

Innovative faseroptische MIR-Spektroskopie

GDCH – PAT
6.Kolloquium
Waldbronn

Jörg Bollmann
Viacheslav Artyushenko
Joachim Mannhardt
Gary Colquhoun

Fibre Photonics Ltd.,
Livingston, Scotland
& Berlin, Germany



FIBRE PHOTONICS

www.fibrephotonics.com

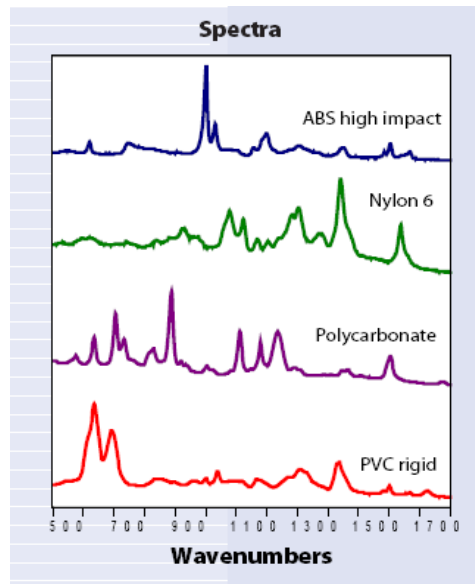
Portable Spectrometers



PHAZIR from Polychromix



ReportR from DeltaNU



Exoscan from A2T



**TruDefender FT
from Ahura-Scientific/Thermo**



Fiber Spectroscopy vs Portable Spectrometers



- 1) **Portable** and **Fiber** Spectroscopy are both very good in composition analysis of gases, liquids and solids enabling to define and measure content of many components in the single test – faster and cheaper compared to chromatography, X-ray or chemical analysis methods;
- 2) **Portable UV-VIS-NIR, Raman and FTIR spectrometers** are usually better in S/N compared to **Fiber Spectrometers** and can be used for material analysis out of the lab, but are limited in many PAT applications where:
 - a) reaction tracking is needed in critical zones with no direct view;
 - b) process-control must be multiplexed for 3D molecular vision;
 - c) remote control is required for toxic and radioactive substances;
 - d) process-control must be conducted at harsh surrounding conditions: high or low temperature, vibrations, high pressure or vacuum, etc.
- 3) **Fiber spectroscopy provides full flexible solutions for PAT, including all the a,b,c,d-applications, can be used multiplexed and can unite various methods for multispectral analysis, saving the cost and time**

- **Lichtleiter Material**

- Abdeckung eines großen Spektralbereiches
 - von UV bis MIR
- Optimierte Transmissions-eigenschaften.

- **Faseroptische Sonde**

- Sondendesign optimiert für Prozess-Schnittstelle
- Schutz der Lichtleiter

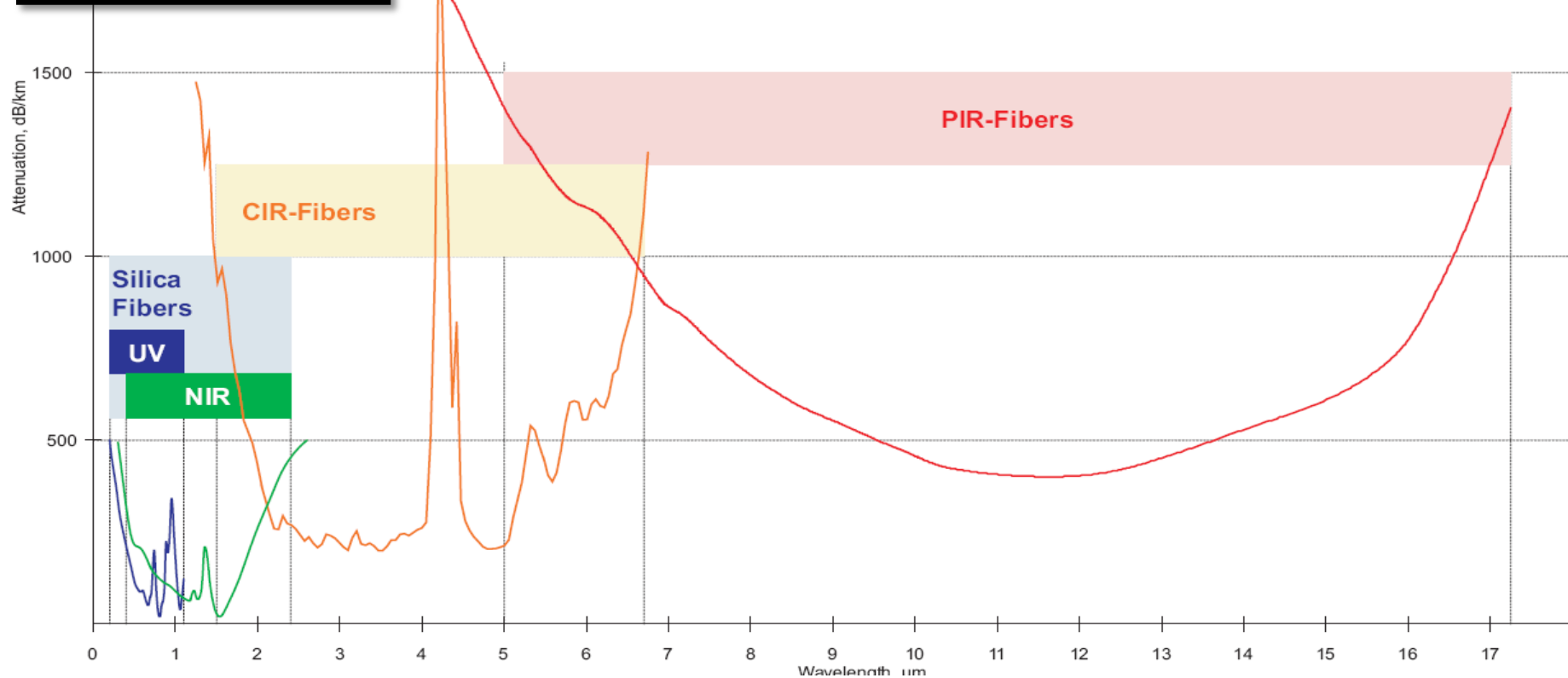
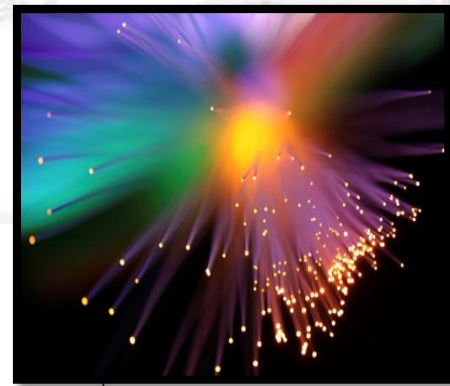
- **Prozess-Schnittstelle**

- Zuverlässige Datenerfassung zu jedem Zeitpunkt eines Prozesses
- Vollautomatischer Betrieb, Nullpunkt zu jedem Zeitpunkt im Prozessverlauf



Faseroptische Sonden für den gesamten Spektralbereich von 0.18 -18 μm (555000-550 cm^{-1})

Broad Spectra Fiber Solutions

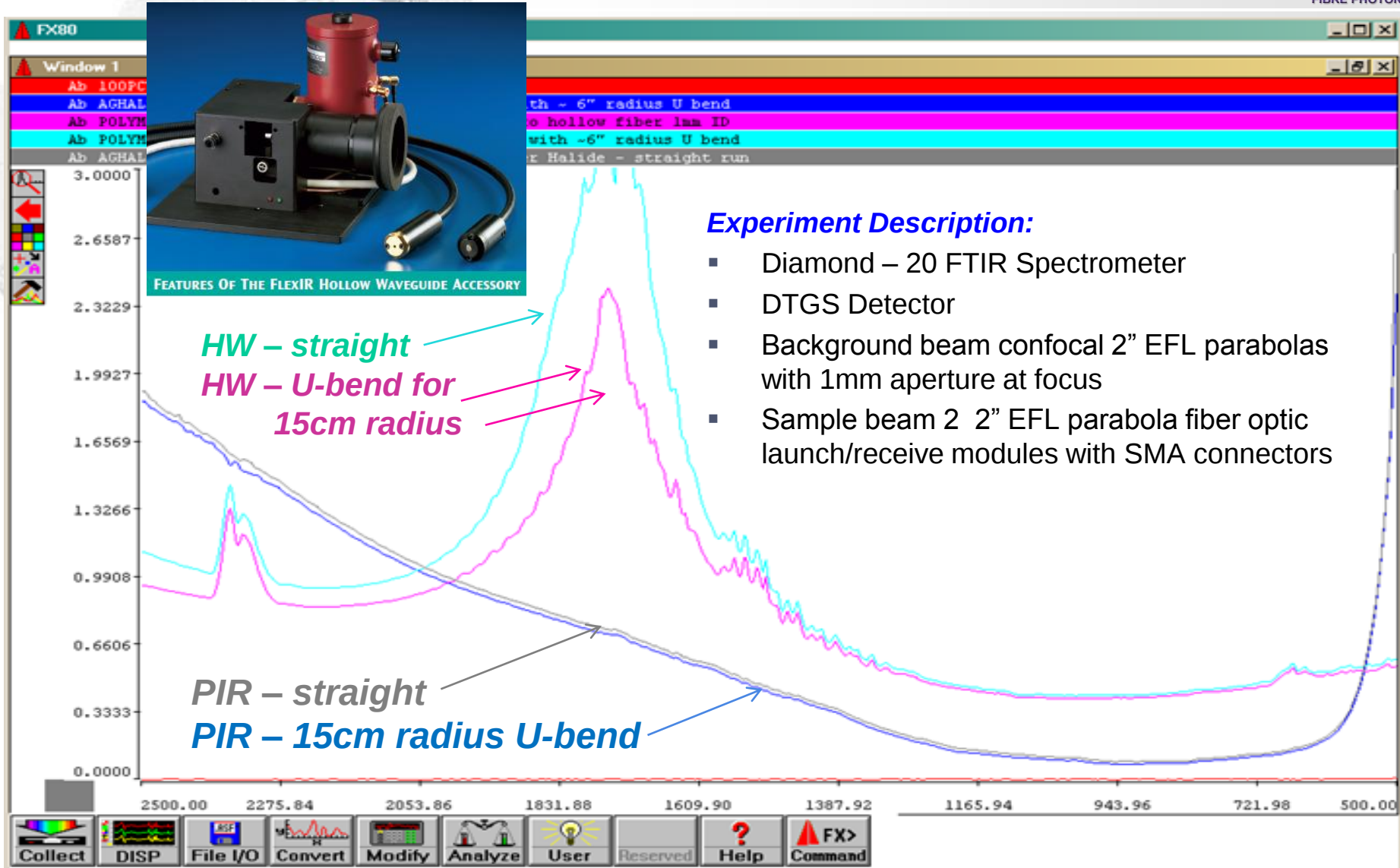


Sonden für extreme Umgebungsbedingungen -200 to +180 /+630 C

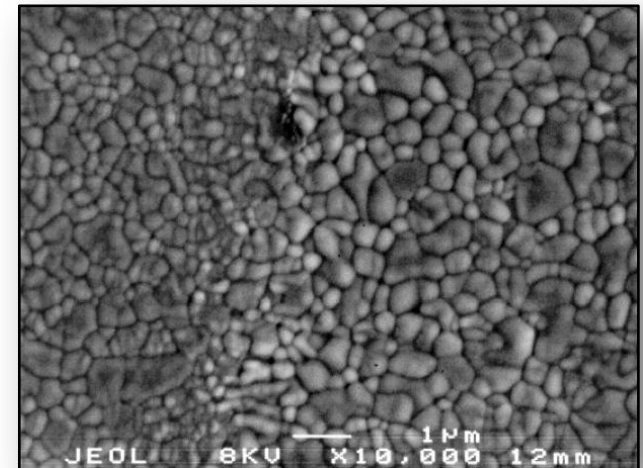
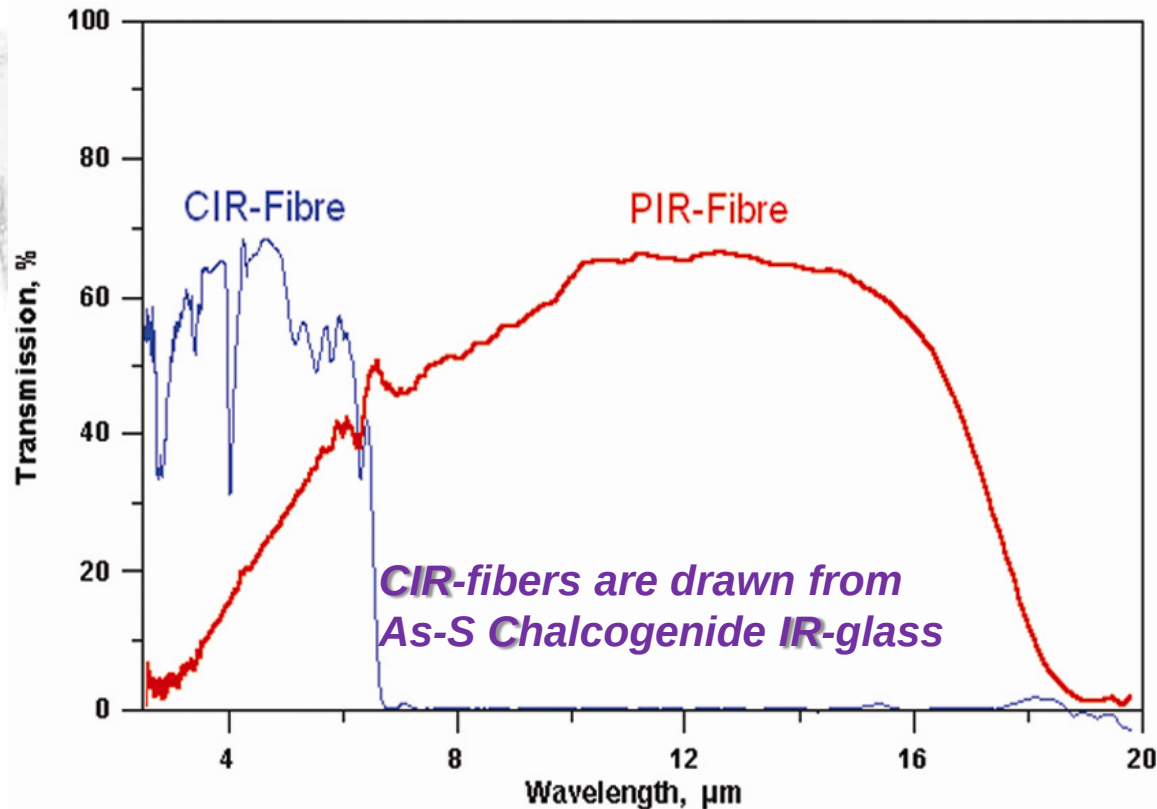
Attenuation spectra of PIR-fibers & Hollow Waveguides



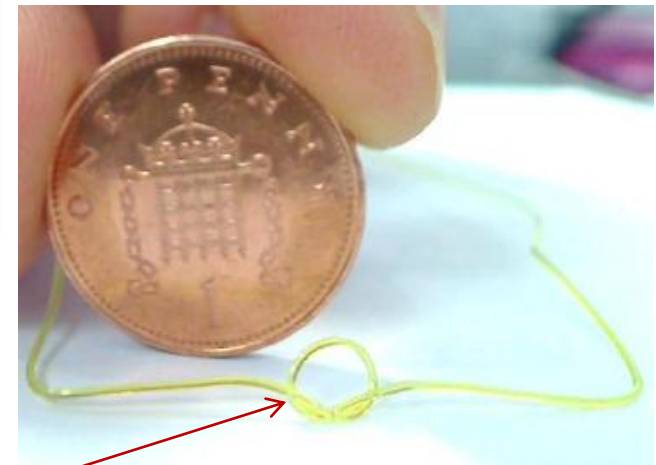
FIBRE PHOTONICS



PIR and CIR Fibers for 1-18 μ m



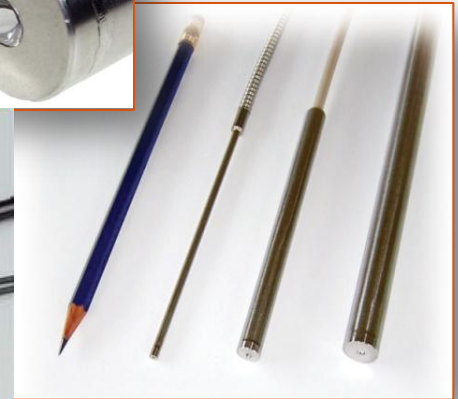
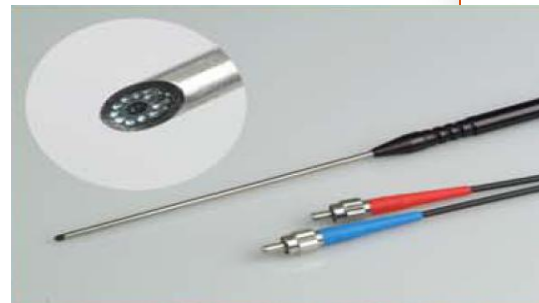
PIR-fibers μ -structure



Polycrystalline IR-fibers (PIR-fibers) extruded from AgCl:AgBr crystals possess a sub-micron structure and are the best for 3-18 μ m. They are non-toxic, non-hygroscopic, and ... very flexible

Fiber Cables & Spectroscopy Probes

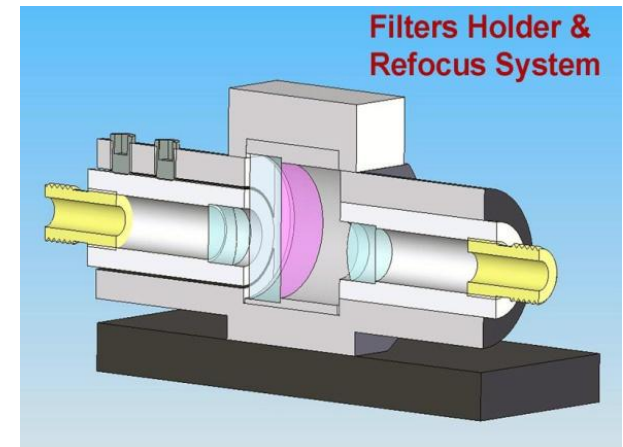
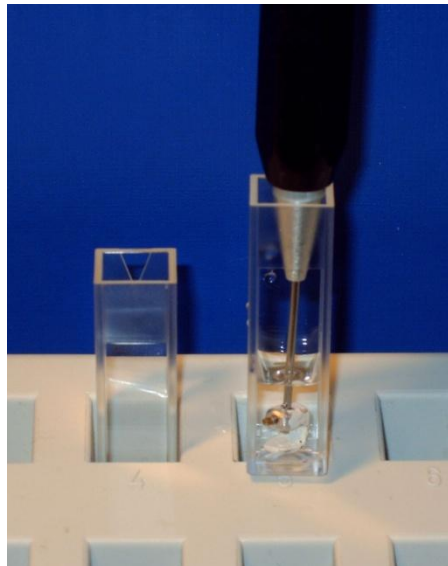
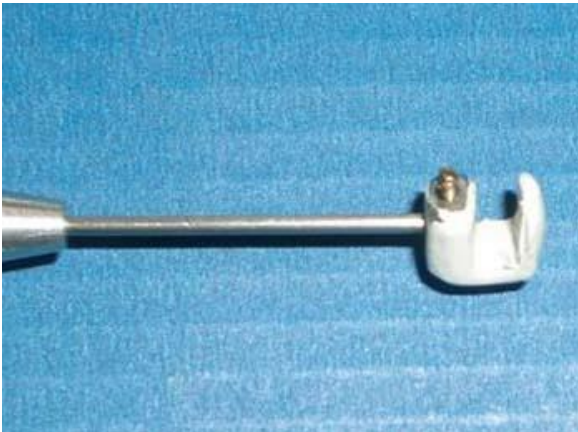
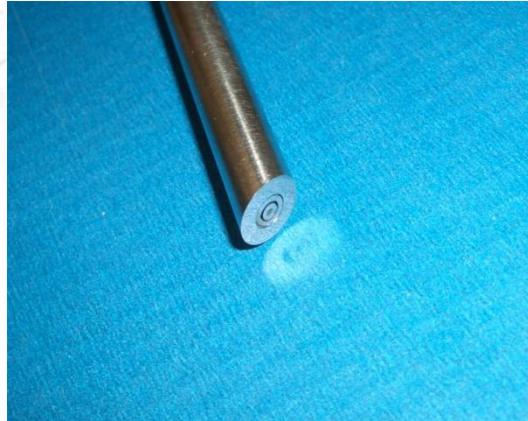
- Cables
 - UV-VIS, NIR and MIR
- Probes
 - Attenuated Total Reflectance (ATR)
 - Diamond, ZnSe, Si, ZrO, Fiber-Loop tips
 - Transmission
 - Reflectance
 - Trans-Reflection
 - Diffuse Reflection
 - Fluorescence
 - Raman



Reinigung des Beobachtungsfensters

Sehr einfacher Vorgang im Labor (Küvette).

Und unter Prozessbedingungen?



Beispiel von verschiedenen ATR-Sonden



Diamond ATR-IR-Fiber Probe
of 2.7mm diameter in NeSSI



Faseroptische Prozess-Spektroskopie



ABB

METTLER TOLEDO

ThermoFisher
SCIENTIFIC


PerkinElmerTM
instruments.

FOSS




BRUKER


VARIAN

j&m



 **INTER SPECTRUM**



- Die Nutzung von optischen Methoden ist nur dann möglich, wenn zuverlässig zu jedem Zeitpunkt eines Prozesses folgende Maßnahmen durchgeführt werden können:
 - Reinigung des Beobachtungsfensters
 - Kontrolle des Beobachtungsfensters
 - Kontrolle des gesamten Analysesystems
 - Nullpunktabgleich
 - Vollständige Reinigungsmöglichkeit von Oberflächen und Dichtungen, die das Produkt berühren. Vorgaben für GMP, Hygiene etc.

Vollautomatisches Prozess-Interface

Komponenten des Prozess-Interfaces:

Analysesystem mit Schnittstelle zum Prozess-Control-System (PCS)

Interface für faseroptische Sonden

Faseroptische Sonde

Automatisierte Armatur mit Schnittstelle zum PCS
sowie integrierte Reinigungs-
und Kalibrierfunktion
für die Sonde



Analysen-
meßsystem
Protos® 3400 (X)



Wechselsonden-
steuerung
Unical® 9000 (X)



Service-
schalter



Fernkalibrier-
sonde Ceramat®
WA 150



Wenn das Beobachtungsfenster verschmutzt



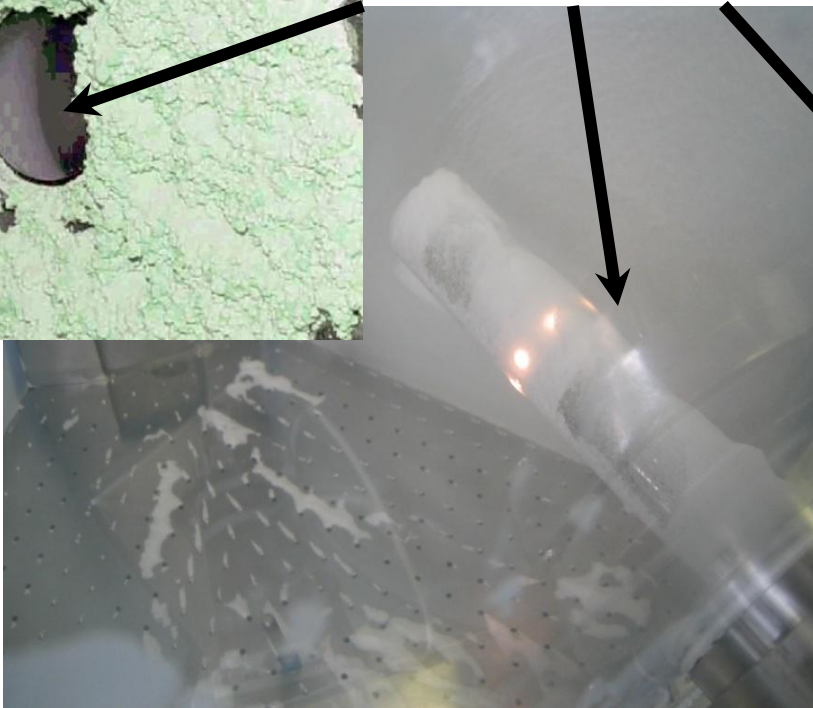
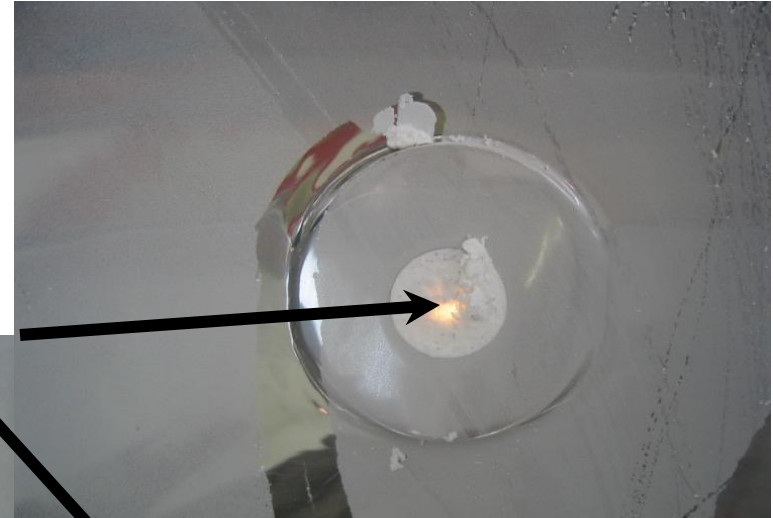
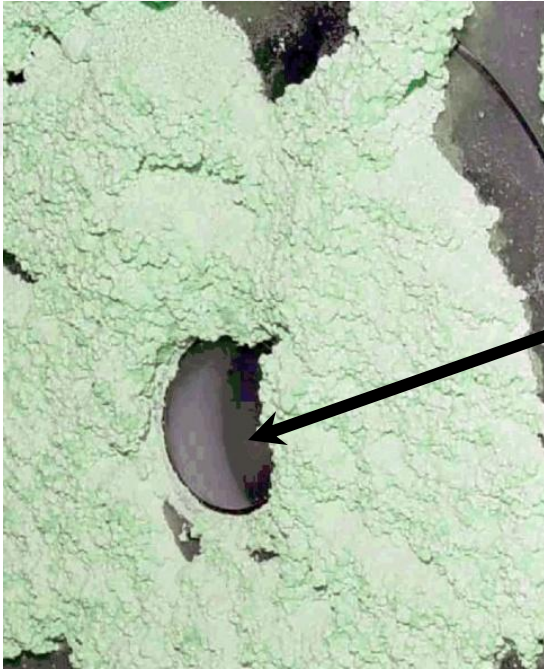
Eingeschränkte Sicht
kann jederzeit vorkommen



**Der Einfluss von
falschen Informationen**

Faseroptische Sonden im Prozeß

Beispiele von
verschmutzten
Beobachtungs-
fenstern



Typischer Einfluss während eines Prozesses

Welche Daten bzw.
Verläufe sind richtig?

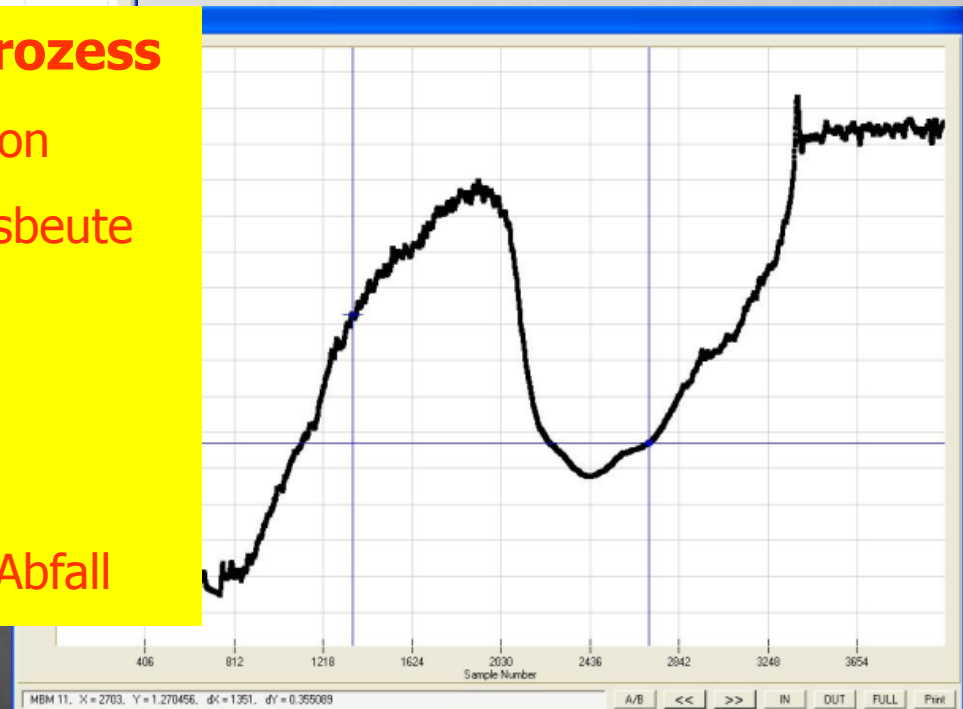
**Eingeschränkte Sicht
kann jederzeit vorkommen**



Einflüsse auf den Prozess

- Außerhalb Spezifikation
- Geringere Produktausbeute
- Schlechtere Qualität
- Nacharbeit
- Totalverlust
- Zusätzlich erzeugter Abfall

Falsche Daten können durch
Verschmutzungseffekte
verursacht werden



Vollautomatisches Prozess-Interface

Process Control System (PCS) von KNICK

Analysesysteme

NIR & MIR Absorption
UV-VIS Absorption
Raman
Fluoreszenz
Video imaging
Partikelgröße und -verteilung

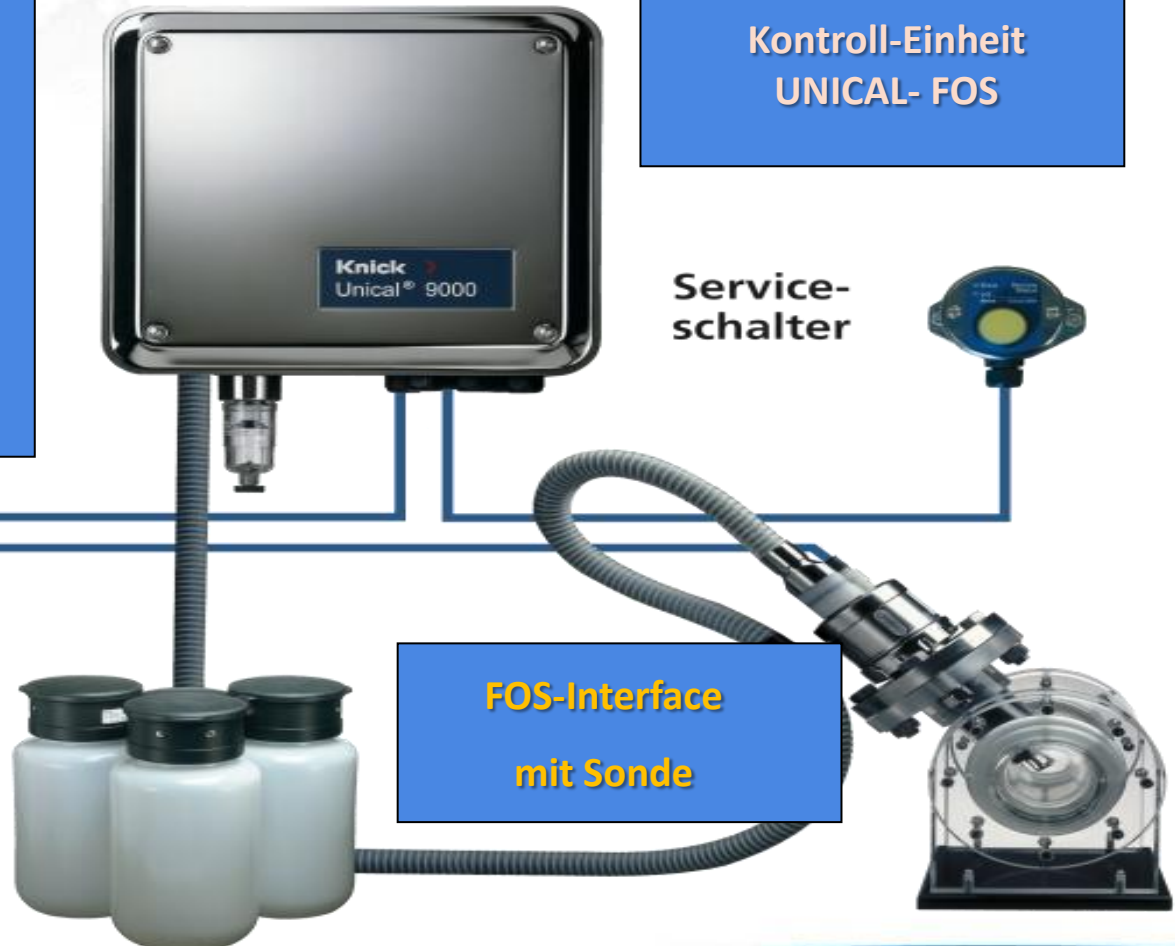
Kontroll-Einheit
UNICAL- FOS

Service-
schalter

Behälter und Pumpen

Für Reinigungs- und
Kalibrierflüssigkeiten

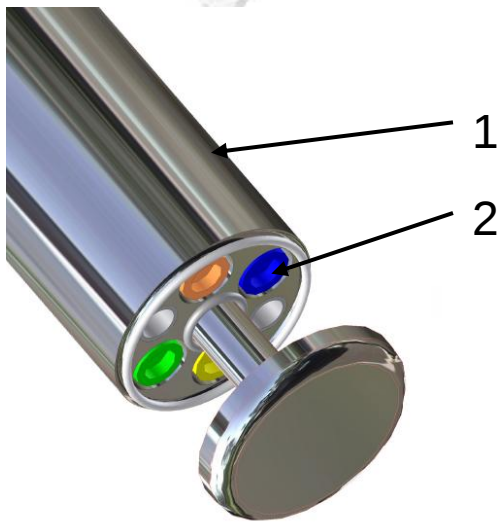
FOS-Interface
mit Sonde



Lösungen von Fibre Photonics mit bewährten **Armaturen**, die für optische Sonden angepasst und optimiert sind



IPACOS



1 Sondenträger (Armatur)

2 Eingebaute
Faseroptische Sonde

SensoGate-FOS

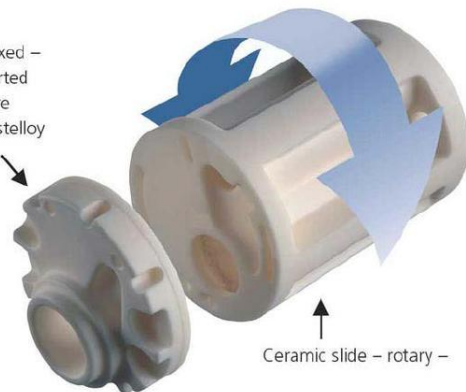


Ceramat-FOS



Ceramat-FOS & SensoGate-FOS von KNICK

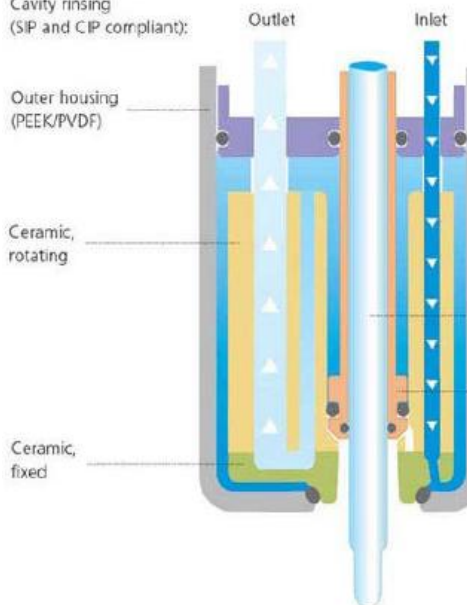
Ceramic slide – fixed –
– Movably supported
– Contact pressure
provided by Hastelloy
springs



Ceramic slide – rotary –

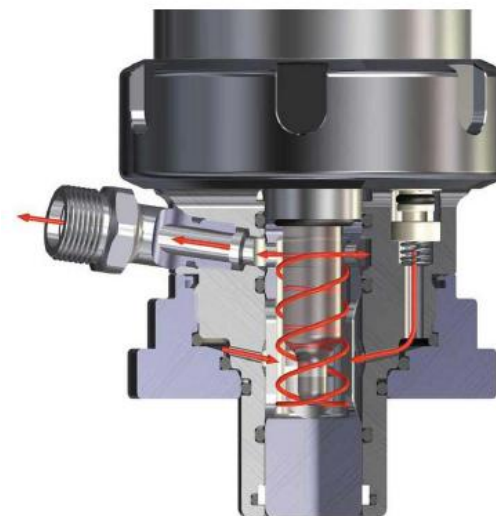
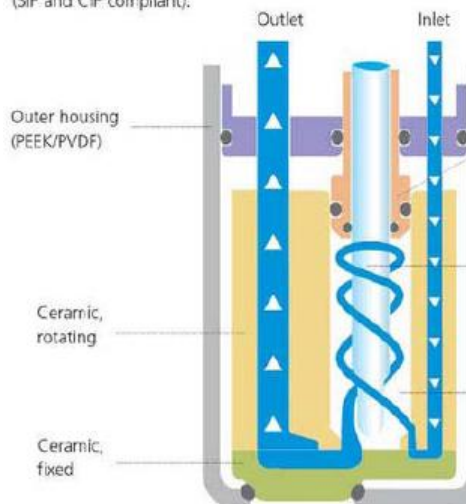


Process position:
Cavity rinsing
(SIP and CIP compliant):

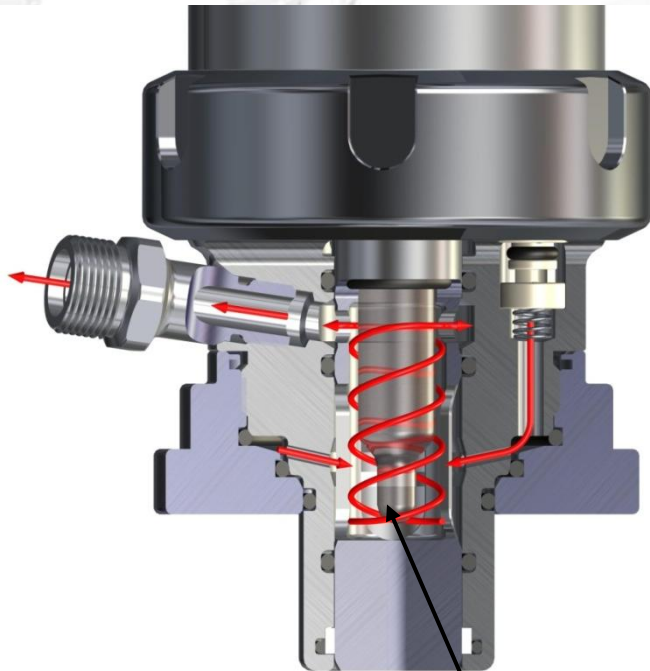


Service Position:

For rinsing or filling of the calibration/cleaning chamber or fo
(SIP and CIP compliant):



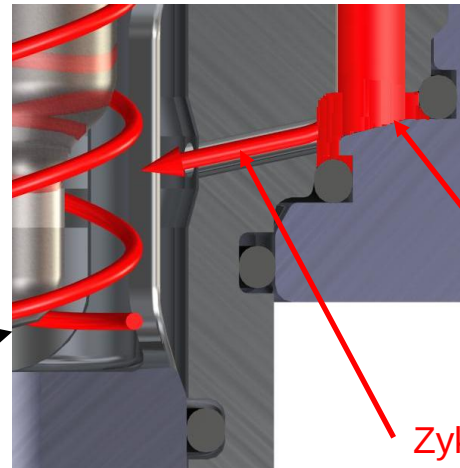
Die faseroptische Sonde wird pneumatisch in eine Wasch- und Kalibrierkammer zurückgezogen



Sondenkopf mit
Beobachtungsfenster
oder ATR-Kristall

Wirkungsvolle Sensorreinigung

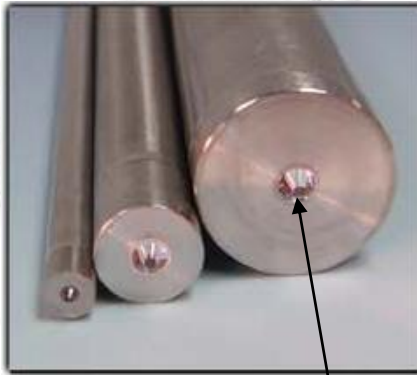
- ringförmig und düsenartige Anordnung der Zulaufbohrungen
- tangentiale Anströmung des Spülmediums
- hohe Strömungsgeschwindigkeit



umlaufender Spalt

Zyklon-Düse tangential

Beispiel: Reinigung ATR-Sonde

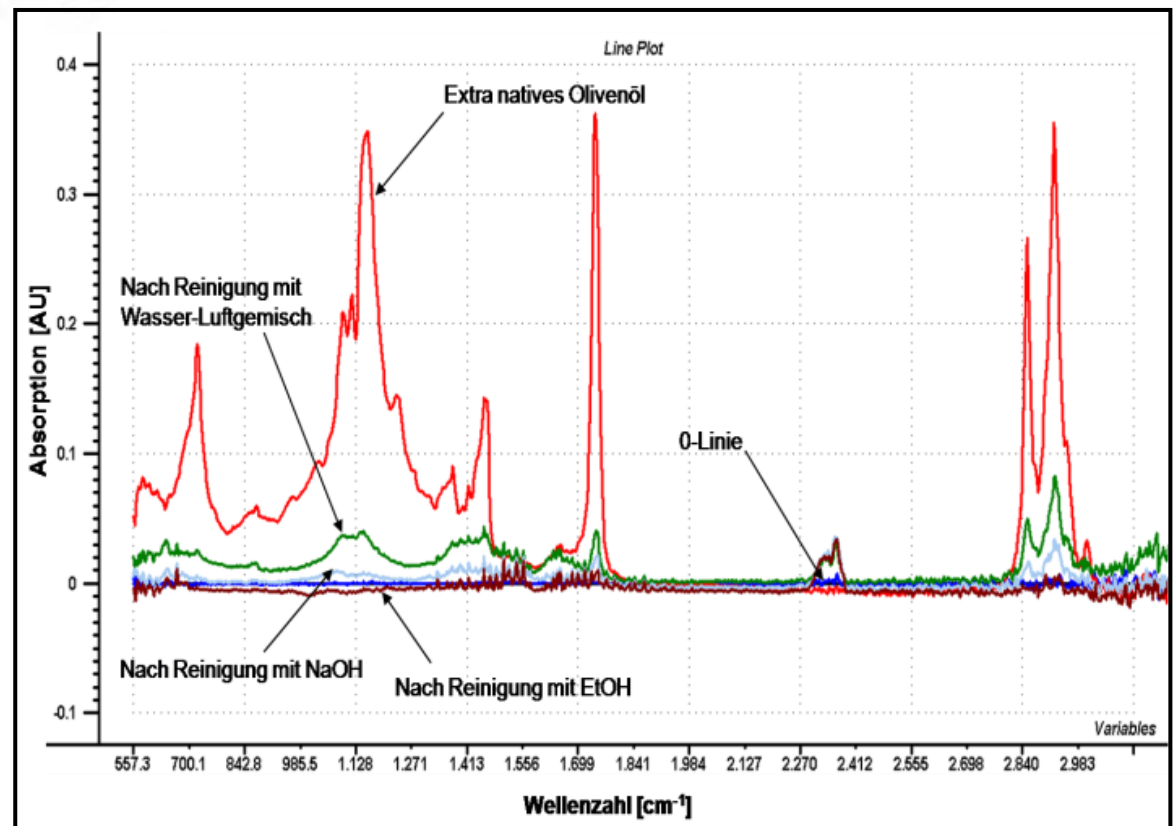


Sondenkopf mit
ATR-Kristall



Process-Interface
Cerammat-FOS

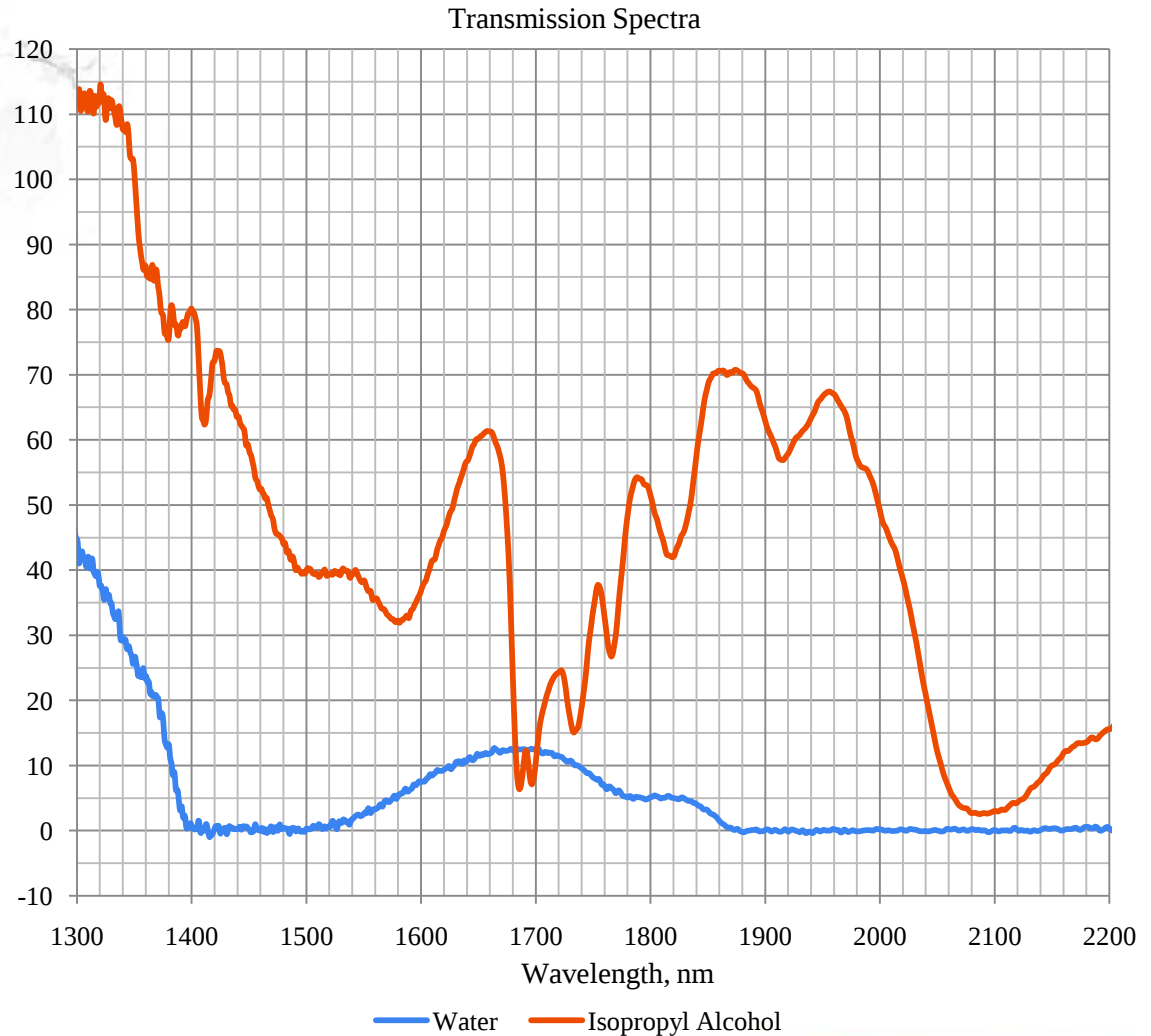
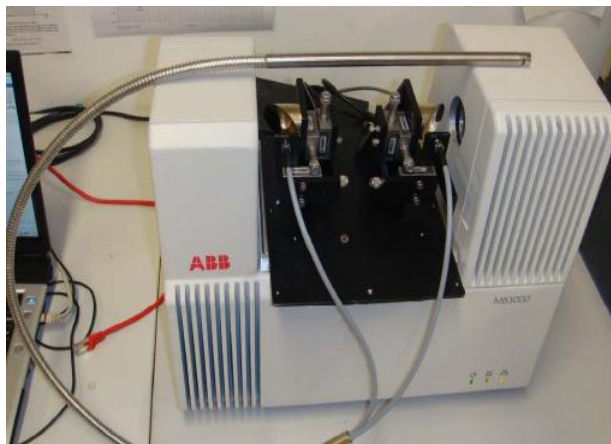
Die faseroptische Sonde wird in der Waschkammer mit einem 3-stufigen Reinigungsprogramm so gereinigt, dass die ursprüngliche Basislinie wieder erreicht wird



Reinigung von ATR-Sonden

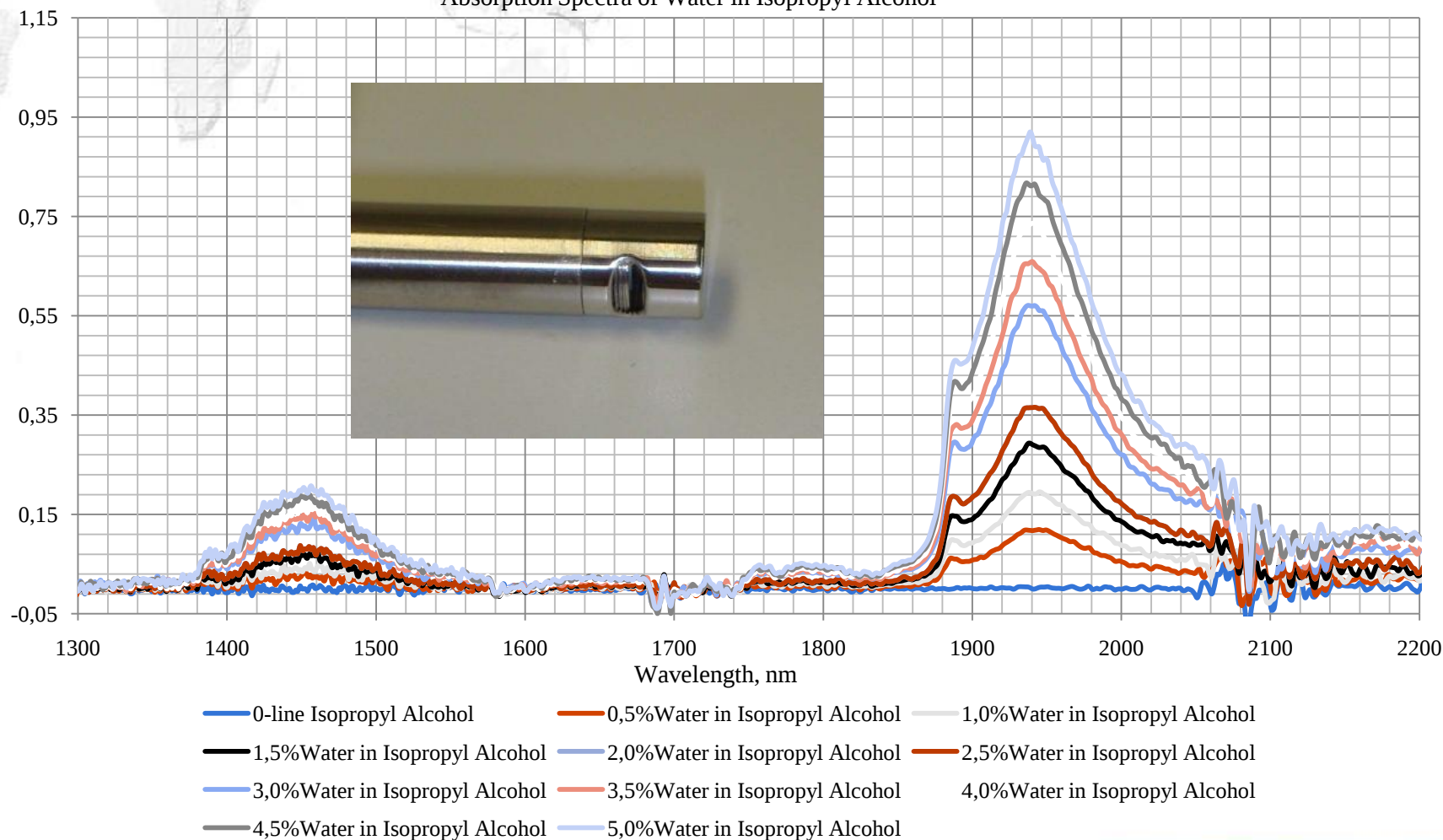


Beispiele: Transmission of Isopropanol & Water Measured with TransFlex Probe

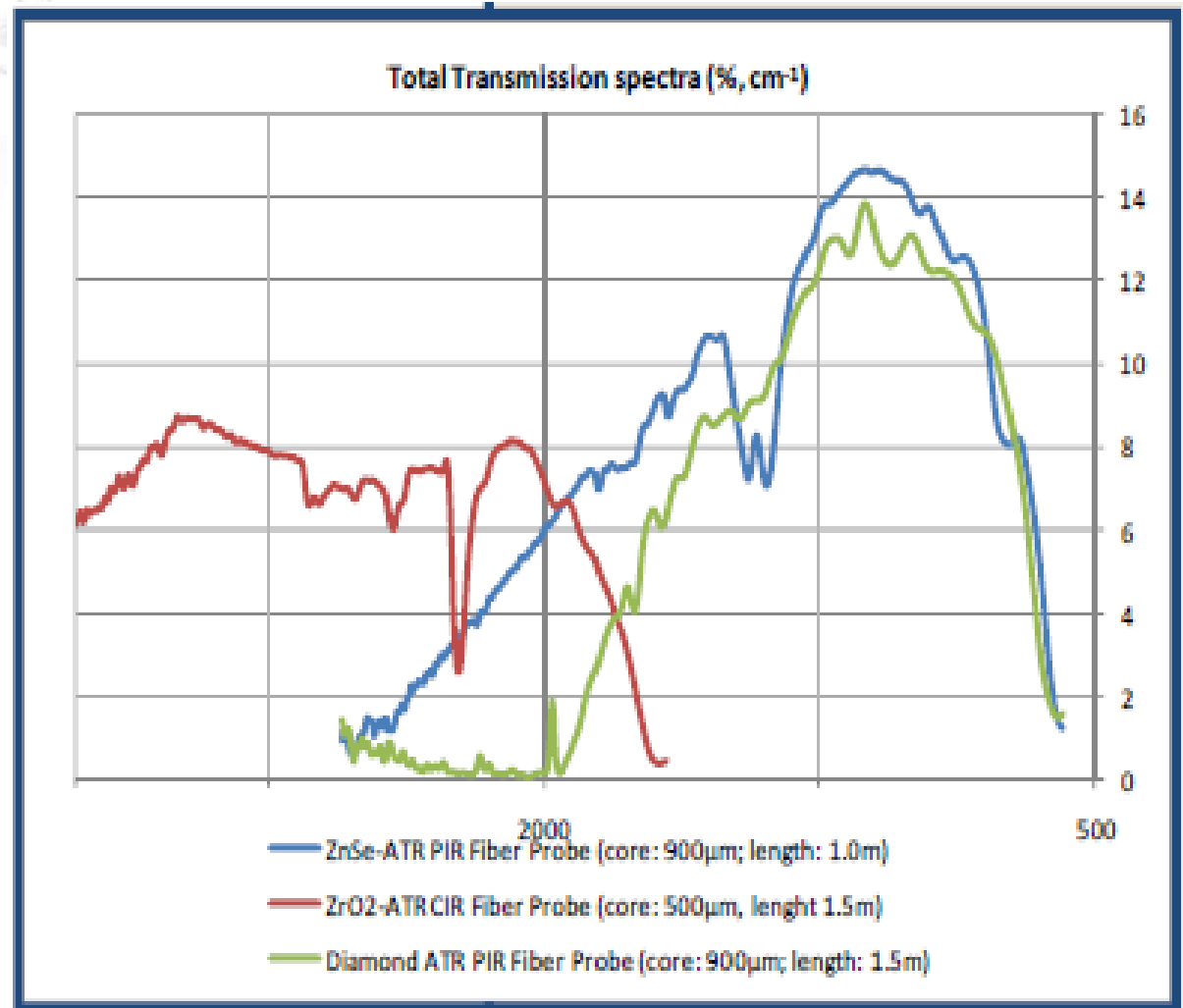
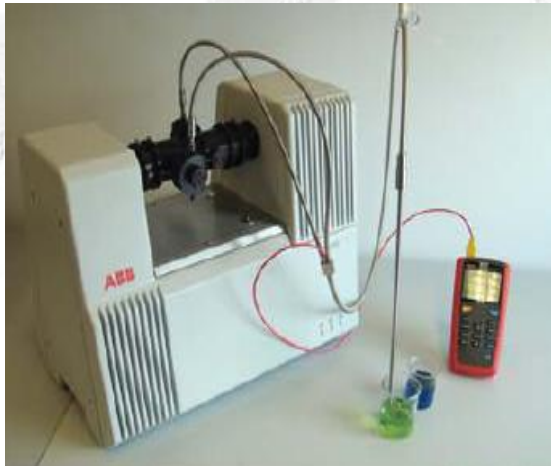


Water Content Control in Isopropanol measured with TransFlex probe

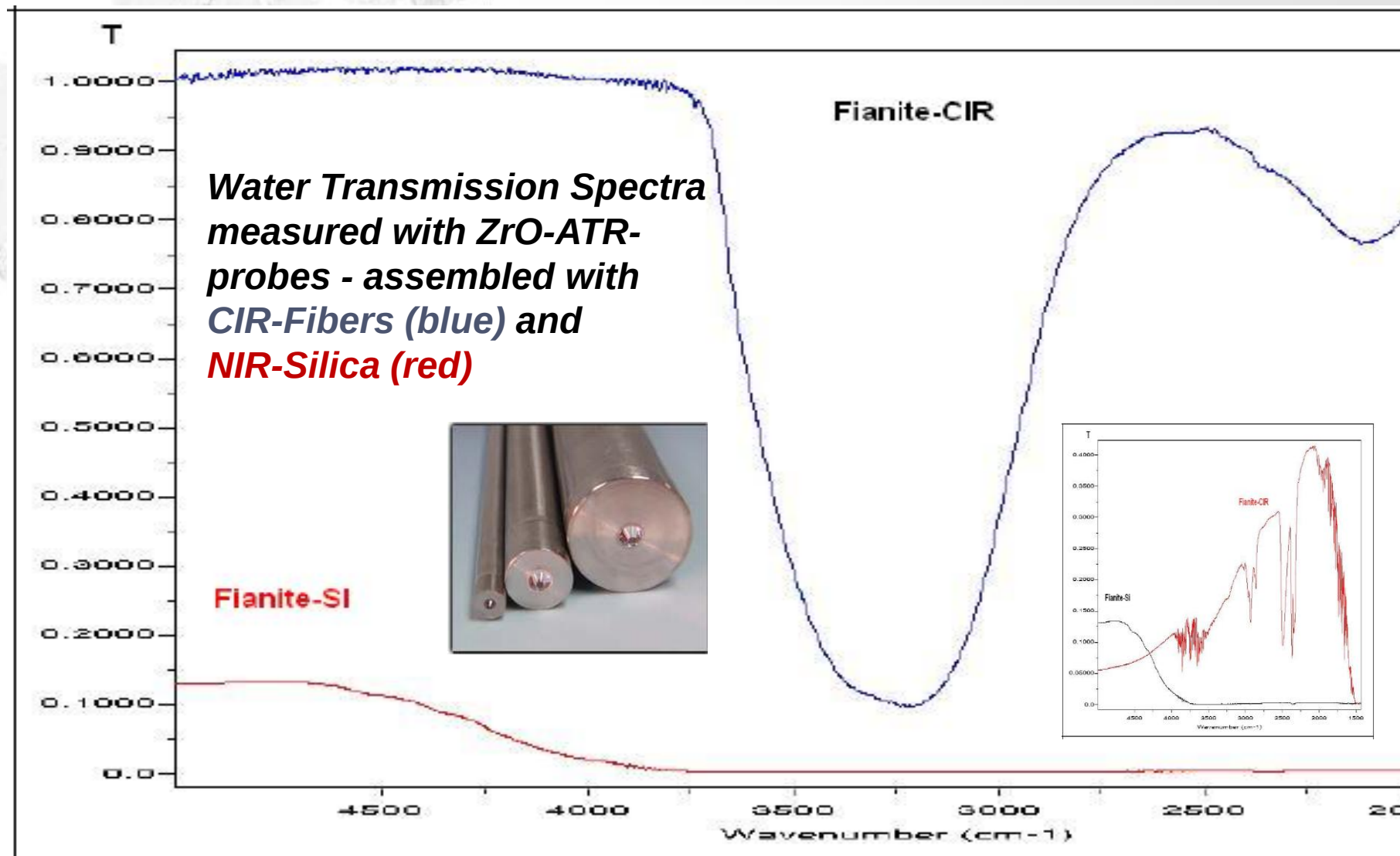
Absorption Spectra of Water in Isopropyl Alcohol



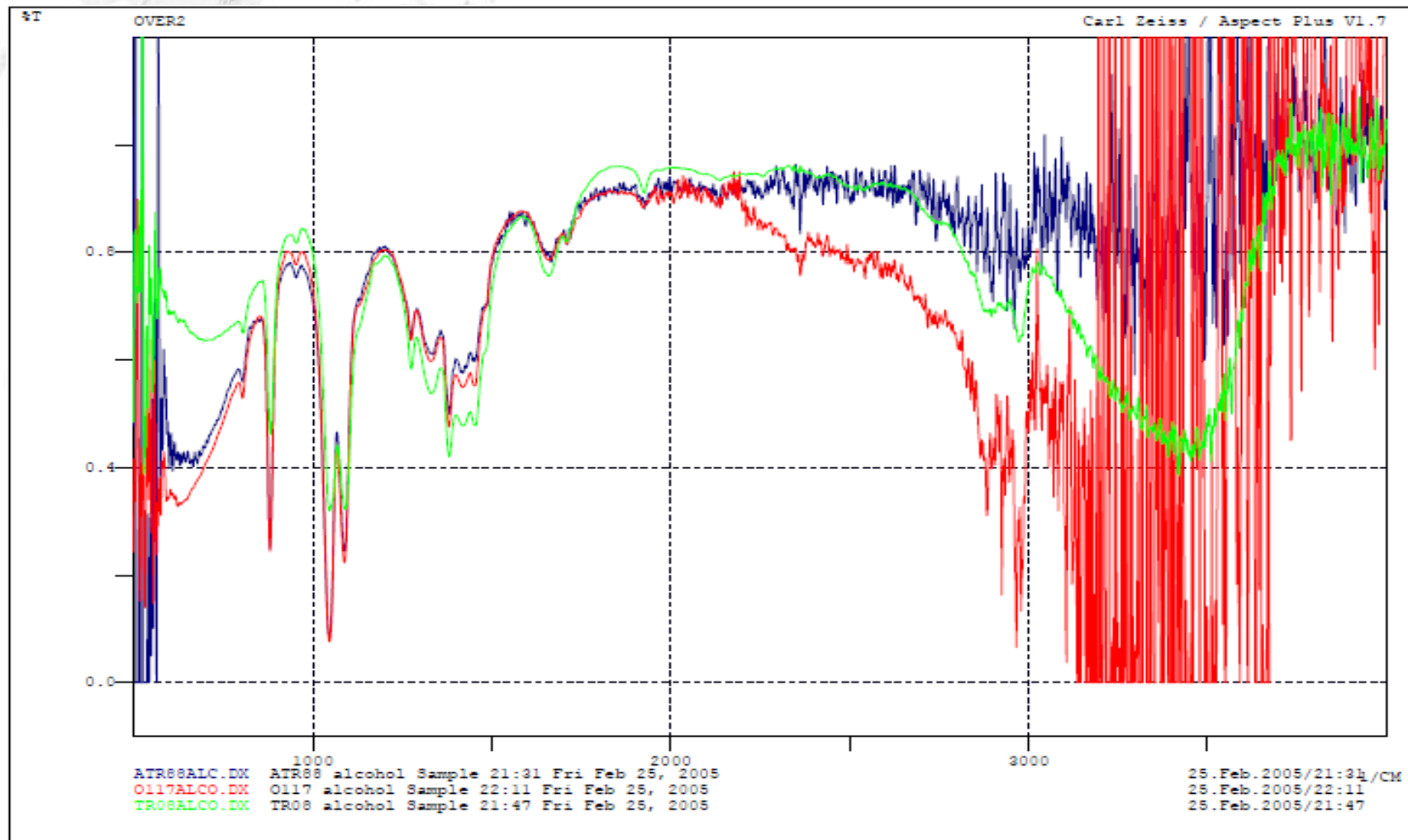
PIR- & CIR- faseroptische Sonden mit ZrO, ZnSe & Diamant ATR-cones für 1.8-18 μ m (5500-550 cm^{-1})



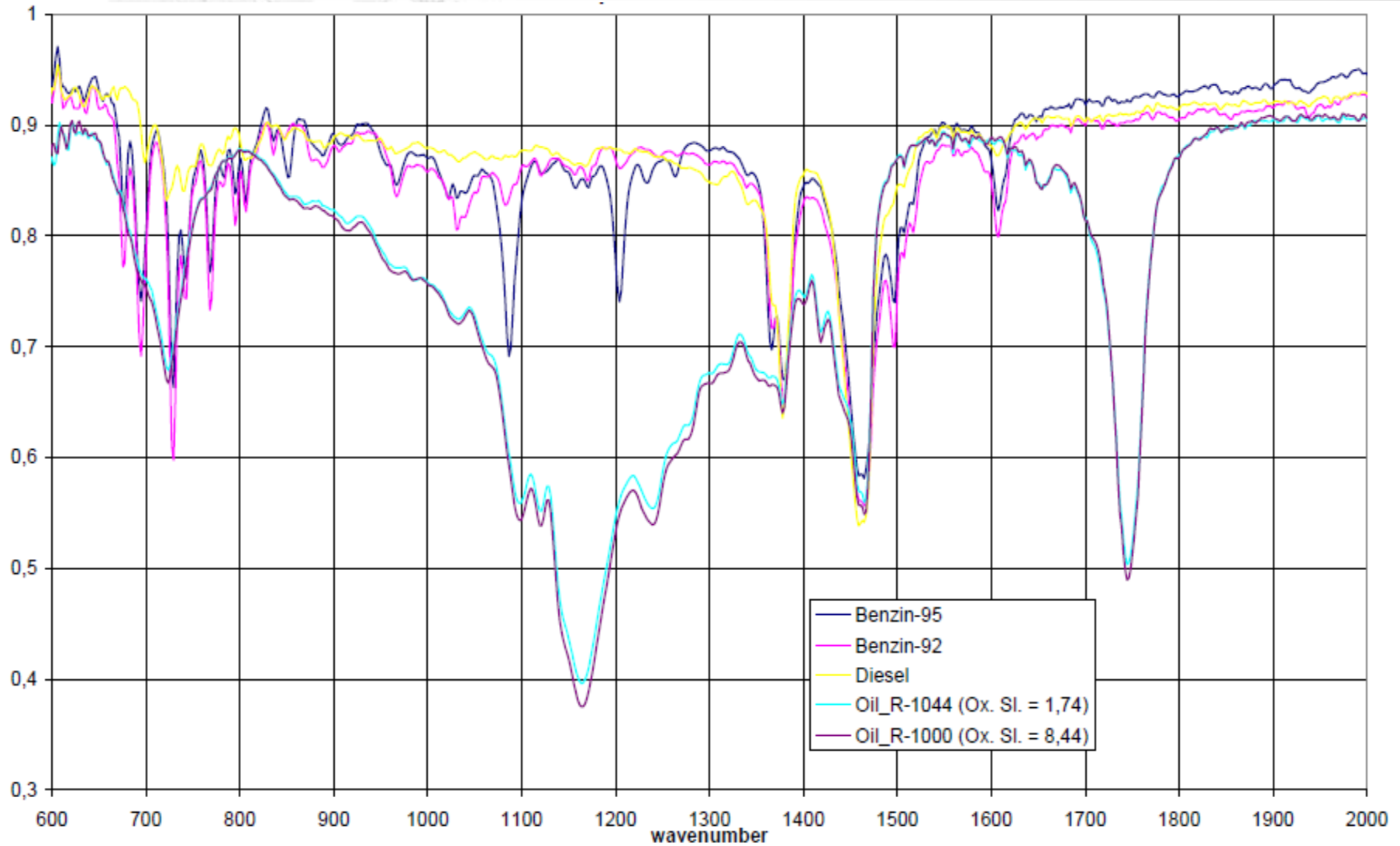
Water Transmission measured with ATR-Probes



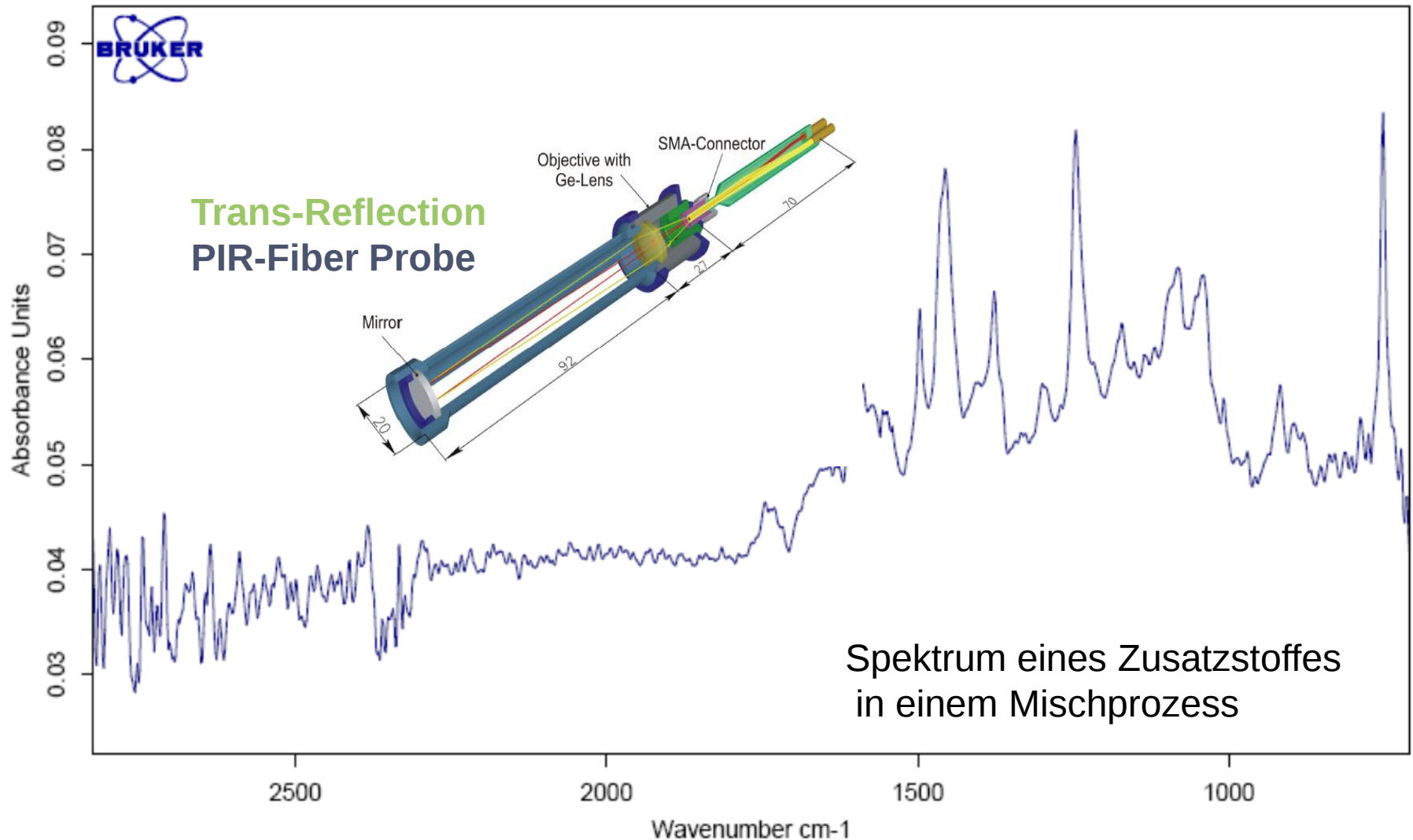
Alcohol transmission spectra measured with ATR- & TransReflex PIR-fiber probes



Spektren von Kraftstoffen (ATR-PIR-Sonden)



Spektren von Schmierstoffen



Multispectral Beer Analysis



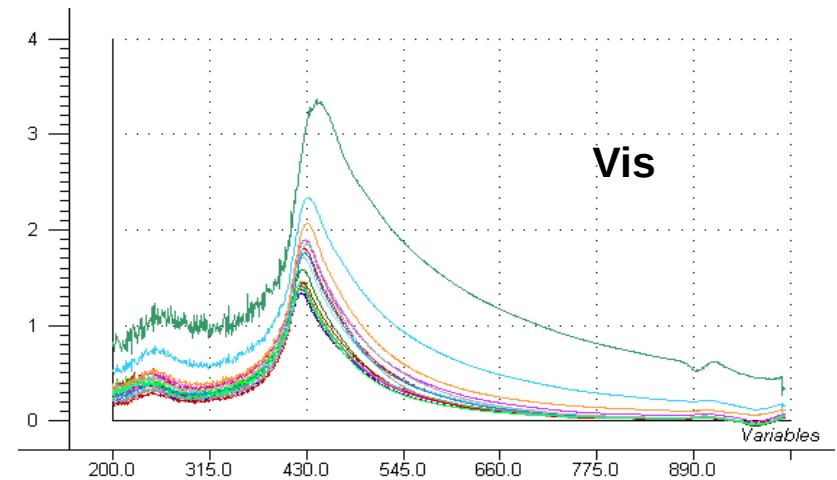
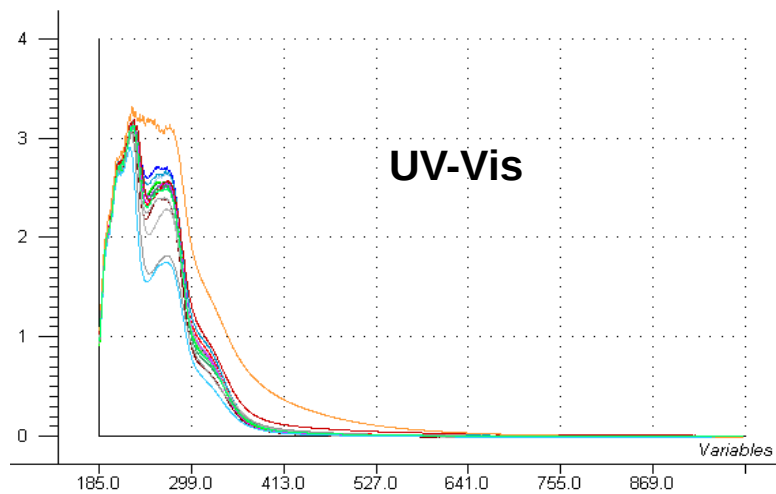
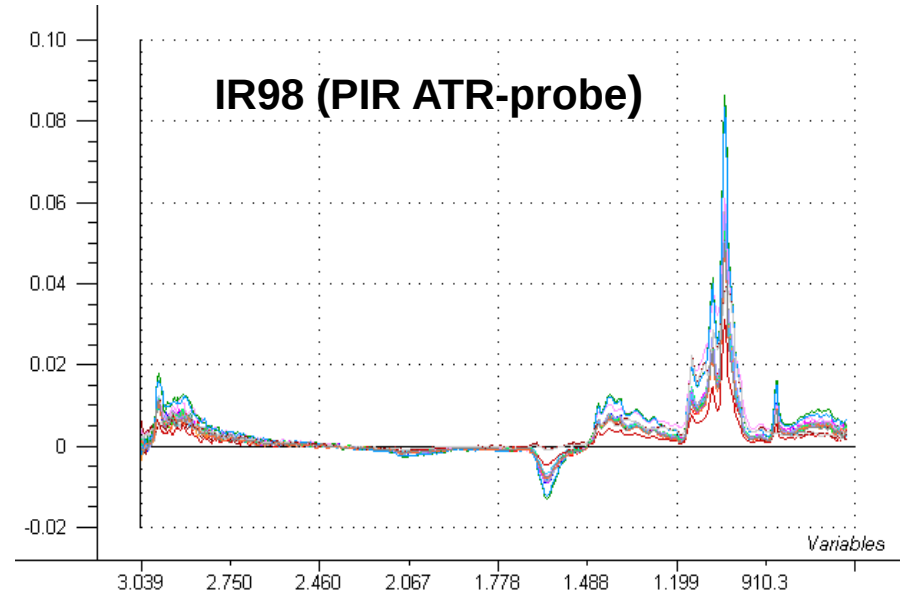
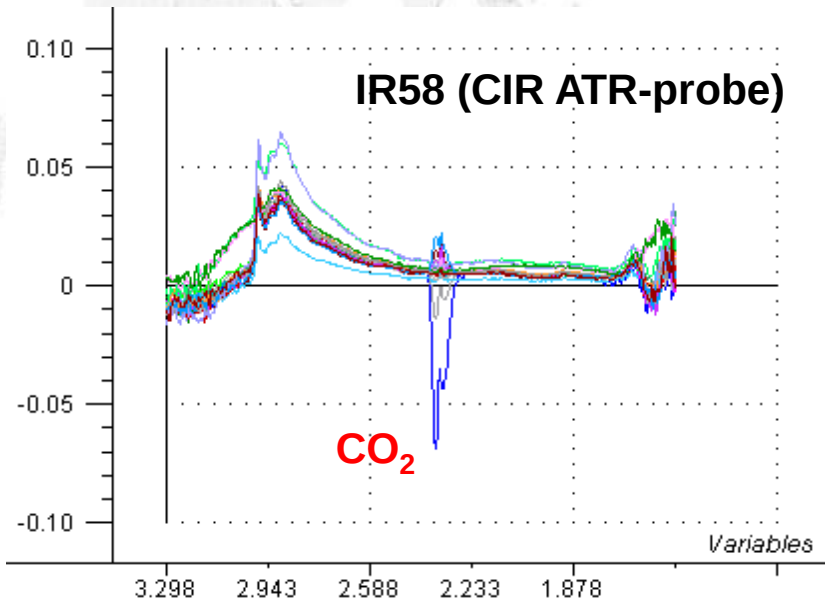
16 beer samples were analyzed with different fiber coupled spectrometers:
FTIR- with ATR-PIR-fiber probes;
Silica fiber coupled NIR-, Vis-
& UV-spectrometers -



to replace Sensor Panel experts or chemical analysis



Spektren von Bierproben



Identification of counterfeit whisky using ATR-PIR-fiber probes

Table 1: Mean concentrations of ethanol determined by *in situ* MIR spectrometry.

Whisky	Sample no.	Supplied Concentrations ^b	<i>In situ</i> MIR spectrometry	
			Univariate (1026 cm ⁻¹)/(% (v/v)) ^a	PLS (694-1782 cm ⁻¹)/(% (v/v)) ^a
1	37.3		37.8 ± 0.1	37.8 ± 0.1
2	31.6		32.1 ± 0.1	31.8 ± 0.02
3	34.0		34.8 ± 0.1	34.6 ± 0.1
4	42.4		42.2 ± 0.1	42.2 ± 0.1
5	31.0		31.6 ± 0.05	31.5 ± 0.1
6	42.5		41.6 ± 0.04	42.5 ± 0.1
7	34.6		34.8 ± 0.1	34.8 ± 0.04
8	34.6		35.3 ± 0.1	35.1 ± 0.05
9	34.2		35.0 ± 0.1	34.9 ± 0.05
10	40.0		40.5 ± 0.1	40.5 ± 0.05
11	42.1		40.8 ± 0.1	41.9 ± 0.03
12	40.9		40.8 ± 0.1	40.9 ± 0.05
13	42.7		42.7 ± 0.1	42.8 ± 0.03
14	42.7		42.8 ± 0.1	42.7 ± 0.02
15	40.0		40.0 ± 0.1	39.9 ± 0.1
16	43.1		42.9 ± 0.1	43.2 ± 0.1
17	40.1		39.7 ± 0.1	39.8 ± 0.1

^aAverage ± standard deviation (n = 8)

^b Provided after MIR analysis was completed

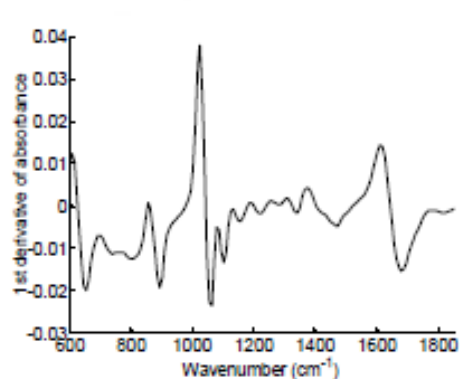


Figure 2: Typical 1st derivative MIR spectrum of a whisky.

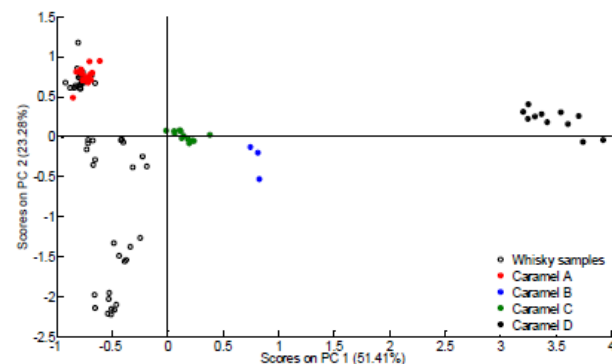


Figure 3: PCA scores plot of whisky and caramel samples

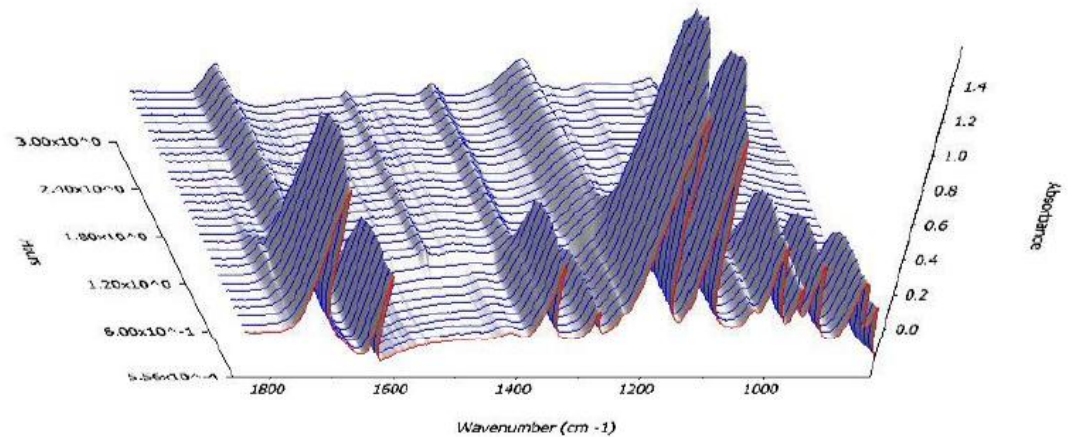
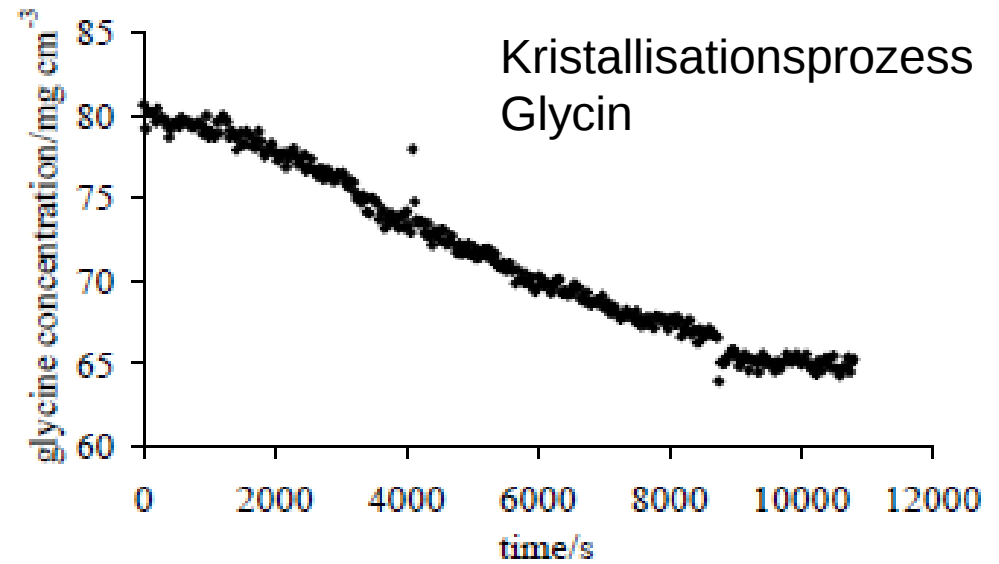
• Alcohol content must be a minimum of 40% v/v to be classified as a Scotch whisky and only the addition of plain spirited caramel (caramel A) is allowed.

- Ethanol concentrations revealed 7 potential counterfeit samples (highlighted in orange in Table 1).
- Caramel A points in the scores plot (Fig.3) coincident with 8 whisky samples (No.7 & 11-17) indicating that these could be authentic.

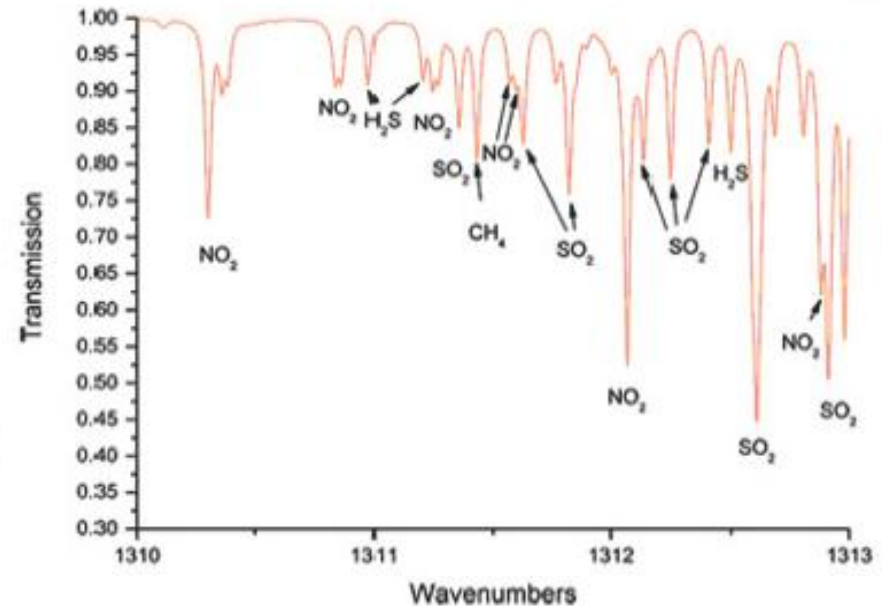
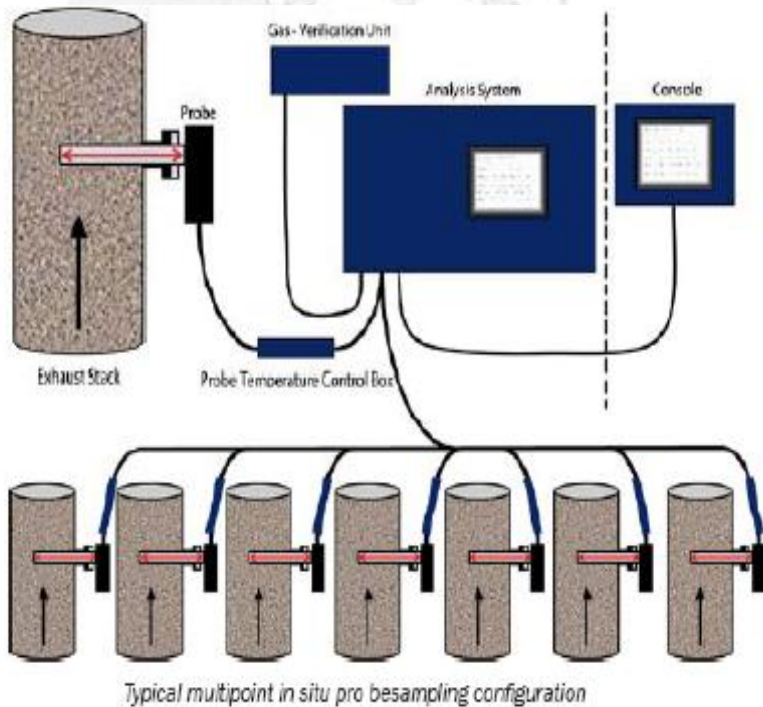
Overall conclusions

- **Samples 4, 6, 10 were considered authentic, based on ethanol concentration, were identified as counterfeits from PCA plot.**
- **Sample 7 has correct colorant, but with an ethanol content of 35% v/v, is a counterfeit, obtained by diluting real product.**

Reactions Monitoring



Abgase von Schwerölmotoren in Schiffen



Detectable gases	Typical Measuring range	Resolution
NO	0-2000ppm	ppb
NO ₂	0-2000ppm	ppb
SO _x	0-2000ppm	ppb
CO ₂	0-10%	ppb
H ₂ O	0-10%	ppb

Other gases - N₂O, SO, CO, NH₃, CH₄, H₂S, H₂CO, H_nC_n... (specifications on request).
Range and resolution can be tailored to suit specific applications.

PIR-fiber coupled Quantum Cascade Laser (QCL-) can be used for exhaust monitoring on engines with very high sensitivity (1ppb!) of several toxic gases. It can be done in real time at several remote locations by PIR-fiber probes multiplexing to all critical zones

Vollautomatisches Prozess-Interface mit faseroptischen Sonden

Faseroptische Sonden können für folgende optische Analysemethoden in die Armaturen eingebaut werden:

- UV-Vis
- NIR
- MIR
- FIR, THz, μ -welle, etc.
- RAMAN
- Fluoreszenz
- Streuung
- Partikelgröße
- Bild- und Videoaufnahmen



**UNICAL 9000-FOS Anbindung an
PLC/Prozeß-Steuerung (SIPAT, FW 800, etc.)**

- OPC-Interface & Feld/Profibus

**UNICAL 9000-FOS Einbindung in
Spektrometerprogramm**

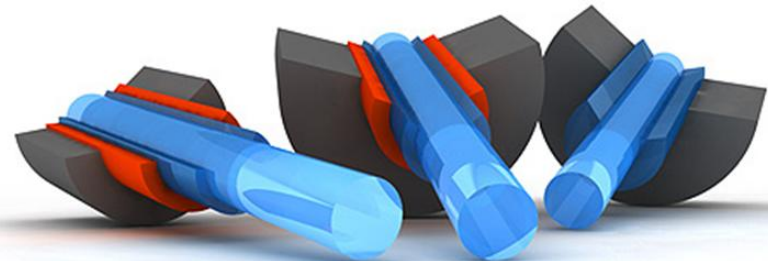
- OPC-Interface & Einbindung der Kommandos (DLL)

Es sind prozesstaugliche UV-Vis-NIR & MIR-Sonden für den industriellen Einsatz verfügbar

Ein spezielles Prozess Interface erlaubt die vollautomatische Einbindung von faseroptischen Analysesystemen

**Für Ihre Aufmerksamkeit
bedanken sich**

**Jörg Bollmann &
Slava Artyushenko**



Zusammen arbeiten für eine elegante Lösung...



**und der Prozess ist
unter Kontrolle!**



**GDCh 6. Kolloquium
Prozessanalytik**