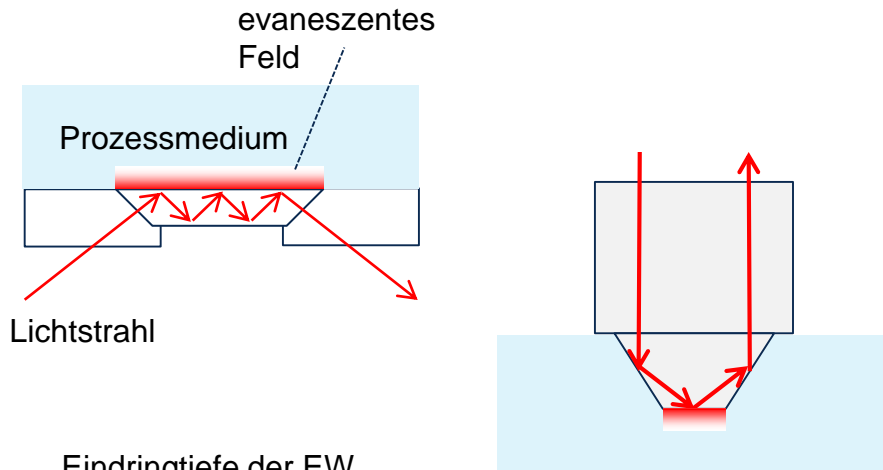
Für polychromatisches Licht gilt demnach

$$I_{\sim}(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} I(k) \cos(2\pi kx) dk.$$

Damit ist das spiegelwegabhängige (veränderliche) Detektorsignal die Kosinustransformierte (Fourier-Transformierte) des Strahlspektrums  $I(k)$ . Dieses kann damit durch inverse Fourier-Transformation berechnet werden.



# FTIR-Spektroskopie mit ATR-Sonde



- IR-Licht wird in Lösungen stark absorbiert. Eine Schwächungsmessung an dicken Schichten, wie in der UV/VIS/NIR-Spektroskopie, ist nicht möglich.
- In einer ATR-Sonde (attenuated total reflexion) wird das Licht vielfach an einem Brechindexübergang zum Prozessmedium reflektiert.
- Die in das Medium eindringende evaneszente Welle (EW) wird entsprechend abgeschwächt und erzeugt so ein messbares Signal.
- Probleme:
  - Die Eindringtiefe der EW nimmt mit der Wellenlänge ab.
  - Messung nur wenige Mikrometer hinter der ATR-Sondenfläche → Einfluss von Grenzflächeneffekten!

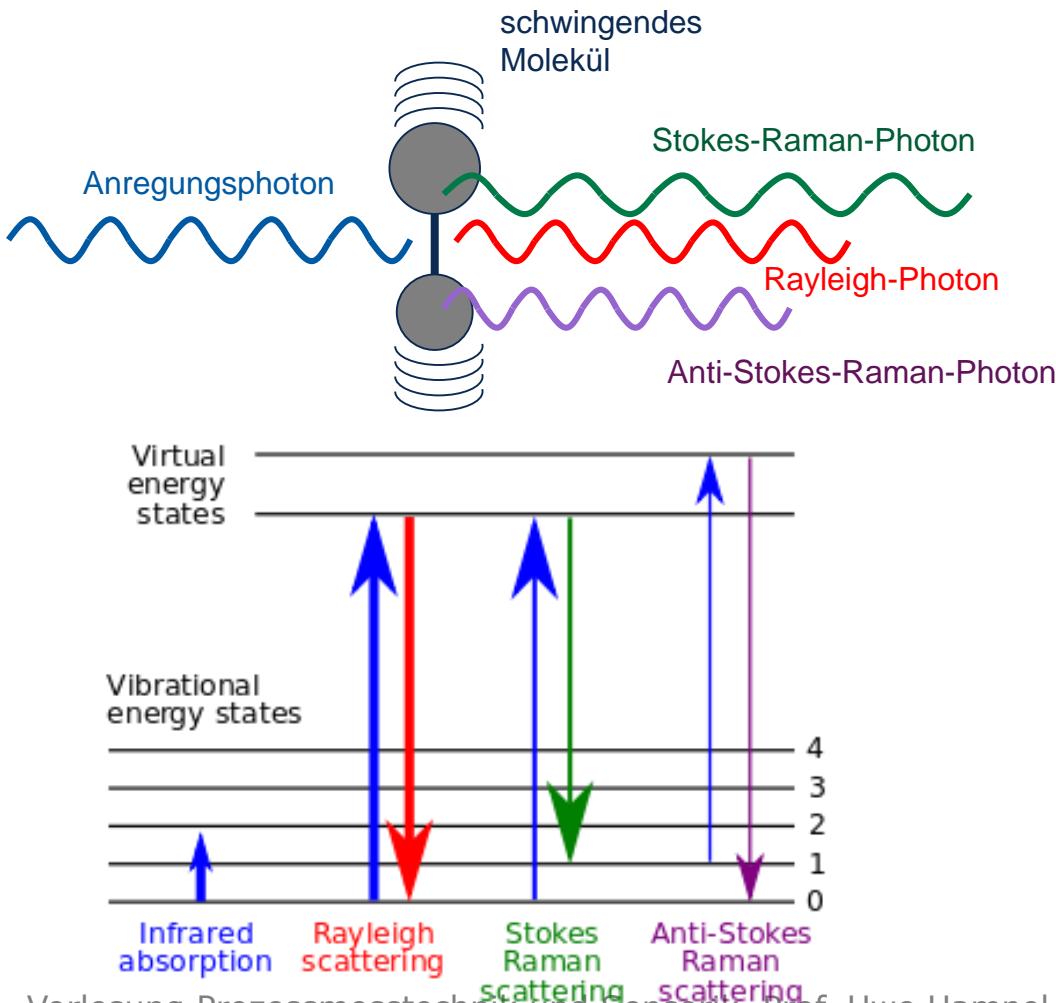




# Raman-Spektroskopie



# Raman-Spektroskopie

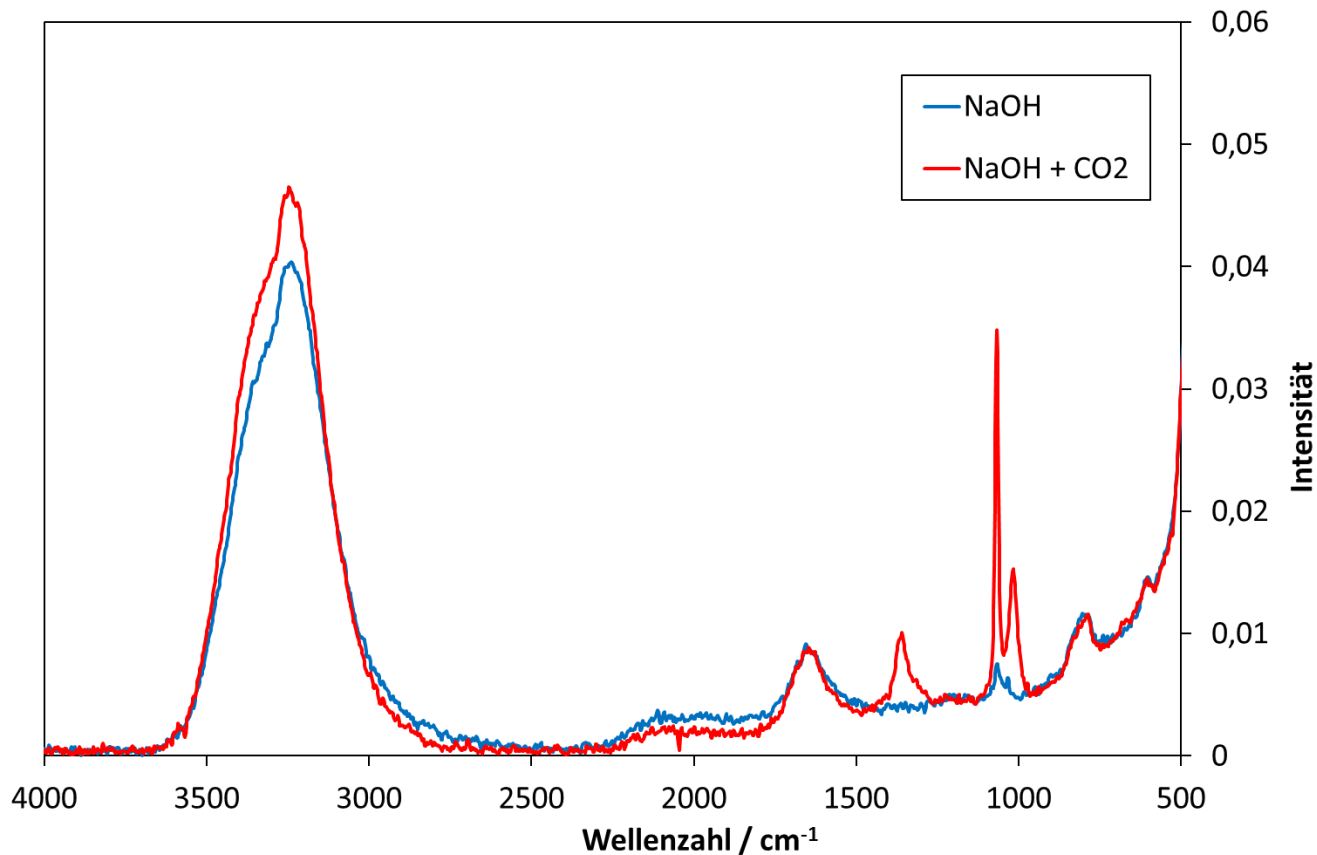


- Licht wird an einem schwingenden Molekül gestreut.
- Das meiste Licht wird elastisch, das heißt, ohne Frequenzveränderung gestreut (Rayleigh-Streuung).
- Bei unelastischer Streuung wird entweder Energie des Lichtquants in Schwingungsenergie des Moleküls umgesetzt (Stokes-Streuung) oder das elektromagnetische Feld nimmt ein Schwingungsquant des Moleküls auf (Anti-Stokes-Streuung).
- Dadurch wird die Wellenlänge des Lichtes geändert.
- Beachte:

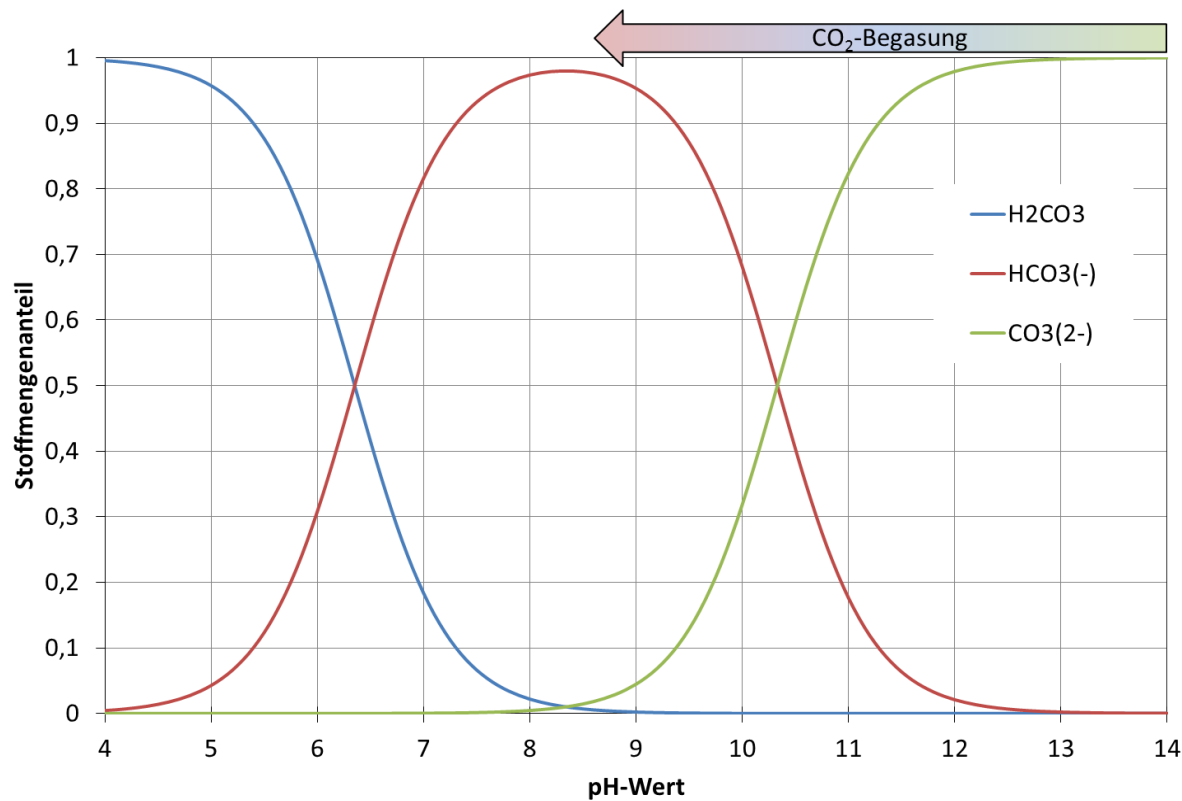
$$I_{\text{Anregung}} \approx 10^4 I_{\text{Rayleigh}} \approx 10^4 I_{\text{Raman}}$$



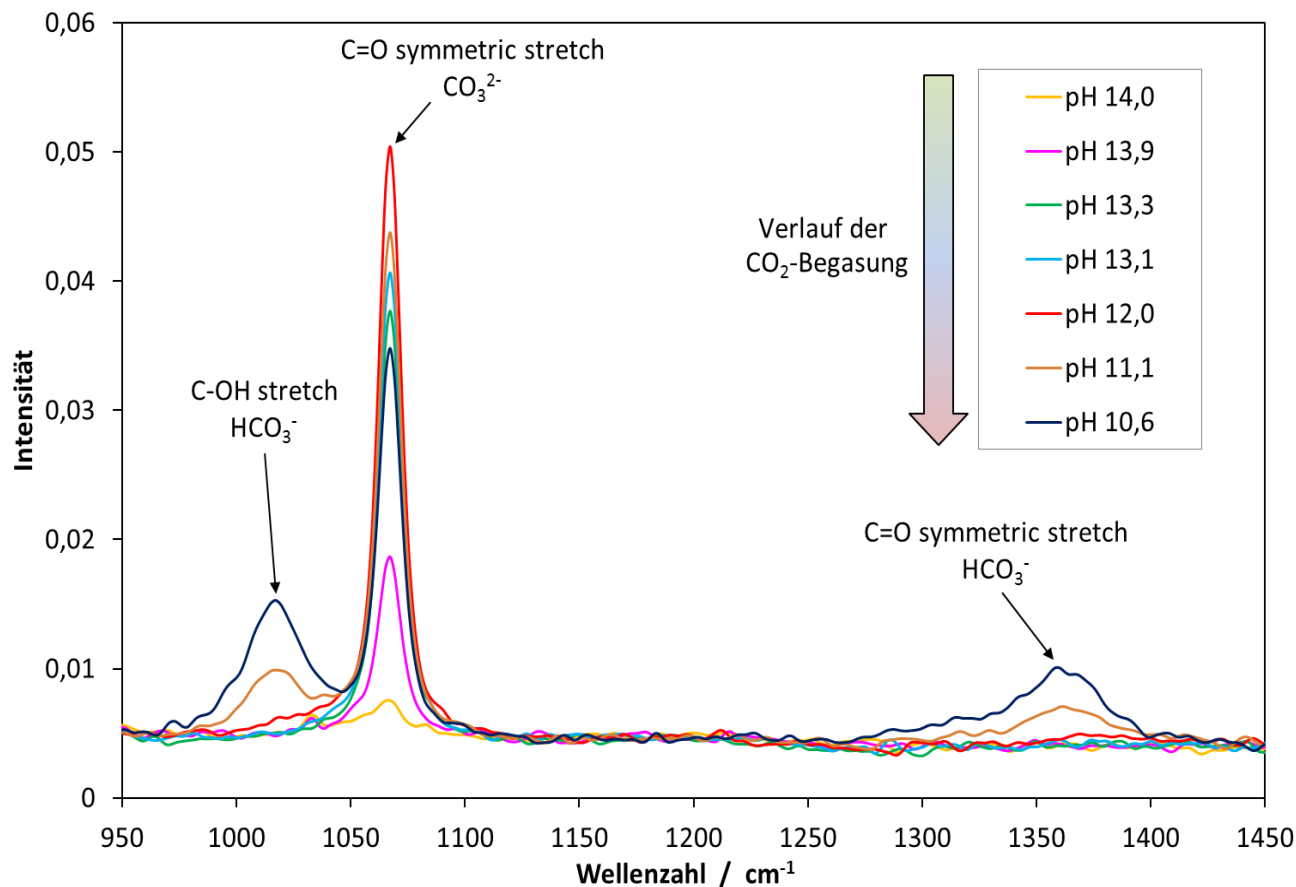
## Beispiel: Raman-Spektrum von NaOH-Lösung bei Begasung mit CO<sub>2</sub>



# Hägg-Diagramm der Kohlensäure



# Beispiel: Raman-Spektrum von NaOH-Lösung bei Begasung mit CO<sub>2</sub>



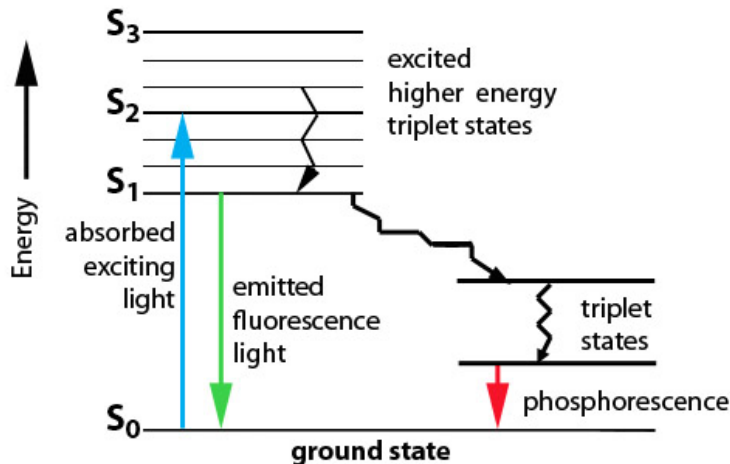
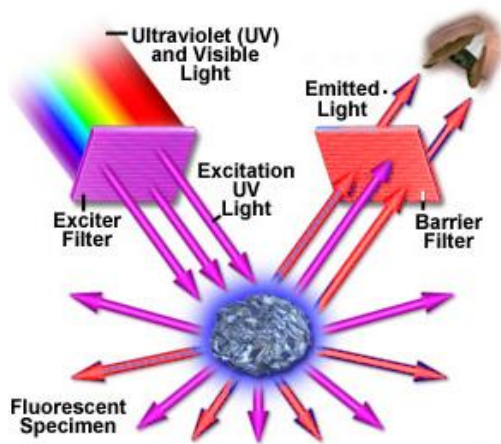
# Raman-Spektroskopie



# Fluoreszenzspektroskopie



# Fluoreszenz-Spektroskopie

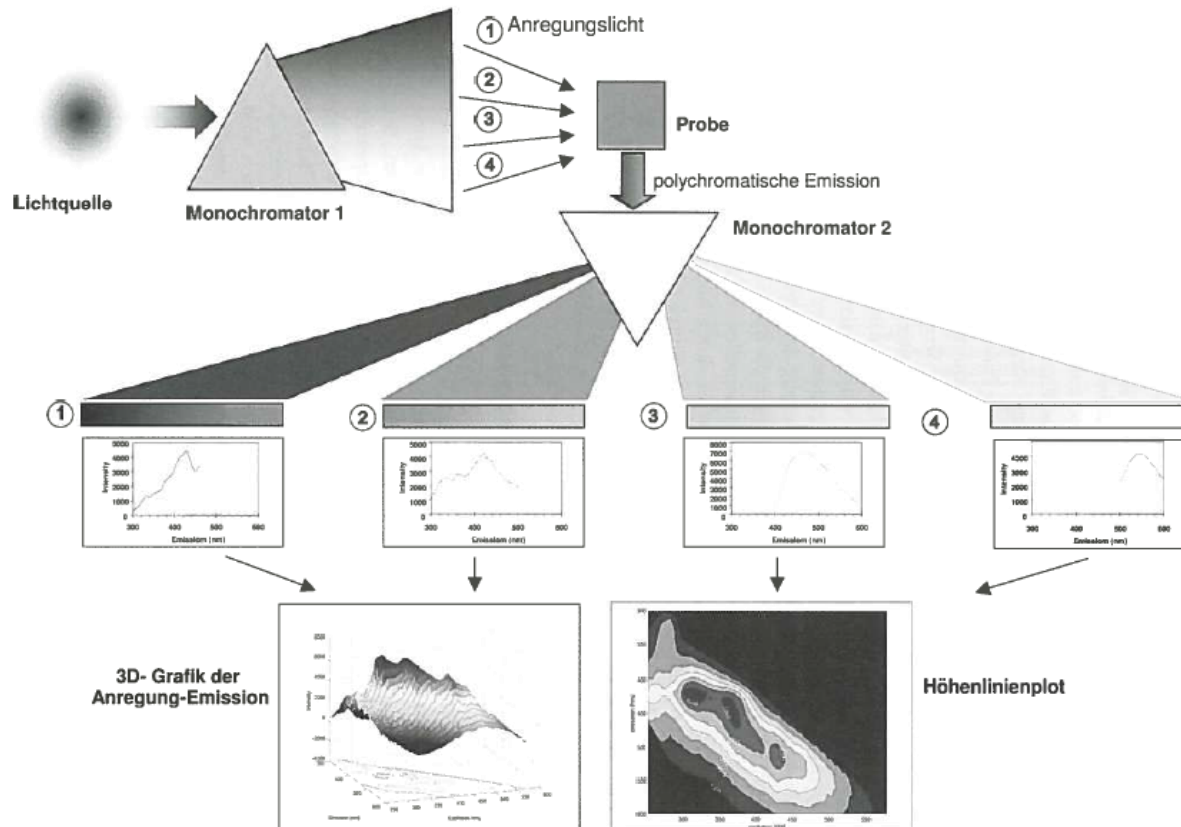


- Die Fluoreszenzabstrahlung fluoreszenzaktiver Stoffe ist für den jeweiligen Stoff charakteristisch. Sie kann für Stoffidentifikation und Stoffquantifizierung angewendet werden.
- Fluoreszenzmarkierung erlaubt das Verfolgen von Partikeln oder Fluidvolumina in Strömungen und Prozessen.
- Das Löschen der Fluoreszenz (Fluoreszenzquenching), insbesondere durch molekularen Sauerstoff, ermöglicht eine quantitative Gasmessung (Sauerstoffmessung).
- Fluoreszenzstrahlung ist hoch selektiv und erlaubt die Detektion weniger Moleküle.

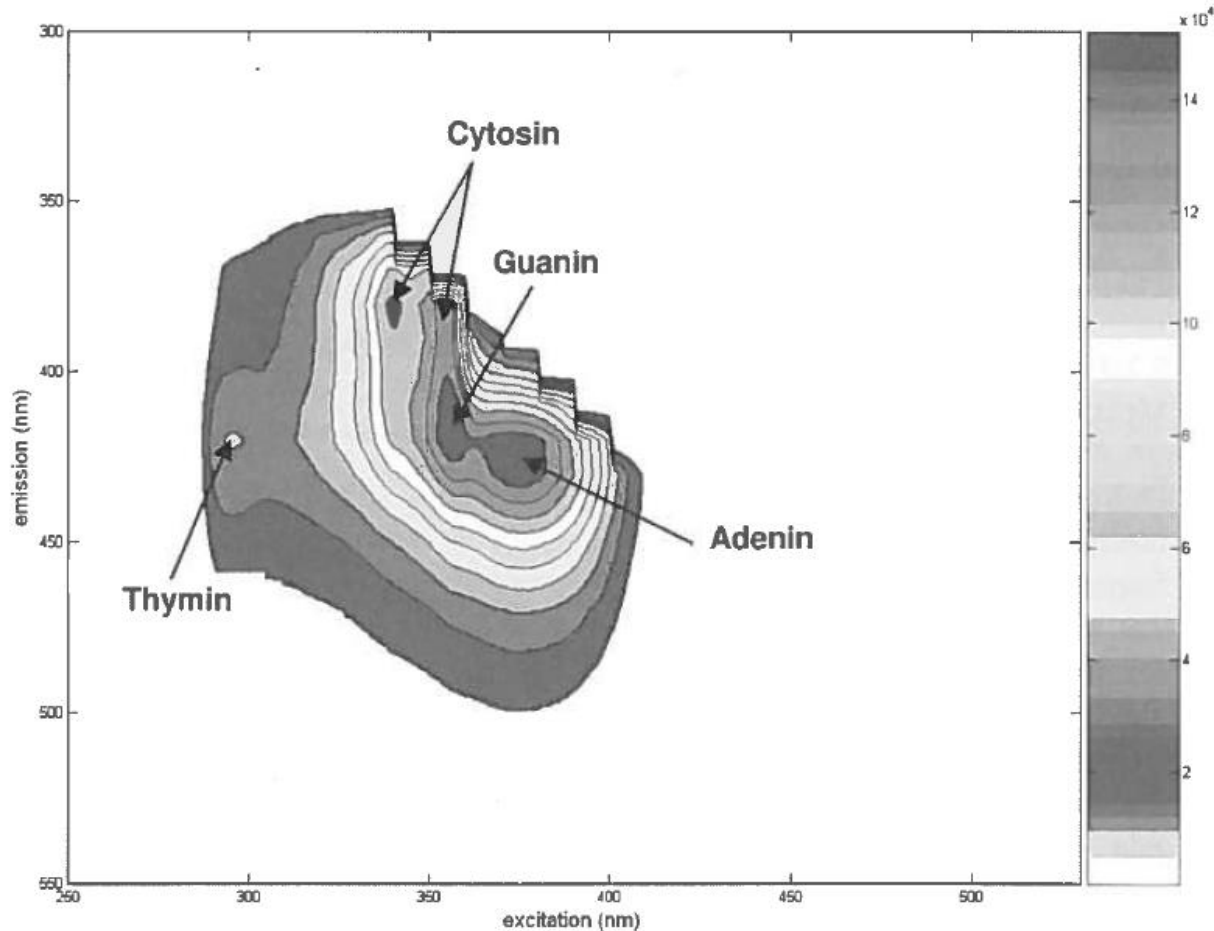




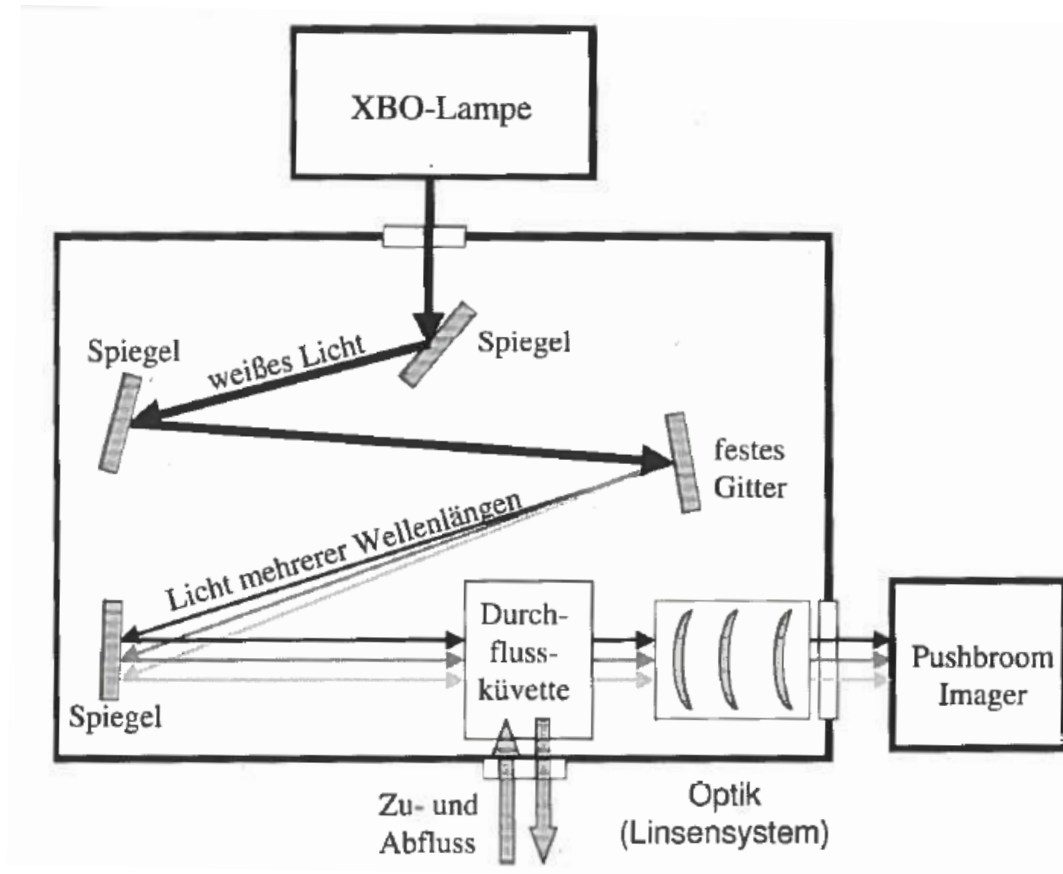
# Simultane Anregungs- und Emissions-Fluoreszenzspektroskopie



## Fluoreszenz-Spektroskopie – Beispiel DNA



# Anregungs- und Emissions-Fluoreszenz-Spektrometer ohne bewegliche Teile



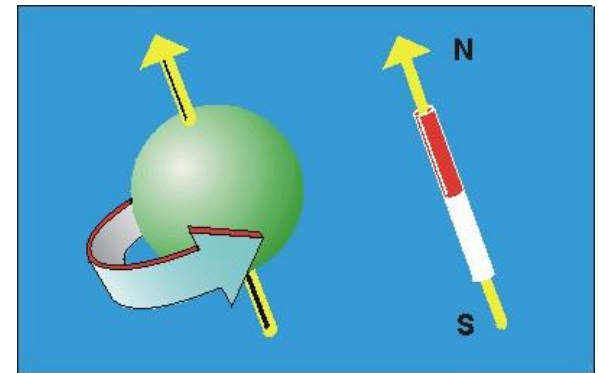
# NMR-Spektroskopie



## Grundprinzip: Messung der Kernspinresonanz

- Kernteilchen (Nukleonen) haben ein magnetisches Moment (Spin).
- Kerne mit nichtverschwindendem Nettokernspin richten sich in einem externen Magnetfeld aus und präzedieren.
- Eingestrahlte elektromagnetische Wellen können bei Erfüllung der Resonanzbedingung die Präzessionsachse durch Energieaufnahme neigen.
- Bei Abschalten des elektromagnetischen Feldes ist ein Resonanzsignal nachweisbar.
- Magnetische Kopplungen in der Molekülstruktur erzeugen molekülspezifische Verschiebungen der Resonanzfrequenz, welche in der NMR-Spektroskopie vermessen werden (Chemische Verschiebung, engl. chemical shift)

Purcell, Torrey and Pound (MIT)  
Bloch, Hansen and Packard (Stanford)



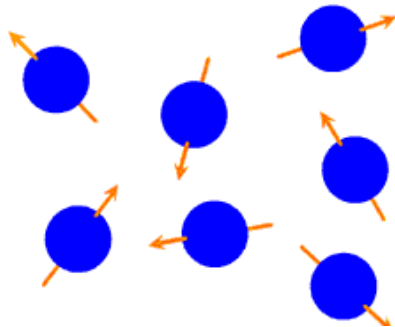
## Grundprinzip: Messung der Kernspinresonanz

Nuclei	Unpaired Protons	Unpaired Neutrons	Net Spin	$\gamma$ (MHz/T)
$^1\text{H}$	1	0	1/2	42.58
$^2\text{H}$	1	1	1	6.54
$^{31}\text{P}$	1	0	1/2	17.25
$^{23}\text{Na}$	1	2	3/2	11.27
$^{14}\text{N}$	1	1	1	3.08
$^{13}\text{C}$	0	1	1/2	10.71
$^{19}\text{F}$	1	0	1/2	40.08

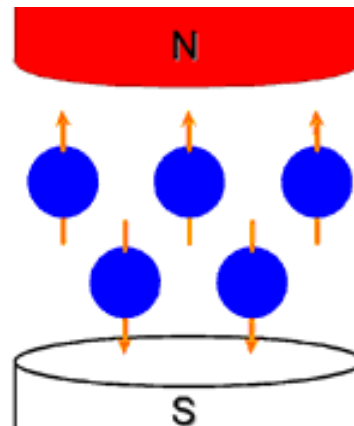


## Grundprinzip: Messung der Kernspinresonanz

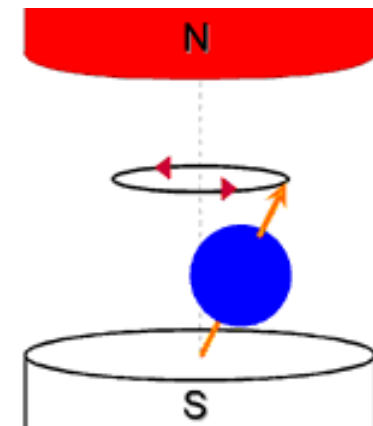
Thermisches Gleichgewicht



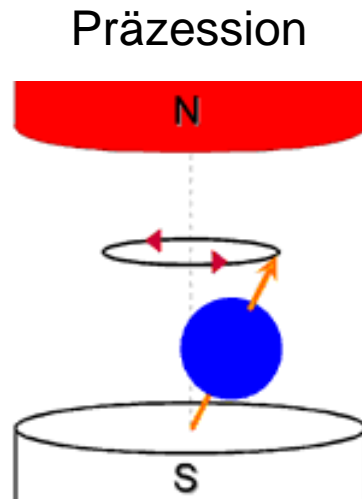
Orientierung



Präzession



## Grundprinzip: Messung der Kernspinresonanz



Gyromagnetisches Verhältnis

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0$$

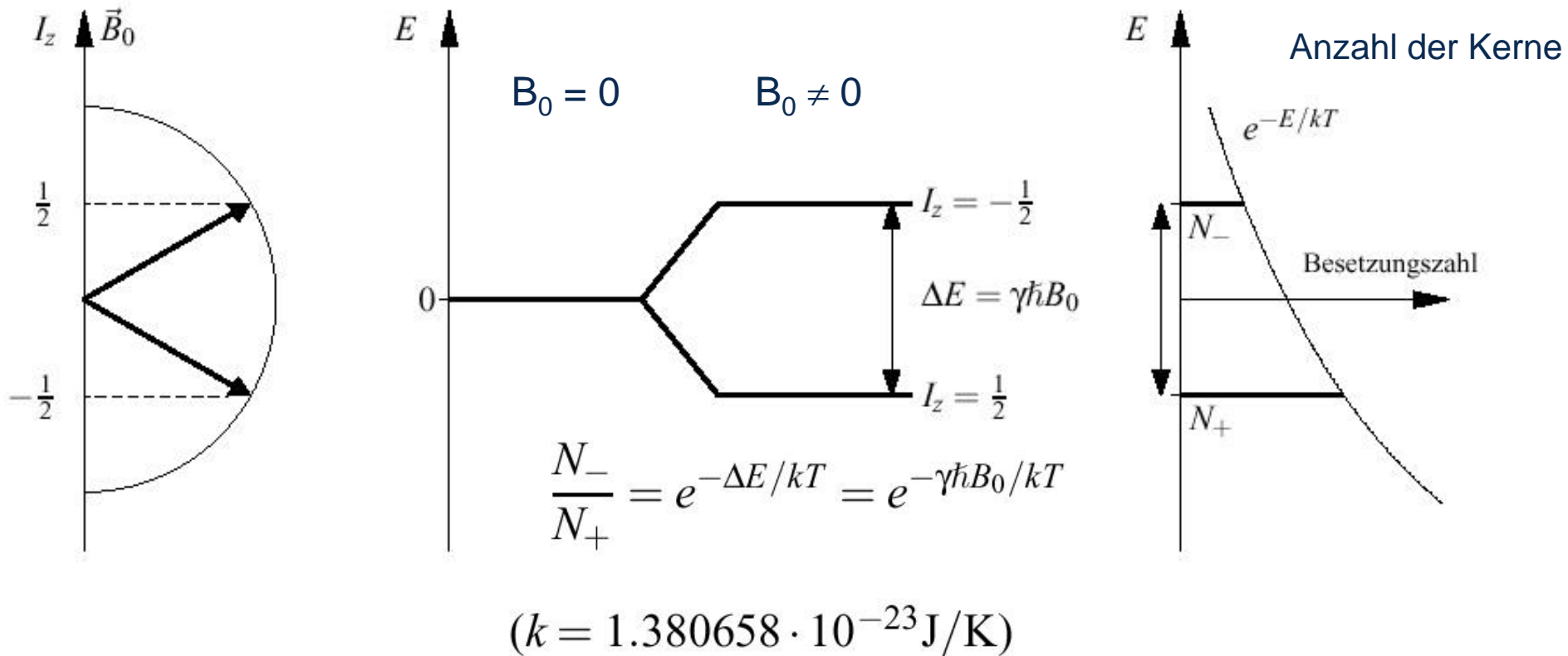
Larmor-Frequenz (MHz)

Magnetfeldstärke (T)





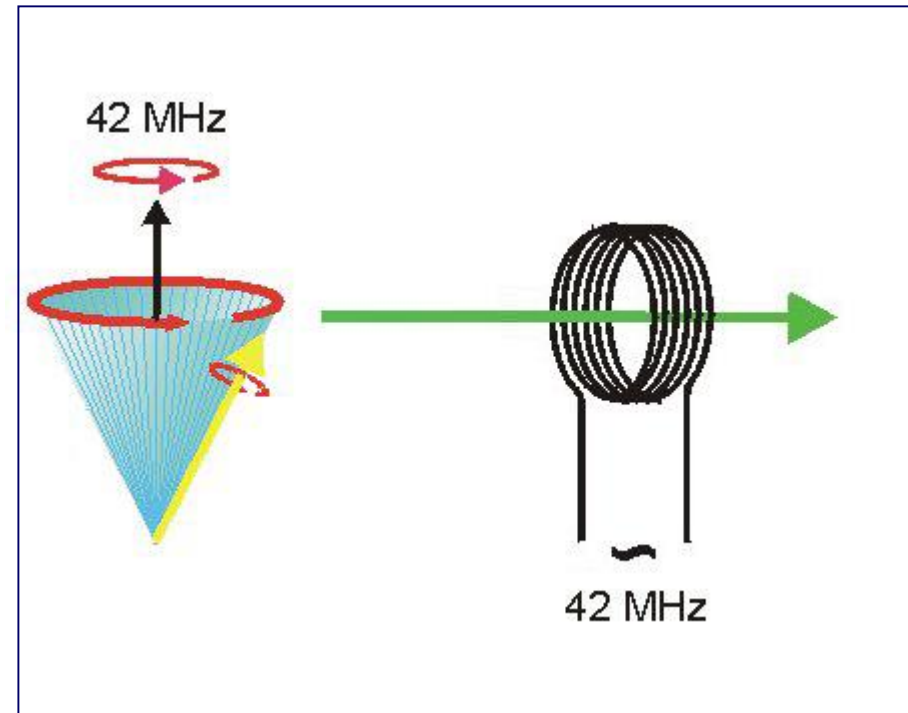
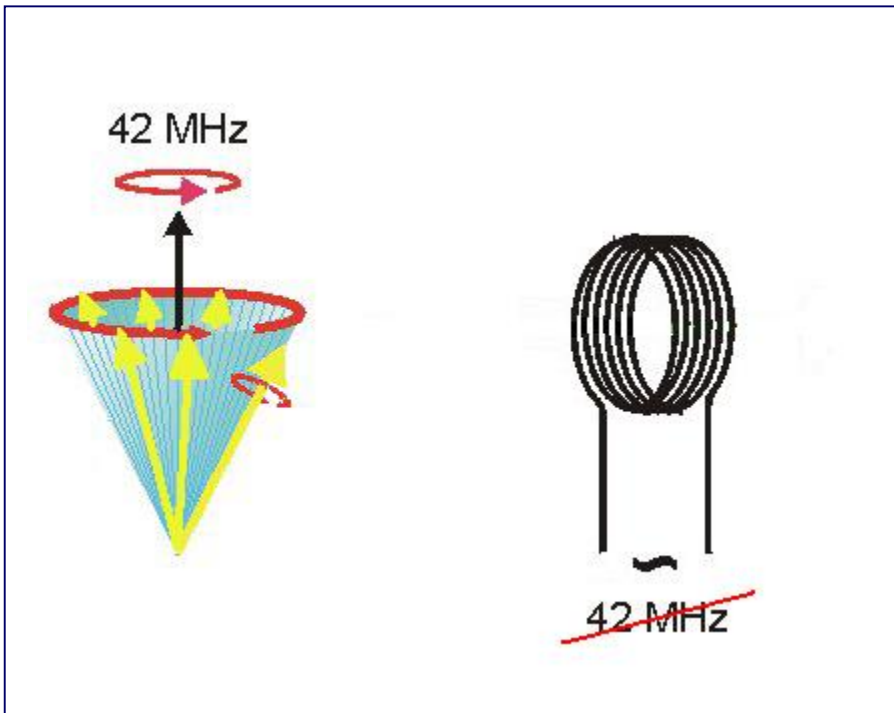
## Spinpolarisation: Stephan-Boltzmann-Verteilung



**Stärkeres Magnetfeld  $\Rightarrow$  höhere Larmorfrequenz  $\Rightarrow$  höheres Signal**



## Nachweis der Spinpräzession



Spinpräzession nicht messbar, da Spins im thermischen Gleichgewicht nicht phasensynchronisiert sind



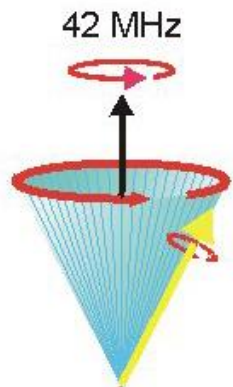
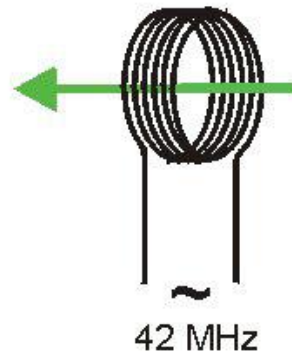
Synchronisierung der Spinrotation notwendig!



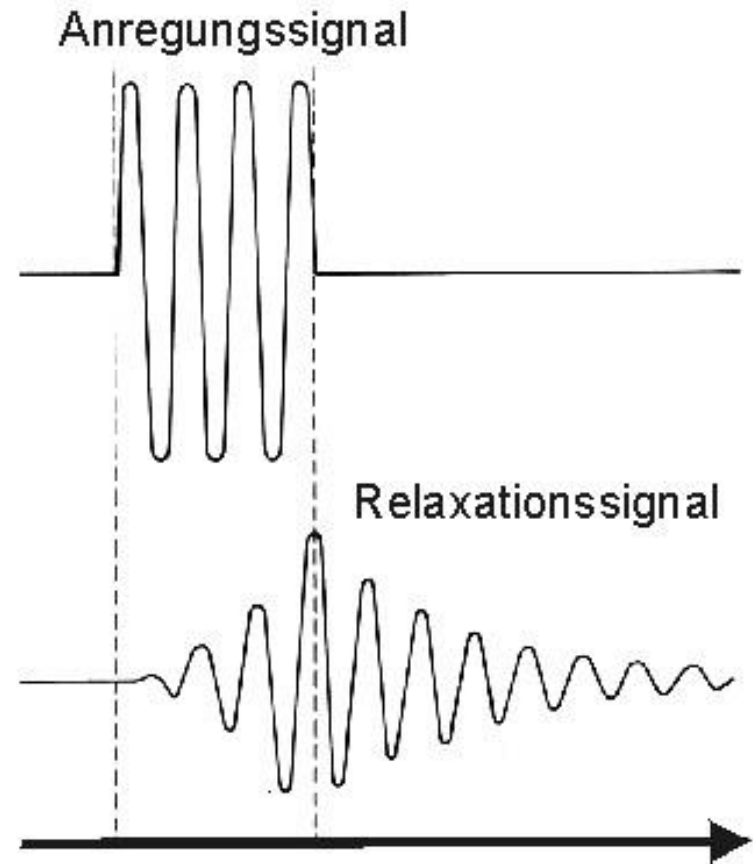
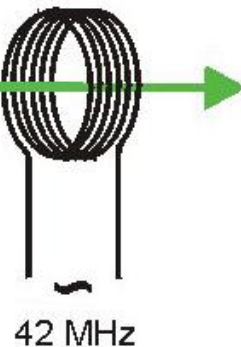
## Nachweis der Spinpräzession



Anregung durch HF-Puls



Messbares Relaxationssignal  
nach Abschalten des HF-Pulses



# Spinrelaxation

## $T_1$ -Zerfall (Längsrelaxation): $M_z \uparrow$

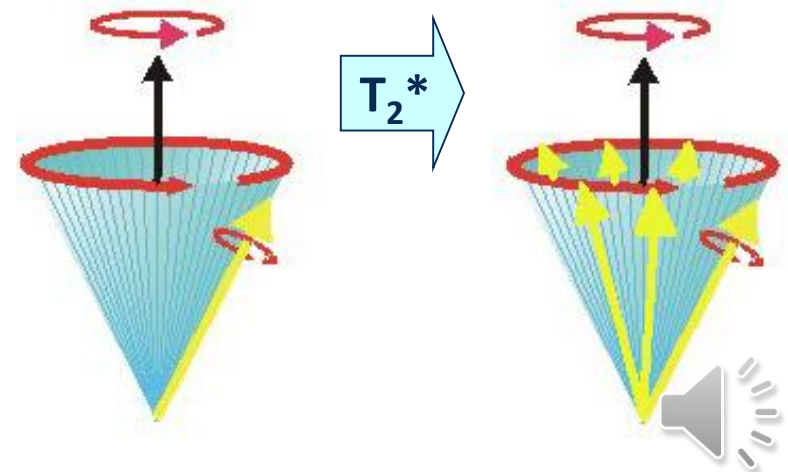
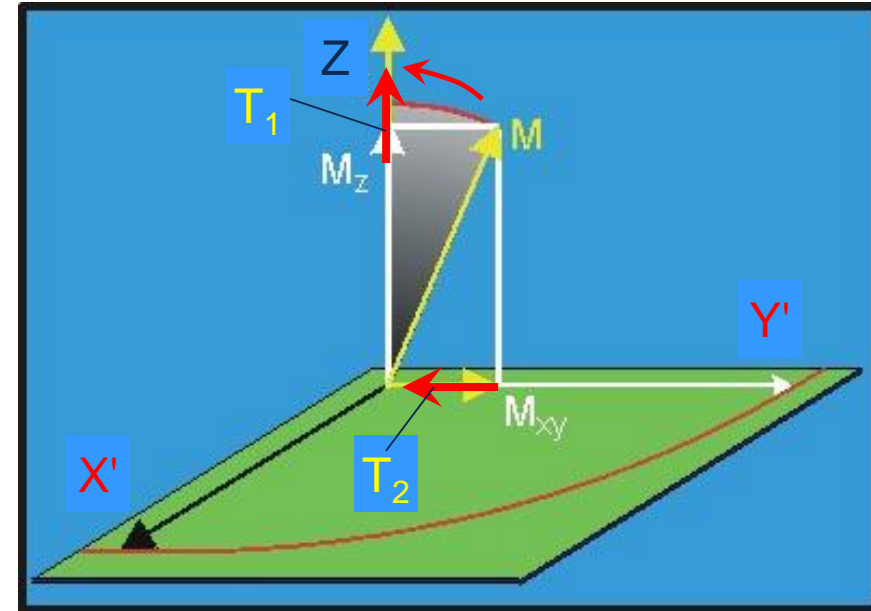
Relaxierung in z-Richtung durch Energieabgabe

## $T_2$ -Zerfall (Querrelaxation): $M_{xy} \downarrow$

Langsame Dephasierung in XY-Ebene durch Molekülstöße

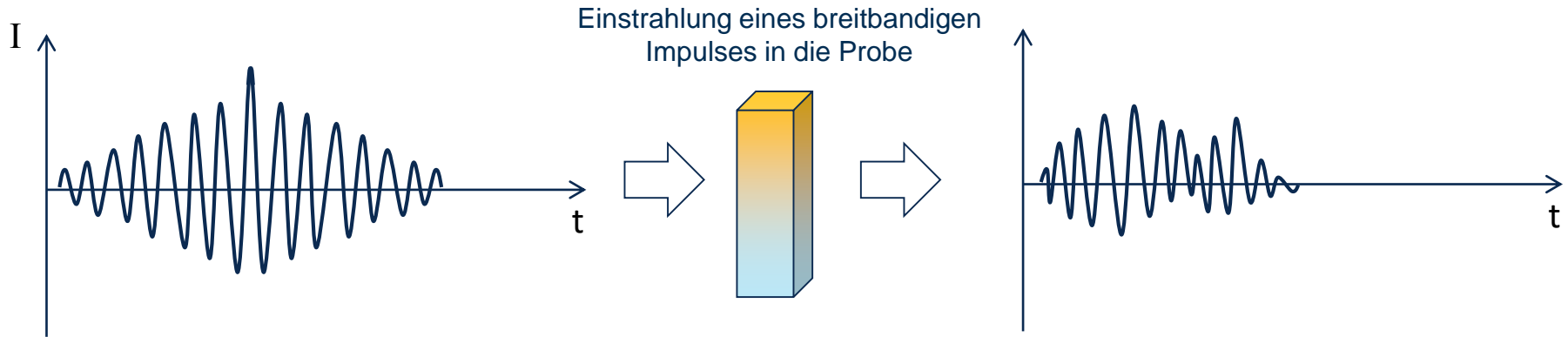
## $T_2^*$ -Zerfall:

Schnelle Dephasierung in der XY-Ebene durch lokale Feldinhomogenitäten



# Fourier-Transform NMR-Spektroskopie

## Zeitbereich



## Frequenzbereich



# NMR-Spektroskopie: chemische Verschiebung

Die Resonanzfrequenz von Atomkernen wird durch ihre nähere elektronische Umgebung geringfügig geändert

## Abschirmung durch Elektronen

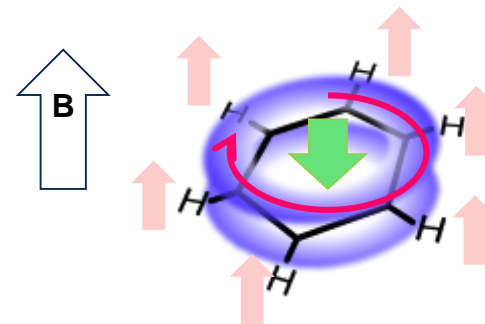


- Das magnetische Bahnmoment der Elektronen überlagert sich dem externen Magnetfeld.
- Der Kern wird magnetisch „abgeschirmt“.
- Mit zunehmender Elektronendichte wird die Lamorfrequenz geringer.

### Weitere Effekte:

- Intermolekulare Wechselwirkung (Wasserstoffbrücken, Lösungsmittel)
- elektrische Feldeffekte durch starke polare Gruppen
- magnetische Anisotropie durch intramolekulare Verbindungsgeometrien

## Ringstromeffekt in Aromaten



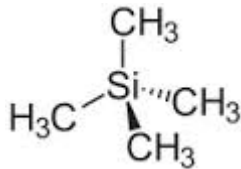
- Das äußere Magnetfeld regt einen Ringstrom im  $\pi$ -Elektronensystem an. Dieses führt zu einem induzierten Magnetfeld, welches dem angelegten Magnetfeld im Inneren des Aromatenrings entgegenwirkt und es im Außenbereich verstärkt
- Die außenliegenden  $^1\text{H}$ -Protonen des Moleküls „sehen“ damit effektiv ein stärkeres Magnetfeld und eine höhere Lamorfrequenz.



# NMR-Spektroskopie: chemische Verschiebung

$$\delta_i = \frac{f_{Probe} - f_{Referenz}}{f_0}$$

- Für jede Kernart gibt es Referenzsubstanzen.
- Für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  wird beispielsweise Tetramethylsilan (TMS) verwendet (scharfes NMR-Signal für alle drei Kernarten)



- Die Lage des jeweiligen Signals wird als Nullpunkt der chemischen Verschiebungsskala definiert.

Funktionale Gruppe	Typische chemische Verschiebungen [ppm]
$\text{H}_3\text{C}-$	0,9
$\text{H}_3\text{C-Vinyl-R}_3$	1,6
$\text{H}_3\text{C-Ar}$	2,3
$\text{H}_3\text{C-CO-R}$	2,2
$\text{H}_3\text{C-OR}$	3,3
$\text{R}_2\text{C-CH}_2\text{-CR}_2$	1,4
$-\text{C-CH}_2\text{-Cl}$	3,6
Ar-H	6,8 bis 7,5 (bis 8,5 bei Heteroaromaten)
R-CHO	9 bis 10
R-COOH	9 bis 13
ROH	0,5 bis 4,5



## Aufbau NMR-Spektrometer

