

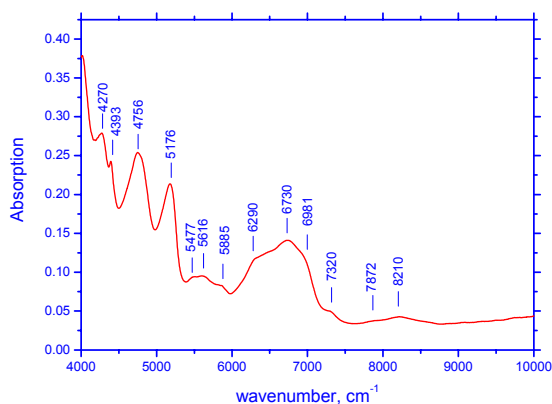


Τεχνικό Δελτίο ΤΔ002.01

Ποσοτικός χαρακτηρισμός υλικών στην γραμμή παραγωγής Βιομηχανική εφαρμογή φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου

Η παρούσα τεχνική αναφορά περιγράφει τις δυνατότητες που παρέχει η **φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου** (Near Infrared – **NIR**) στον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης ή των ιδιοτήτων πρώτων υλών ή προϊόντων, σε πραγματικό χρόνο, στην **γραμμή μεταφοράς**.

Εκμεταλλεύεται τις δυνατότητες της φασματοσκοπίας NIR να συλλέγει με **απλό και αυτοματοποιημένο τρόπο** φάσματα υψηλής πιστότητας του μεταφερόμενου υλικού, να υπολογίζει τον μέσο όρο τους ανά τακτά χρονικά διαστήματα (τα οποία ανάλογα με την φύση του υλικού είναι συνήθως **30'' έως 2 λεπτά**) και να εφαρμόζει ειδικούς αλγορίθμους χημειομετρίας για να παρέχει στον χρήστη **γνωμάτευση σε πραγματικό χρόνο**.



Σχήμα 1. Φάσμα απορρόφησης χαρτιού εκτυπώσεων στο NIR. Χρόνος συλλογής 20''. Σημειώνονται οι θέσεις των κορυφών που οφείλονται στην κυτταρίνη και τα πρόσθετα που περιέχει.

Η περιοχή του NIR βρίσκεται ενεργειακά μεταξύ του ορατού φάσματος και του υπερύθρου. Η **ακτινοβολία απορροφάται επιλεκτικά** από υλικά που περιέχουν δεσμούς C-H (οργανικά υλικά), O-H (συμπεριλαμβανομένου του νερού), N-H (π.χ. πρωτεΐνες), Si-H κλπ. Έτσι, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από «**χρώμα**» άορατο για το ανθρώπινο μάτι, αλλά μετρήσιμο από ειδικά φωτόμετρα NIR. Τα σύγχρονα φωτόμετρα καταγράφουν την απορρόφηση συναρτήσει της συχνότητας του φωτός όπως στο Σχήμα 1, την ψηφιοποιούν και την αποθηκεύουν ως

μονοσήμαντη καταγραφή του υλικού. Η ακτινοβολία NIR απορροφάται ελάχιστα από τον αέρα και τα ανόργανα άνυδρα υλικά. Για τον λόγο αυτό, η συλλογή των φασμάτων μπορεί να γίνει **εξ αποστάσεως** (Σχήμα 2), **μέσω οπτικών ινών**, ή με το δείγμα συσκευασμένο σε διαφανές γυάλινο δοχείο.

Το **φάσμα** ενός δείγματος (όπως αυτό του Σχήματος 1) μπορεί να χαρακτηρίζεται από πολλές **ταινίες απορρόφησης** οι οποίες εμφανίζονται σε συχνότητες που αντιστοιχούν στο είδος και το χημικό περιβάλλον των χημικών δεσμών που υπάρχουν στο δείγμα, και έχουν ένταση που συναρτάται με την συγκέντρωσή τους. Ο έμπειρος χρήστης μπορεί να αναλύσει τα χαρακτηριστικά αυτά σε ποιοτική ή ημιποσοτική πληροφορία, αλλά η πληρέστερη αξιοποίησή τους απαιτεί την εφαρμογή χημειομετρικών αλγορίθμων.



Σχήμα 2. Εμπορικό φωτόμετρο NIR για βιομηχανικές εφαρμογές. Συλλέγει φάσματα από απόσταση 10-30 cm χωρίς επαφή με το δείγμα.

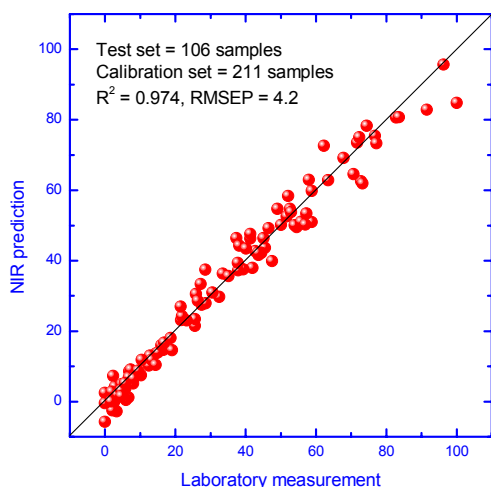
Η **χημειομετρία** αποτελεί εφαρμογή της γραμμικής άλγεβρας και της στατιστικής που στοχεύει στην ανάπτυξη μεθοδολογιών συσχέτισμού μεταξύ διαφορετικών σειρών δεδομένων που συλλέγονται από το ίδιο δύνολο δειγμάτων.

Στην ειδικότερη περίπτωση που εξετάζουμε, η χημειομετρία αφορά προφανώς τον **συσχετισμό** μεταξύ των **φασμάτων** αφ' ενός και αφ' ετέρου άλλων **ιδιοτήτων** που συνήθως

μετρώνται εργαστηριακά με ακριβείς αλλά χρονοβόρες μεθόδους και δεν είναι δυνατόν να εφαρμοσθούν σε πραγματικό χρόνο. Ενδεικτικά, τέτοιες ιδιότητες μπορεί να είναι η περιεκτικότητα σε υγρασία, η χημική σύσταση, η πυκνότητα κλπ.

“Chemometrics is the science of relating measurements made on a chemical system or process to the state of the system via application of mathematical or statistical methods” International Chemometrics Society

Η κατάσταση μιας χημειομετρικής μεθοδολογίας για την ποσοτική πρόβλεψη μιας ή περισσοτέρων ιδιοτήτων προϋποθέτει **βαθμονόμηση (calibration)** η οποία συνήθως καταστρώνεται σε συνεργασία με ειδικούς. Η βαθμονόμηση απαιτεί την επιλογή ενός επαρκούς (και συνήθως μεγάλου) αριθμού δοκιμίων, τα οποία θα χαρακτηριστούν στο εργαστήριο με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια (μετρήσεις αναφοράς) και θα μετρηθούν φασματοσκοπικά. Εξυπακούεται ότι τα δοκίμια βαθμονόμησης πρέπει να είναι της ίδιας φύσης με το υλικό που θα μετρηθεί σε πραγματικό χρόνο και να χαρακτηρίζονται από εύρος μεταβολής των ιδιοτήτων τους μεγαλύτερο από αυτό που αναμένεται να μετρηθεί στην παραγωγή. Θα επιλεγεί η καταλληλότερη μεθοδολογία και θα αναπτυχθούν ένας ή περισσότεροι αλγόριθμοι πρόβλεψης, οι οποίοι εφαρμοζόμενοι στο φάσμα αποδίδουν την ιδιότητα με το μικρότερο δυνατό σφάλμα και τον υψηλότερο δυνατό βαθμό συσχέτισης. Τέλος, θα ακολουθήσει ο έλεγχος των επιδόσεων της μεθοδολογίας (**validation**) που διενεργείται σε ανεξάρτητο σύνολο δοκιμίων αναφοράς για το οποίο υπάρχουν διαθέσιμες εργαστηριακές τιμές των ιδιοτήτων, αλλά δεν έχει συμπεριληφθεί στην βαθμονόμηση.



Σχήμα 3. Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης που τηρείται σε σύνολο >300 δειγμάτων, εκ των οποίων το 1/3 χρησιμοποιείται για έλεγχο.

Οι χημειομετρικοί αλγόριθμοι είναι συνήθως **πολυδιάστατοι** (πολυανυσματικοί) και δεν είναι δυνατό να καταστρωθούν χωρίς την βοήθεια ισχυρών υπολογιστών και ειδικού λογισμικού. Ωστόσο διαθέτουν ισχυρά πλεονεκτήματα:

- Ισχυρό συσχετισμό (R^2) που συχνά υπερβαίνει το 90% (Σχήμα 3). Εξυπακούεται ότι οι επιδόσεις αυτές εξαρτώνται από την φύση του δείγματος, το είδος της ιδιότητας καθώς και την ακρίβεια / επαναληψιμότητα της αναλυτικής μεθόδου που παρέχει τις μετρήσεις αναφοράς.
- **Ταχεία & αυτοματοποιήσιμη εφαρμογή**, για την οποία αρκούν συνήθως κλάσματα του δευτερολέπτου μετά την μέτρηση του φάσματος.
- Δυνατότητα **παράλληλης ή σειριακής εφαρμογής πολλών αλγορίθμων** στο ίδιο φάσμα, που επιτρέπουν την πρόβλεψη περισσότερων της μίας ιδιοτήτων.
- Είναι δυνατή η **αναβάθμισή** τους με προσθήκη νέων προτύπων (και μετρήσεων) ώστε να βελτιωθεί η ακρίβεια της πρόβλεψης ή να διευρυνθεί το πεδίο τιμών.

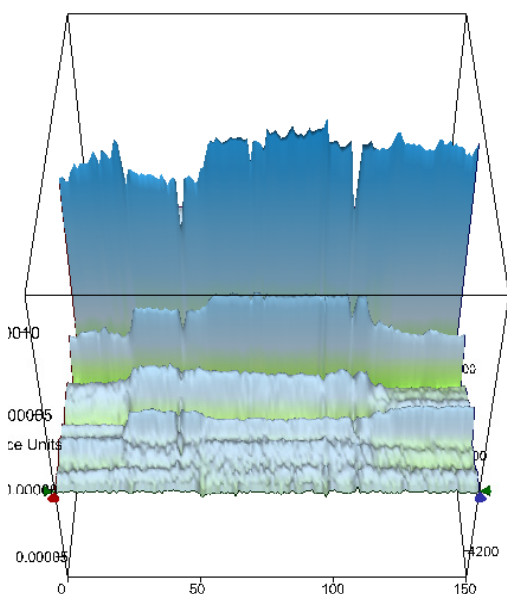
Η **ενωμάτωση** της μεθοδολογίας στην **γραμμή παραγωγής** προϋποθέτει την επιλογή και αγορά του καταλληλότερου φωτομέτρου, και την εγκατάστασή του στο προσφορότερο σημείο της γραμμής παραγωγής (π.χ. πάνω από ιμάντες μεταφοράς, στα σημεία εισόδου των πρώτων υλών ή εξόδου του προϊόντος).

Στην τυπική περίπτωση καταστρώνεται και εφαρμόζεται ειδική **μακροεντολή λειτουργίας** του φωτομέτρου που απευθύνεται σε μη εξειδικευμένους χρήστες και με την οποία είναι δυνατή

- η **περιοδική συλλογή** φασματικών δεδομένων,
- η **χημειομετρική τους αξιολόγηση** σε πραγματικό χρόνο,
- η εμφάνιση των **στιγμιαίων προβλέψεων** στην οθόνη του χειριστή καθώς και η χρονοεξάρτησή τους,
- ο ορισμός και η **ενεργοποίηση alarms** όπου απαιτείται, και τέλος
- η **αποθήκευση φασμάτων και προβλέψεων** για μελλοντική αξιοποίηση
- ο **περιοδικός αυτοέλεγχος** της καλής λειτουργίας του φωτομέτρου

Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται μία πραγματική σειρά φασμάτων μίας φυσικής πρώτης ύλης. Κάθε φάσμα αντιστοιχεί σε μέτρηση διάρκειας

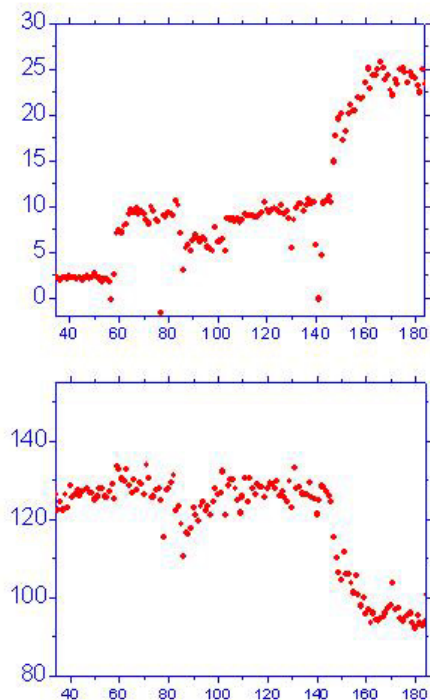
90 δευτερολέπτων και επαναλαμβάνεται ανά δίλεπτο. Είναι προφανές ότι στο 5ωρο χρονικό παράθυρο μέτρησης, το υλικό παρουσιάζει **σημαντικές φασματικές μεταβολές** που παραπέμπουν σε μεταβολές της σύστασής του. Οι μεταβολές αυτές καθίστανται εμφανείς στον χειριστή, ο οποίος παρακολουθεί σε **πραγματικό χρόνο τις προβλέψεις** δύο ιδιοτήτων που προκύπτουν από την εφαρμογή ισάριθμων χημειομετρικών μεθοδολογιών (Σχήμα 5).



Σχήμα 4. Χρονοσειρά φασμάτων NIR στον ιμάντα εισόδου φυσικής πρώτης ύλης. Ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στον τρέχοντα αριθμό φασμάτων που συλλέγονται ανά δίλεπτο.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, συλλέχθηκε με κατάλληλο δειγματολήπτη μέσο δείγμα από το υλικό που μετρήθηκε με φασματοσκοπία NIR. Όταν αναλύθηκε εργαστηριακά, απέδωσε ιδιότητες πρακτικά ταυτόσημες με τον μέσο όρο των χημειομετρικών προβλέψεων στο ίδιο παράθυρο χρόνου. Η αξία της παρούσας προσέγγισης έγκειται στην **δυνατότητα**

συνεχούς χαρακτηρισμού υλικών στην γραμμή παραγωγής, η οποία δεν μπορεί να υποκατασταθεί από εργαστηριακές μετρήσεις. Προφανώς, όπως ισχύει για κάθε μέτρηση που εκτελείται σε πραγματικό χρόνο, οι χημειομετρικές προβλέψεις έχουν αξία όταν το υλικό παρουσιάζει διακυμάνσεις και ο χειριστής έχει την **δυνατότητα μεταβολής / διόρθωσης των παραμέτρων παραγωγής** με στόχο την βέλτιστη επεξεργασία των πρώτων υλών.



Σχήμα 5. Χρονοσειρές χημειομετρικών προβλέψεων δύο ιδιοτήτων του υλικού μέσω των φασμάτων NIR του Σχ. 4. Η πρώτη αφορά την σύσταση του υλικού και η δεύτερη τις αναμενόμενες επιδόσεις του μετά από κατεργασία. Οι προβλέψεις παρέχονται στην οθόνη του χειριστή σε πραγματικό χρόνο.

Το Εργαστήριο Φασματοσκοπικών Εφαρμογών του ΙΘΦΧ/ΕΙΕ παρέχει ερευνητικές υπηρεσίες σε βιομηχανικούς φορείς που περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων: τον χαρακτηρισμό (ταυτοποίηση, conformity) πρώτων υλών, ενδιάμεσων και προϊόντων με γρήγορο και μη καταστρεπτικό τρόπο, ανά παρτίδα, ακόμα και ανά περιέκτη, την ανάπτυξη ειδικών μεθοδολογιών ποιοτικού & ποσοτικού ελέγχου που στηρίζονται σε φασματοσκοπικές τεχνικές (συνήθως φασματοσκοπία NIR) και χημειομετρία, καθώς και τον σχεδιασμό έμπειρων αυτοματοποιημένων συστημάτων για την on line παρακολούθηση της παραγωγής. Επίσης παρέχει συμβουλευτικές υπηρεσίες για την διείσδυση σε νέες αγορές μέσω της ανάπτυξης προϊόντων και διεργασιών υψηλής προστιθέμενης αξίας, συμμετέχει σε δράσεις τεχνομεταιίας, εκπαίδευσης και κατάρτισης προσωπικού, και αναλαμβάνει συμβουλευτικό ρόλο στην αξιολόγηση νέων τεχνολογιών ή αποτελεσμάτων τρίτων. Για τις υπηρεσίες αυτές το Εργαστήριο αναζητεί, και σε πολλές περιπτώσεις δημιουργεί, την ζήτηση της αγοράς μέσω των συστηματικών επαφών με στελέχη του βιομηχανικού R & D, της υλοποίησης διερευνητικών έργων, της ανάληψης έργων μεσοπρόθεσμης διάρκειας και, τέλος, της ανάληψης υπεργολαβιών μακροχρόνιας συνεργασίας.

Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις βιομηχανικές εφαρμογές της δονητικής φασματοσκοπίας επισκεφθείτε την ιστοσελίδα <http://www.eie.gr/nhrf/institutes/tpci/researchteams/mspc/mspc-asl-gr.html> ή επικοινωνήστε με τους ερευνητές του ΕΙΕ Β. Γκιώνη (210-7273820, vgionis@eie.gr) ή Γ. Χρυσικό (210-7273819, gdchryss@eie.gr)