

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 disperter Stoffe (Partikel, Tropfen, Kolloidcluster),
 - Struktur von Festkörpern und Flüssigkeiten.



Klassifizierung spektroskopischer Messverfahren

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

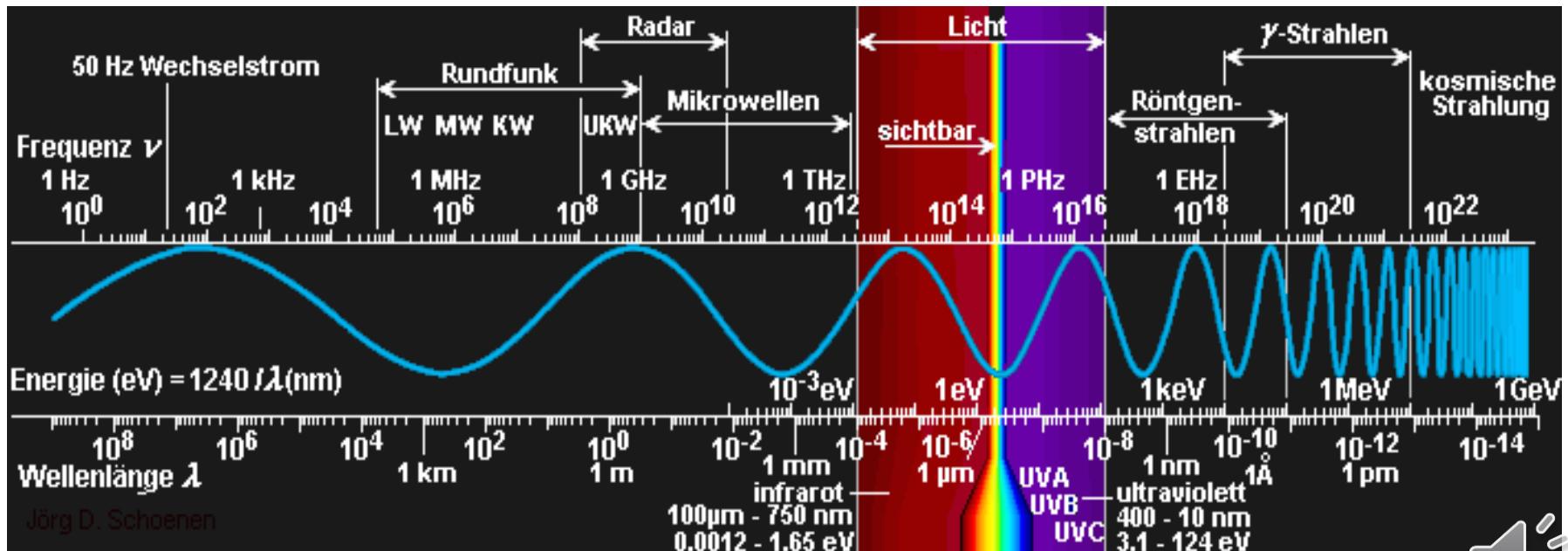


Grundlagen

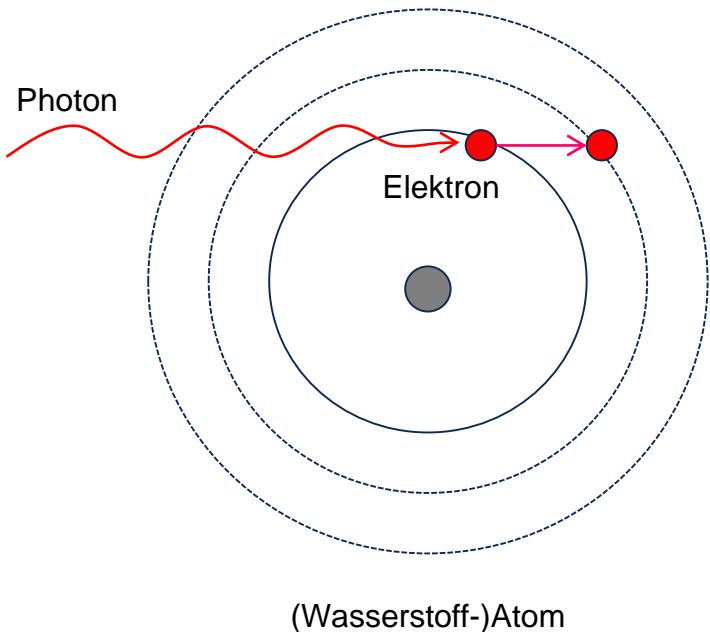


Elektromagnetisches Strahlungsspektrum

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



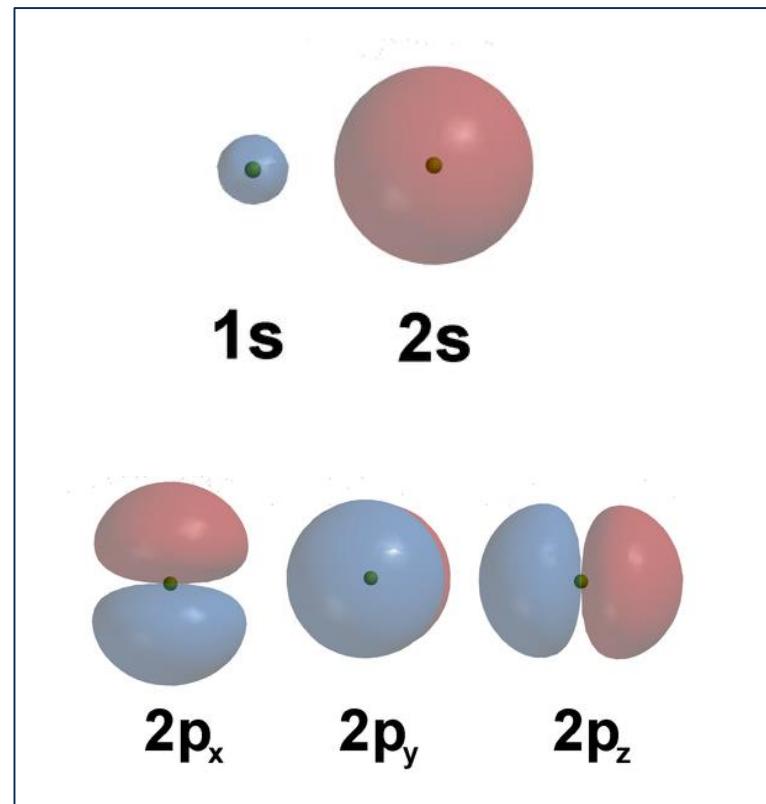
Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



- Bei einem Absorptionsprozess nimmt ein gebundenes Elektron eines Atoms oder Moleküls ein Energiequant des elektromagnetischen Strahlungsfeldes auf.
- Das Elektron gelangt in eine höherliegenden energetischen Bindungszustand (Orbit).
- Bei polychromatischen 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 Photonenergie größer, als die Bindungsenergie des Elektrons, kommt es zur Ionisation. Die Ionisierungsenergien sind elementspezifisch und liegen im UV-Bereich.



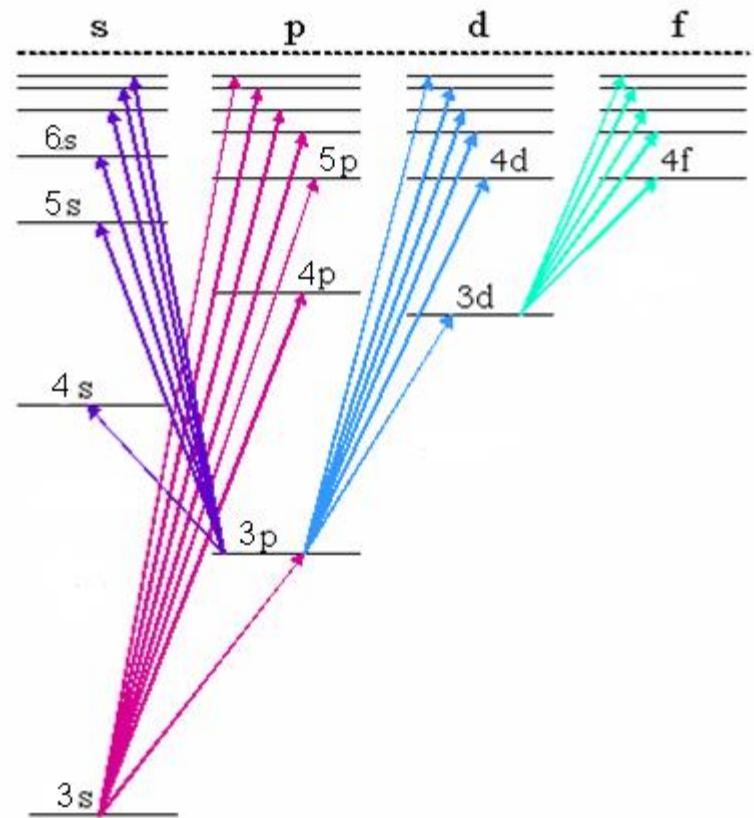
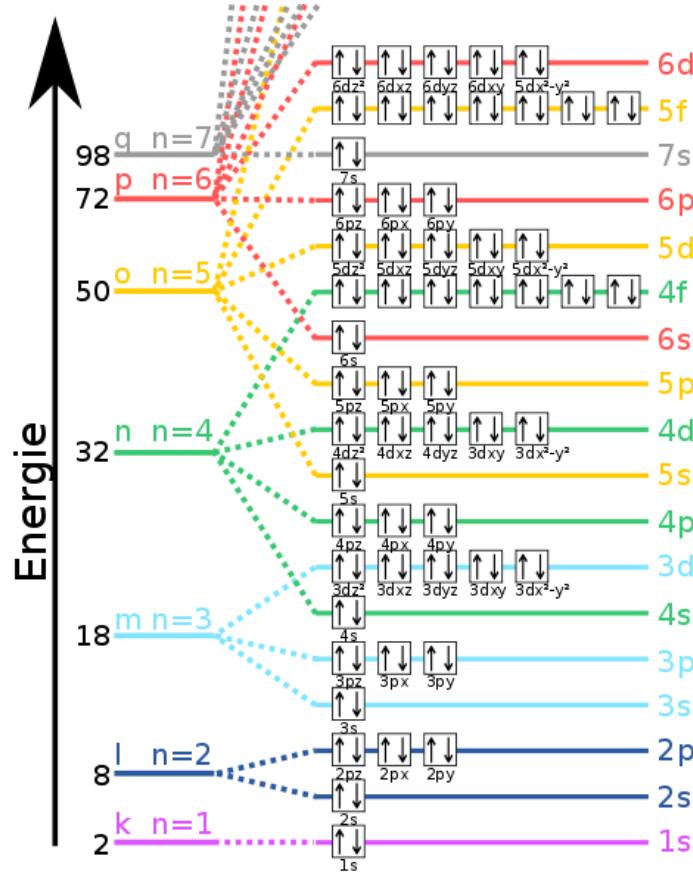
Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



- 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.



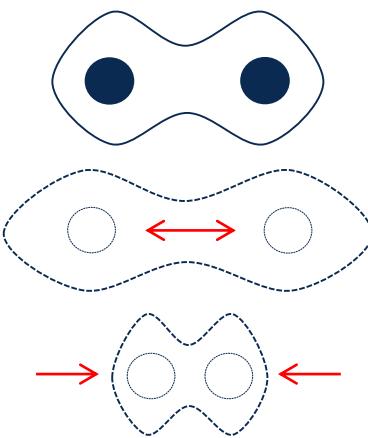
Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



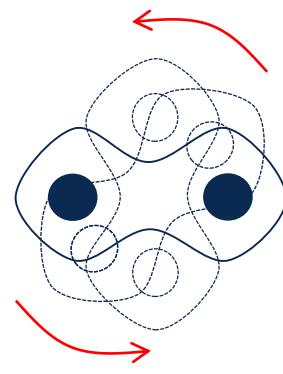
Allgemeines Energieschema von Atomen (links)
 und Termschema des Natriumatoms (rechts)
 (Quelle: wikipedia)



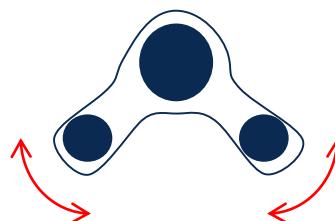
Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



Streckschwingung



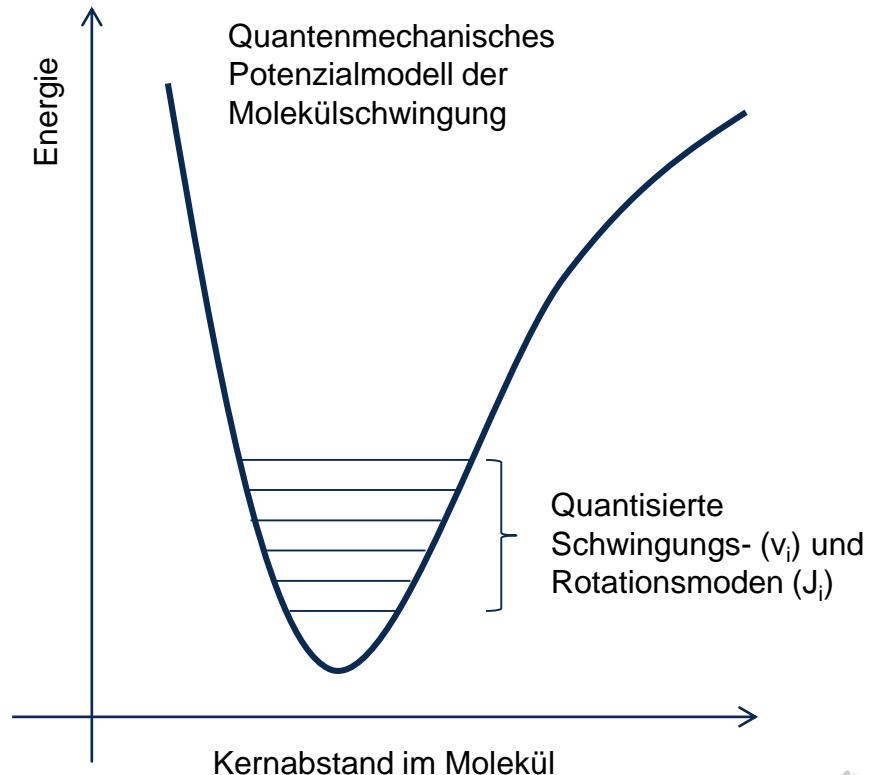
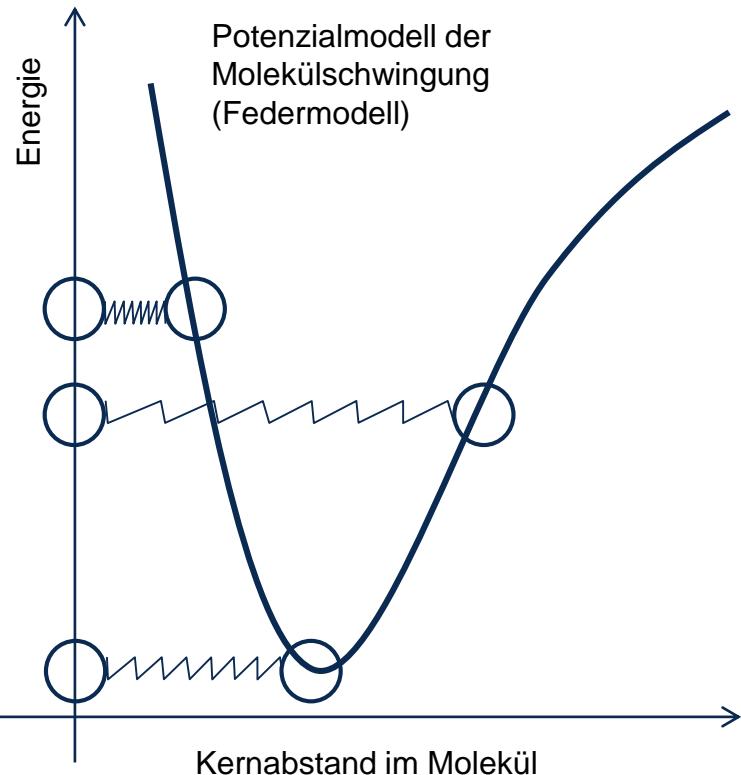
- Moleküle können Rotationen und Schwingungen ausführen.
- Schwingungen sind bei zweiatomigen Molekülen Stretschwingsungen, bei drei- und mehratomigen Molekülen kommen noch verschiedene Deformationsschwingungen, wie Beuge- oder Drehschwingungen, hinzu.
- Rotationen und Schwingungen von Molekülen haben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



Beugeschwingung

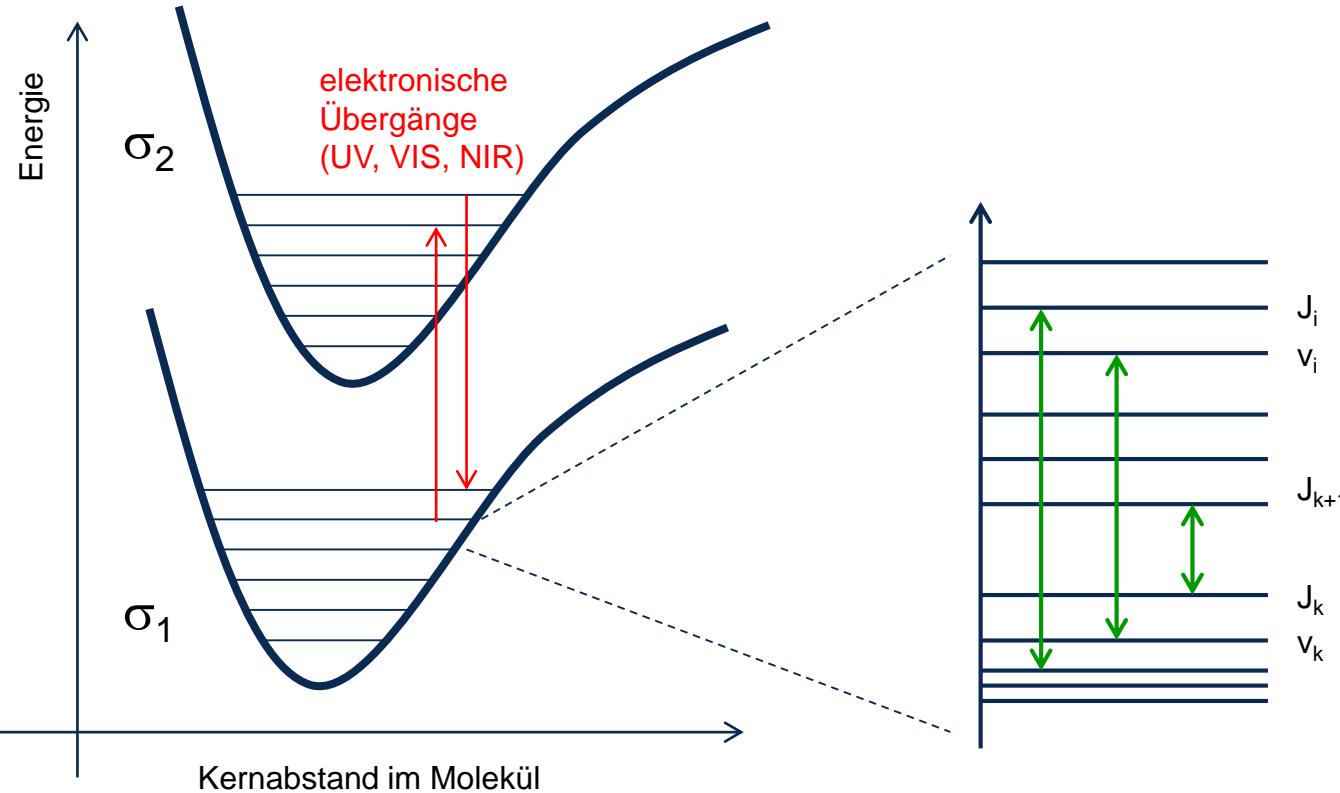


Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen



Strahlungsbezogene Energieübergänge in Atomen und Molekülen

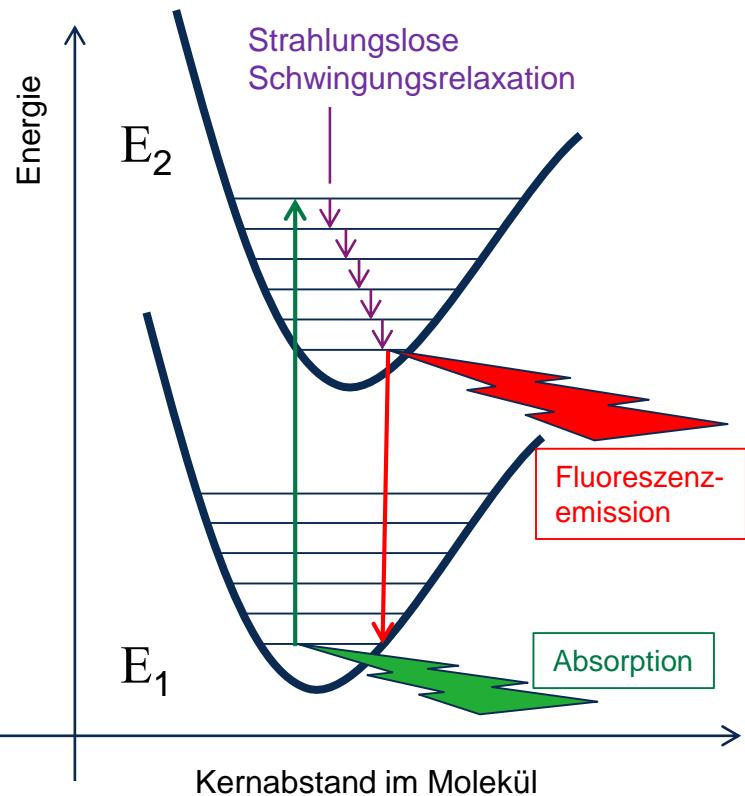
Elektronische Übergänge mit Rotations- und Schwingungsübergängen



Rotations- und
Schwingungs-
Übergänge
(IR)



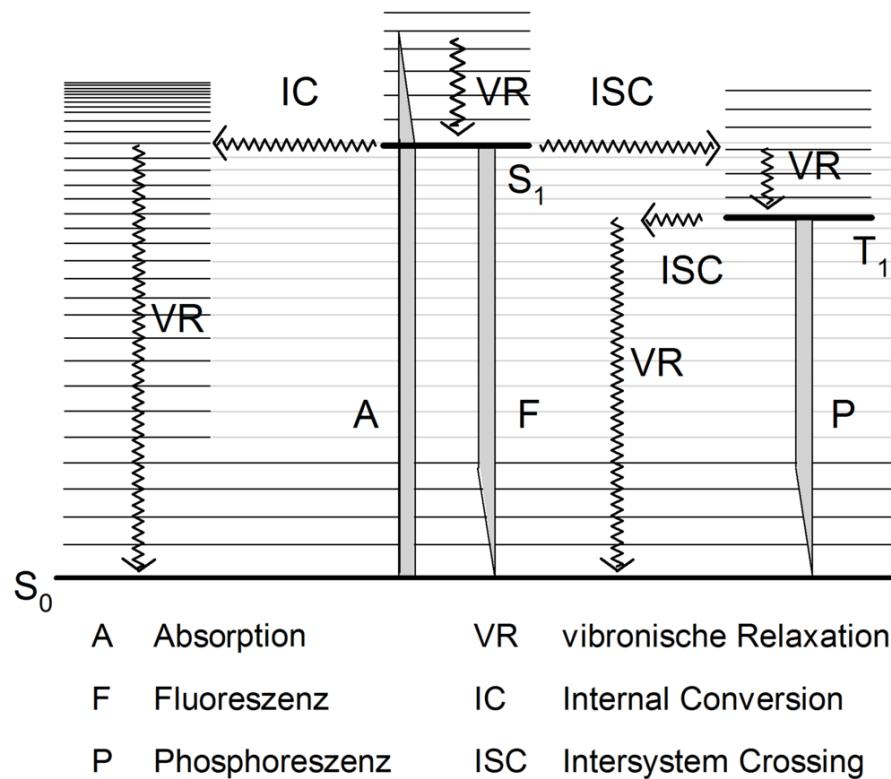
Fluoreszenz



- Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron in einen höheren Energieniveau 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



A Absorption

F Fluoreszenz

P Phosphoreszenz

VR vibronische Relaxation

IC Internal Conversion

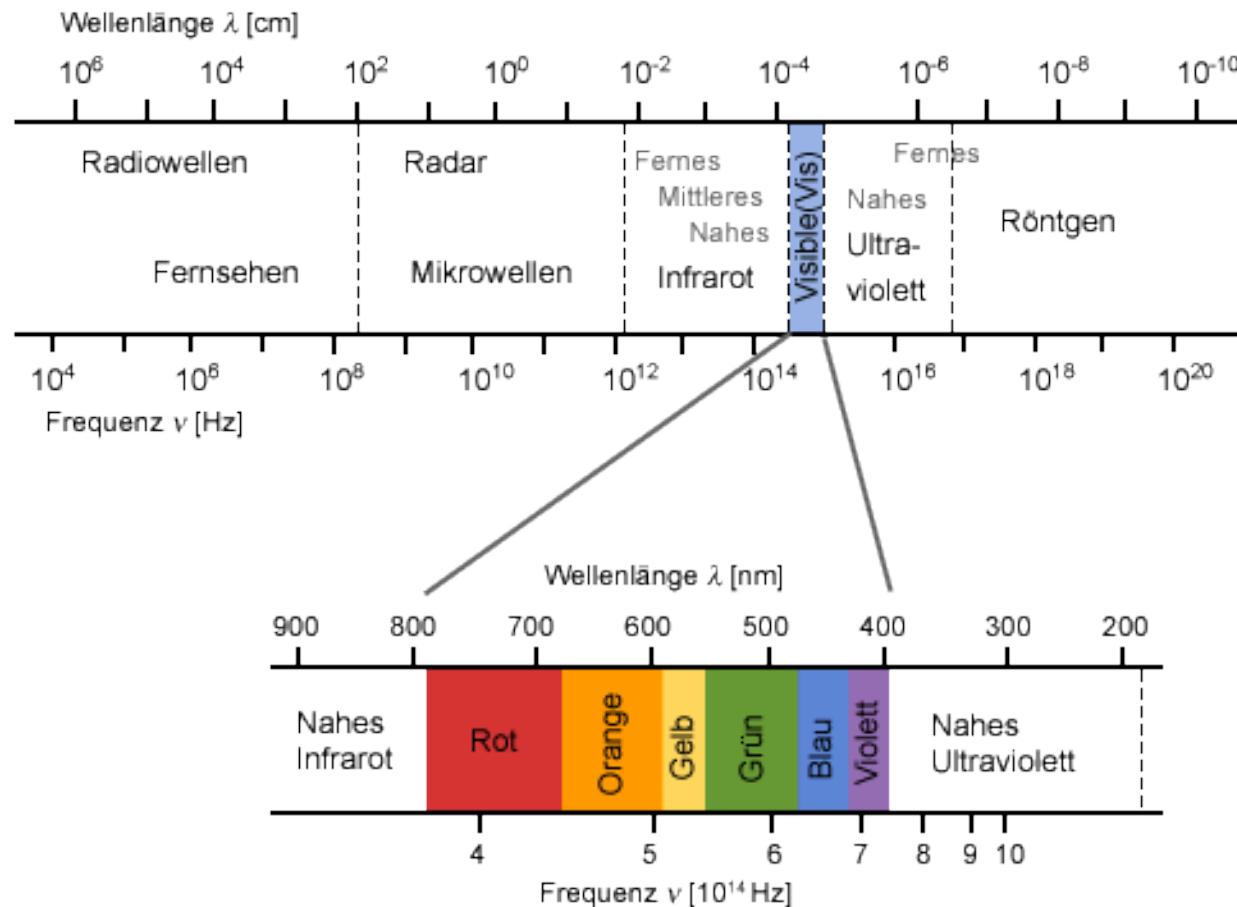
ISC Intersystem Crossing



UV/VIS/NIR-Spektroskopie

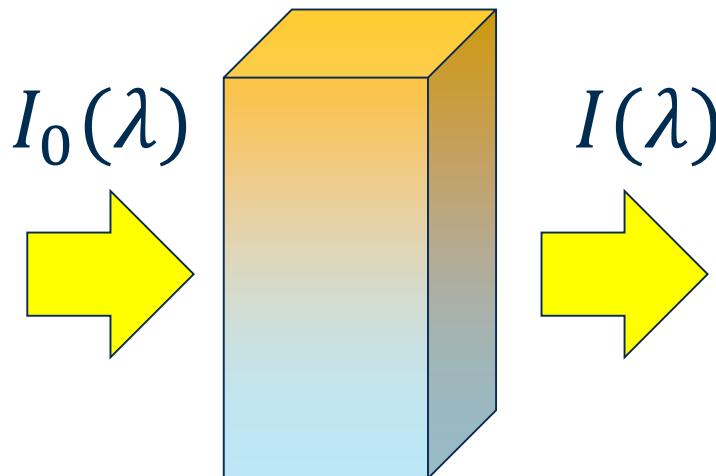


UV/VIS/NIR-Spektrum



Lichtschwächung in molekularen Lösungen

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

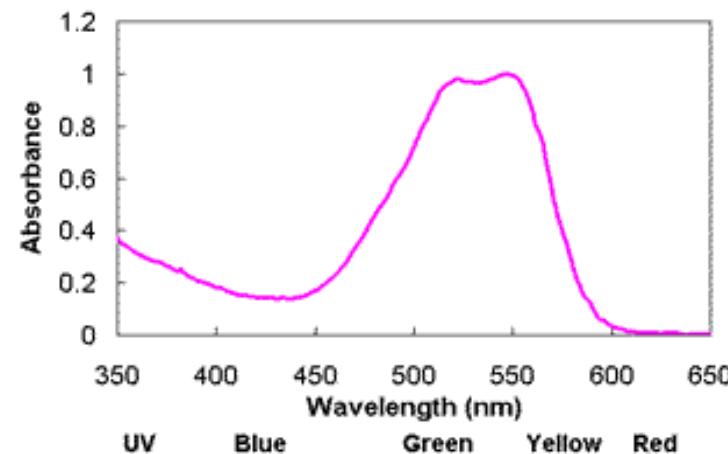
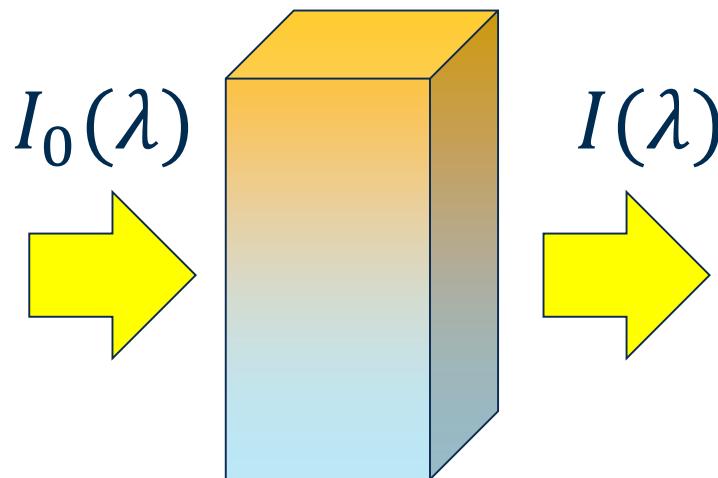


Voraussetzungen:

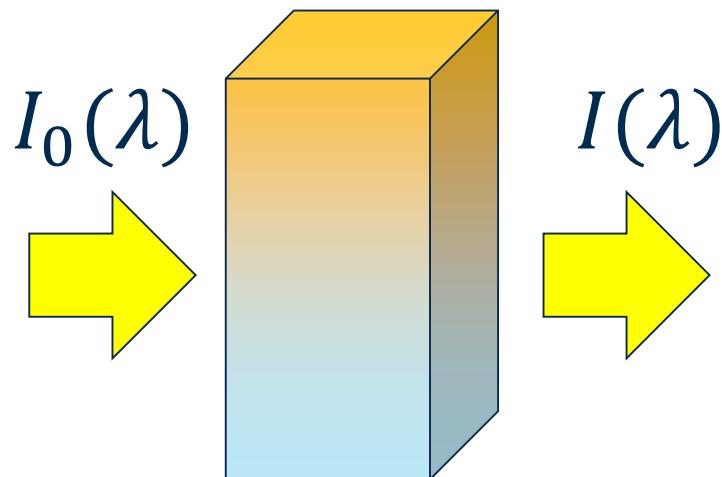
- Das Licht breitet sich geradlinig aus. Das heißt, es gibt keine zusätzlichen Lichtverluste, etwa durch Streuung an Partikeln oder Grenzflächen.
- Die Probe ist durchstrahlbar. Das heißt, die optische Dichte und die Probendicke sind so beschaffen, dass das durchgehende Licht für den Detektor noch hinreichend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



Lichtschwächung in molekularen Lösungen



Lichtschwächung in molekularen Lösungen



Transmission

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

Absorption

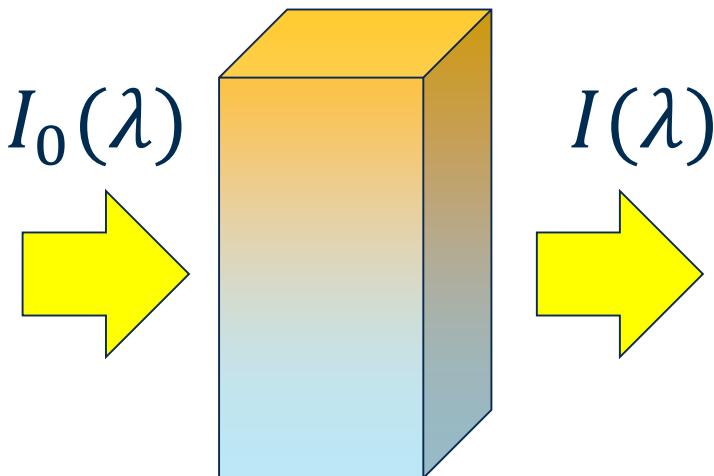
$$A(\lambda) = 1 - T(\lambda)$$

Extinktion

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

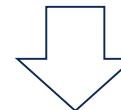


Das Beer-Lambert-Gesetz



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

μ - linearer Schwächungskoeffizient in mm^{-1}

μ_m - linearer molarer Schwächungskoeffizient in $mm^{-1}/(mol/l)^{-1}$

c - Stoffkonzentration in mol/l

d - Probendicke in mm



Durchlicht-Spektroskopie

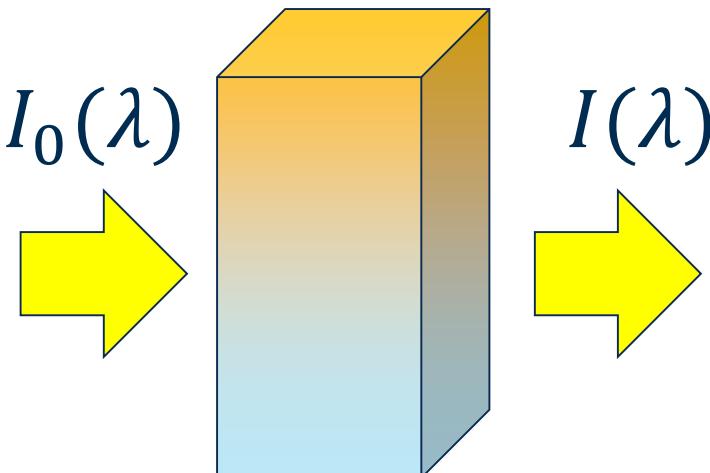
Für eine Spezies:

$$a(\lambda) = c\mu_m(\lambda)$$

Für mehrere Spezies:

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

Auswahl von K Wellenlängen (Index k)



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

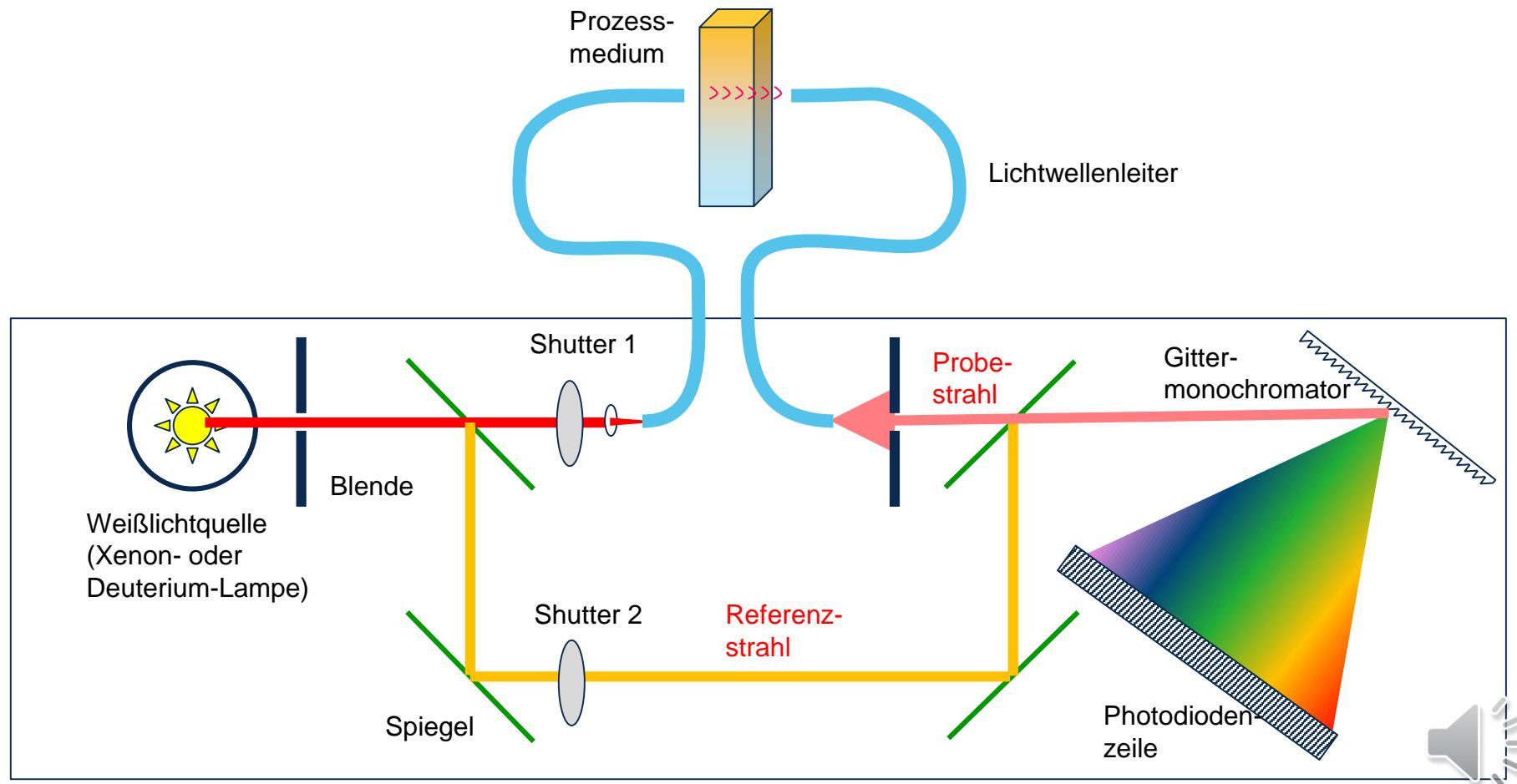
Lösung eines Gleichungssystems:

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

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



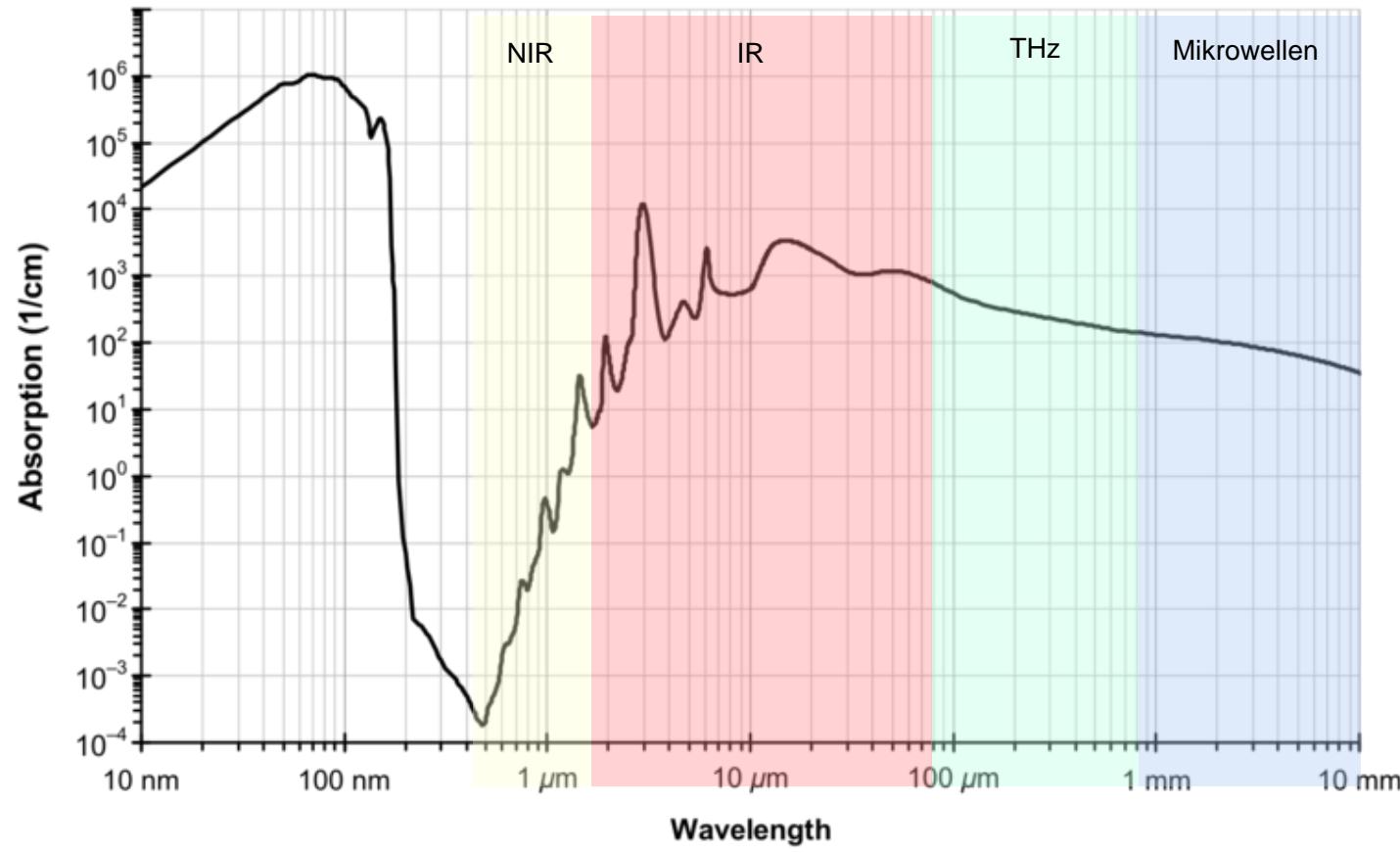
Laborphotospektrometer



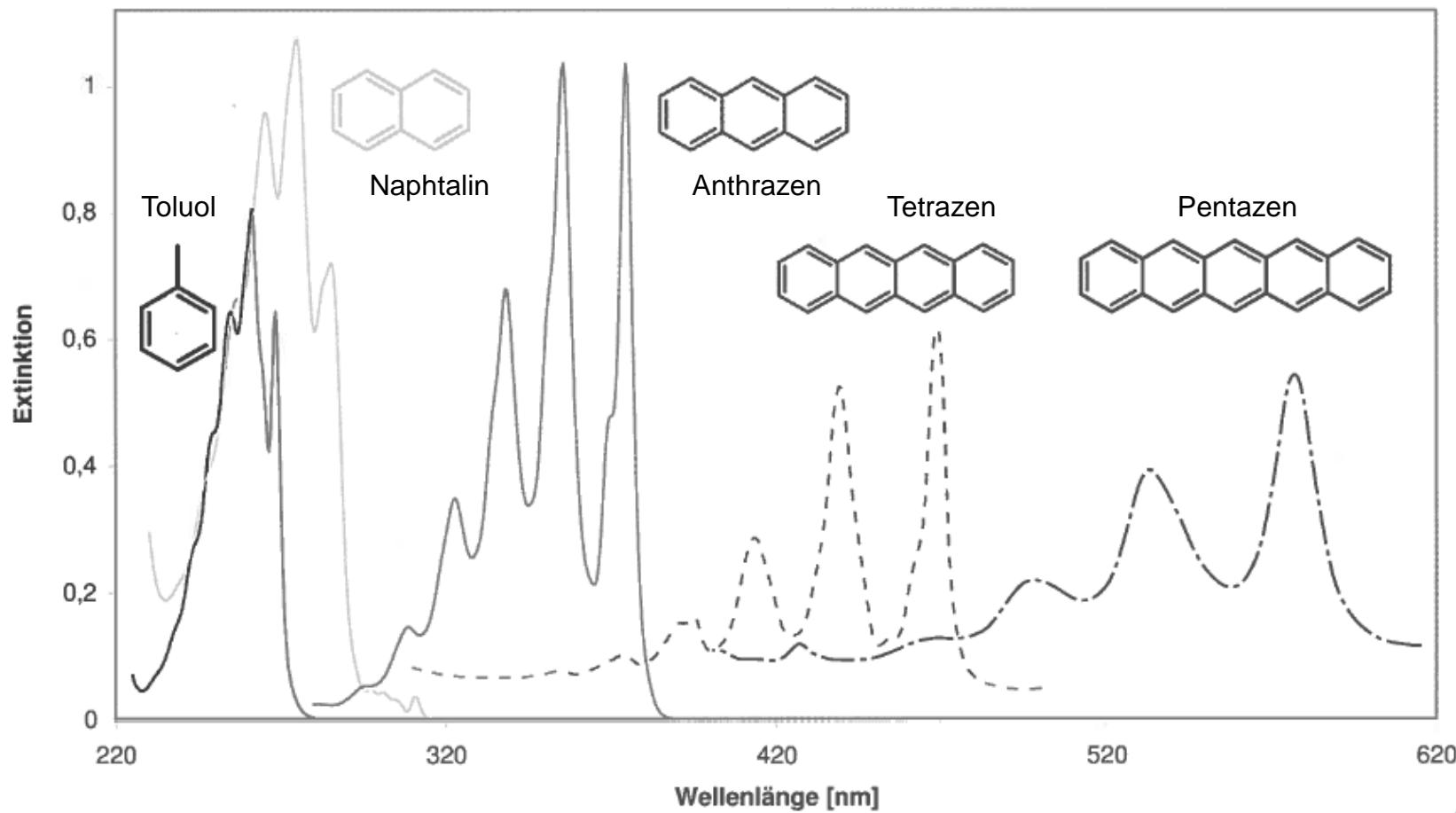
Prozessspektrometer mit Faseranschluss und
USB-Interface



Absorptionsspektrum von Wasser



Absorptionsspektren polyzyklischer Aromate



Quelle: R. Kessler, Prozessanalysetechnik



IR-Spektroskopie



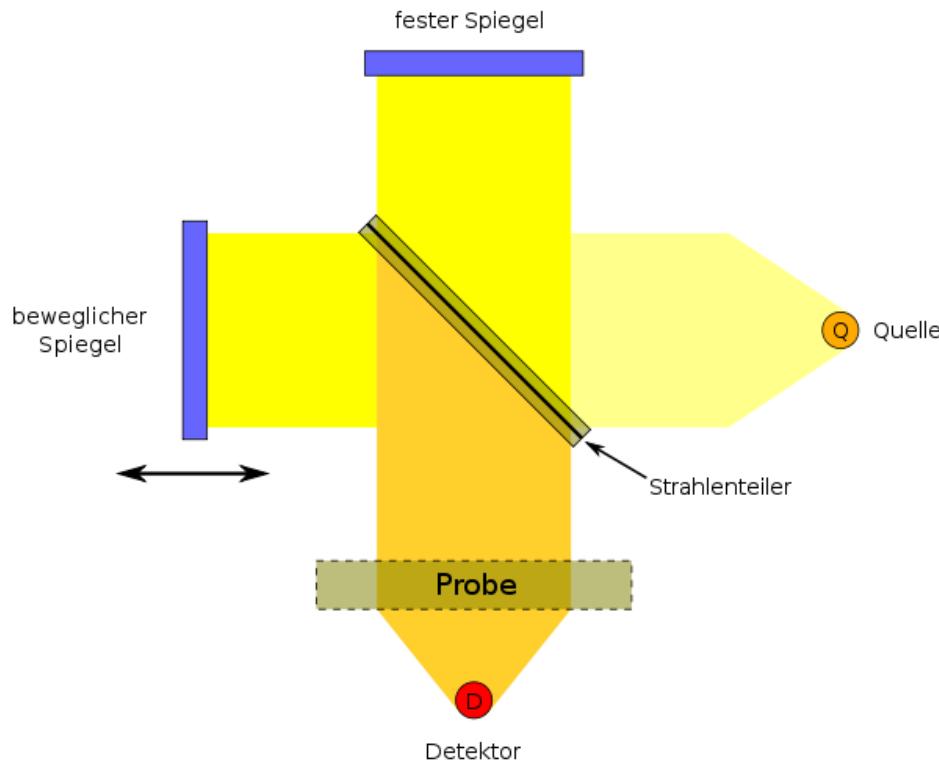
FTIR-Spektroskopie



- 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 disperse Elemente sondern mittels einer Interferometertechnik bewerkstellt



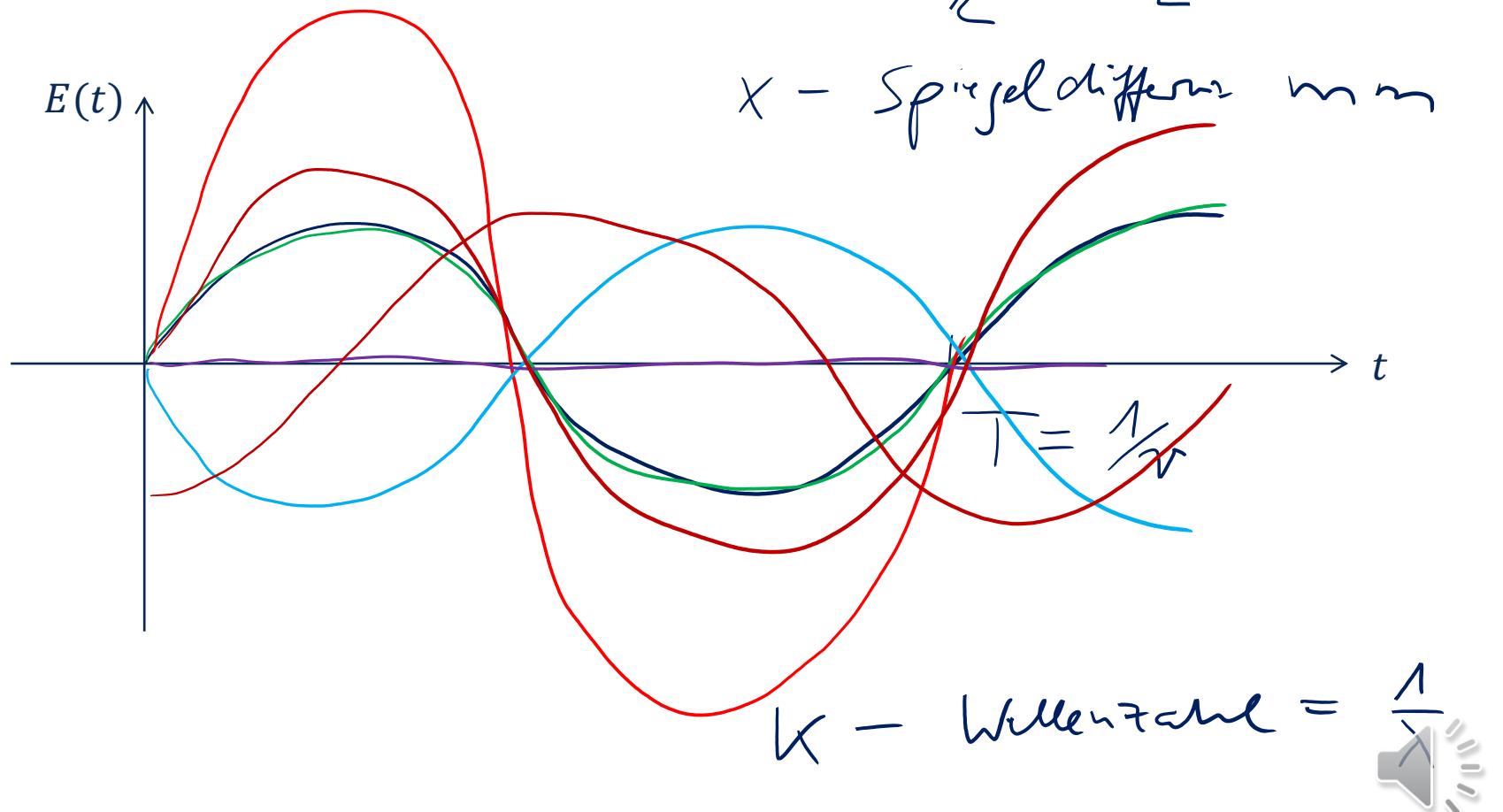
FTIR-Spektroskopie



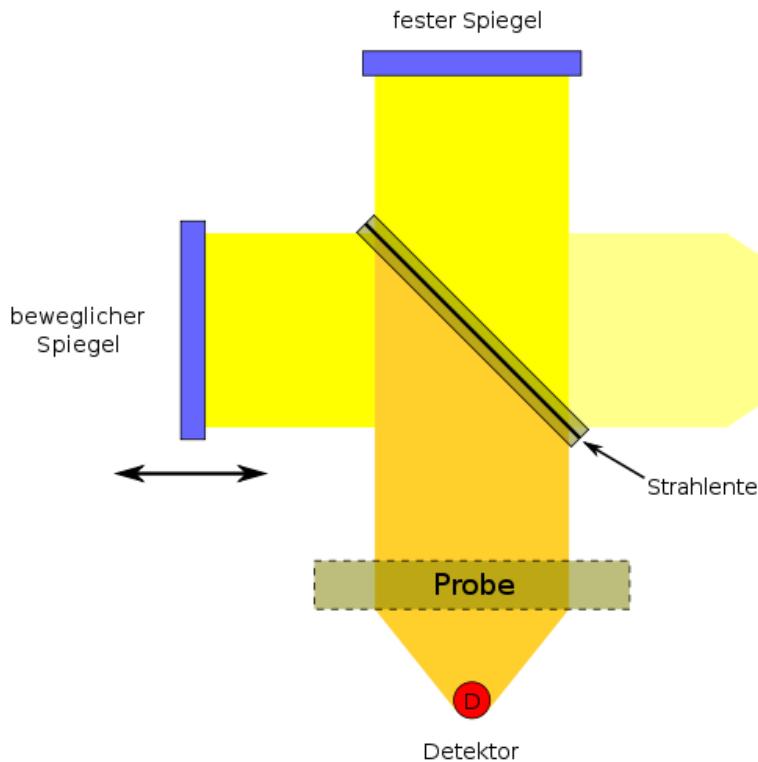
- Das IR-Licht wird in einem Michelson-Interferometer mittels Spiegel und Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt und am Detektor zur Interferenz gebracht.
- Das Interferenzsignal (1 Intensitätsmesswert!) wird als Funktion der Auslenkung des beweglichen Spiegels aufgezeichnet.
- Das Spiegelauslenksignal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



FTIR-Spektroskopie



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

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

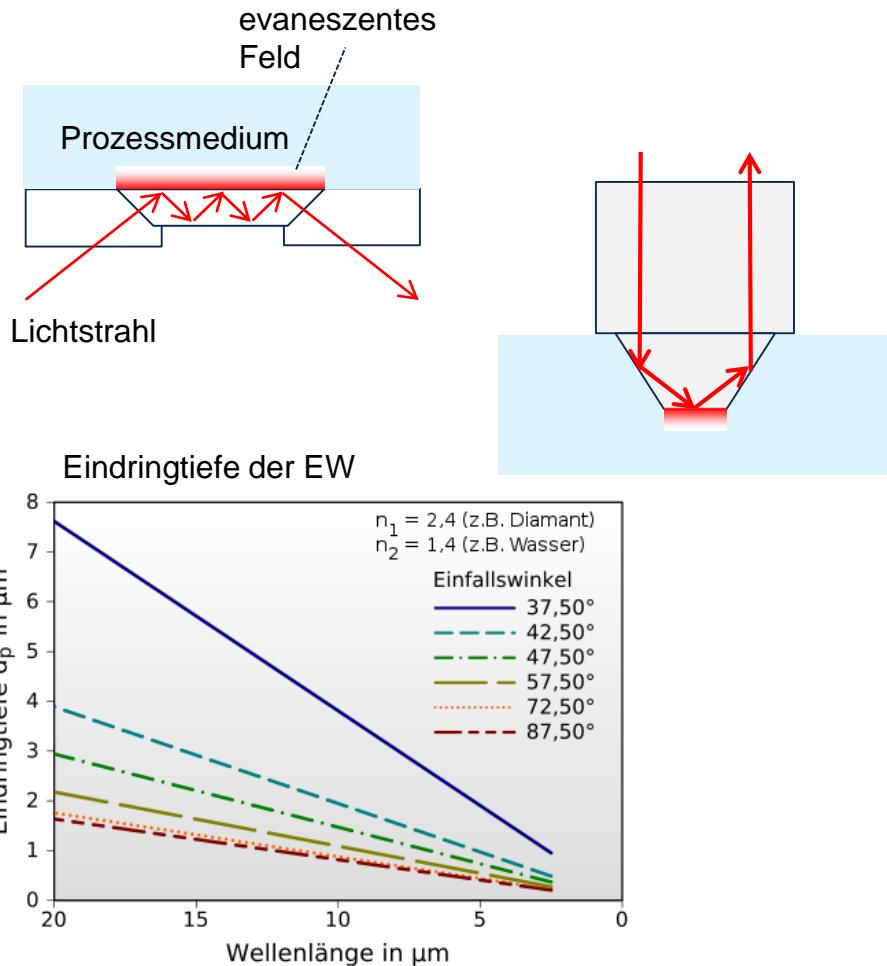
Für polychromatisches Licht gilt demnach

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

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



FTIR-Spektroskopie mit ATR-Sonde



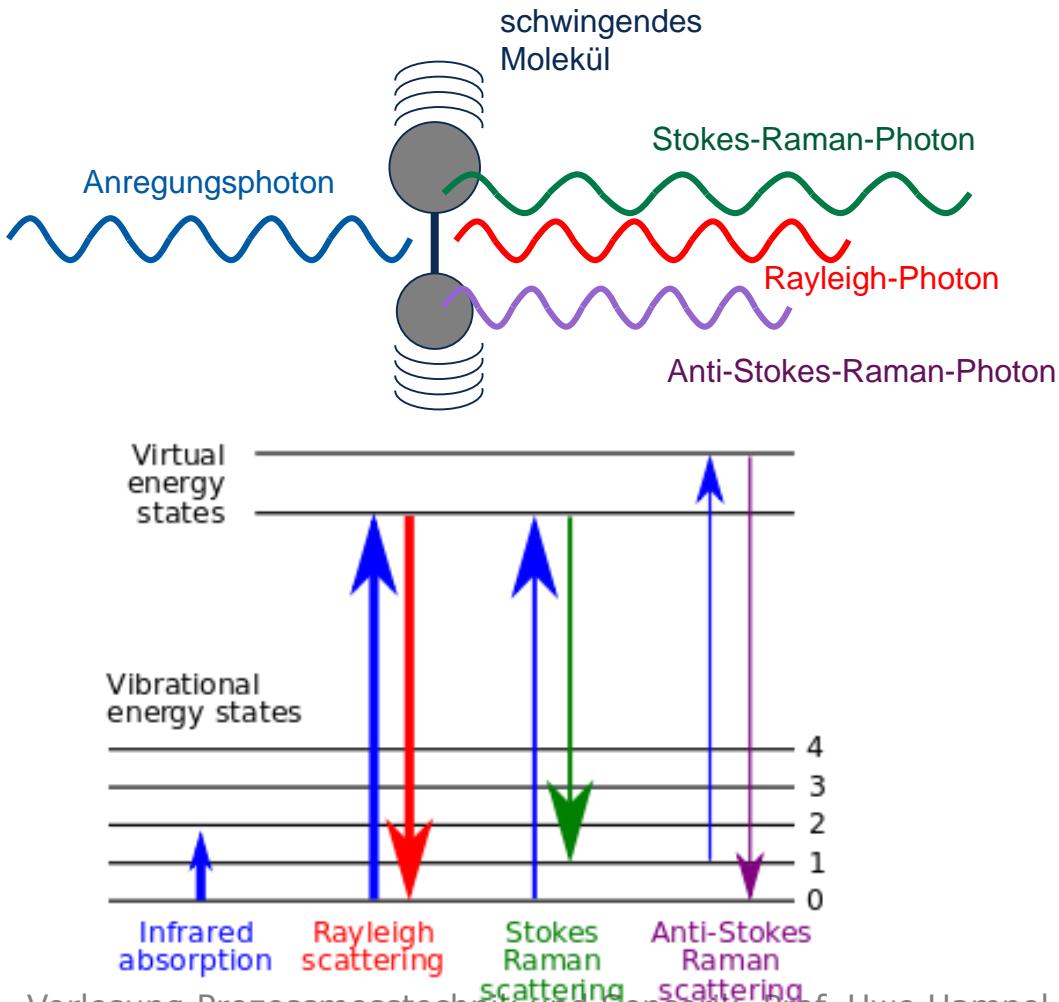
- IR-Licht wird in Lösungen stark absorbiert. Eine Schwächungsmessung an dicken Schichten, wie in der UV/VIS/NIR-Spektroskopie, ist nicht möglich.
- In einer ATR-Sonde (attenuated total reflexion) wird das Licht vielfach an einem Brechindexübergang zum Prozessmedium reflektiert.
- Die in das Medium eindringende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



Raman-Spektroskopie



Raman-Spektroskopie

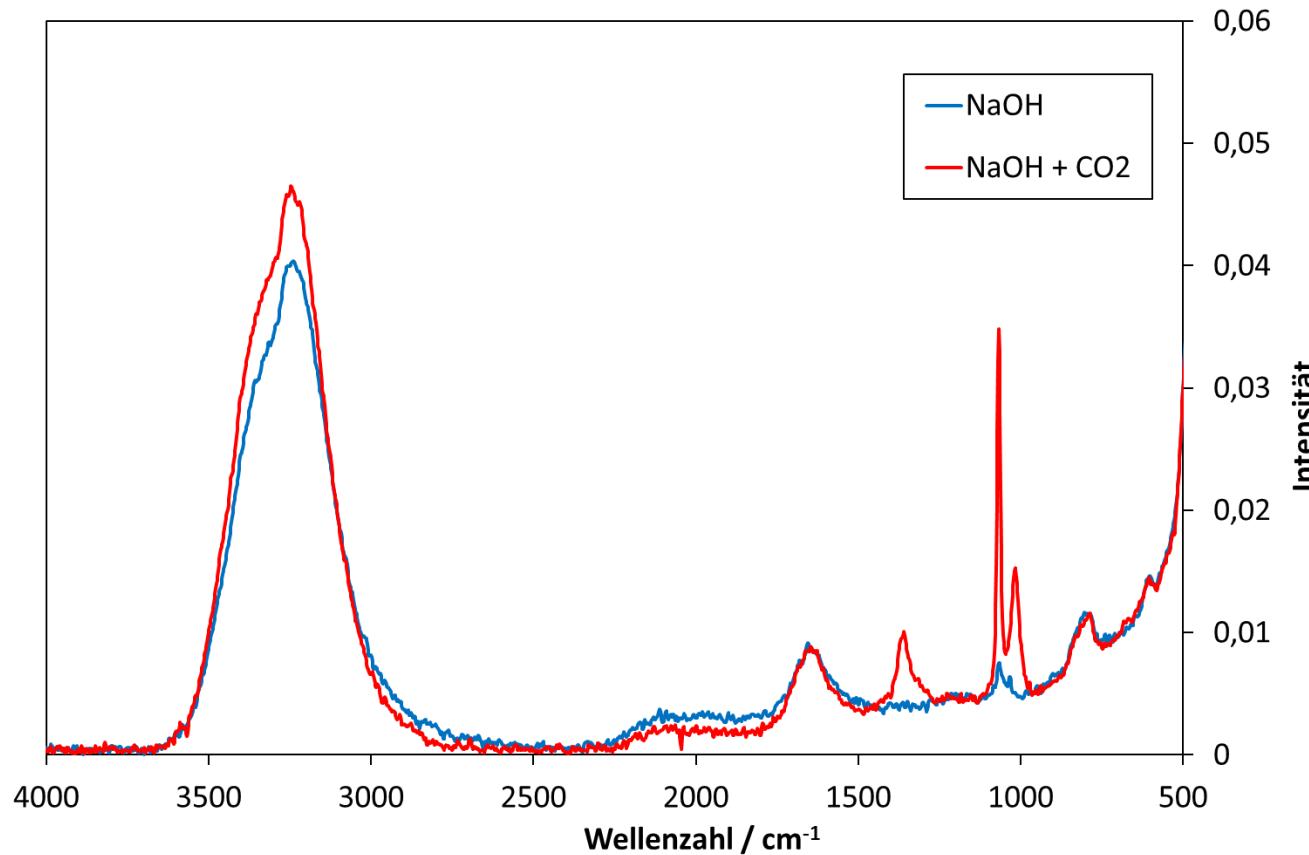


- Licht wird an einem schwingenden Molekül gestreut.
- Das meiste Licht wird elastisch, das heißt, ohne Frequenzveränderung gestreut (Rayleigh-Streuung).
- Bei unelastischer Streuung wird entweder Energie des Lichtquants in Schwingungsenergie des Moleküls umgesetzt (Stokes-Streuung) oder das elektromagnetische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

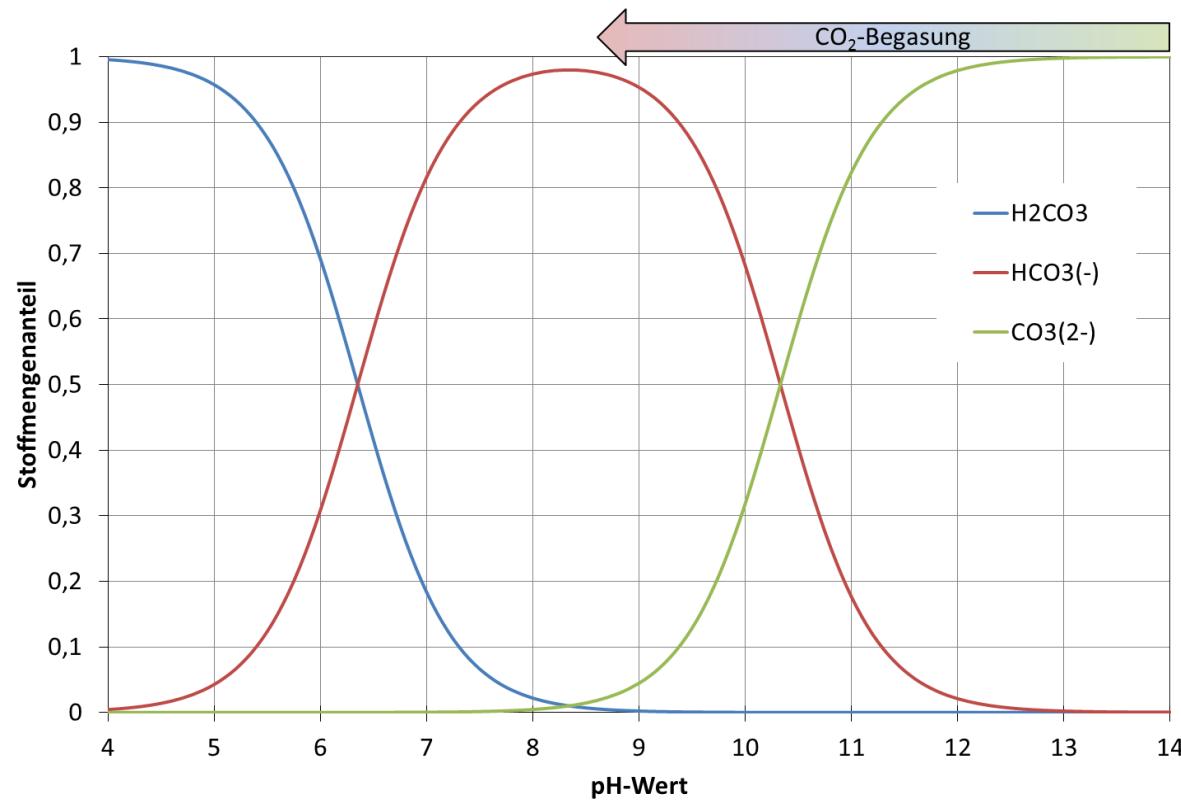
$$I_{\text{Anregung}} \approx 10^4 I_{\text{Rayleigh}} \approx 10^4 I_{\text{Raman}}$$



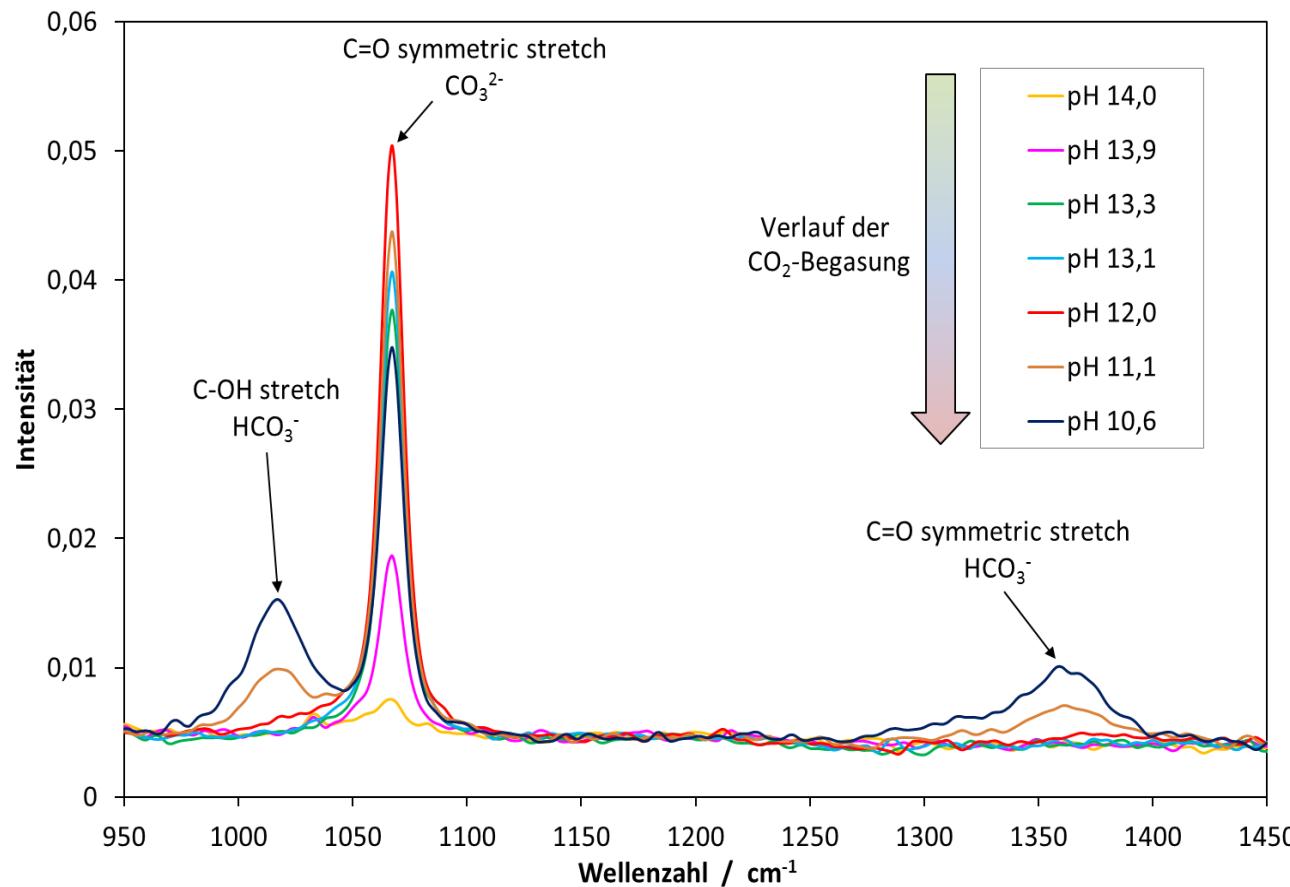
Beispiel: Raman-Spektrum von NaOH-Lösung bei Begasung mit CO₂



Hägg-Diagramm der Kohlensäure



Beispiel: Raman-Spektrum von NaOH-Lösung bei Begasung mit CO₂



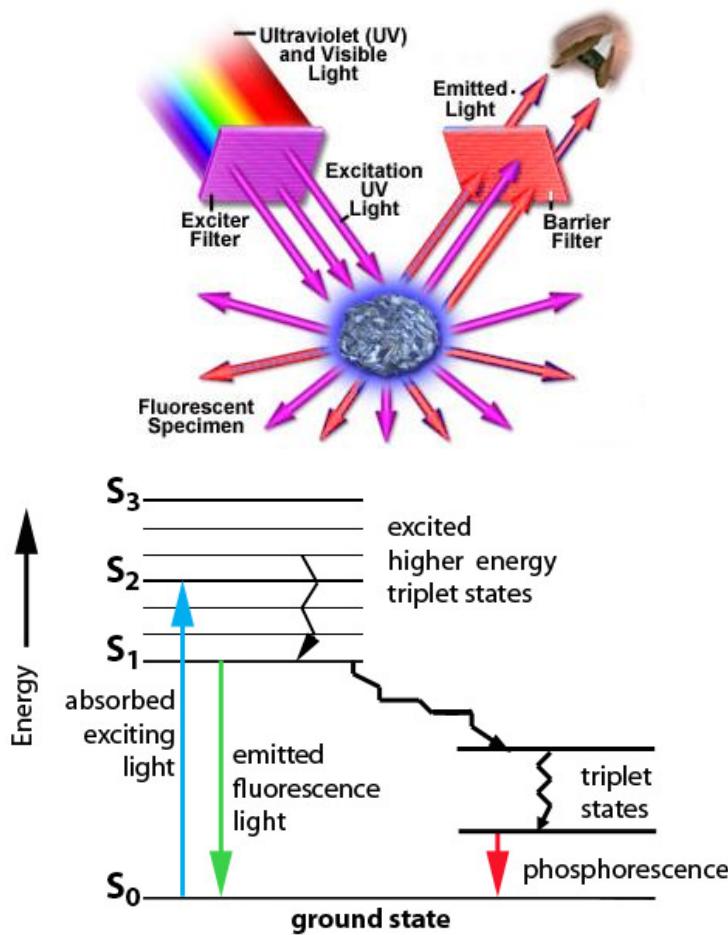
Raman-Spektroskopie



Fluoreszenzspektroskopie



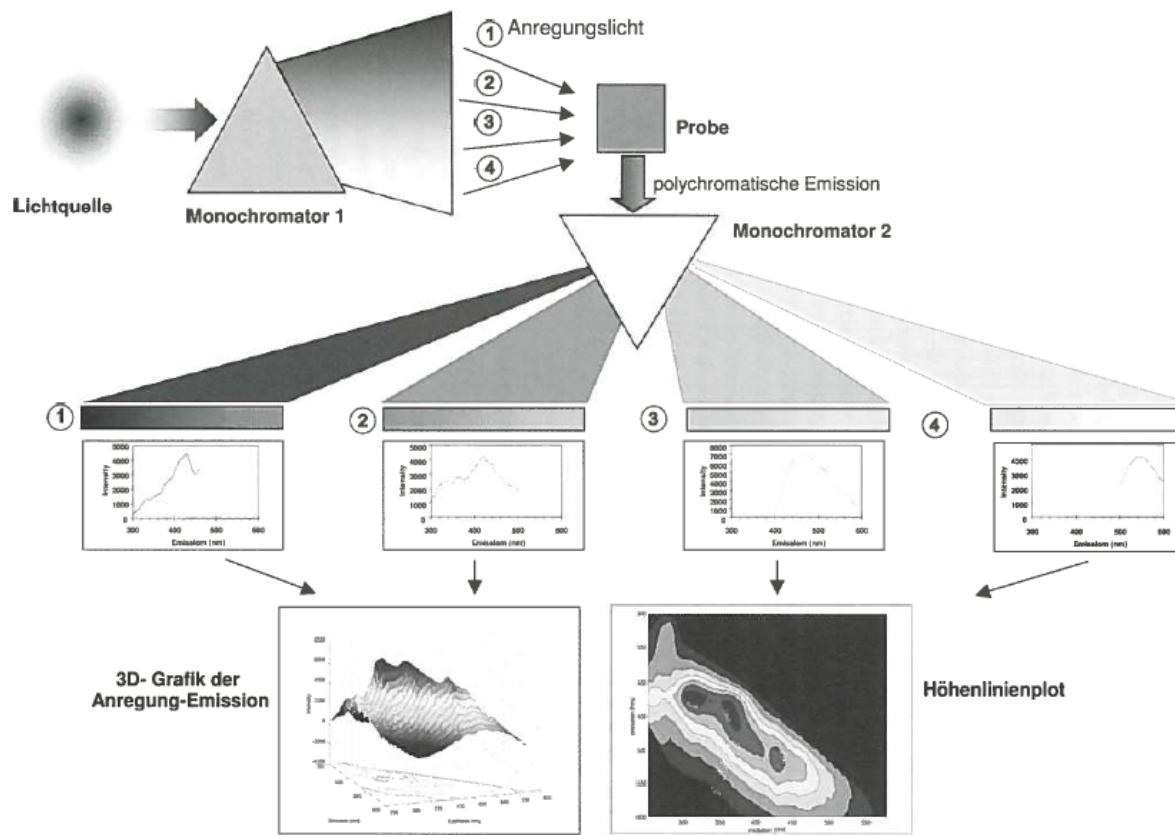
Fluoreszenz-Spektroskopie



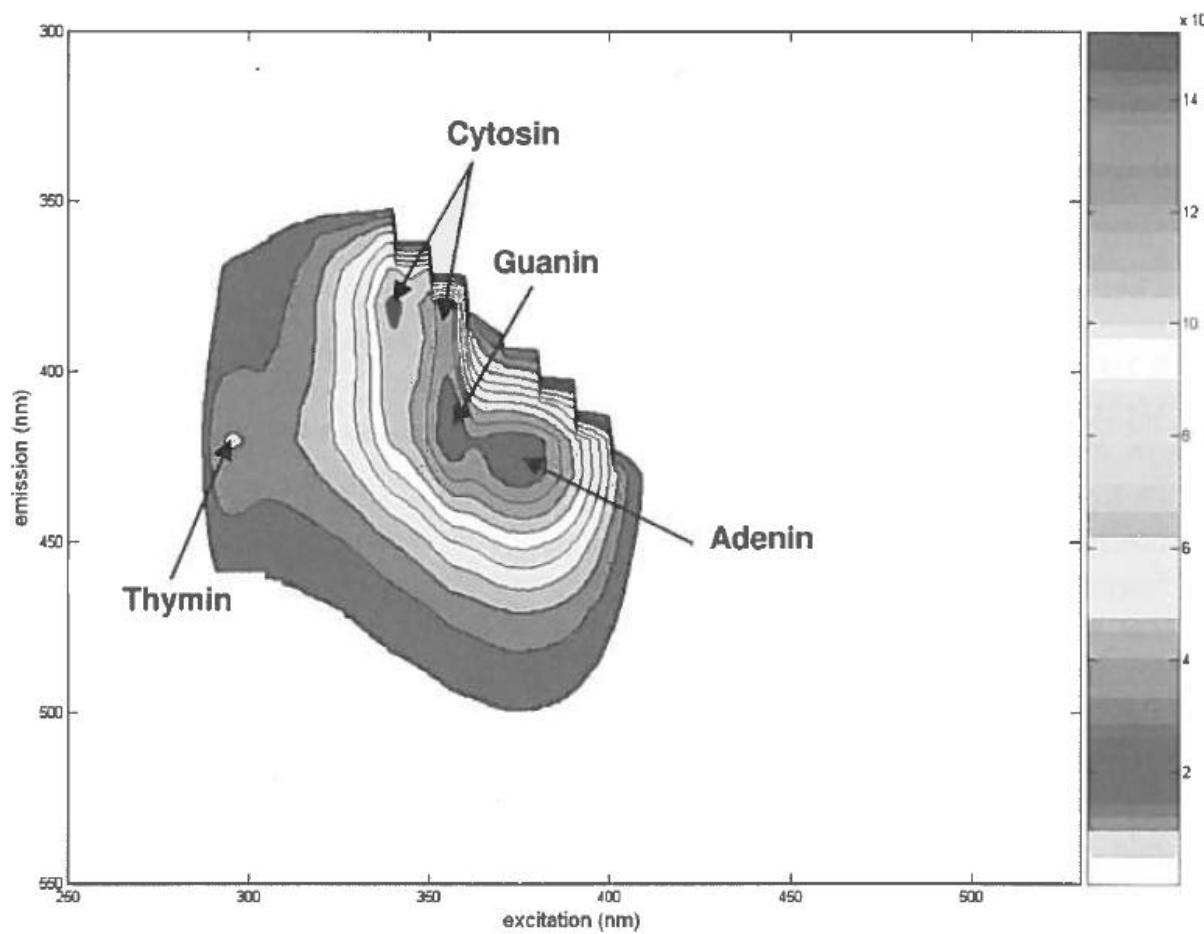
- Die Fluoreszenzabstrahlung fluoreszenzaktiver Stoffe ist für den jeweiligen Stoff charakteristisch. Sie kann für Stoffidentifikation und Stoffquantifizierung angewendet werden.
- Fluoreszenzmarkierung erlaubt das Verfolgen von Partikeln oder Fluidvolumina in Strömungen und Prozessen.
- Das Löschen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



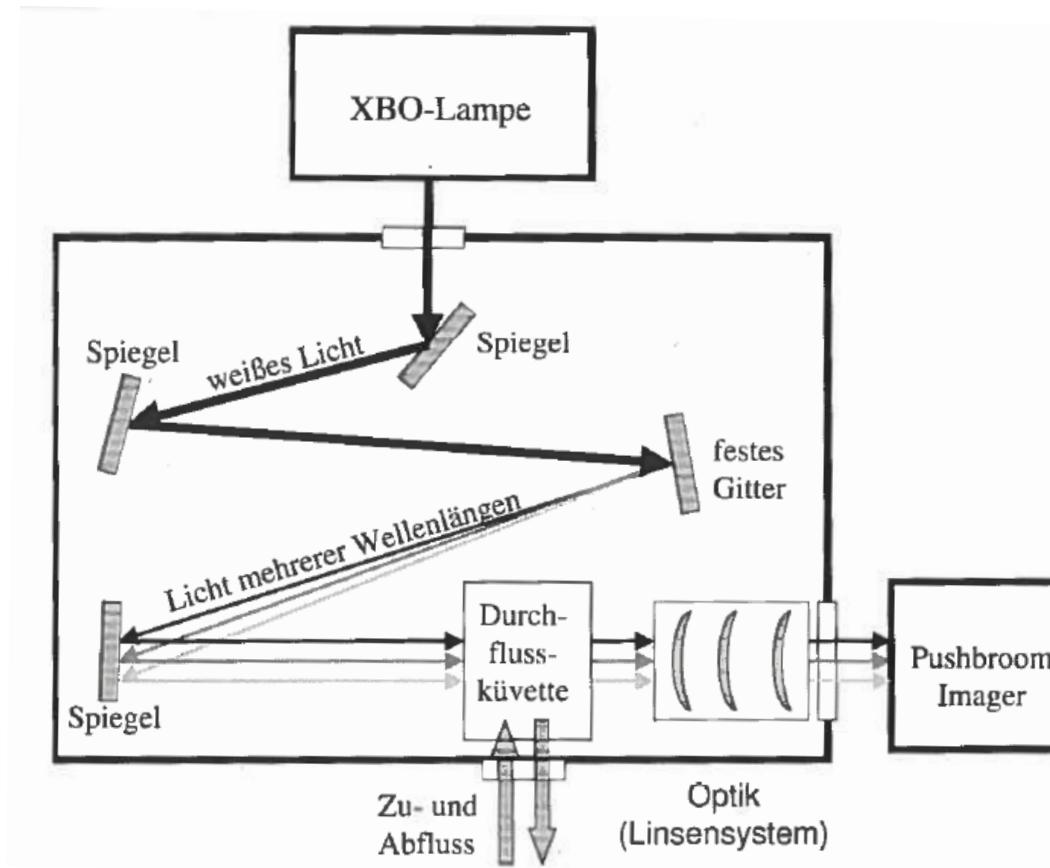
Simultane Anregungs- und Emissions-Fluoreszenzspektroskopie



Fluoreszenz-Spektroskopie – Beispiel DNA



Anregungs- und Emissions-Fluoreszenz-Spektrometer ohne bewegliche Teile



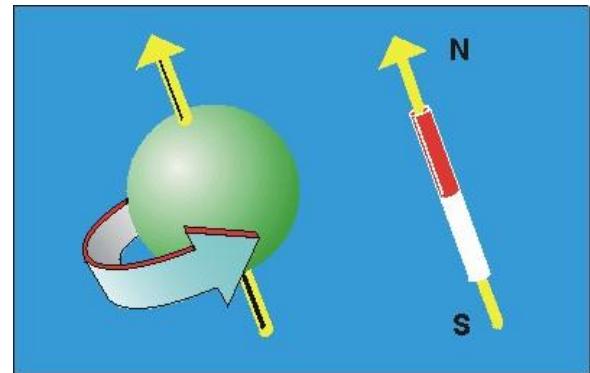
NMR-Spektroskopie



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)



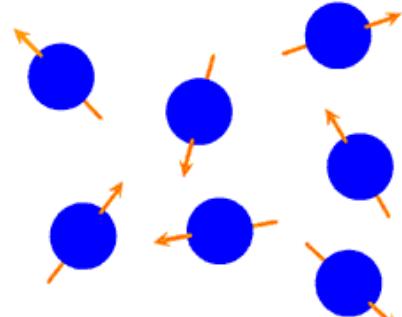
Grundprinzip: Messung der Kernspinresonanz

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

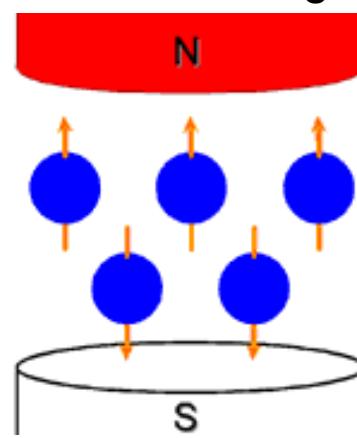


Grundprinzip: Messung der Kernspinresonanz

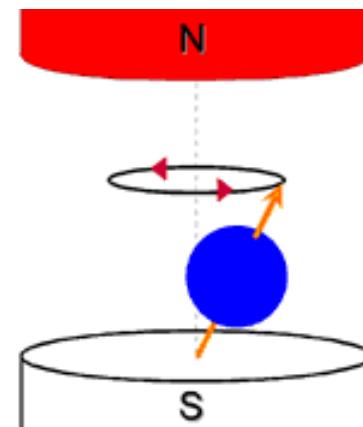
Thermisches Gleichgewicht



Orientierung

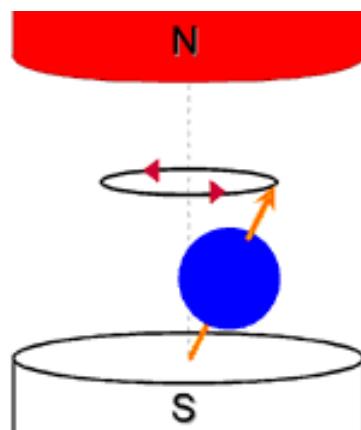


Präzession



Grundprinzip: Messung der Kernspinresonanz

Präzession



Gyromagnetisches Verhältnis

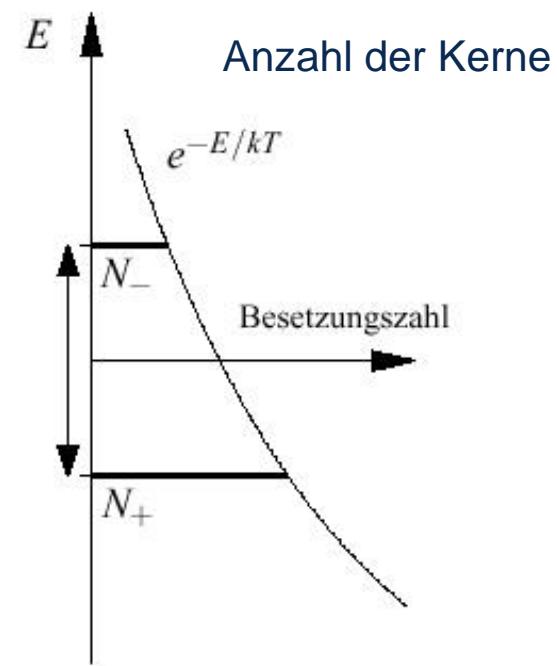
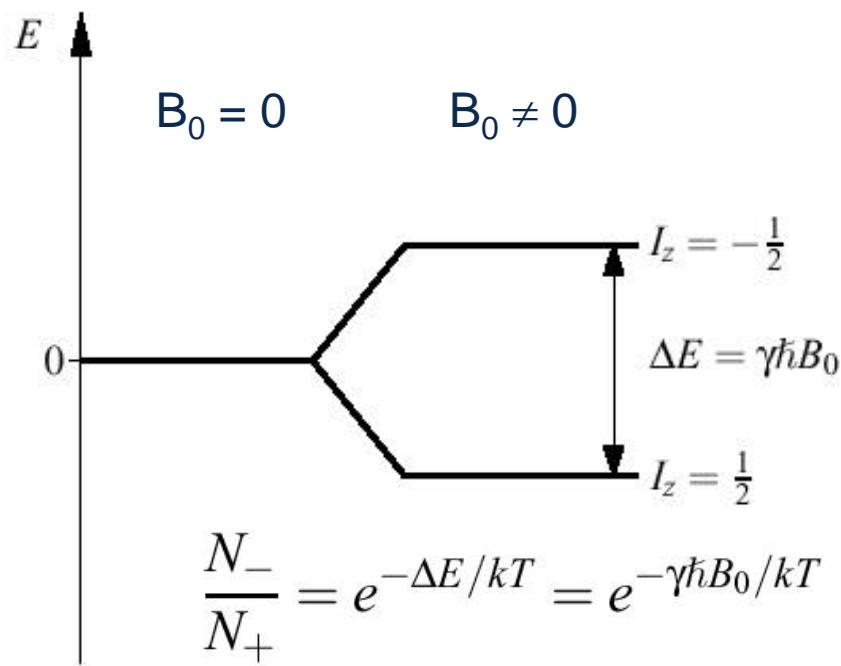
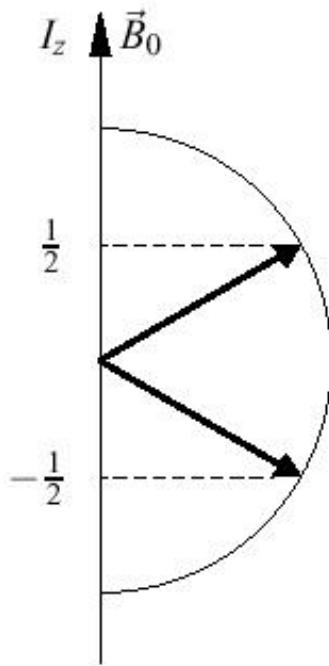
$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0$$

Larmor-Frequenz (MHz)

Magnetfeldstärke (T)



Spinpolarisation: Stephan-Boltzmann-Verteilung

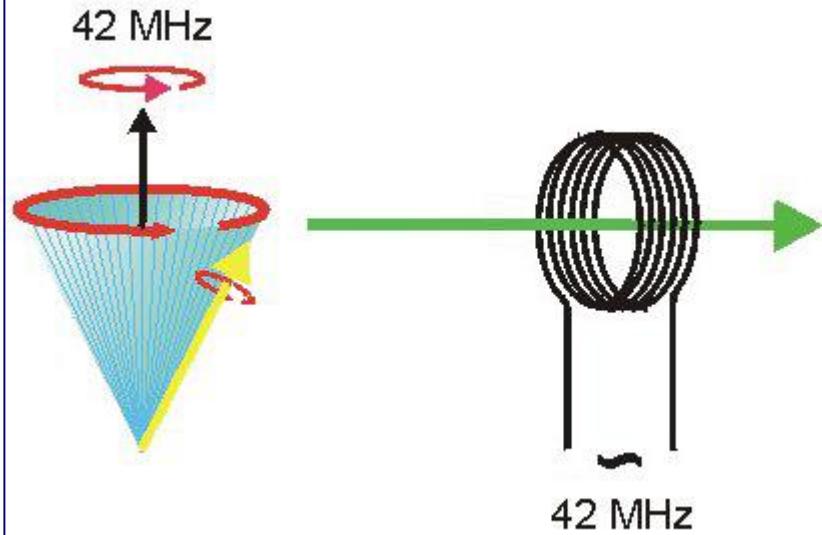
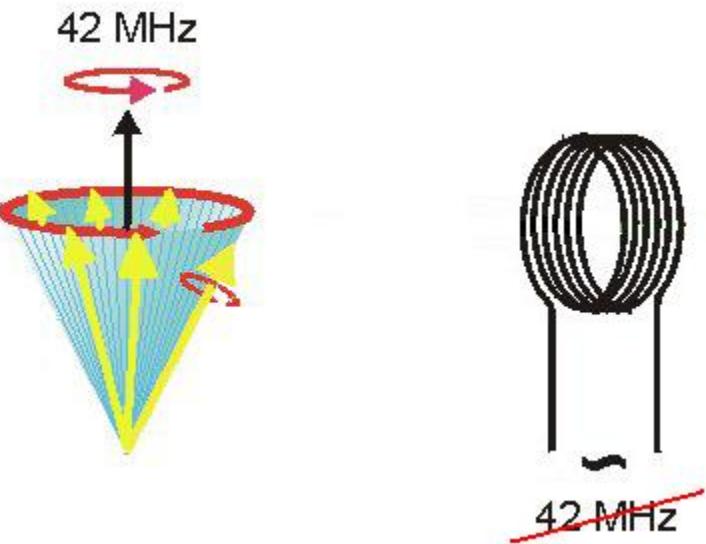


$$(k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K})$$

Stärkeres Magnetfeld \Rightarrow höhere Lamorfrequenz \Rightarrow höheres Signal



Nachweis der Spinpräzession



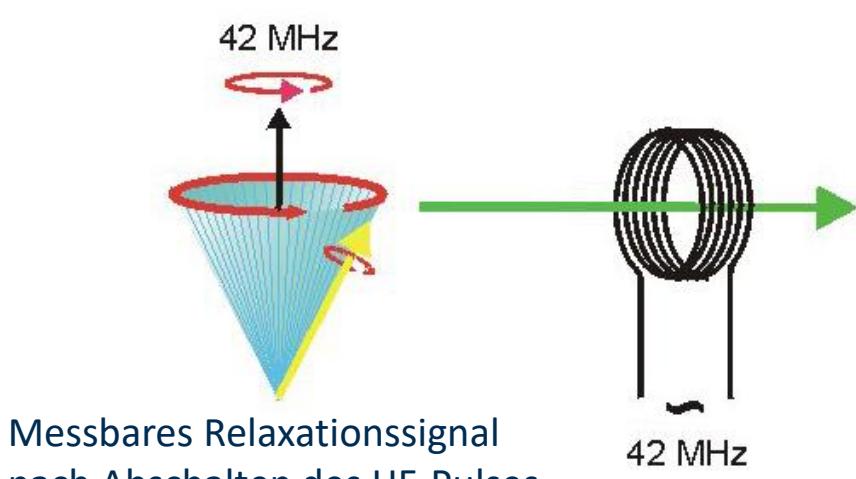
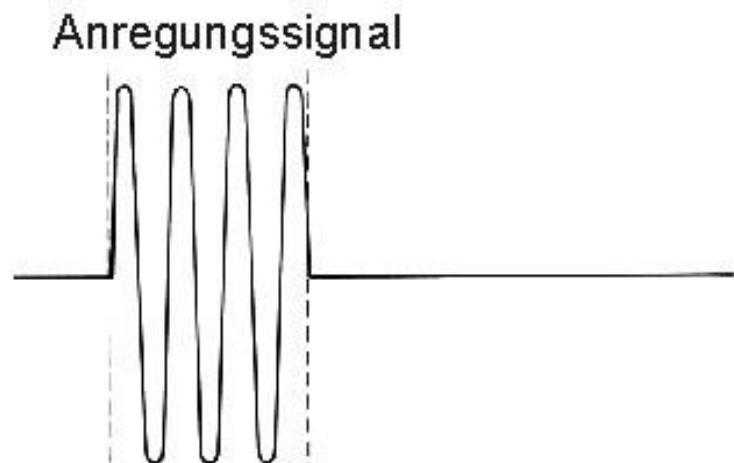
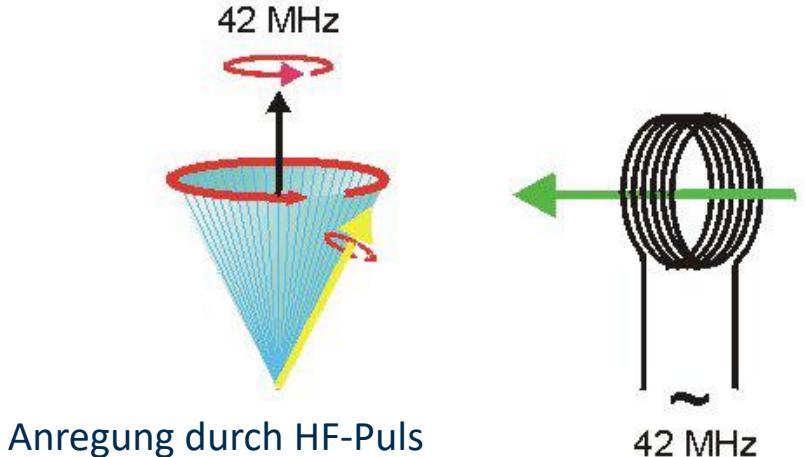
Spinpräzession nicht messbar, da Spins im thermischen Gleichgewicht nicht phasensynchronisiert sind



Synchronisierung der Spinrotation notwendig!



Nachweis der Spinpräzession



Spinrelaxation

T₁-Zerfall (Längsrelaxation): M_z↑

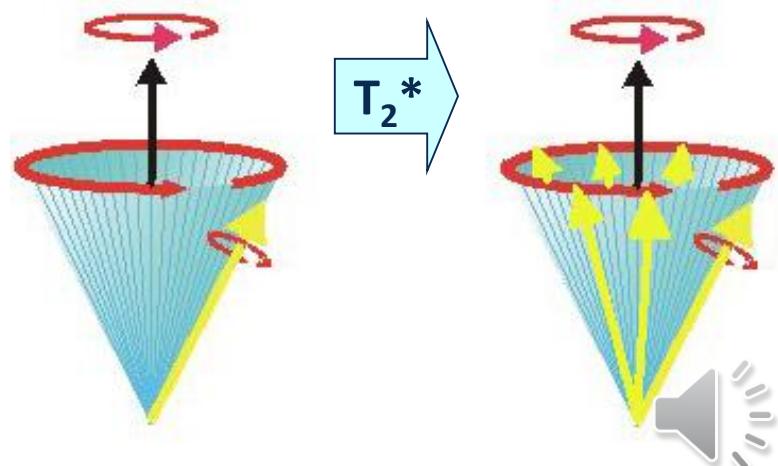
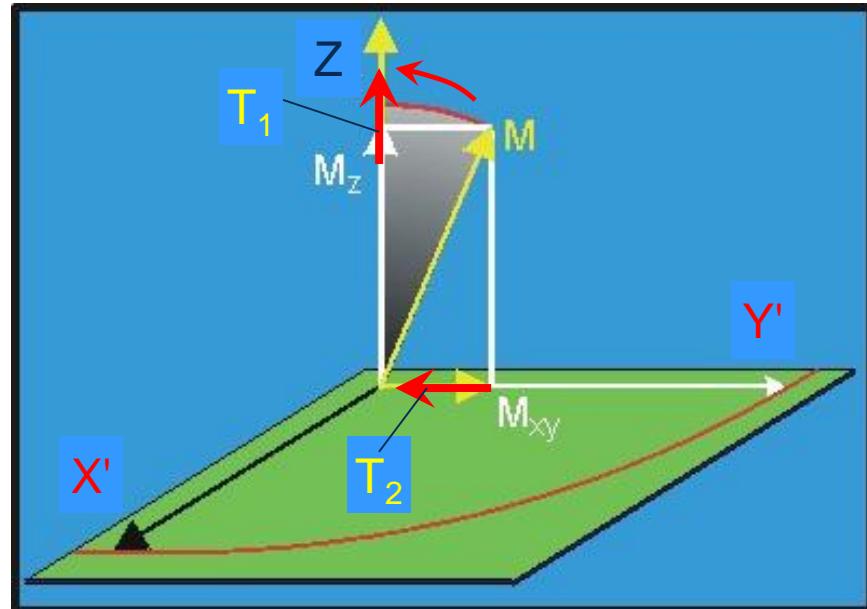
Relaxierung in z-Richtung durch Energieabgabe

T₂-Zerfall (Querrelaxation): M_{xy}↓

Langsame Dephasierung in XY-Ebene durch Molekülstöße

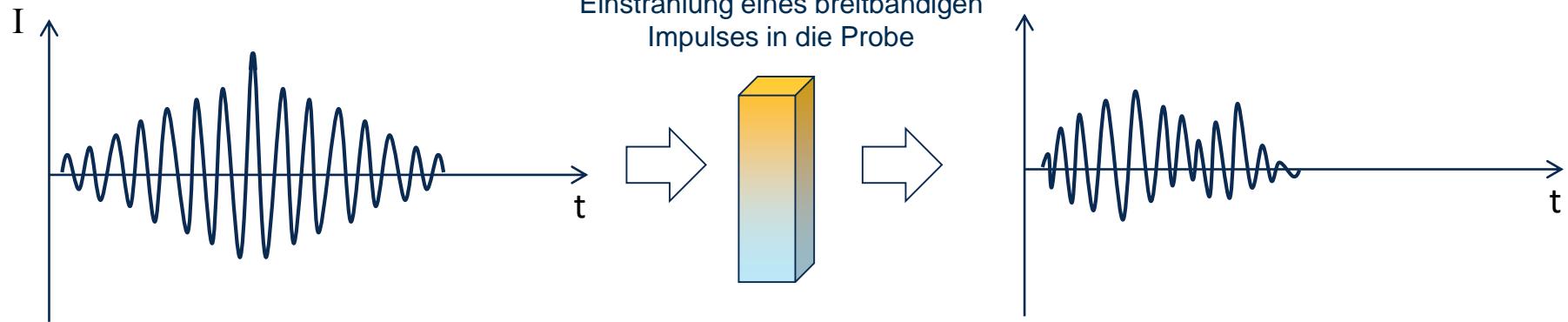
T₂*-Zerfall:

Schnelle Dephasierung in der XY-Ebene durch lokale Feldinhomogenitäten

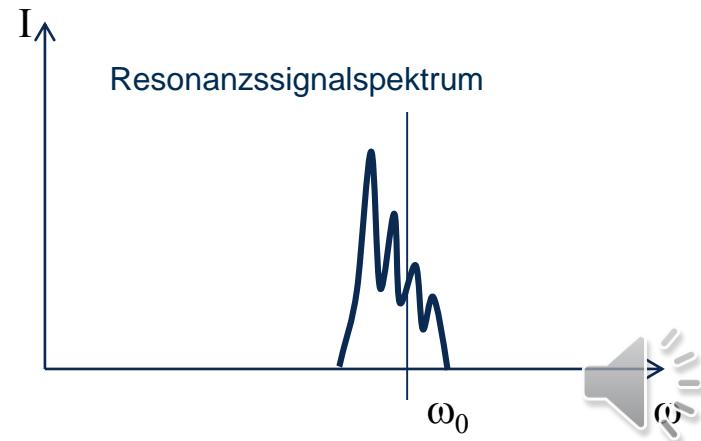
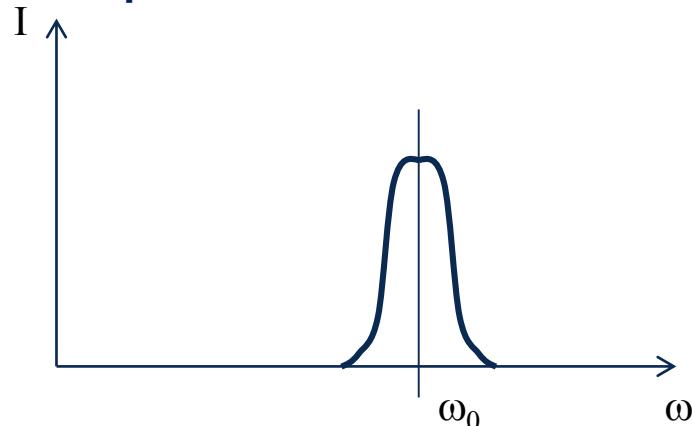


Fourier-Transform NMR-Spektroskopie

Zeitbereich



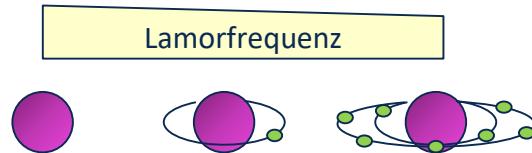
Frequenzbereich



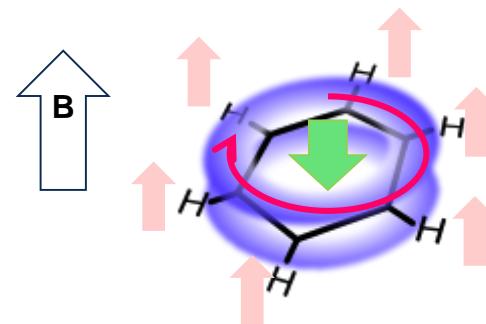
NMR-Spektroskopie: chemische Verschiebung

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

Abschirmung durch Elektronen



Ringstromeffekt in Aromaten



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

Weitere Effekte:

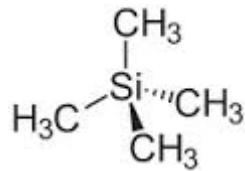
- Intermolekulare Wechselwirkung (Wasserstoffbrücken, Lösungsmittel)
- elektrische Feldeffekte durch starke polare Gruppen
- magnetische Anisotropie durch intramolekulare Verbindungsgeometrien



NMR-Spektroskopie: chemische Verschiebung

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

- Für jede Kernart gibt es Referenzsubstanzen.
- Für ^1H , ^{13}C und ^{29}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]
H ₃ C–	0,9
H ₃ C–Vinyl–R ₃	1,6
H ₃ C–Ar	2,3
H ₃ C–CO–R	2,2
H ₃ C–OR	3,3
R ₂ C–CH ₂ –CR ₂	1,4
–C–CH ₂ –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

