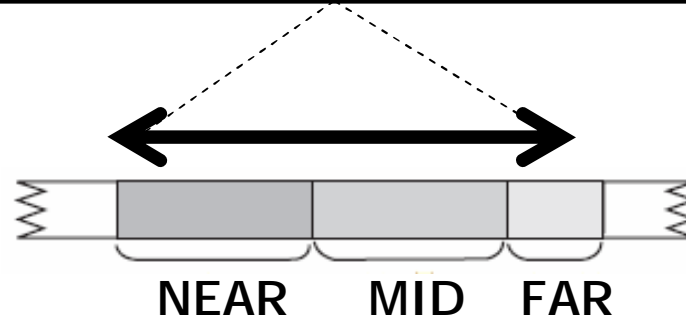
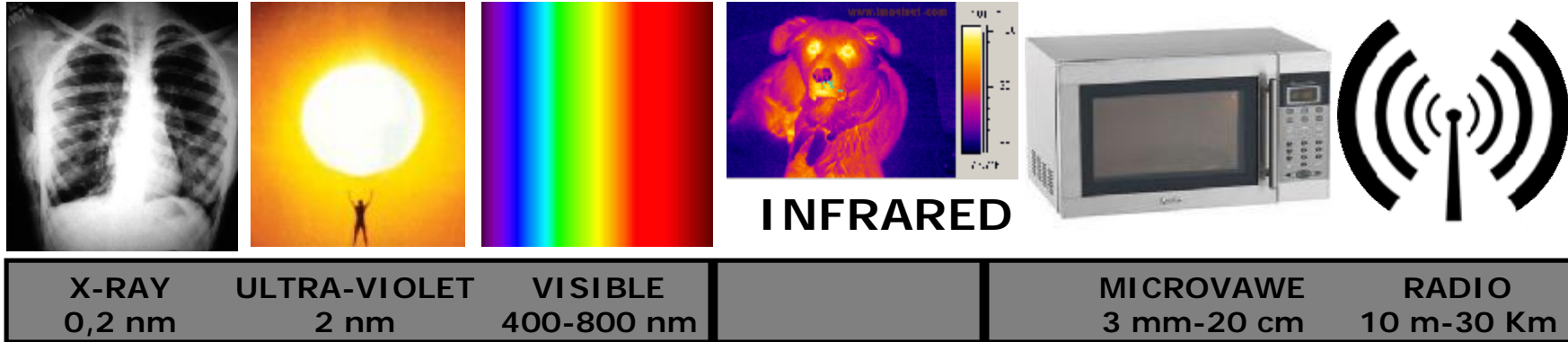


Φασματοφωτομετρία Εγγύς  
Υπερύθρου  
NIR

M. Koupparis

# Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα



$\lambda$ , cm (wavelength)

$\lambda$ ,  $cm^{-1}$  (wavenumber)

7.8x10<sup>-5</sup> to 3x10<sup>-4</sup>  
12820 to 4000

3x10<sup>-4</sup> to 3x10<sup>-3</sup>  
4000 to 400

3x10<sup>-3</sup> to 3x10<sup>-2</sup>  
400 to 33

# Far-IR

- Η περιοχή κάτω από  $400\text{ cm}^{-1}$ , χαρακτηρίζεται γενικά ως Far Infrared.
- Χαρακτηρίζεται από:
  - Χαμηλής συχνότητας δονήσεις τυπικά αποδιδόμενες σε χαμηλής ενέργειας δονήσεις παραμόρφωσης και θεμελιώδεις δονήσεις τάσεως βαρέων ατόμων.
  - Υπάρχει μόνο μια IR-δραστική θεμελιώδης δόνηση πέραν των  $400\text{ cm}^{-1}$ , η δόνηση τάσεως H-F του HF

# Mid-IR

- Καθορίζεται η περιοχή συχνοτήτων 4000  $\text{cm}^{-1}$  έως 400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Το άνω όριο είναι μάλλον αυθαίρετο και καθορίσθηκε ως πρακτικό όριο βασισμένο στην επίδοση των πρώτων οργάνων.
- Το κάτω όριο βασίζεται στο cut-off του διαιρέτη δέσμης (beam splitter) από KBr.

# Near-IR

- Η περιοχή MIR και NIR πρέπει να θεωρηθούν ως ίδιο πεδίο.
- Οι υπερτονικές δονήσεις NIR προέρχονται από τις θεμελιώδεις ζώνες που παρατηρούνται στην περιοχή MIR.
- Η περιοχή MIR έχει επίσης ένα αριθμό υπερτονικών και συνδυασμών θεμελιωδών συχνοτήτων κάτω από  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

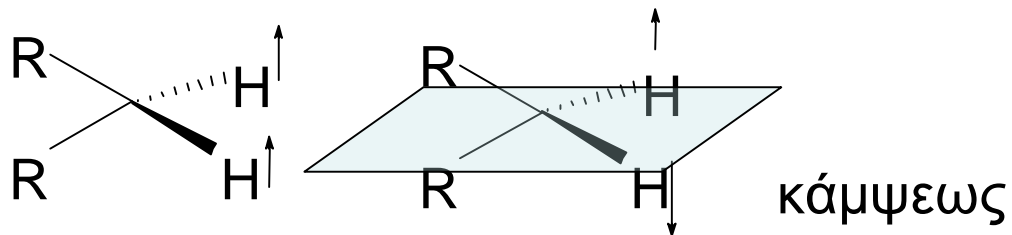
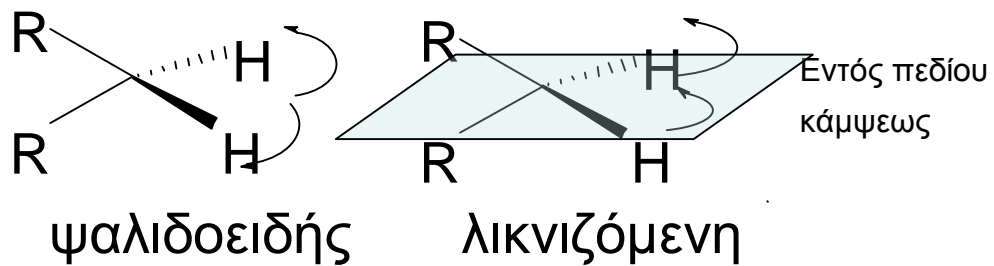
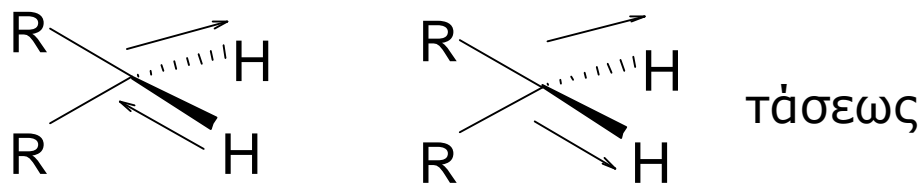
# NIR παρελθόν και παρόν



Η ιστορία της NIR αρχίζει το 1800 με τον Frederick William Herschel. Δοκίμαζε φίλτρα για να παρατηρήσει κηλίδες του ήλιου και όταν δοκίμασε το κόκκινο φίλτρο παρατήρησε την παραγωγή θερμότητας μεγαλύτερης από ό,τι στο ορατό φάσμα.

# Τύποι δονήσεων

Αντισυμμετρικές Συμμετρικές



Περιοχή	Προέλευση απορρόφησης
<b>NIR</b>	Υπερτονικές και συνδυασμός ζωνών θεμελιωδών μοριακών δονήσεων
<b>MIR</b>	Θεμελιώδεις μοριακές δονήσεις
<b>FIR</b>	Μοριακές περιστροφές
<b>Μόριο</b>	<b>Βαθμοί ελευθερίας</b>
Μη γραμμικό	$3N - 6$
Γραμμικό	$3N - 5$

# NIR Spectroscopy: Some characteristics

NIR:  $\lambda = 780 - 2500 \text{ nm}$  ( $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ )

Combination and overtones of CH-, OH-, and NH- vibration

- Normal mode vibration (MIR)



- High degree of excitation

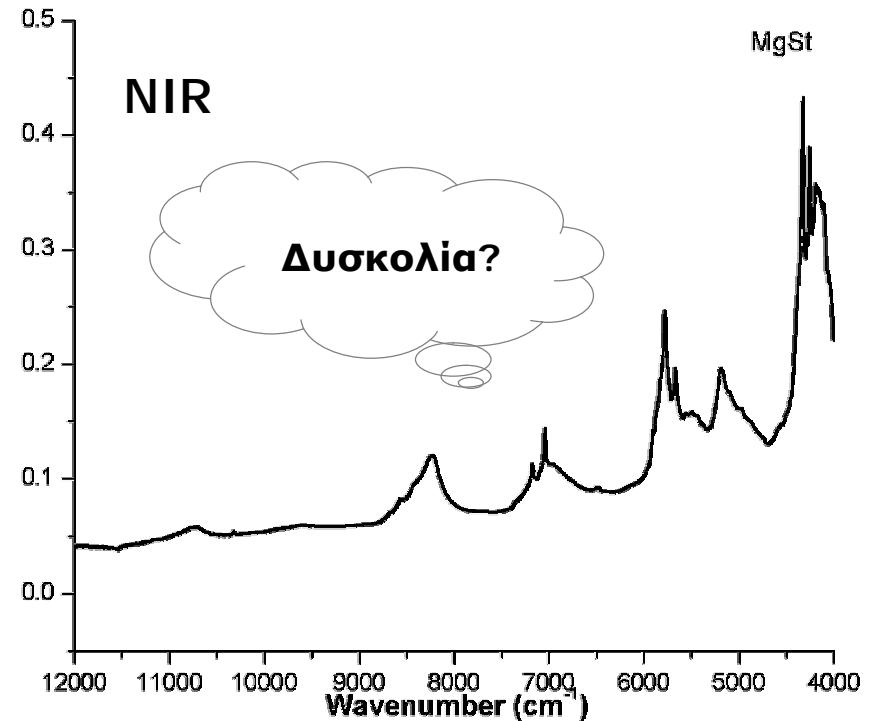
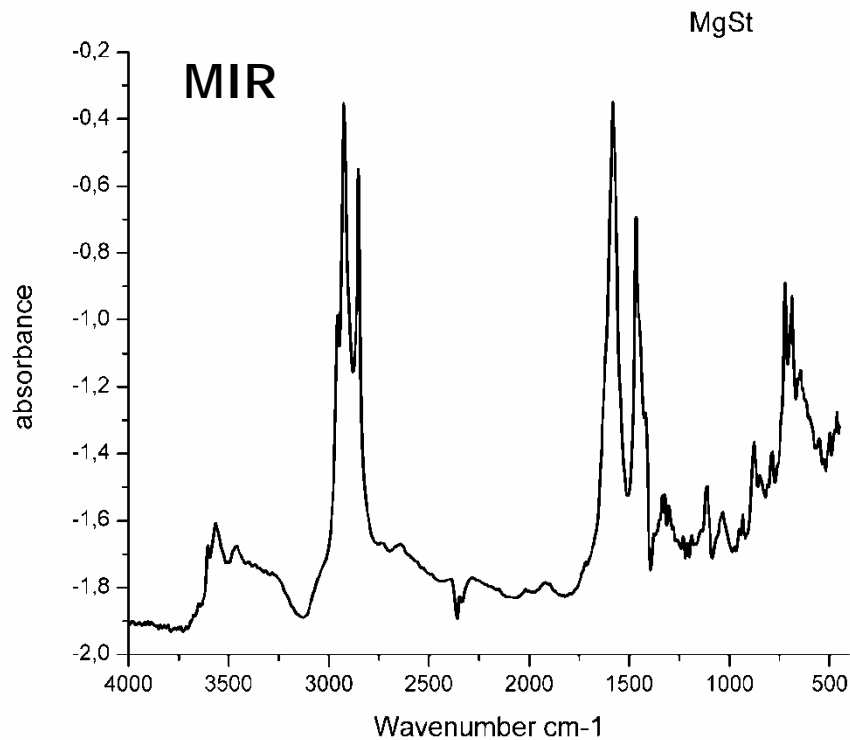
- Combination and overtones



- Low degree of excitation



# NIR παρελθόν και παρόν



MIR φάσμα ληφθέν με ATR και NIR φάσμα ληφθέν με Διάχυτη Ανάκλαση (Diffuse Reflectance)

**Η φασματοσκοπία NIR αποκλείστηκε από τους φασματοσκόπους, οι οποίοι για μεγάλο χρόνο δεν μπορούσαν να βρουν κάποια πρόσθετη ελκυστική πληροφορία στην περιοχή αυτή που καλύπτεται από ευρείες, υπερκαλυπτόμενες και ασθενείς ζώνες απορρόφησης.**

# NIR παρελθόν και παρόν

Γιατί τώρα NIR?

Βελτιώσεις στα πεδία

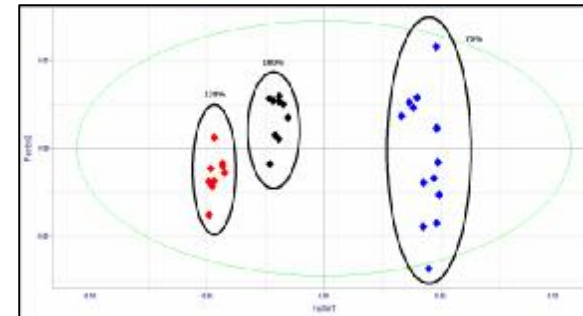
1. Οπτικές ίνες



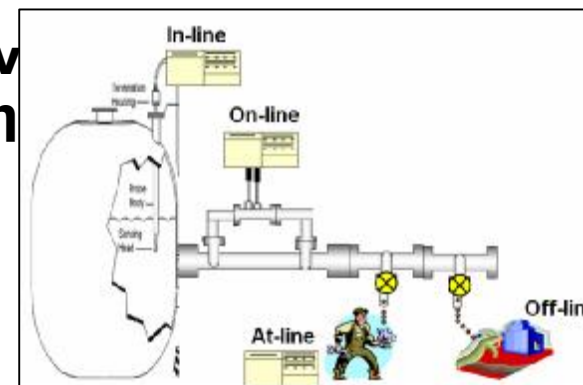
2. Υπολογιστική ισχύ



3. Χημειομετρία



4. Ενδιαφέρον στην ανάλυση κατά τη διαδικασία (in process)



# Δεδομένα NIR

- Παρέχει ταχεία, χωρίς-χημικά και ευέλικτη ανάλυση.
- Χρησιμοποιείται παγκοσμίως για ανάλυση τροφίμων και ζωοτροφών.
- Έχει δυνατότητες για αγρο-περιβαλλοντικές εφαρμογές, περιλαμβανομένης αξιολόγησης άνθρακα στο έδαφος.

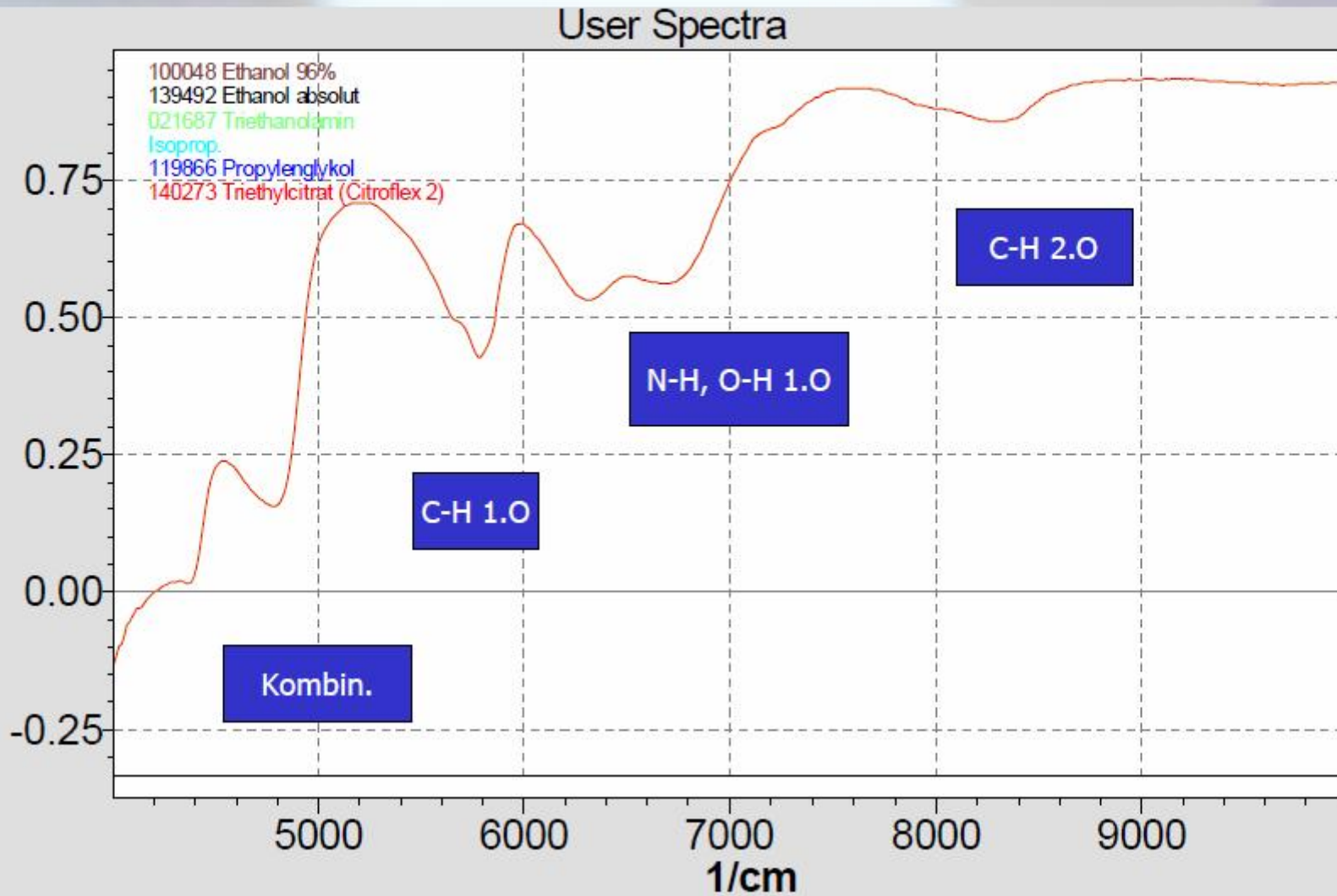
# Φασματοσκοπία NIR

- Χρησιμοποιεί απορρόφηση ακτινοβολίας NIR (780 - 2500 nm) από δονούμενους δεσμούς μεταξύ των ατόμων σε μόρια
- O-H, C-H, C-N, C-O, P-O, S-O
- Μοριακή φασματοσκοπία – αναλύει άθικτα δείγματα
- Απορροφήσεις NIR υπακούουν στο νόμο των Beer/Lambert.

# Χαρακτηριστικά

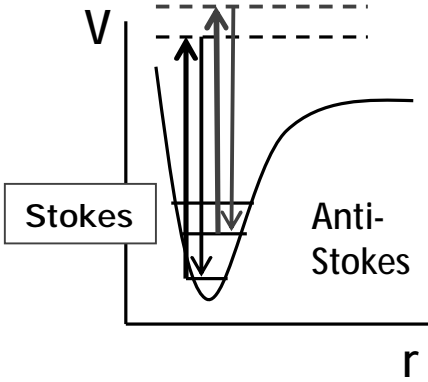
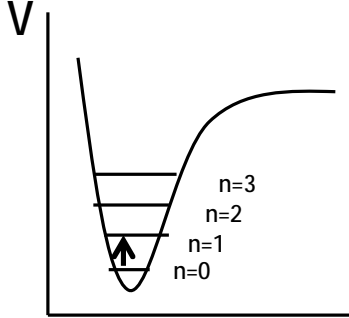
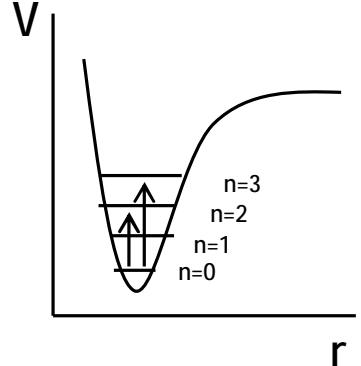
- Δεν καταστρέφει το δείγμα
- Είναι ταχεία, < 2 min/έλεγχο
- Αναλύει πολλά συστατικά συγχρόνως
- Αναλύει συστατικές και λειτουργικές ιδιότητες
- Μπορεί να είναι φορητή συσκευή για αναλύσεις πεδίου

# Example spectra

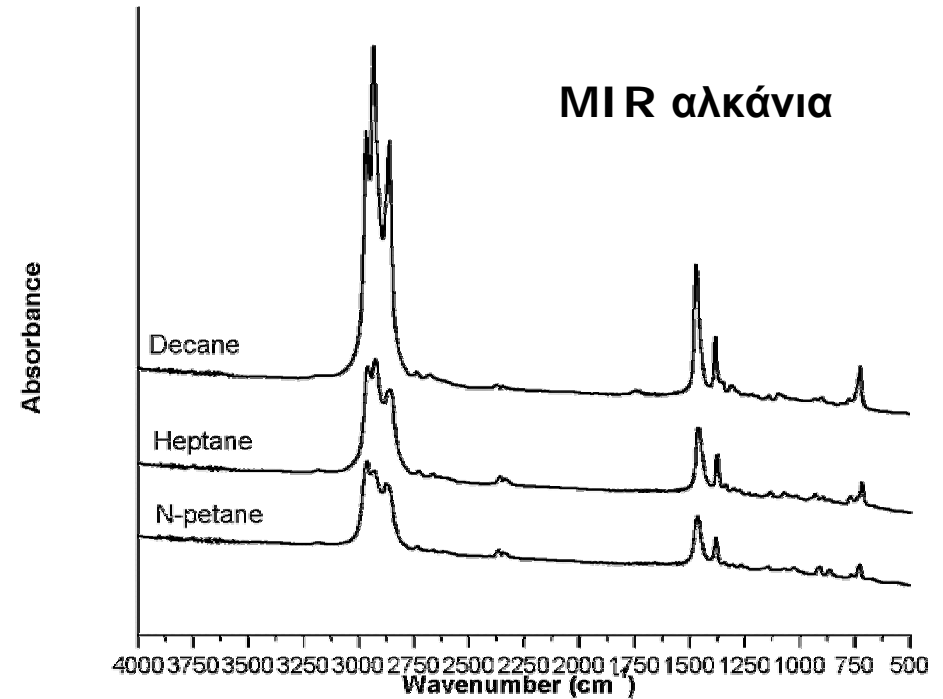
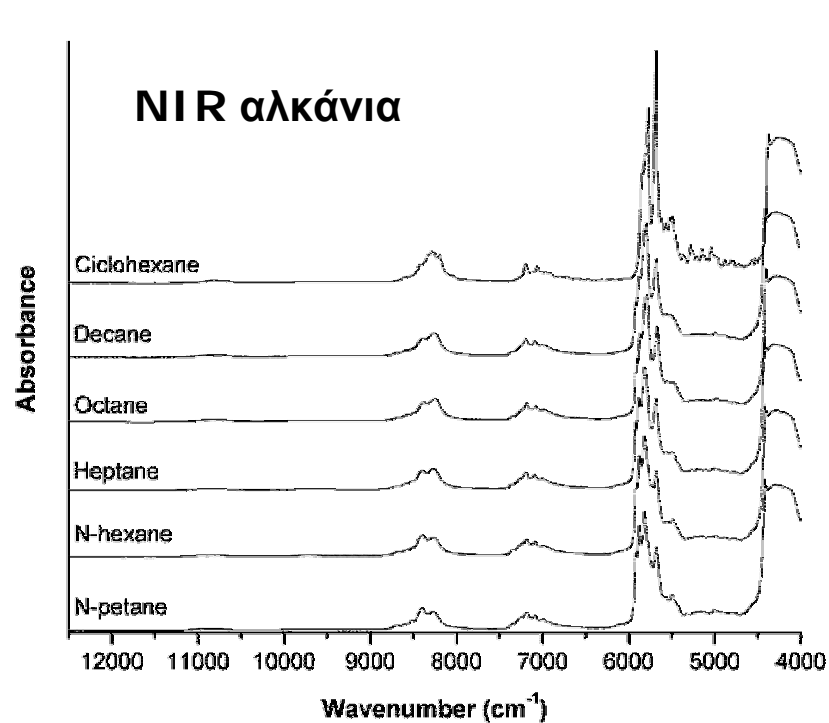


# Βασικές Αρχές Δονητικής Φασματοσκοπίας



Τεχνική Σκέδασης (Scattering)	Τεχνική Απορρόφησης	
<p style="text-align: center;"><u>Raman</u></p>  <p style="text-align: center;">Θεμελιώδεις 4000 – 50 <math>\text{cm}^{-1}</math></p>	<p style="text-align: center;"><u>Mid-Infrared</u></p>  <p style="text-align: center;">Θεμελιώδεις <math>r</math> 4000 – 200 <math>\text{cm}^{-1}</math></p>	<p style="text-align: center;"><u>Near-Infrared</u></p>  <p style="text-align: center;">Υπερτονικές-Συνδυασμού 12500 – 4000 <math>\text{cm}^{-1}</math></p>
<p style="text-align: center;"><i>Πηγή</i> Μονοχρωματική ακτινοβολία Laser VIS - NIR</p>	<p style="text-align: center;"><i>Πηγή</i> (Διασπαρμένη) Πολυχρωματική ακτινοβολία Globular tungsten</p>	

# MIR και NIR φασματοσκοπία



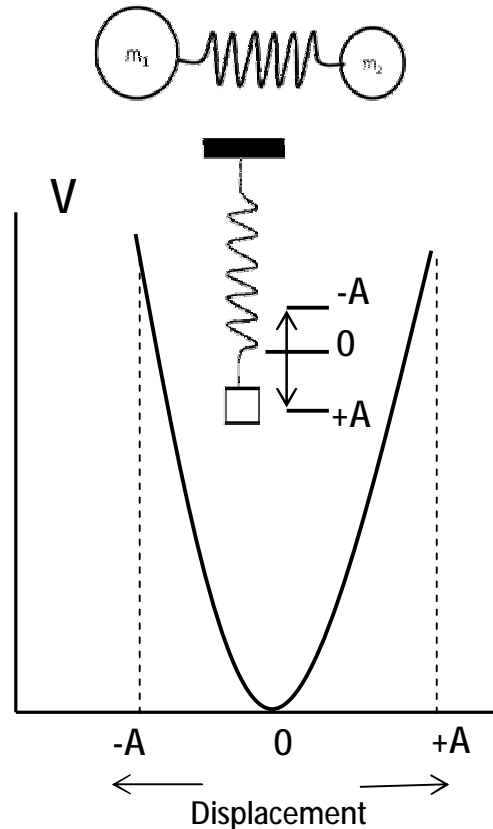
## Παρατηρήσεις

- ✓ Οι εντάσεις ζωνών απορρόφησης μειώνονται από MIR σε NIR.
- ✓ Οι πλέον έντονες απορροφήσεις MIR = πολικές ομάδες.
- ✓ Οι υπερτονικές και συνδυασμού ζώνες στην NIR είναι θεμελιώδεις στην MIR.
- ✓ Οι κυματαριθμοί των υπερτονικών με αυξημένη πολυπλοκότητα από τα ακριβή πολλαπλάσια των θεμελιωδών λόγω της μη αρμονικότητας των δονήσεων



# Τεχνικές Απορρόφσεως Φασματοσκοπίας MIR και NIR

## The Harmonic Oscillator



Το απλό κλασικό μοντέλο για την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης στην περιοχή NIR.

Ο νόμος του Hook δηλώνει ότι η ενέργεια ( $E$ ) του συστήματος δίνεται από τον τύπο:

$$E = (h/2\pi)\sqrt{(k/\mu)} \quad \text{όπου } \mu \text{ είναι η ανηγμένη μάζα.}$$

Η δόνηση του μορίου μπορεί να περιγραφεί από ένα απλοποιημένο μοντέλο υποθετικού αρμονικού ταλαντωτή για τον οποίο η δυναμική ενέργεια ( $V$ ), ως συνάρτηση της εκτόπισης των ατόμων ( $x$ ), δίνεται από τη σχέση:

$$V = \frac{1}{2} kx^2$$

Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας ενός τέτοιου ταλαντωτή είναι παραβολική ως προς το σχήμα και συμμετρική γύρω από το μήκος του δεσμού σε ισορροπία.

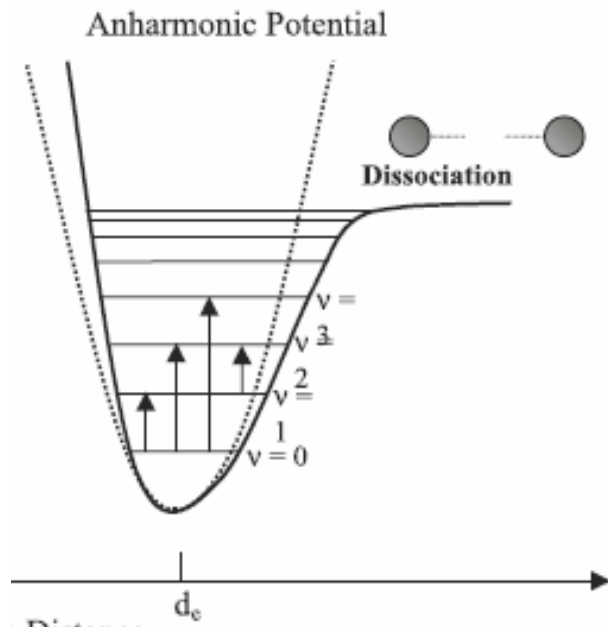
# Τεχνικές Απορρόφησης Φασματοσκοπίας MIR και NIR

## The Anharmonic Oscillator

Η εικόνα του αρμονικού ταλαντωτή δεν μπορεί να παραμείνει σε μεγαλύτερα μεγέθη ταλάντωσης λόγω:

- Δυνάμεων απώθησης μεταξύ των ταλαντούμενων ατόμων.
- Της πιθανότητας διάστασης όταν ο ταλαντούμενος δεσμός επεκτείνεται πολύ.

Συνεπώς, τα χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας για μια μη αρμονική ταλάντωση πρέπει να τροποποιηθούν:

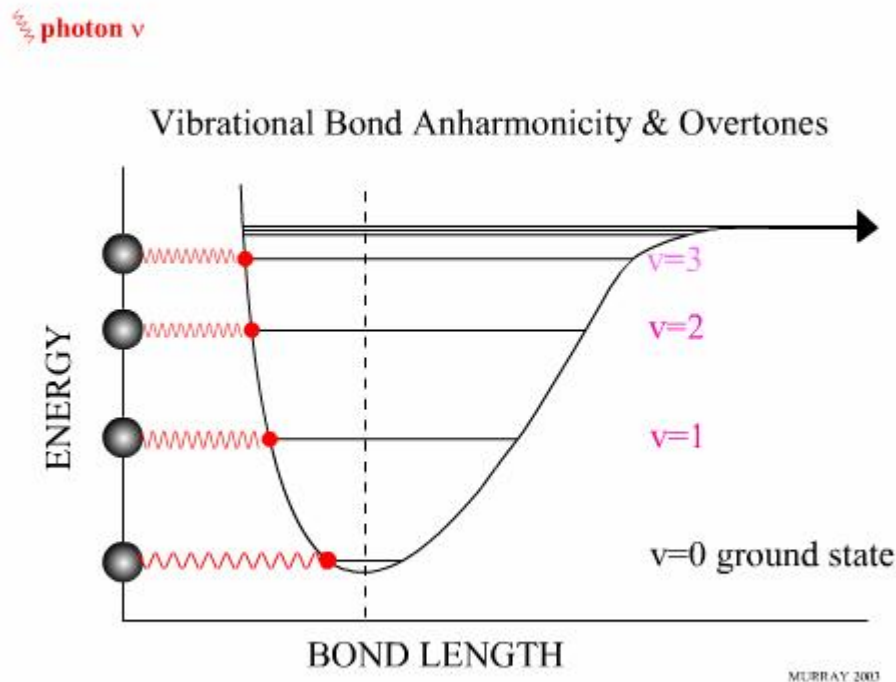


$$G_n = \frac{E_n}{hc} = \bar{\nu}_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) - \chi \bar{\nu}_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)^2$$

Όπου  $\chi$  η σταθερά μη αρμονικότητας

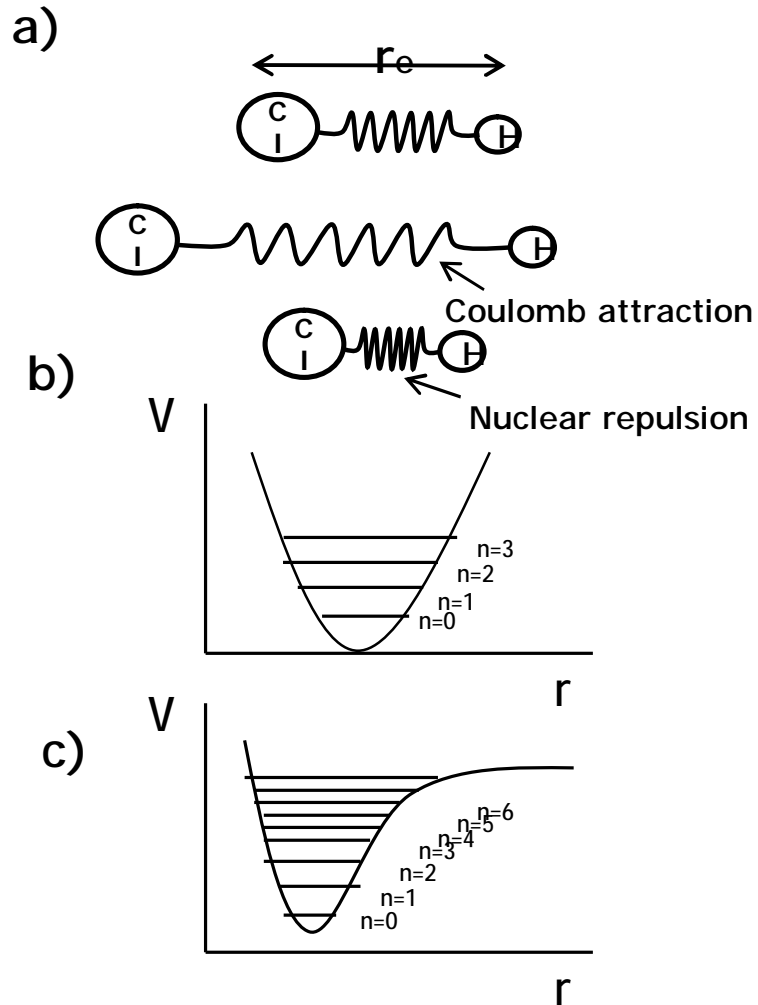
Η καμπύλη ενέργειας παριστάνεται από μια ασύμμετρη συνάρτηση Morse.

# Θεμελιώδεις και Υπερτονικές



Στην περίπτωση μη αρμονικού ταλαντωτή, οι δονητικές μεταπτώσεις δεν υπακούουν πλέον στον κανόνα επιλογής  $\Delta n = \pm 1$ . Αυτός ο τύπος δονητικής μετάπτωσης λέγεται **θεμελιώδης δόνηση**. Δονητικές μεταπτώσεις με  $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$  είναι επίσης δυνατές, και ορίζονται ως υπερτονικές (πρώτη, δεύτερη, κλπ, υπερτονικές).

# Τεχνικές Απορρόφησης Φασματοσκοπίας MIR και NIR



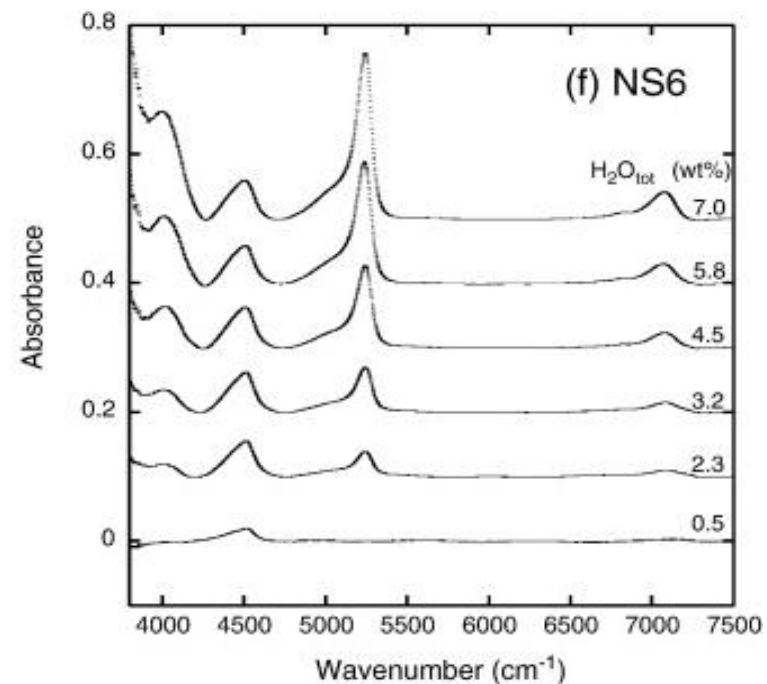
•(a) Δόνηση διατομικού μορίου HCl, (b) δυναμική ενέργεια ενός ιδανικού αρμονικού ταλαντωτή, και (c) ενός μη αρμονικού ταλαντωτή περιγραφόμενη από τη συνάρτηση Morse.

• Το ελάχιστο στο δυναμικό Morse δεν είναι το ελάχιστο στην πραγματική ενέργεια του διατομικού μορίου. Τα διατομικά μόρια δονούνται και περιστρέφονται και επομένως στο δυναμικό Morse συναθροίζονται επίπεδα δόνησης και περιστροφής.

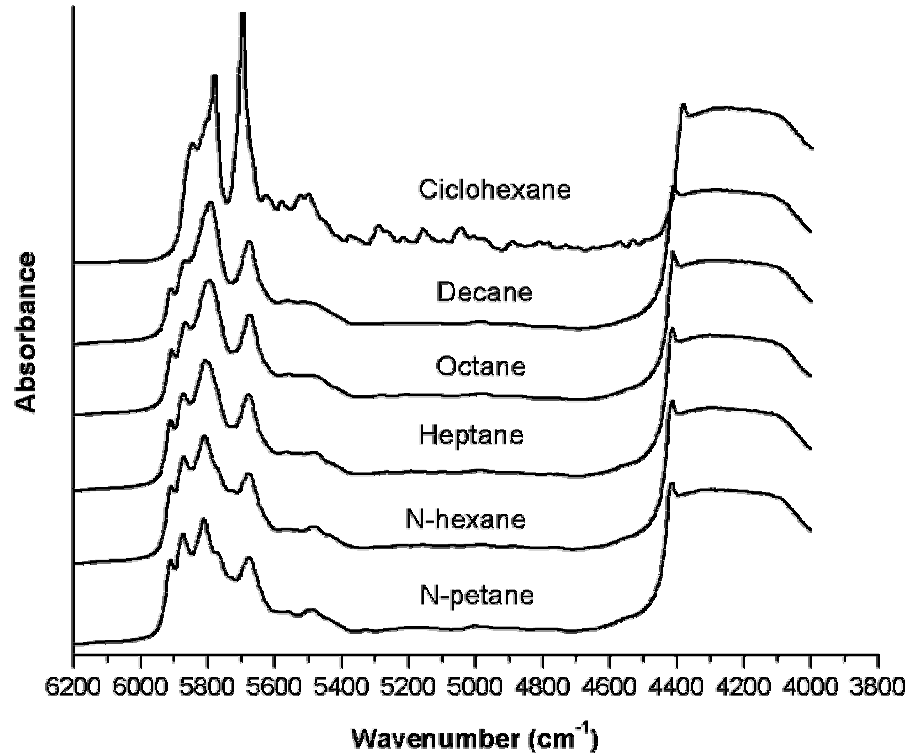
# Combination bands

- ✓ Η συχνότητα μιας ζώνης συνδυασμού είναι περίπου το άθροισμα των συχνοτήτων των επιμέρους ζωνών.
- ✓ Συνδυασμοί θεμελιωδών με υπερτονικές είναι δυνατοί, καθώς και θεμελιώδεις που περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερες δονήσεις.
- ✓ Οι δονήσεις πρέπει να περιλαμβάνουν την ίδια χαρακτηριστική ομάδα και να έχουν την ίδια συμμετρία.

Ζώνες συνδυασμού για είδη νερού σε ένυδους  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$  (NS6) υάλους



# Υπολογισμός Υπερτονικών και μη αρμονικότητας



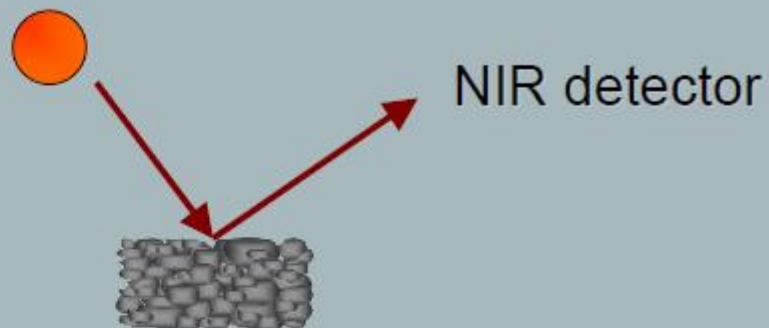
Η θέση κυματάριθμού μιας θεμελιώδους δόνησης  $\nu_1$  ή μιας υπερτονικής  $\nu_n$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ ) ενός μη αρμονικού ταλαντωτή δίνεται από τον τύπο:

$$\bar{\nu}_n = \frac{\bar{\nu}_1 n - \bar{\nu}_1 \chi n(n+1)}{1 - 2\chi}$$

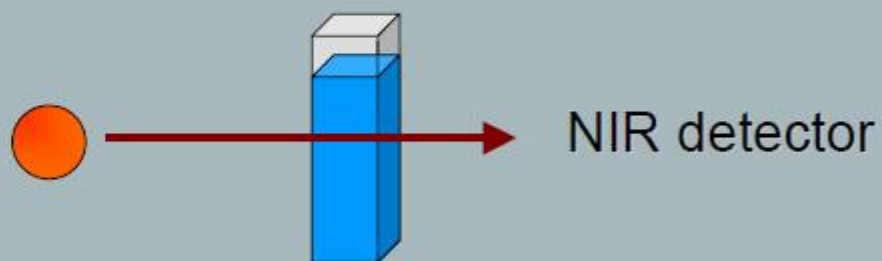
Οι εντάσεις απορροφήσεως των υπερτονικών ζωνών εξαρτώνται από τη μη αρμονικότητα, και έχει δειχθεί ότι δονήσεις με χαμηλή σταθερά μη αρμονικότητας έχουν επίσης χαμηλή ένταση υπερτονικών.

Οι δονήσεις τάσεως  $X-H$ , για παράδειγμα, έχουν επίσης τις μεγαλύτερες σταθερές μη αρμονικότητας και επομένως κυριαρχούν στο φάσμα της περιοχής NIR.

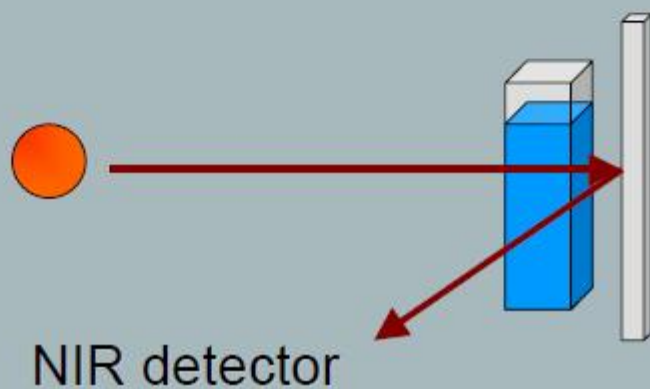
# Principles for NIR measurements



Diffuse reflectance

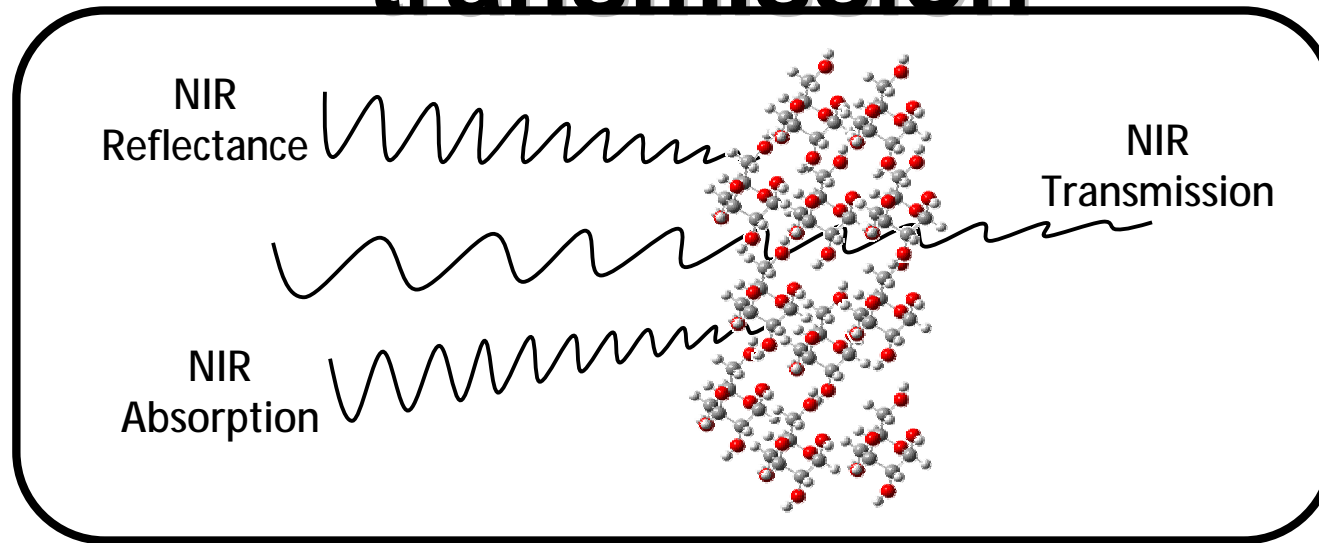


Transmission

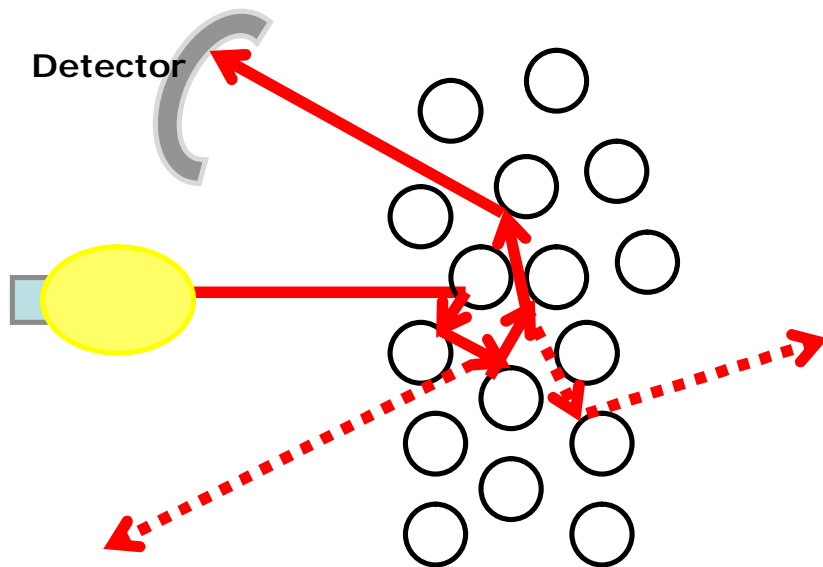


Transflection

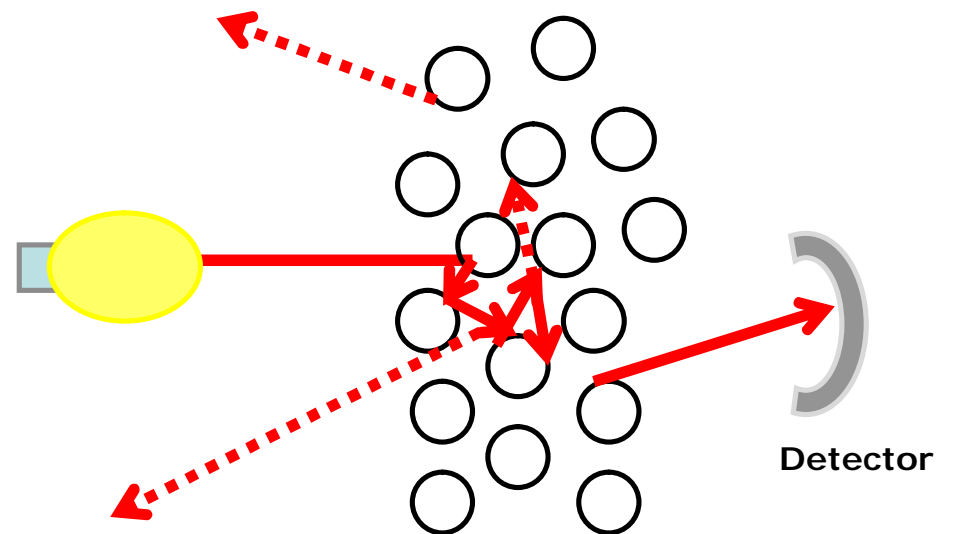
# NIR reflectance vs. NIR transmission



**NIR Reflectance**

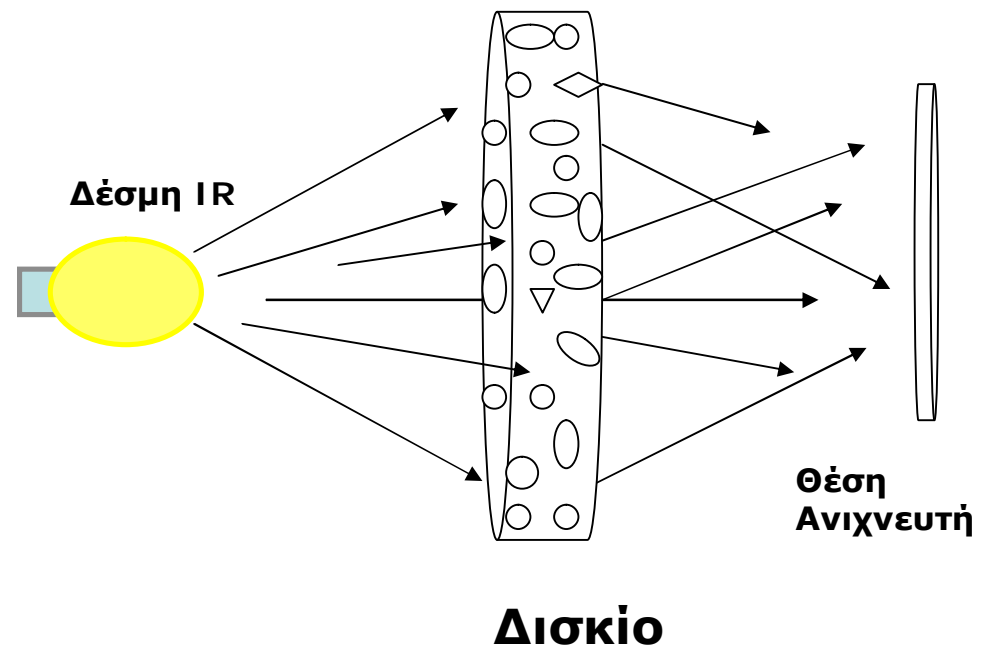


**NIR Transmission (NIT)**



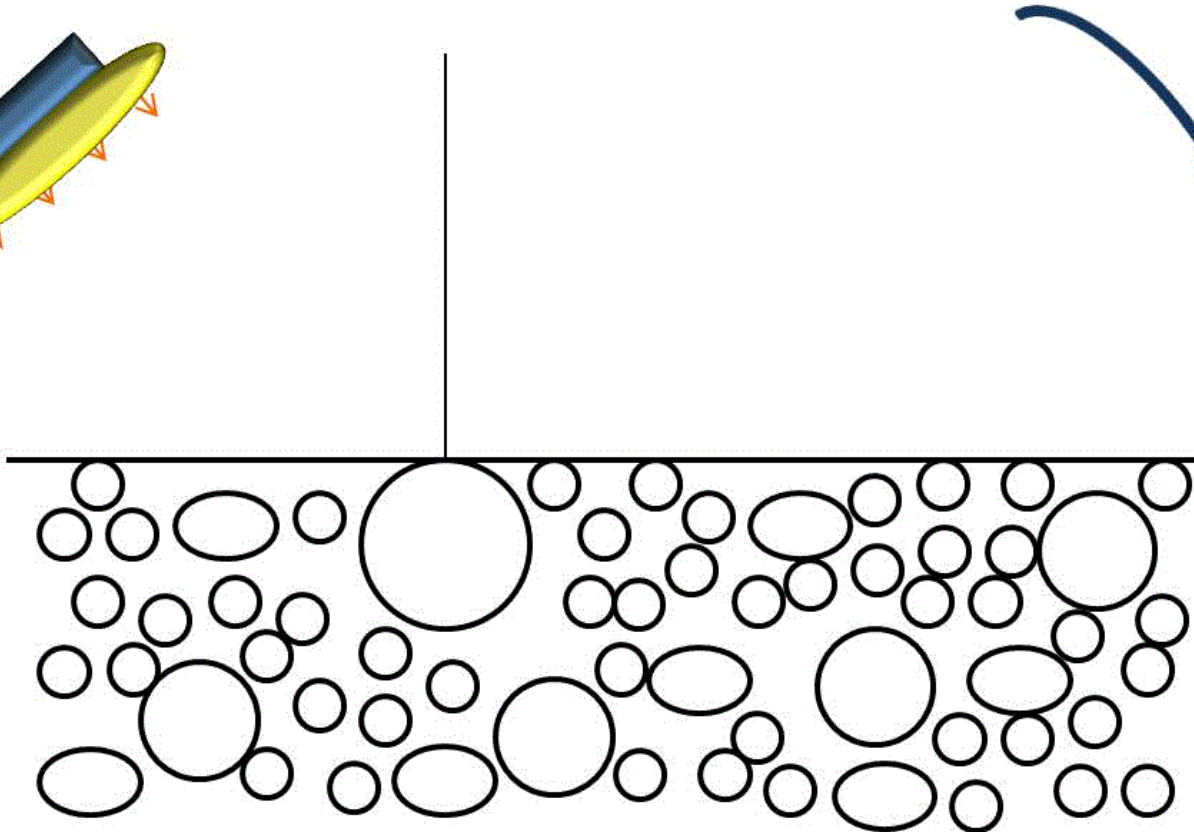
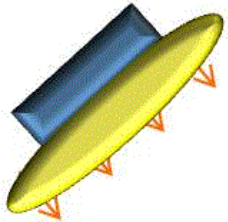


# Visualize Radiation Interacting with Particles



# Diffuse Reflectance

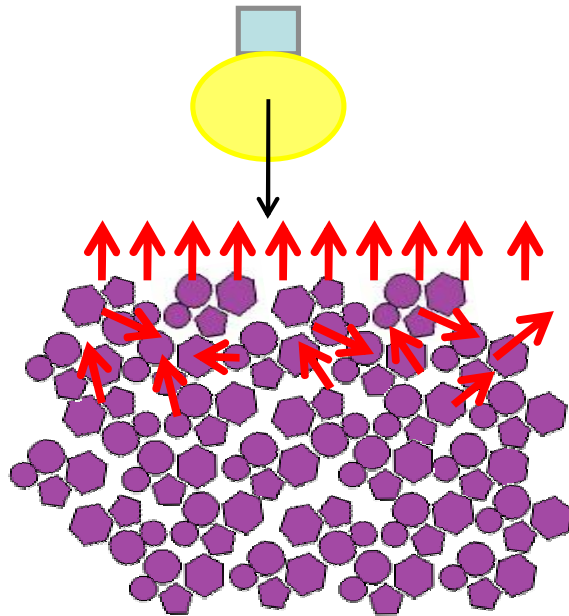
Η Ανάκλαση (Reflectance) λέγεται Διάχυση όταν η γωνία του ανακλώμενου φωτός είναι ανεξάρτητη από τη γωνία πρόσπτωσης.



## Τα φάσματα επηρεάζονται από:

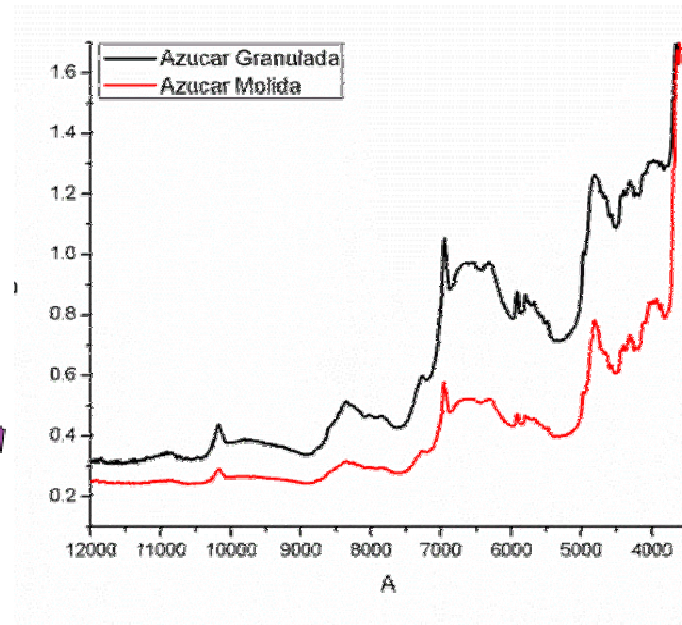
- ✓ Μέγεθος σωματιδίων του δείγματος.
- ✓ Πυκνότητα συσκευασίας και της πίεσης στο δείγμα.
- ✓ Δείκτη Διάθλασης δείγματος.
- ✓ Κρυσταλλική μορφή δείγματος.
- ✓ Συντελεστές απορρόφησης δείγματος.
- ✓ Χαρακτηριστικά επιφάνειας δείγματος.

# Μέγεθος Σωματιδίων και Σκέδαση



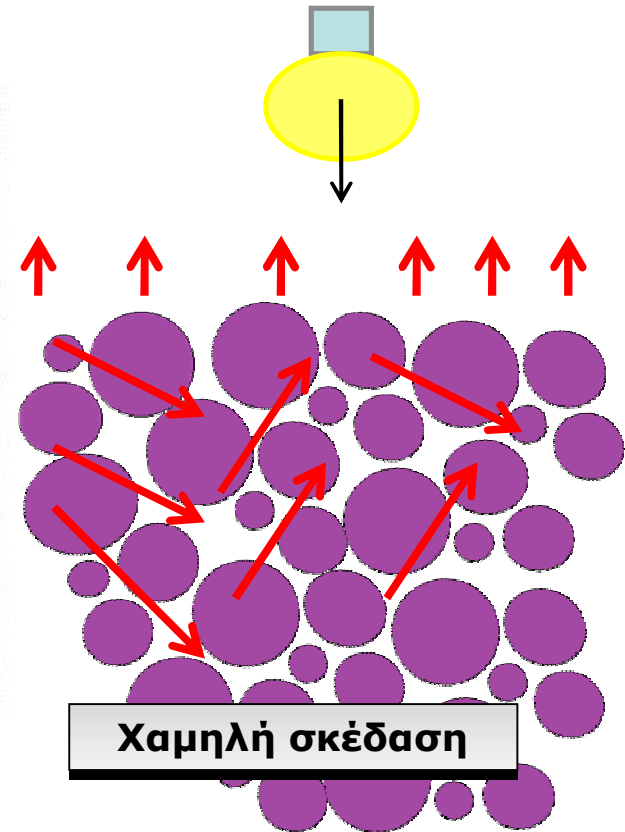
**Υψηλή σκέδαση**

**Μικρό μέγεθος  
σωματιδίων,  
μεγαλύτερη  
επανεκπομπή,  
μικρότερη  
διαπερατότητα**



Απορροφητική Ισχύς (απουσία σκέδασης)

Συντελεστής Απορρόφησης  
(περιλαμβάνει επιδράσεις κενών,  
επιφανειακή ανάκλαση, διανυθείσα  
απόσταση)

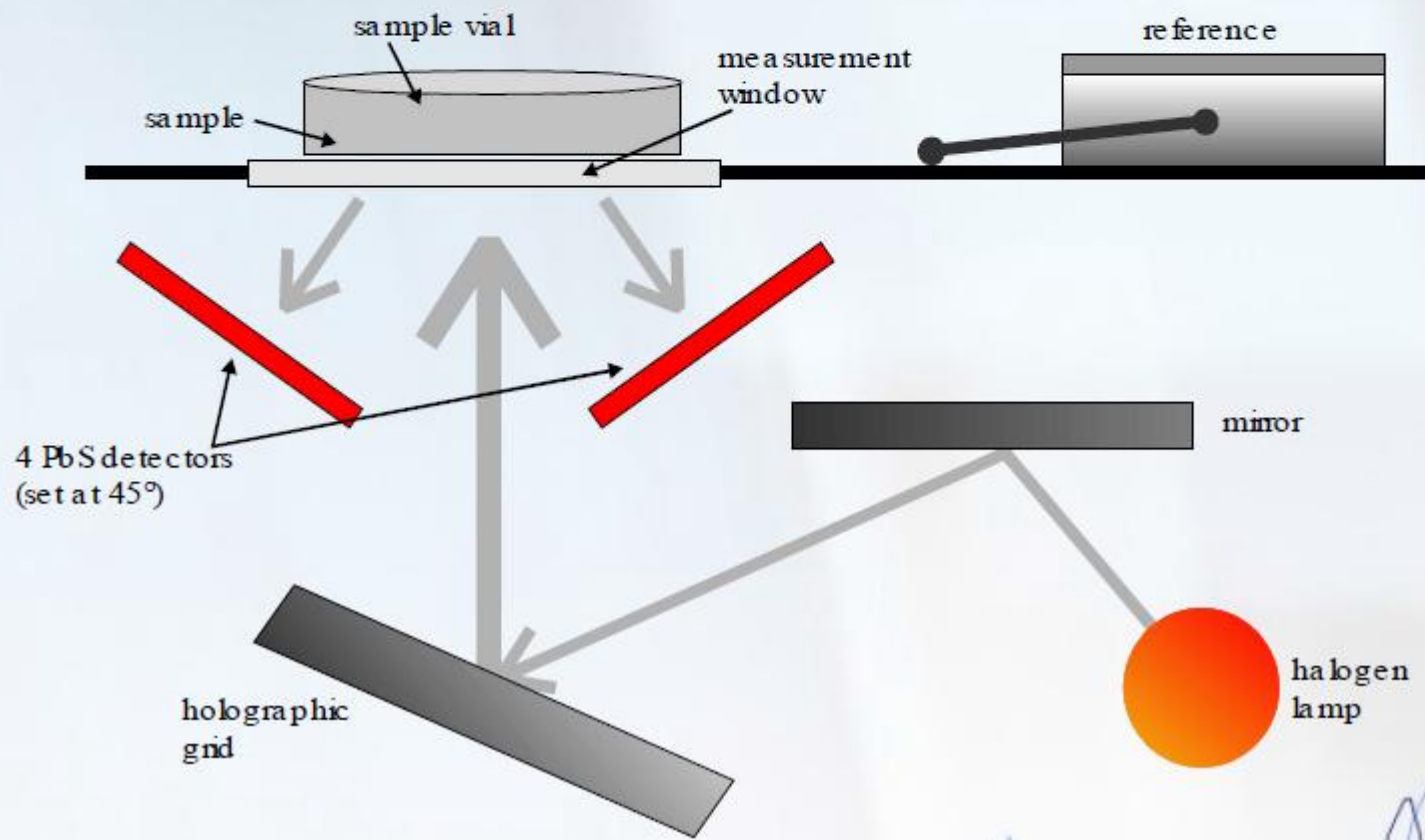


**Χαμηλή σκέδαση**

**Μεγαλύτερο μέγεθος  
σωματιδίων,  
μικρότερη  
επανεκπομπή,  
μεγαλύτερη  
διαπερατότητα**

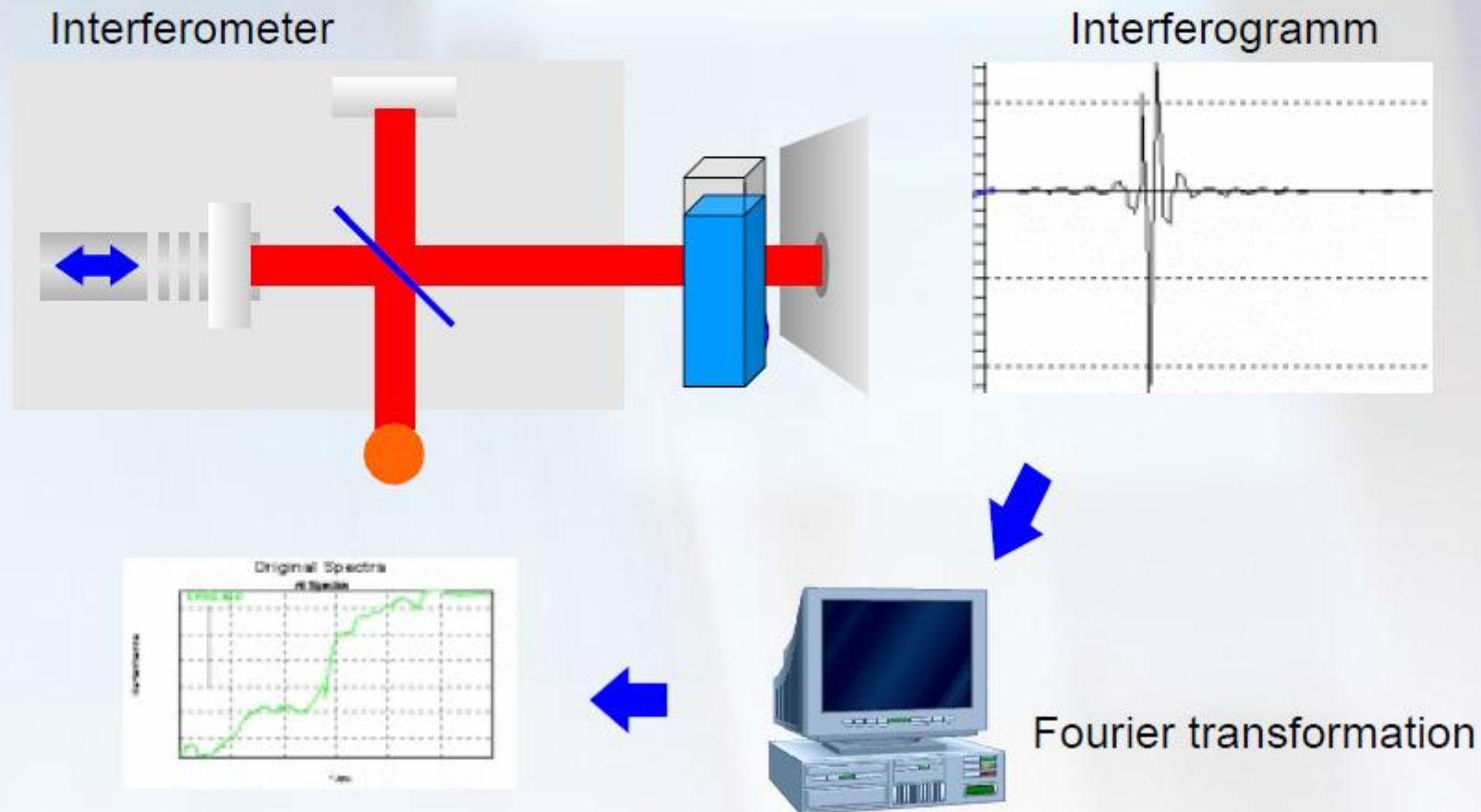
# Spectrometer types

- Dispersive spectrometer (e.g. Foss NIRSystems 5000):



# Spectrometer types

Fourier transform spectrometer (e.g. Büchi NIRflex)

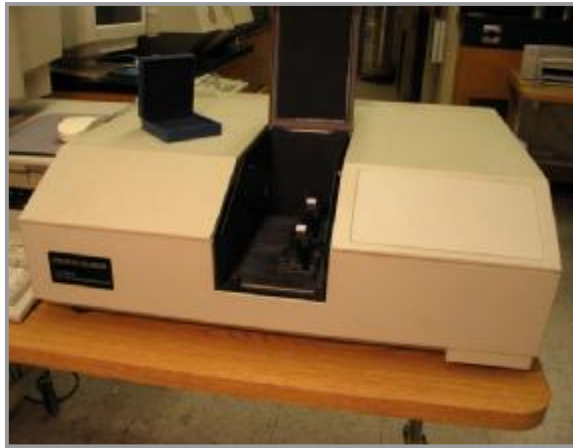


Diode array spectrometer

# Σύγκριση βασικής οργανολογίας για φασματοσκοπία RAMAN, MIR, και NIR



**RAMAN**



**MIR/ATR**



**NIR**

Όχι προετοιμασία δείγματος	Απαιτείται προετοιμασία δείγματος (εκτός ATR)	Όχι προετοιμασία δείγματος
Μικροί όγκοι δείγματος (μL) ή μικρό πάχος δείγματος (μm)		Μεγάλο πάχος δείγματος (μέχρι cm)

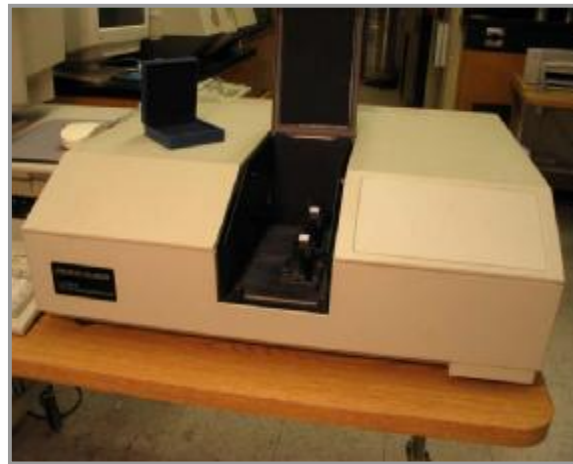
## Οπτικές Ίνες (Fiber optics)

Χαλαζία (Quartz) Light-fiber optics (> 100 m)	Chalcogenide ή AgCl light-fiber optics (<10 m)	Χαλαζία (Quartz) Light-fiber optics (> 100 m)
--	---	--

# Σύγκριση βασικής οργανολογίας για φασματοσκοπία RAMAN, MIR, και NIR



**RAMAN**



**MIR/ATR**



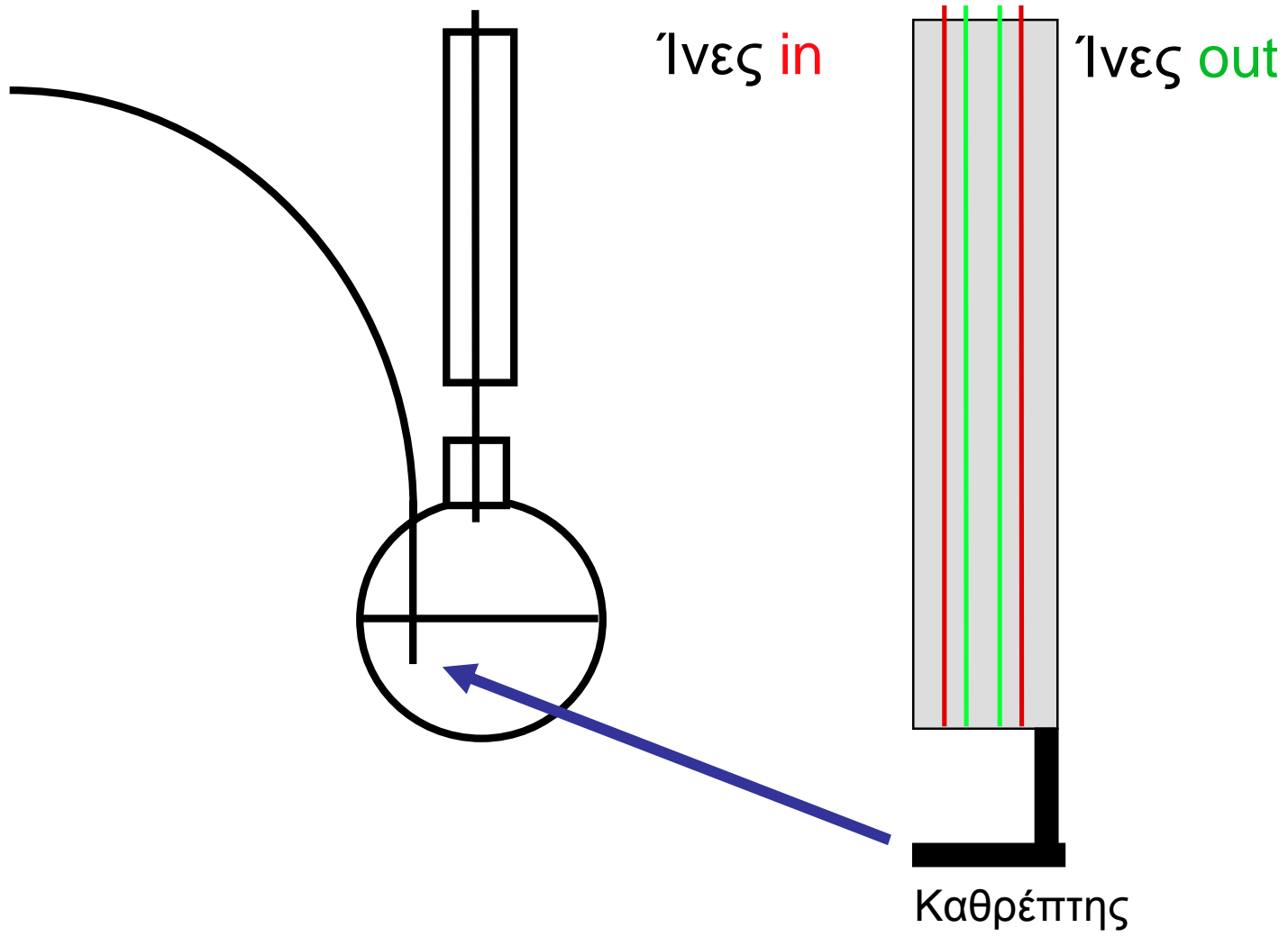
**NIR**

## Τύπος επεξεργασίας φασμάτων

AT-line/In-line probes	ATR-probes	Διαπερατότητας (Transmission), transflection, diffuse-reflection probes
------------------------	------------	---

## Οργανολογικός Σχεδιασμός

NIR-Raman (FD) VIS-Raman (CCD)	FT-IR	Grating, FT-NIR, AOTF, Diode-array, discrete filter
-----------------------------------	-------	--





# Advantages of NIRS

- Δεν απαιτείται παρασκευή δείγματος, σημαντική μείωση χρόνου ανάλυσης.

Μειωμένα απόβλητα και αντιδραστήρια (μη καταστροφική δοκιμή).



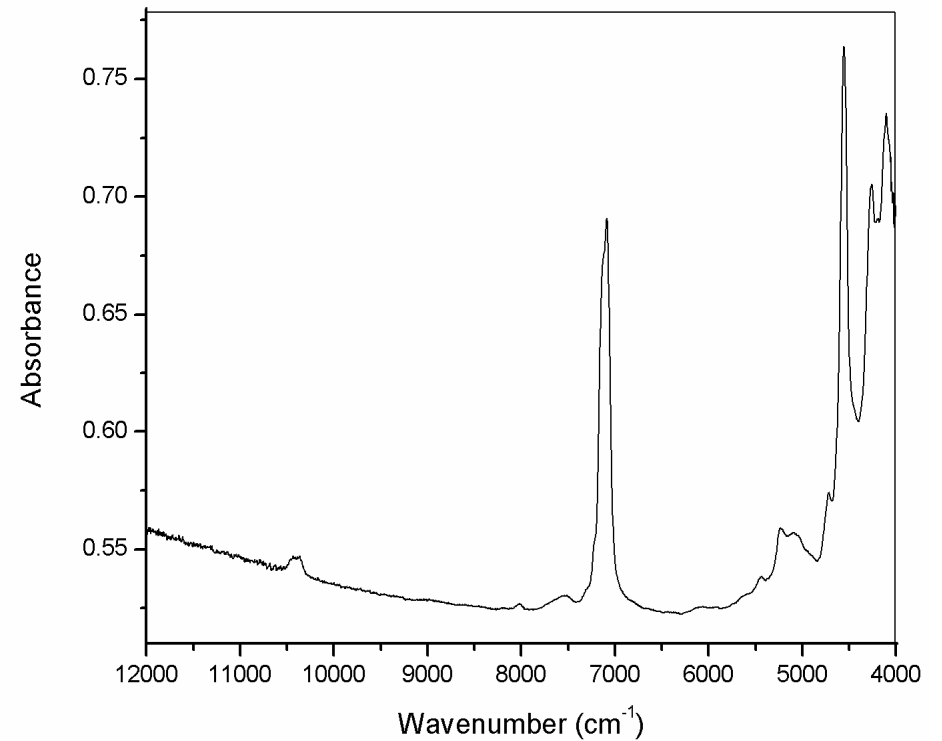
Online για εφαρμογές κατά τη διαδικασία

# Advantages of NIRS

- Εξαιρετική αναλυτική μέθοδος για τη μελέτη στερεών. (Για παράδειγμα στην ανάλυση ορυκτών)



*Βράχος Lepidolite*



# Advantages of NIRS

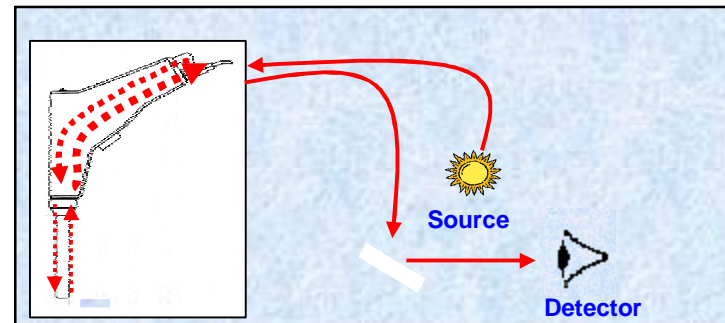
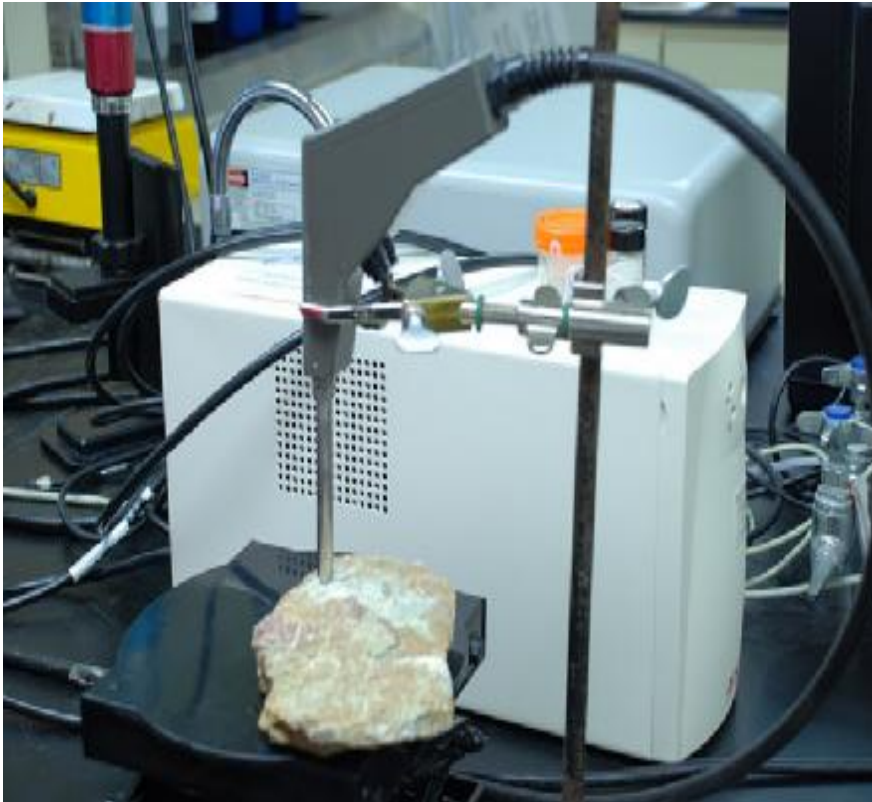
- *Λαμβάνονται φάσματα με μη παρεμβατικό τρόπο*



**Πλήρως μη παρεμβατική ανάλυση γλυκόζης αίματος με NIR**

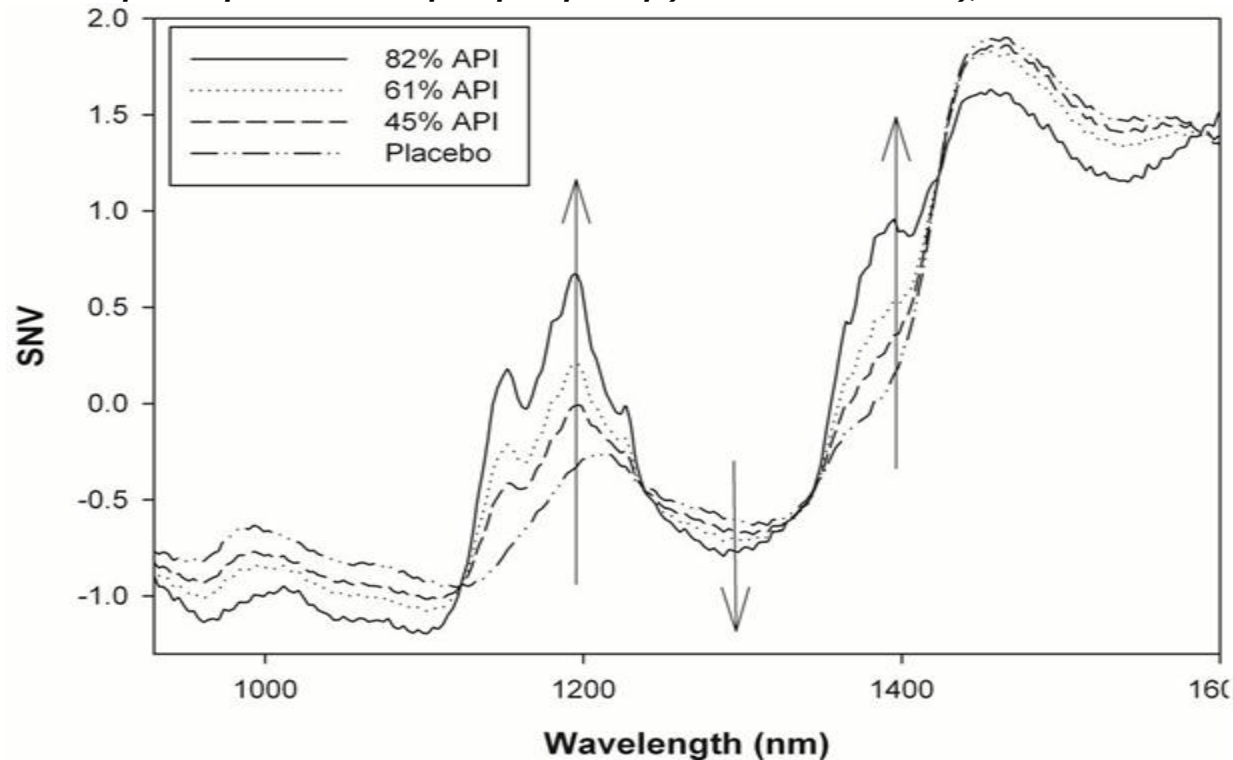
# Advantages of NIRS

- Δυνατή η εκ του μακρόθεν δειγματοληψία (καλή για επικίνδυνα υλικά).



# Advantages of NIRS

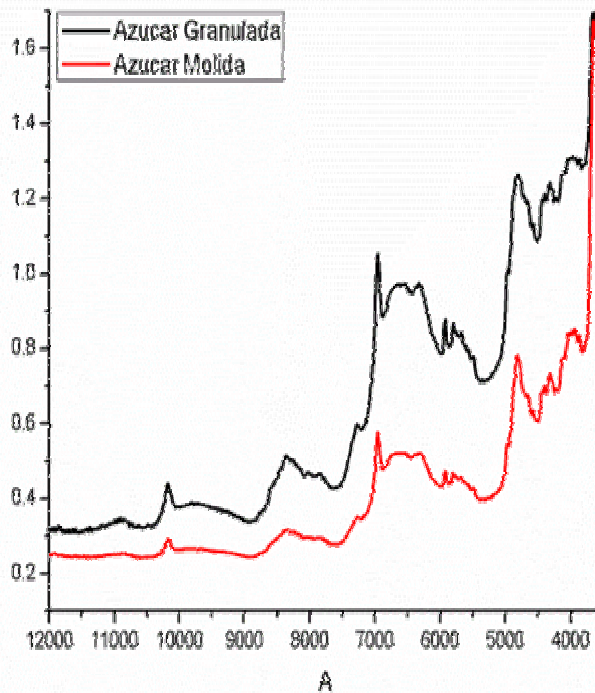
- Η NIR επιτρέπει τη δημιουργία μοντέλων βαθμονόμησης για την πρόβλεψη συγκεντρώσεων στη φαρμακευτική βιομηχανία σε πραγματικό χρόνο (κατά τη διάρκεια παραγωγικής διαδικασίας)



# Advantages of NIRS

- Δυνατότητα χρήσεως σε μια ευρεία περιοχή εφαρμογών (φυσικών και χημικών), και παρατήρησης σχέσεων δύσκολων να παρατηρηθούν με άλλο τρόπο.

## Αλεσμένη ζάχαρη



## Κοκκώδης ζάχαρη



# Όργανο εργαστηρίου και πεδίου: Zeiss Corona



# Applications of NIR to pharmaceutical analysis

- Έλεγχος ταυτοποίησης πρώτων υλών και έτοιμων προϊόντων.
- Προσδιορισμός περιεκτικότητας νερού.
- Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων.
- Περιεκτικότητα φαρμάκου σε δισκία και μείγματα κόνεων.
- Αξιολόγηση ομοιομορφίας μείγματος (blend) (in-line monitoring)
- Πάχος φιλμ επικάλυψης.
- Ποσοτικοποίηση και παρακολούθηση μεταβολών πολυμόρφων κατά τη διάρκεια φαρμακευτικών διαδικασιών.



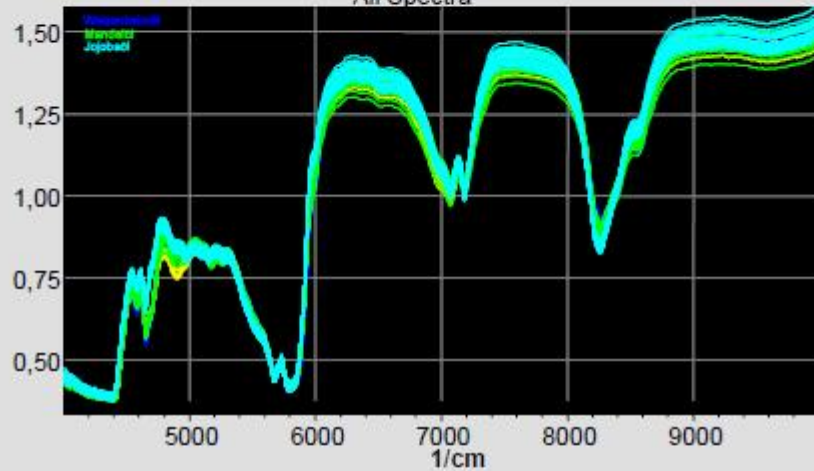
# Disadvantages of NIR

- Όχι εύκολη επεξεργασία επικαλυμμένων ζωνών (συνδυασμοί).
- Συχνά πολύ λεπτές διαφορές στα φάσματα.
- Συνήθως μη εφαρμόσιμη σε ανάλυση ιχνο-επιπέδων.

# Identification procedure

## Original Spectra

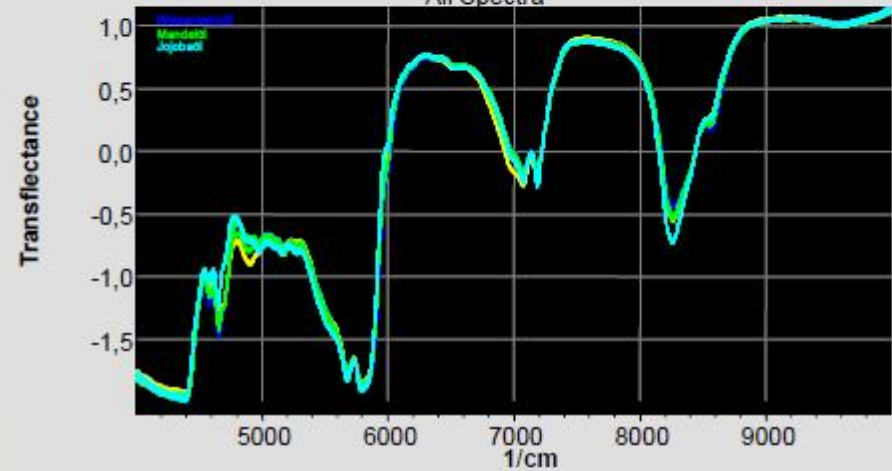
All Spectra



NEPC-4 Foto-Obj. 1.4x Foc(30.0) 0.054KMag(2.5) 19.03.2003 10:22:45.g

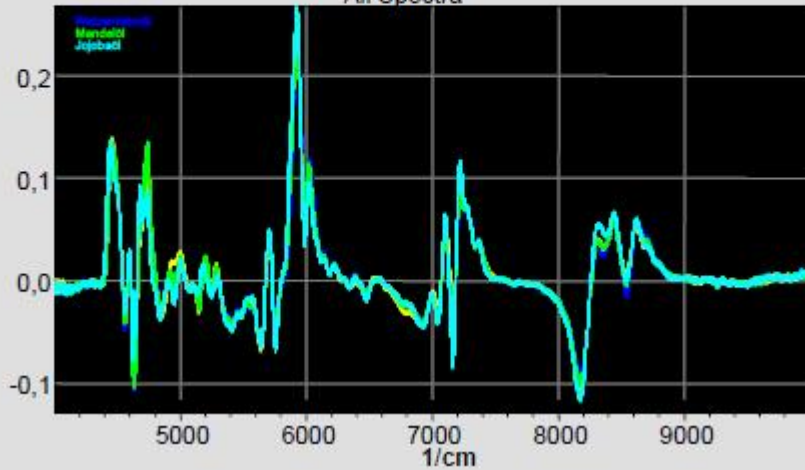
## Pretreated Spectra

All Spectra



## Pretreated Spectra

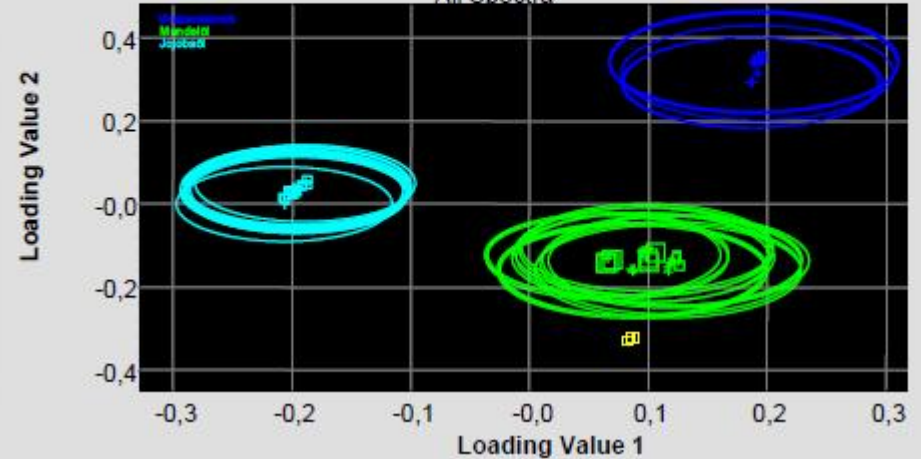
All Spectra



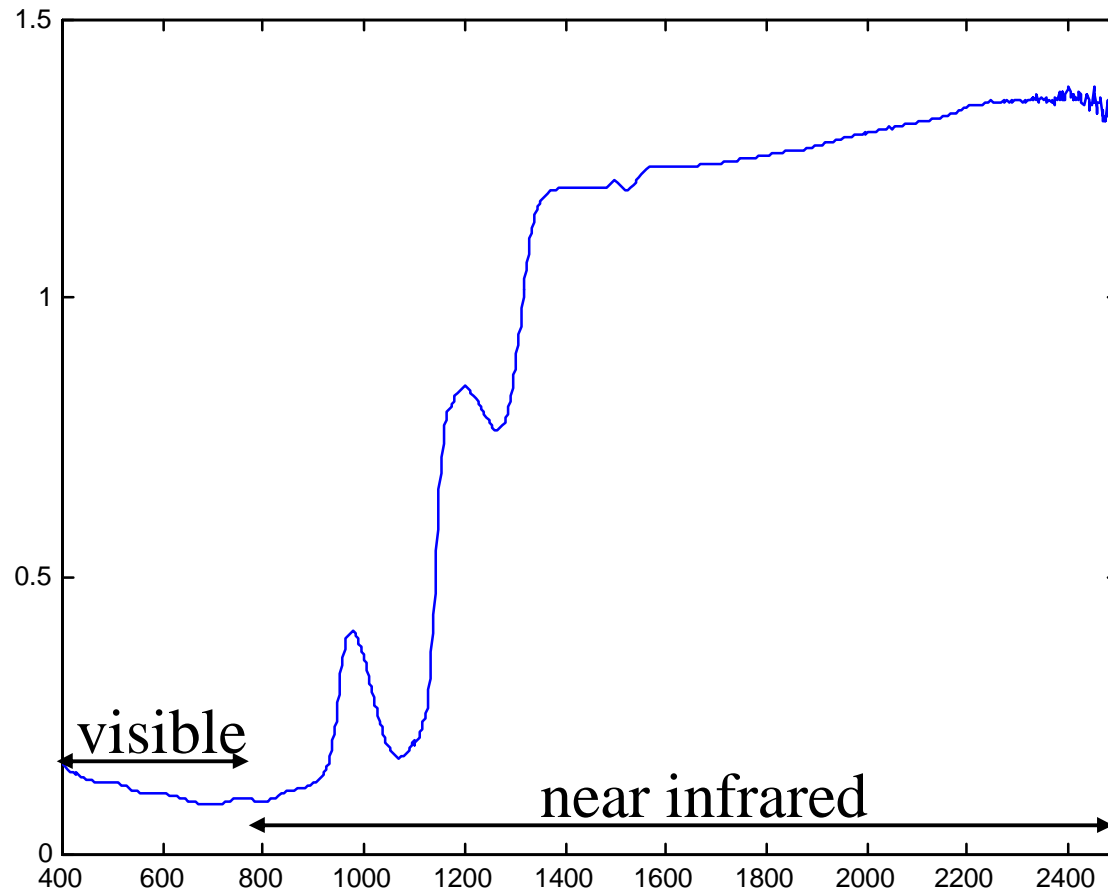
NEPC-4 Foto-Obj. 1.4x Foc(30.0) 0.054KMag(2.5) 19.03.2003 10:20:34.g

## Loadings / Loadings

All Spectra

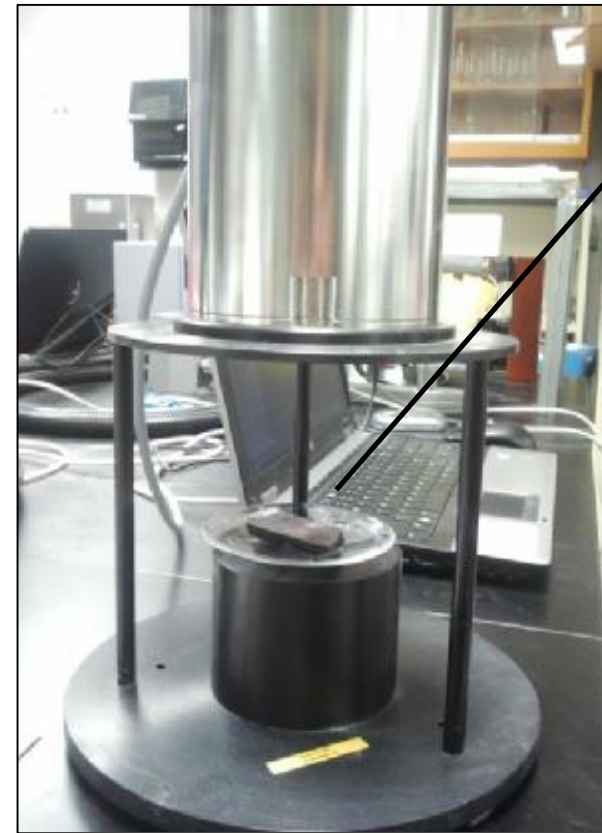


”Absorbance”  $H_2O$

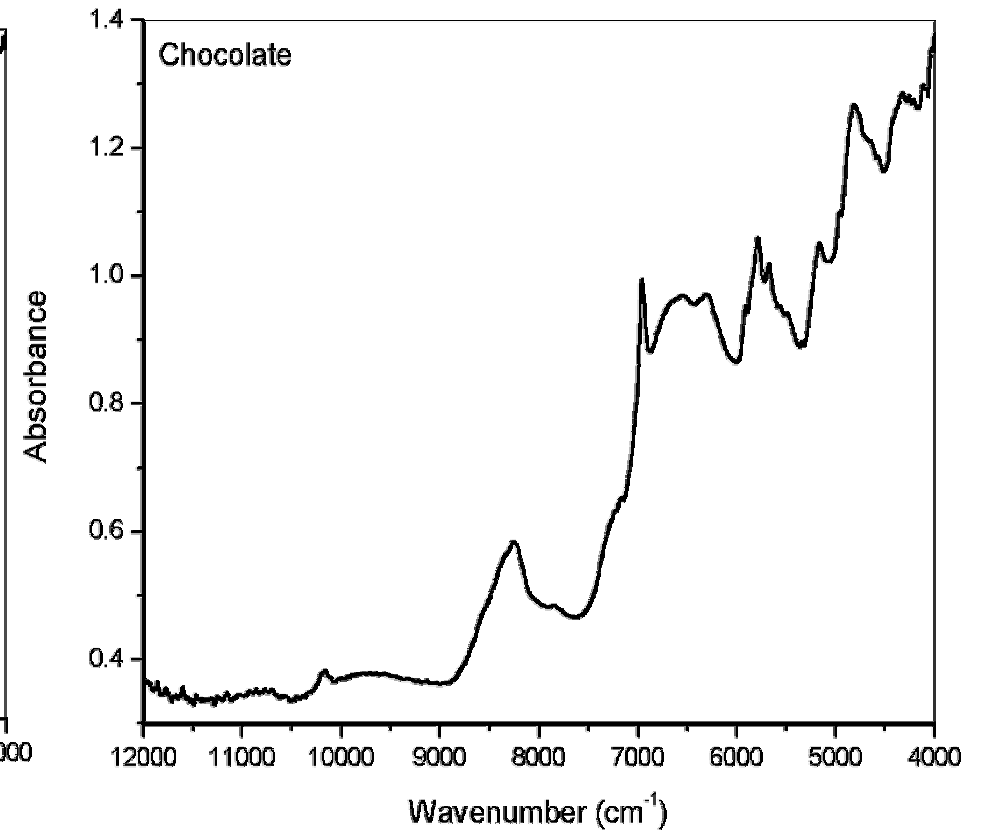
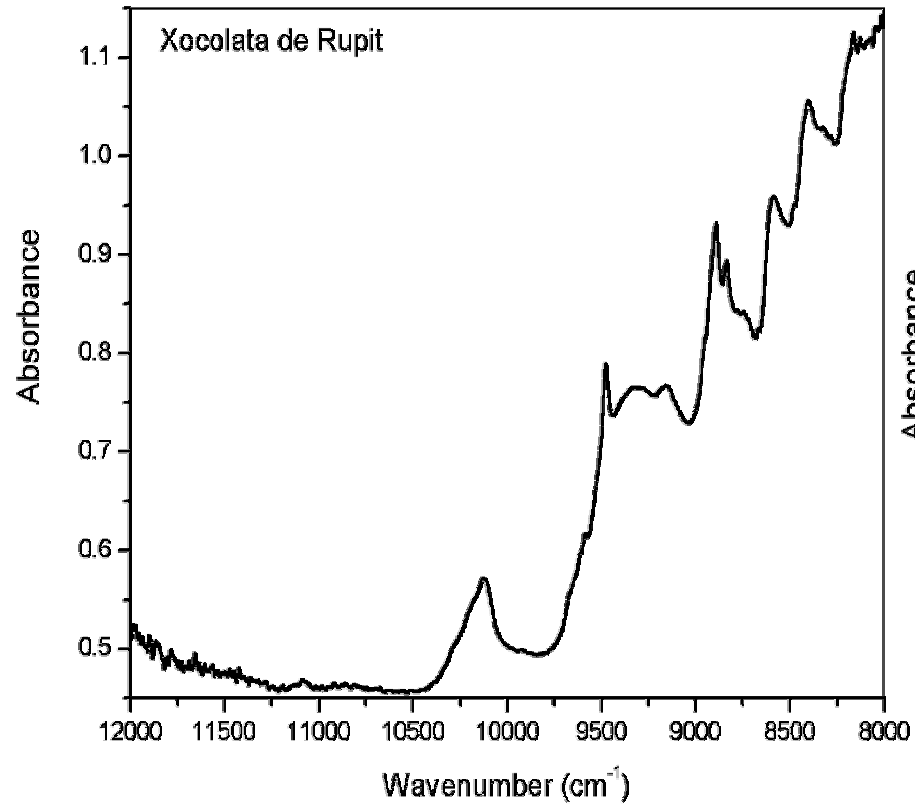


Wavelength

# Εφαρμογές



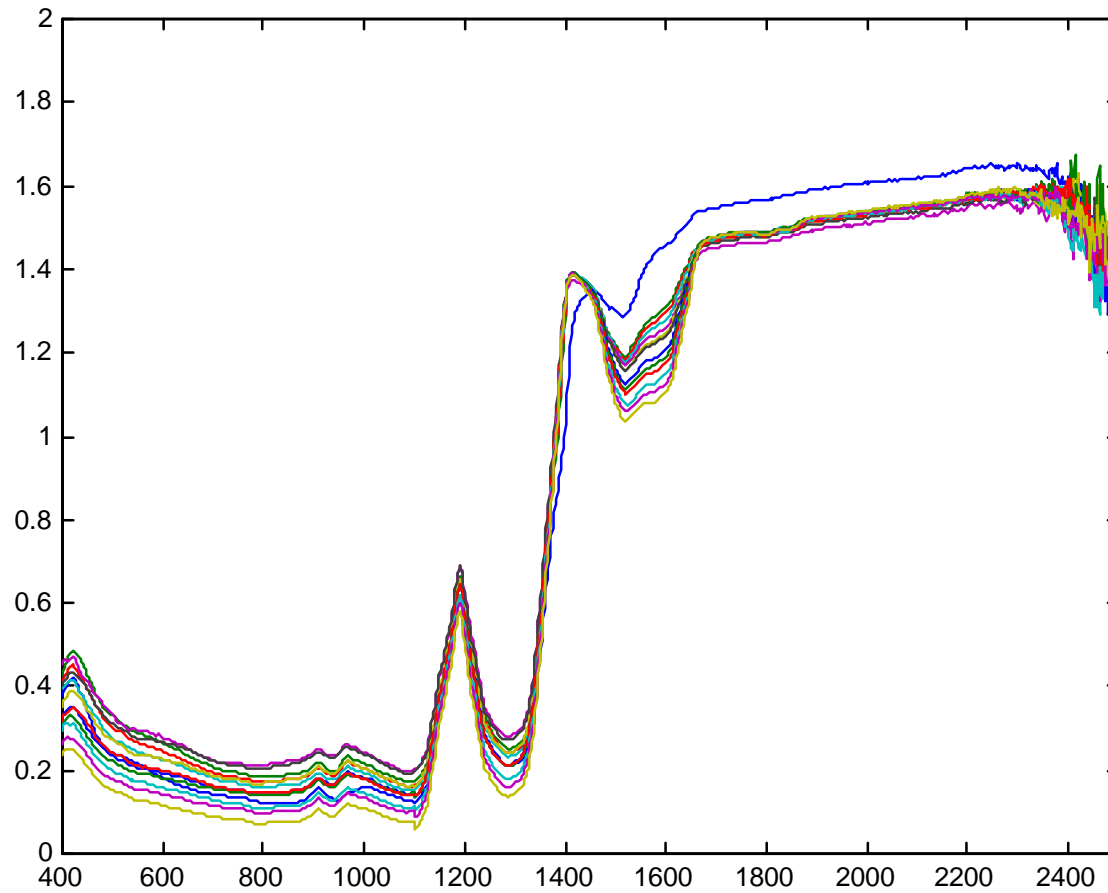
# Εφαρμογές







Absorbance Οργανική Σύνθεση σε Εξέλιξη

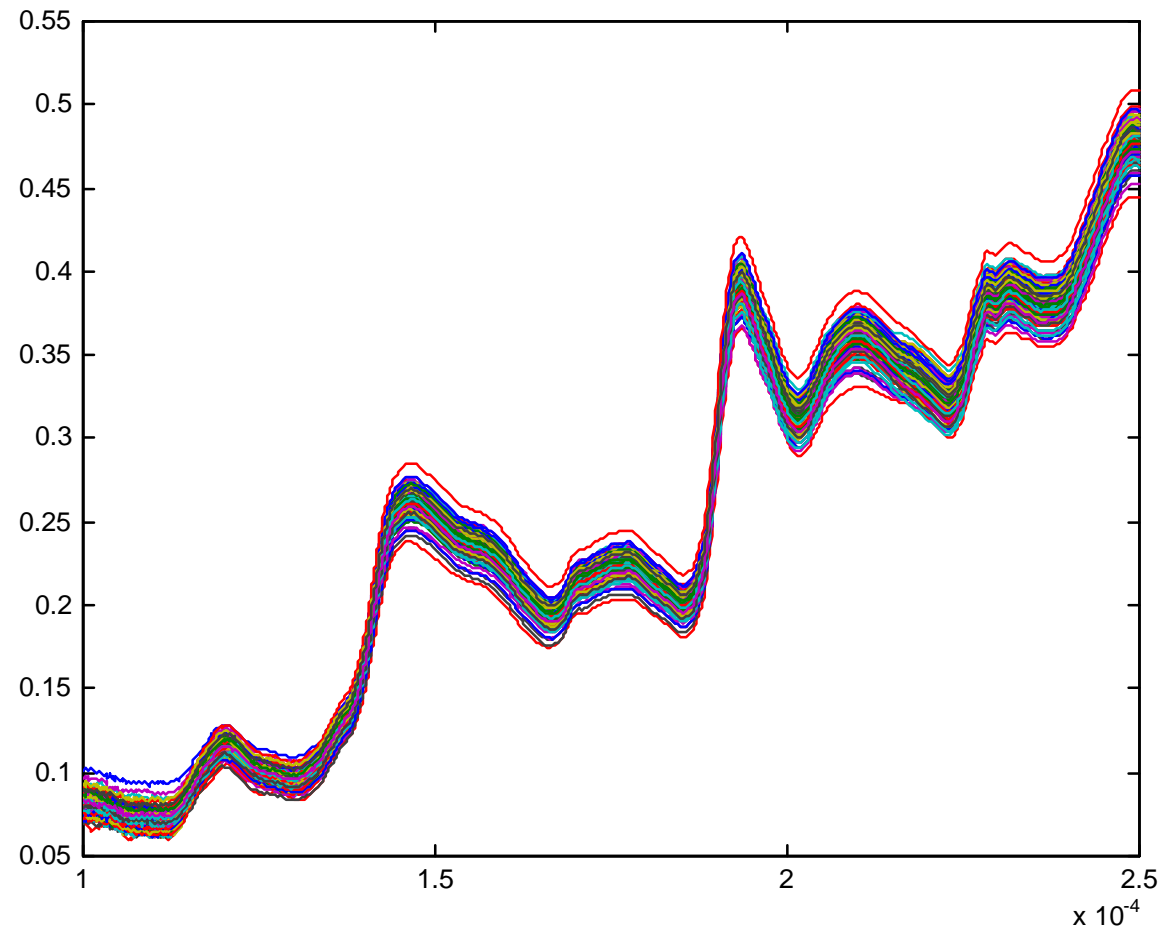


Wavelength



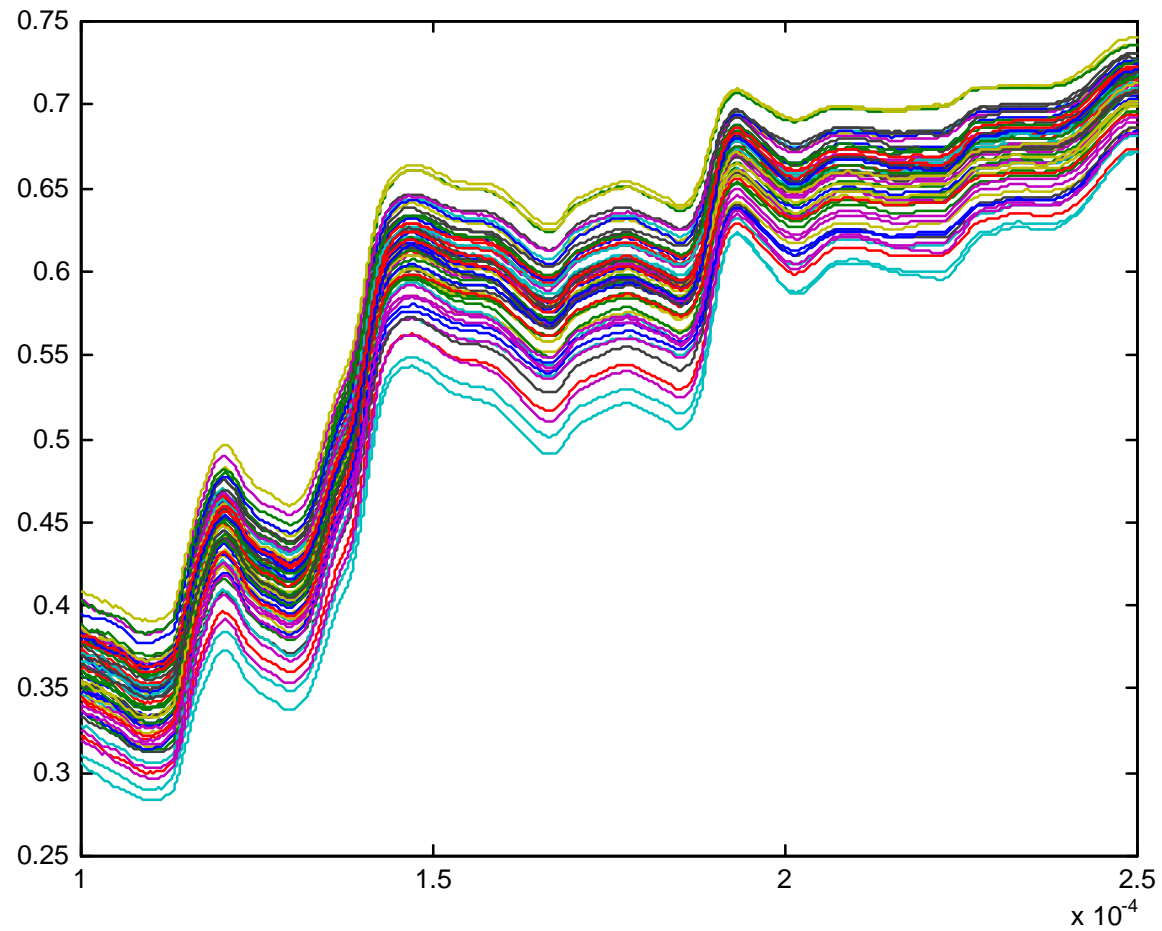


# Ψευδοαπορρόφηση ΑΛΕΥΡΙ



Μήκος Κύματος

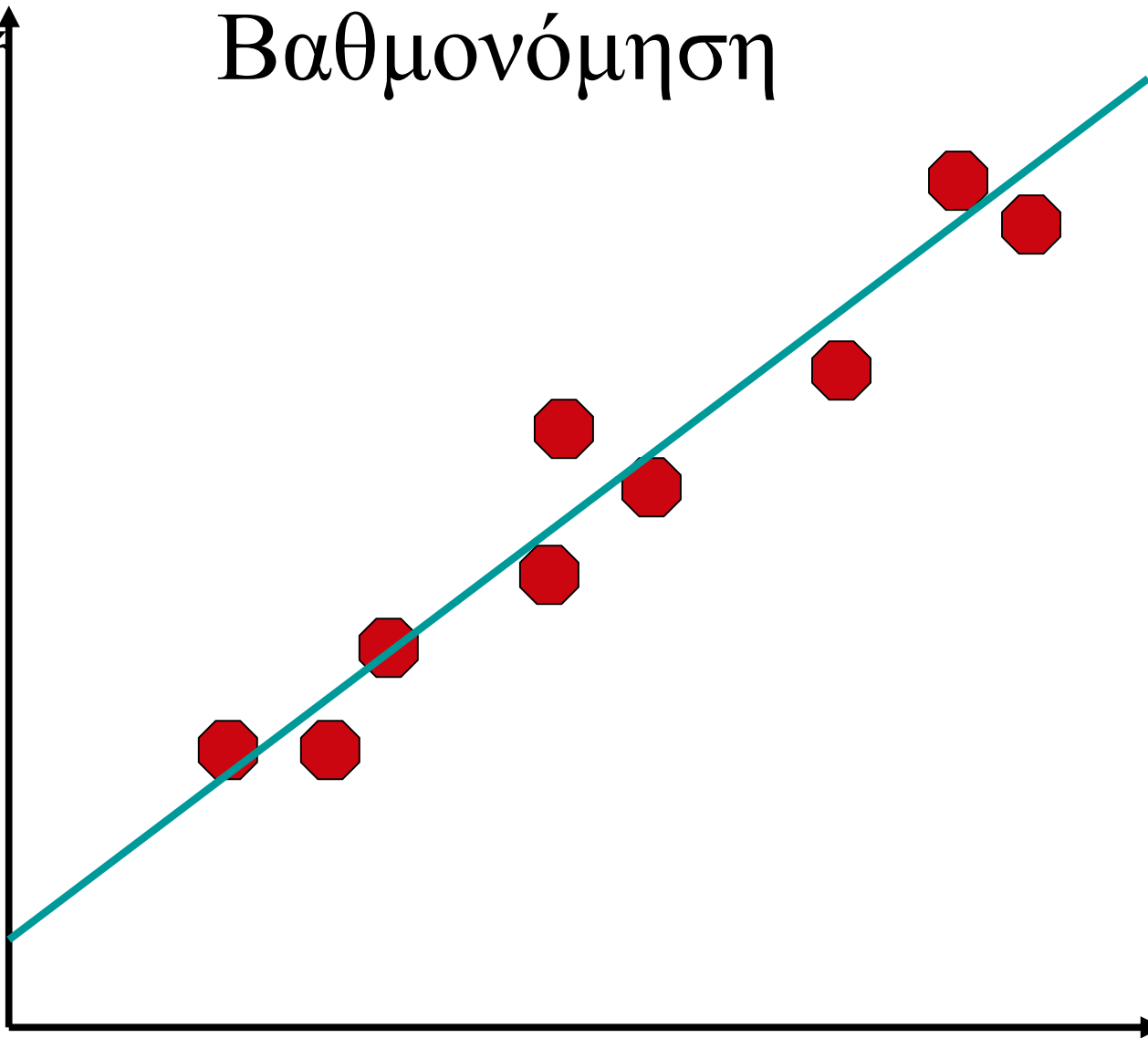
# Ψευδοαπορρόφηση Ολόκληροι Σπόροι



Μήκος Κύματος

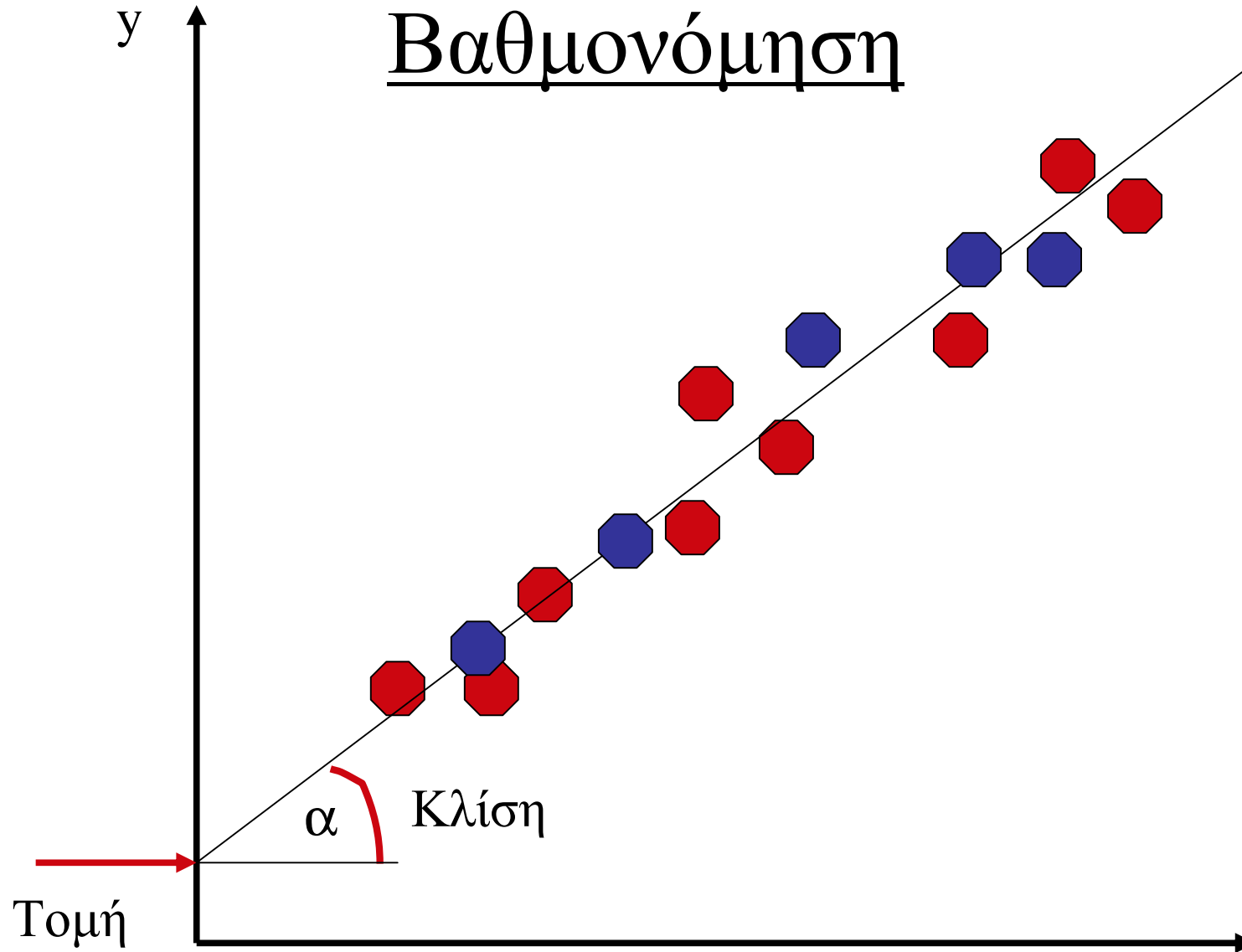
Φασματική  
Ιδιότητα

# Βαθμονόμηση



Συγκέντρωση

# Βαθμονόμηση



# Πολυπαραμετρική Βαθμονόμηση

The diagram illustrates the linear regression equation  $y = Xb + f$ . It features four teal rectangular blocks with black outlines. On the left is a vertical block labeled  $y$  in green. To its right is an equals sign. Next is a large square block labeled  $X$  in green. Below the left side of the  $X$  block is the letter  $I$ , and above the top right corner of the  $X$  block is the letter  $K$ . To the right of the  $X$  block is a plus sign. This is followed by a vertical block labeled  $b$  in red. To the right of the  $b$  block is another plus sign. Finally, on the far right is a vertical block labeled  $f$  in red.

$$y = Xb + f$$

# Μέθοδοι Ανάλυσης Δεδομένων

- Multivariate calibration
- Classification
- Multivariate image analysis
- Multiway analysis
- Neural nets
- Genetic algorithms

# Ποσοτική NIR

Fructose	Glucose
0	100
50	50
75	25

