

Immer im Bild mittels Prozess-Spektroskopie

Spektroskopische Methoden für die Prozessanalytik

Das Wissen über ein Produkt ist ein Teil der Wertschöpfung. Dieses gilt nicht nur für das Produkt selbst, sondern für den gesamten Produktzyklus von den Rohstoffen über das Produkt bis zur Rücknahme als Abfall oder Wertstoff.

Spektroskopische Methoden sind in der Regel zerstörungsfrei und liefern stetig Informationen, die zur Prozess-Steuerung eingesetzt werden können. Präzise Messungen unter Prozessbedingungen wurden vor allem durch die Entwicklung leistungsfähiger Sonden und Durchfluss-Systeme möglich. In Kombination mit multivariater Datenanalyse lassen sich diese Methoden auch zur Identifizierung und Quantifizierung von Stoffströmen einsetzen.

Globale Wettbewerbsvorteile durch gute Prozessführung

Überlegene Produktionsverfahren erfordern eine fortwährende Kontrolle der geforderten Produktqualität und eine ständige Verbesserung des Wissens über den Prozess. Sensoren helfen dabei, alle relevanten Messgrößen an kritischen Stellen aufzunehmen. Als „Sinnesorgane der Prozessleittechnik“ ermöglichen sie erst die qualitätsoptimierte Automatisierung der Verfahren. Dieses ist wichtig für eine stets optimale Nutzung von Anlagen, Rohstoffen und Energie in Verbindung mit einer guten Prozessführung im Sinne des Erhalts globaler Wettbewerbsvorteile in den Branchen Chemisch-pharmazeutische Industrie, Energieerzeugung, Petrochemie, Nahrungsmittel, Papier- und Zellstoff oder Wasserversorgung.

Dafür wird heute bereits, im wesentlichen zur Registrierung und Überwachung, eine breite Palette von Methoden der Prozessanalysetechnik eingesetzt. Die dominierenden Messgrößen sind physikalische Parameter wie Temperatur, Druck, Mengen- und Massenströme, Drehzahlen oder Größen wie Leistungen und Wärmetönungen. Stehen die zur Kontrolle einer Produktionsanlage online erhaltene Daten zur Verfügung, kann

der Verlauf eines Prozesses oder einer Reaktion ausreichend wiedergegeben und augenblicklich optimal gesteuert werden.

Man erkennt aber in zunehmendem Maße, dass ein Endprodukt als Resultat der gesamten Prozesskette betrachtet werden muss und seine Eigenschaften und seine Qualität folglich auch mit den Schlüsselparametern aus der gesamten Prozesskette verknüpft sind. Dieses geht in vielen Prozessen sogar bis zu den dafür eingesetzten Rohstoffen zurück. Ist man über alle relevanten Eigenschaften entlang eines Produktionsprozesses informiert, erhält man ein besseres Bild über die Qualität eines Produktes oder Zwischenproduktes als durch die Zertifizierung des Endproduktes – die heute noch allgemein als Qualitätsmaß akzeptiert wird. Verschiebt man die Prozessanalysetechnik entlang des Prozesses weiter nach vorn, lassen sich Abweichungen von vorgegebenen Richtwerten und mögliche Risiken in Produktions- und Fertigungsprozessen sofort erkennen und beseitigen, nicht erst „post mortem“.

Um zeitnah auf veränderte Prozessparameter reagieren zu können, ist es in zunehmendem Maße nötig, neben den eingangs genannten


klassischen Messgrößen, weitere spezifische Informationen zu erlangen. Deshalb erweitern instrumentell-analytische Techniken das Spektrum zur optimalen Steuerung anspruchsvoller Produktionsprozesse [2], wobei spektroskopischen Methoden eine besondere Bedeutung zukommt.

- Schwingungsspektroskopie (NIR-, IR- und Raman-Spektroskopie)
- UV/VIS-Spektroskopie
- Fluoreszenzspektroskopie
- Massenspektrometrie
- Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA)

Zusätzlich zu diesen Methoden werden auch relativ neue Ansätze für die Prozessanalytik verfolgt wie z. B. die Terahertz-Spektroskopie, laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) oder die (quantitative) Kernresonanzspektroskopie (als Online-NMR- und Time-Domain-NMR-Spektroskopie) [3,4].

Optisch spektroskopische Verfahren – Ankopplung über Lichtleiter

Optisch-spektroskopische Verfahren sind nicht-destruktiv und benötigen häufig wenig oder



keine Probenaufbereitung. Je nach Verfahren werden Absorption, Reflexion (Farbe), Emission von Licht, Schwingungseigenschaften von Molekülen und Melekülgruppen oder bei RFA oder LIBS, die elementare Zusammensetzung der untersuchten Materialien erfasst. Es gibt ein großes Angebot von preisgünstigen, anwendungsoptimierten Spektrometern und auch die Kosten der einzelnen Messung sind in der Regel gering.

Ein wesentliches Merkmal von optischen Prozessspektrometern stellt die Ankopplung von Sonden oder die Nutzung von Durchflusszellen dar.

Über lichtleitergekoppelte Sonden ist es möglich, Spektrometer und Einsatz im Prozess räumlich zu trennen und somit direkt in einzelne Prozesse zu schauen.

Je nach Einsatzgebiet und erforderlichem Wellenlängenbereich stehen unterschiedliche Sondenmaterialien und -ausführungen sowie die dazugehörigen Lichtleiterfasern, deren Zusammensetzung sich nach der Transparenz der verwendeten Materialien im jeweils untersuchten Spektralbereich richtet, zur Verfügung [2].

Nicht zuletzt aufgrund der strapazierfähigen und kostengünstigen Quarzfasern zur Anbindung einer Vielzahl von auf dem Markt verfügbaren passgerechten Sonden stellt die NIR-Spektroskopie (NIRS) die am häufigsten eingesetzte spektroskopische Methode im Prozess dar. NIRS wird routinemäßig für die Untersuchung fester, pulverförmiger oder flüssiger Proben sowohl für die quantitative Bestimmung definierter Zielgrößen als auch für die Klassifikation von Materialien verwendet [5]. Unverzichtbare Grundlage dafür ist eine sorgsame Kalibration der Systeme unter Einsatz moderner chemometrischer Verfahren.

Neben NIR-Spektrometern gibt es ein zunehmendes Angebot prozessstauglicher Spektrometer und Sonden für die UV/VIS-, Raman- und Fluoreszenzspektroskopie, wobei letztere z. B. in der Biotechnologie eingesetzt werden

[6]. Weitere Beispiele für Messverfahren, die derzeit als Online-Methoden kommerziell verfügbar werden, sind Cavity-ring-down-Spektroskopie oder laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) [7].

Chemometrie – Von den Daten zu Erkenntnissen

Für die Aus- und Bewertung prozessanalytischer Daten (i. d. R. Spektren) steht eine Vielzahl von statistisch-numerischen Auswerteverfahren zur Verfügung. In Abhängigkeit von der analytischen Aufgabe und der Form der Spektren lassen sich wichtige Fälle unterscheiden (kein Anspruch auf Vollständigkeit):

Qualitative Konfirmation

- ein Analyt: Vergleich des „Pattern“ (i. a. eine Liste der Peaklagen in der Frequenz- oder Verschiebungsdomäne) mit Datenbankdaten
- mehrerer Analyte: multivariate Diskriminanzanalyse (DA), ggf. Vergleich der einzelnen „Pattern“ (i. a. eine Liste der Peaklagen in der Frequenz- oder Verschiebungsdomäne) mit Datenbankdaten

Quantitative Bestimmung

- ein Analyt in einer undefinierten Matrix, gut separierter spektraler Peak des Analyten: „klassische“ Auswertung nach Peakhöhe oder Peakfläche auf Basis einer Kalibrierung
- ein Analyt in einer undefinierten Matrix, mit überlappenden spektralen Peaks aus Störsignalen: multilineare Regression unter Nutzung weiterer Stützstellen (Wellenlängen, chemische Verschiebungen, etc.)
- mehrere Analyte in einer undefinierten Matrix, überlappende spektrale Peaks: Principal component analysis (PCA) unter Nutzung weiterer (einer Vielzahl von) Stützstellen (Wellenlängen, chemische Verschiebungen, etc.), Regression über die Hauptkomponenten (PCR) auf Basis einer multivariaten Kalibrierung

- mehrere Analyte als Mischung, unstrukturierte Gesamtspektren: Partial least-squares analysis (PLS) unter Nutzung aller vorhandenen Daten, oder Multivariate curve resolution (MCR). Letztere liefert im Soft-modelling-Ansatz Lösungen für das analytische Mischungsproblem sowie numerische Lösungen für die Einzelspektren, die allerdings nicht immer den physikalisch-chemischen Grundlagen entsprechen. Besser ist der Hard-modelling-Ansatz, der die physikalischen Spektren der Einzelkomponenten als Basisfunktionen für die Gemischspektralanpassung verwendet.

Wenn möglich, sollte eine Entscheidung über das adäquate Auswerteverfahren vor den experimentellen Untersuchungen getroffen werden. Bei unbekanntem Analyten und/oder Analytmischungen kann ein Vorab-Screening und eine ergebnisoffene Anwendung verschiedener Auswerteverfahren hilfreich sein.

Soweit multivariate Verfahren zur Anwendung kommen, können die Originalspektren vorab bearbeitet werden. Normalerweise wird man eine Korrektur durch Abzug des Rauschspektrums (Blankprobe und gesamtes analytisches Verfahren) vornehmen, außerdem wird man das daraus gewonnene Spektrum glätten, bspw. durch die Anwendung eines Savitzky-Golay-Filters. Dies ist eine gleitende polynomiale Glättung, bei der i. d. R. die Polynomordnung sowie die Spannweite der Glättung vorab gewählt werden kann. Für die Methoden der DA, PCA, PCR, PLS, sowie MCR lässt sich nach Glättung der experimentellen Daten auch die 1. bzw. 2. Ableitung der Messdaten verwenden, was im jeweiligen Einzelfall zu einer deutlichen Erhöhung der Trennschärfe führen kann.

Nach Verifizierung (cross validation) des gewählten Modells lassen sich zuverlässige Aussagen über die aktuellen Mischungsverhältnisse der Analyte in der jeweiligen Matrix treffen. Betrachtungen der Messunsicherheit multivariater Messverfahren sind bislang i. w. noch nicht verfügbar.

Online-Massenspektrometrie – Die Spürnase für den Prozess

Die massenspektrometrische Analytik ist eine universelle analytische Technik, die eine enorme Verbreitung gefunden hat und sehr vielseitig eingesetzt wird. Der Grund dafür liegt in der Universalität des Messprinzips, das sich durch hohe Selektivität, Multikomponentenfähigkeit, kurze Messzeiten, sehr gute Empfindlichkeit und eine weite Messbereichsdynamik auszeichnet. Die Massenspektrometrie ist eine molekulare Bestimmungsmethode. Das Probengemisch wird unter Vakuumbedingungen in der Ionenquelle ionisiert und die gebildeten Ionen (geladene Atome, Moleküle und Molekülfragmente) werden dann durch ein Trenn- und Detektionssystem nach ihrer Teilchenmasse sortiert und quantifiziert. So liefert z. B. die massenspektrometrische Bestimmung eines Gasgemisches, das sechs verschiedene Komponenten enthält, im Sekunden-takt Konzentrationswerte für alle Komponenten. In der Prozessanalytik werden heute für die Online-Analytik von Gasen, Gasgemischen und leicht verdampfbaren Produktströmen überwiegend die klassischen, robusten Massenspektrometer (Quadrupol und Sektorfeld) teilweise routinemäßig eingesetzt. Sie kommen dabei in der Prozessüberwachung und -steuerung, bei der Qualitätskontrolle, der Schwellwertüberwachung und vielen weiteren Spezialanwendungen zum Einsatz. In der Entwicklung befinden sich prozessanalytische Anwendungen der modernen massenspektrometrischen Methoden (Ionenfalle, Time-of-Flight und Ionisationstechniken für flüssige und feste Proben). Bei dem weitergehenden Trend zur Miniaturisierung und zum mobilen Einsatz der Prozessanalysengeräte wird auch die der Massenspektrometrie verwandte Technik der Ionenmobilitäts-Spektrometrie in Zukunft eine große Rolle spielen können.

Online-NMR-Spektroskopie für besonders komplexe Prozesse

Die NMR-Spektroskopie (kernmagnetische Resonanz) zählt heute zu den wichtigsten instrumentell analytischen Methoden in den Naturwissenschaften und der Medizin. Aus NMR-Spektren lässt sich eine Fülle chemischer und physikalischer Informationen ablesen, z. B. über die Anordnung funktioneller Gruppen im Molekül sowie

deren räumliche Orientierung. Hochaufgelöste NMR-Spektren werden hauptsächlich von flüssigen Mischungen aufgenommen. Da die Intensitäten der NMR-Signale direkt proportional zur Anzahl der beobachteten Kerne sind, lassen sich gleichzeitig quantitative Aussagen ohne die Notwendigkeit einer Kalibrierung machen.

Als Online-Methode eignet sich die hochauflösende NMR-Spektroskopie besonders zum rückwirkungsfreien Studium der Eigenschaften und des Verhaltens komplexer Multikomponentenmischungen unter technischen Bedingungen. Messungen sind auch ohne die sonst übliche Probenvorbereitung in deuterierten Lösungsmitteln möglich. Die NMR-Spektroskopie gehört zu den wenigen nicht-invasiven analytischen Methoden, die in der Lage sind, quantitative und zugleich detaillierte, chemisch strukturelle Aussagen über komplexe reagierende Mischungen zu liefern, beispielsweise auch über nicht isolierbare Zwischenprodukte.

Die hochaufgelöste Online-NMR-Spektroskopie wird wegen ihrer Investitionskosten und des messtechnischen Anspruchs derzeit noch nicht routinemäßig für die Prozessanalytik genutzt. Hier ist heute vielmehr die Time-Domain-NMR-Spektroskopie in der Anwendung. Außerdem sind die Entwicklungen aus dem Bereich der Medium-Resolution-NMR-Spektroskopie sehr vielversprechend. Für Upscaling und den Bereich des Technikums ist die hochaufgelöste Online-NMR-Spektroskopie hervorragend geeignet. Mit ihr lassen sich häufig eingesetzte spektroskopische Online-Techniken, wie z. B. die NIR-, UV/VIS- oder Raman-Spektroskopie für die Prozessanalytik validieren.

Herausforderungen der Online-Messtechnik

Eine erhebliche Herausforderung der Online-Messtechnik ist die Kalibrierung und Justierung ohne Prozessbeeinträchtigung. Dazu werden Kennlinien bzw. Auswertemodelle in den Sensor verlagert. Wichtig für diese Modelle ist die Qualität der Referenzdaten bei der Kalibrierung. Die Probenentnahme von Vergleichsproben unter Prozessbedingungen in einem ausreichend umfangreichen Datenraum ist sehr aufwendig. Sie kann oft nur unter Prozessbedingungen mit echten Proben aus dem Prozess erfolgen, teils unter besonderen Bedingungen, wie sie beim An- und Abfahren von Anlagen erreicht werden.

Kurse und Tagungen zum Thema Prozessanalytik

„Spektroskopie und Sensorik in der Prozessanalytik“, 7. Kolloquium des Arbeitskreises Prozessanalytik in der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie und in der DECHEMA, 2.–3. Dezember 2012 in Berlin (arbeitskreis-prozessanalytik.de)

„Prozessspektroskopie – Grundlagen“, 13.–15. November 2012 in Berlin (GDCh Weiterbildung)

„Schwingungsspektroskopie für Qualitäts- und Prozesskontrollen“, 18.–20. September in Essen (GDCh Weiterbildung)

Literatur

- [1] Technologie-Roadmap „Prozess-Sensoren 2015+“, NAMUR Interessengemeinschaft Automatisierungstechnik der Prozessindustrie und VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik (GMA): <http://www.namur.de> und <http://www.vdi.de/gma/prozesssensoren2015>
- [2] Kessler R. W. (Hrsg.): Prozessanalytik. Weinheim: Wiley-VCH, (2006)
- [3] Maiwald M. et. al.: J. Magn. Reson., 166, 135–146 (2004)
- [4] Dalitz F. et. al.: Prog. NMR Spectr. 60, 52–70 (2012)
- [5] Ozaki Y. et. al.: New Jersey, John Wiley & Sons (2007)
- [6] Hantelmann K. et. al.: J Biotechnol 121, 410–417 (2006)
- [7] B. Bousquet, et al.: Spectrochim Acta B 63, 1085–1090 (2008)

KONTAKT

Dr. Wolfram Bremser
Dr. Andrea Paul
Dr. Michael Neugebauer
Dr. Michael Maiwald
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Berlin
michael.maiwald@bam.de

Dr. Michael Brudel
Umdenken
Weyhe
michael.brudel@t-online.de