

Spektrometrische nahinfrarot (NIR)

Untersuchungen zur robusten Kalibration in der

Prozesskontrolle

vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)
der Bergischen Universität Wuppertal
genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
-Doktor der Naturwissenschaften-
(Dr. rer. nat.)



Vorgelegt von
Andrea Ekat
aus Düsseldorf

Wuppertal, Februar 2015

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20150518-103408-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20150518-103408-3>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von April 2011 bis September 2014
im Arbeitskreis Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie
der Bergischen Universität Wuppertal
auf Anregung von
HERRN PROF. DR. HANS-WILLI KLING.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig im Arbeitskreis Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wuppertal, 27. Februar 2015

(Andrea Ekat)

Danksagung

Mein größter Dank geht an Prof. Dr. Hans-Willi Kling für die Möglichkeit der Promotion in seinem Arbeitskreis. Für die uneingeschränkte Unterstützung und die vielen aufschlussreichen Diskussionen bin ich sehr dankbar.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Thorsten Benter für die Übernahme des Koreferates.

Mein großer Dank geht ebenso an den Arbeitskreis der Lebensmittelchemie für die gute Zusammenarbeit und Möglichkeit der Nutzung des NIR-Spektrometers.

Desweiteren danke ich Matthias Lüpertz für die thematisch konstruktiven Gespräche, wenn manch anderer nur noch Zahlen vor Auge hatte.

Außerdem bedanke ich mich herzlich bei Ilka Lehmann, Sabrina Laun und Stephanie Seidel für die sprachliche Korrektur und konstruktive Kritik bzgl. dieser Arbeit sowie die erheiternden Kaffeepausen.

Ebenso danke ich dem gesamten Arbeitskreis der Analytischen Chemie / Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinem Freund Daniel Vogtmann, der alle Höhen und Tiefen, die eine wissenschaftliche Arbeit mit sich bringt, mit mir gemeinsam gemeistert hat und mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Schließlich gilt mein großer Dank meiner Familie, die mich während der Promotion und dem Studium stets unterstützt hat.

Abkürzungsverzeichnis

+I-Effekt	positiver induktiver Effekt
ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflectance)
BIAS	Systematischer Fehler
C	Kalibration (Calibration)
CLS	klassische lineare Regression (Classical Least Square Regression)
CV	Kreuzvalidierung (Cross Validation)
EMSC	Erweiterte MSC (Extended MSC)
EX	Explosion
FIR	Ferninfrarot
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
IHM	Indirect hard modeling
IPA	Isopropylalkohol
IPA-Acetat	Isopropylacetat
IPM	Isopropylmyristat
IR	Infrarot
LC	Flüssigchromatographie (Liquid Chromatography)
MIR	Mittelinfrarot
MLR	Multiple Lineare Regression (Multiple Linear Regression)
MS	Massenspektrometrie
MSC	Multiplikative Streu-/Signalkorrektur (Multiplicative Scatter/Signal Correction)
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
P	Vorhersage (Prediction)
PAT	Process Analytical Technology
PC	Hauptkomponente (Principle Component)
PCA	Hauptkomponenten Analyse (Principal Component Analysis)
PCR	Hauptkomponentenregression (Principle Component Regression)
PLS	Partial Least Square Regression
PR	Polynomregression
Press	Fehler Quadratsumme (Predicted Residual Sum of Squares)
R1; R2	aliphatischer Rest
RMSE	mittlerer Fehler (Root Mean Square Error)
SE	Standardfehler (Standard Error)
SNV	Standardisierung der Spektren (Standard Normal Variate)
UV/VIS	Ultraviolett und Sichtbar (Ultraviolett and Visible)

Abstract

Near-infrared spectroscopy (NIR) is a well established and relevant technique in process analytic. Due to the great amount of data, which is obtained and also required, chemometric methods are necessary to handle these. In combination with multivariate statistic it is a powerful and irreplaceable tool for process control. Nonetheless this technique is not infallible – matrix effects as well as variations of raw material and temperature can lead to non-linearities. While working with linear algorithm these non-linear effects have major influence on the measured and predicted results respectively. While working with multivariate calibration models a certain amount of samples and variance is necessary to achieve a robust model with good prediction performance. To realize the variance demand, “*out of specification*” samples and spectra respectively are required, but are hard to acquire in industrial applications. The classical batch manufacturing only operates a few times a year, so that the essential amount of data can only be acquired in a long term view of a few years.

In this work, it has been shown that the additivity of the spectra is not completely valid in the researched mixtures. The weighted spectra and the real spectra exhibit differences due to intermolecular interactions. The developed theory of associates was proved right by means of mathematics and expanded with the presentation of possible formations. Especially polar substances like acids have an affinity for the formation of associates, which is represented by their distinct difference spectra.

Simultaneously the discovered interactions have great influence in multivariate calibration models, e.g. PLS. The x-loadings of the PLS showed that most of the information originates from the wavenumber region with the strongest interactions.

Two calculation rules were developed, which could correct these non-linearities in ternary mixtures. These calculations could successfully simulate the real spectra including interactions. The application of the polymer regression on a ternary mixture could only be used to a certain extent, as strong proton donators (e.g. acids) within a ternary mixture bothered the regression method. The generated spectra were not as similar to the real spectra as expected. But the real spectra of binary and ternary mixtures without a proton donator could be simulated very well by the regression method.

Just a small loss of information has been observed with the regression method, so it can be assumed that only few interactions are present, which are not accounted for in the mentioned associate combinations (AB+AC+BC). However, this assumption is only valid without a proton donator present. Nonetheless spectra generation via regression method should be suitable for a restricted concentration range and a proton donator present.

For the calibration of the whole concentration range of a complex mixture an alternative calculation method has been developed. In contrary to the regression method, where spectra of the ternary mixtures are necessary, only binary spectra are required to generate ternary spectra. 27 binary mixtures and three pure component spectra are used to create a calibration model for ternary mixtures. In combination with the short response time of the FT-NIR-system it is just a slight effort to acquire a complete and robust calibration model. Small changes to the calibration parameters (wavelength restriction, PLS1/PLS2) could improve the calibration model and therefore increase the prediction performance of the tested models.

Finally the developed method generated spectra, which were very similar to the real spectra and could successfully be used in calibration models instead of the real ternary spectra. The prediction performance of the generated spectra was equivalent to the real spectra. Furthermore an application for process control or first time calibration for batch processes is possible.

Using just laboratory measurements allows to generate "*out of specification*" spectra, which are otherwise hard and expensive to obtain, especially in industrial processes. The opportunity to increase the calibration range and the variance simultaneously, by means of generated spectra, is a great benefit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Zielsetzung.....	3
3. Theoretische Grundlagen.....	4
3.1 Prozesskontrolle/-analytik.....	4
3.1.1 Prozesstypen.....	4
3.1.2 Produktionsanbindungen der Prozessanalytik	5
3.1.3 Messmethoden.....	5
3.2 Infrarotspektroskopie.....	6
3.2.1 Harmonischer und anharmonischer Oszillator	7
3.3 Nahinfrarotspektroskopie	9
3.3.1 Aufbau eines FT-NIR-Spektralphotometers.....	10
3.3.2 Auswertung in der NIR-Spektrometrie.....	12
3.4 Chemometrik.....	13
3.4.1 Multivariate Datenanalyse.....	13
3.4.2 Principal Component Analysis (PCA).....	14
3.4.3 Multiple Linear Regression (MLR).....	17
3.4.4 Principle Component Regression (PCR)	19
3.4.5 Partial Least Square Regression (PLS)	20
3.4.6 Datenvorbehandlung bei Spektren	22
3.4.7 Problematik von nicht-idealem Verhalten.....	23
3.4.7.1 Methoden zur Kompensation von nicht-Linearitäten.....	24
3.5. NIR in der Prozessanalytik	26
3.5.1 Vorteile der NIR-Prozess-Analytik.....	26
3.5.2 Nachteile der NIR-Prozess-Analytik.....	26
3.5.3 Hindernisse für eine robuste Kalibration	27
4. Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1 Charakterisierung eines binären Gemisches.....	28

4.1.1	Wichtung der Reinstoffspektren.....	28
4.1.2	Differenzspektren.....	30
4.1.2.1	Abweichungen im MIR	32
4.1.2.2	Charakterisierung verschiedener binärer Gemische	34
4.1.3	Abhängigkeiten der Abweichungen	39
4.1.3.1	Einfluss der Kettenlänge	39
4.1.3.2	Einfluss der OH-Position	42
4.1.3.3	Einfluss der Konzentration	44
4.2	Intermolekulare Wechselwirkungen.....	46
4.2.1	Clusterbildung	47
4.2.1.1	Wasserstoffbrückenbindungen	47
4.2.1.2	Van der Waals Kräfte	48
4.2.2	Überprüfung anhand des Massenwirkungsgesetzes.....	49
4.3	Einfluss der Abweichung auf ein Kalibrationsmodell.....	52
4.4	Generierung von Messspektren.....	56
4.4.1	Polynomregression.....	56
4.5	Übertragung auf ternäre Gemische.....	59
4.5.1	Abweichungen in ternären Gemischen.....	61
4.5.2	Simulation mittels Polynomregression	63
4.5.2.1	IPA:Ethylacetat:Isooctan.....	63
4.5.2.2	IPA:IPA-Acetat:Essigsäure.....	65
4.5.3	Alternative Simulationsmöglichkeit	70
4.5.3.1	Bestimmung der ternären Differenzspektren aus Kombination der binären ...	71
4.5.3.2	Vergleich zwischen realen und simulierten Spektren	74
4.5.3.3	Vollständige Simulation des Mischungsdreiecks IPA:IPA-Acetat:Essigsäure	76
4.6	Erstellung eines Kalibrationsmodells mit simulierten Spektren.....	77
4.6.1	Vergleich von Vorhersage- und Referenzwert	79
4.6.1.1	PLS2 im vollständigem Spektrum	79
4.6.1.2	PLS2 mit Wellenzahleinschränkung.....	85

4.6.1.3 PLS1 im vollständigen Spektrum	91
4.6.1.4 PLS1 mit Wellenzahleinschränkung.....	97
4.6.2 Vergleich des prozentualen Vorhersagefehlers	103
4.7 Vorschrift zur Spektrengenerierung	105
5. Zusammenfassung.....	108
6. Ausblick.....	110
7. Experimenteller Teil	112
7.1 Geräte und Einstellungen	112
7.2 Chemikalien	113
7.2.1 Binäre Gemische.....	113
7.2.2 Ternäre Gemische.....	129
8. Anhang.....	131
8.1 Weitere Tabellen, Abbildungen und Formeln	131
8.2 Abbildungsverzeichnis.....	140
8.3 Tabellenverzeichnis.....	144
9. Literaturverzeichnis.....	147

1. Einleitung

In der heutigen Zeit ist die chemische Industrie von großer Bedeutung. Ob Synthetikfasern oder Beschichtungen für unsere Kleidung oder Möbel, diese Stoffe werden von der chemischen Großindustrie hergestellt. Beispielsweise beliefen sich die Absätze des deutschen Chemikaliengroß- und –außenhandels für 2012 auf ca. 6 Millionen Tonnen^[1].

Sicherheitsaspekte als auch Ressourcenschonung und Effizienz sind in den Vordergrund getreten, was durch die Nachhaltigkeitsberichte (*Sustainability reports*) der Großindustrie belegt wird^[2,3]. Dazu zählt ebenfalls die ökonomische Betrachtung, sodass immer preiswerter produziert werden soll, bei konstanter oder verbesserter Qualität.

Einen Weg zur Verwirklichung dieser Ziele bietet die Prozesskontrolle. Mit einer kontrollierten Prozessführung kann eine hohe Ausbeute gewünschter Qualität erzielt^[4] und die Einsparung von Prozessschritten ermöglicht werden^[5]. Für die Implementierung einer erfolgreichen Prozesskontrolle sind Prozessstrategie sowie Kenntnis der chemischen Reaktionen zwingend erforderlich^[5,6]. Deshalb müssen neben physikalischen Daten, wie Temperatur und Druck, viele Reaktionsproben entnommen werden, um die Reaktion optimal überwachen und kontrollieren zu können. Diese Proben müssen im Labor analysiert werden, was wiederum einen großen Arbeits-, Material- und Zeitaufwand mit sich bringt und somit die Produktion nur kostenintensiv und zeitverzögert kontrolliert bzw. gesteuert werden kann^[5].

Schnelle und effektive Prozessanalysen bietet die „*Process Analytical Technology*“ (PAT), deren Kernelemente die Automatisierung von verschiedenen Analysemethoden und Echtzeitüberwachung („*real time*“) sind^[7]. Besonders Methoden zur Analyse von Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie (Spektroskopie/ Spektrometrie) sind wegen ihrer kurzen Analysenzeit für die PAT-Anwendung bestens geeignet^[7,8]. In den letzten Jahrzehnten hat insbesondere die Nahinfrarotspektroskopie (NIR) an Bedeutung gewonnen^[8,9]. Mit der nahinfraroten Strahlung werden Obertöne und Kombinationsschwingungen angeregt, deren Grundschwingungen im mittelinfraroten (MIR) Spektralbereich zu finden sind^[5,8,10,11]. Dadurch zeigt ein NIR-Spektrum eine Vielzahl von Banden und Bandenüberlagerungen, wodurch keine klare Bandenzuordnung für die Kalibration möglich ist^[8,12,13]. Zur Informationsauswertung sind chemometrische Methoden erforderlich, die auf komplexen mathematischen Verfahren basieren, wie beispielsweise die Multivariate Datenanalyse^[8,9,14]. Um mit deren Hilfe ein robustes statistisches Kalibrationsmodell zu erstellen, werden allerdings große Mengen an Daten benötigt^[8,9].

Wird in der chemischen Industrie ein Produkt selten gefertigt, ist die Prozesskontrolle mit Hilfe der NIR-Spektroskopie schwierig zu realisieren. Kleine Produktionschargen werden in Batch-Prozessen gefertigt, insbesondere wenn zusätzlich eine sehr breite Produktpalette vorliegt. Für große Produktionsvolumina wird der kontinuierliche Prozess genutzt, dem stetig Edukte zu und Produkte abgeführt werden^[15]. Diese konstanten Reaktionsbedingungen sind die besten Voraussetzungen für eine Prozessanalytik, da das System nur sehr geringen Schwankungen unterworfen ist. Die Multipurpose- Reaktoren des Batchprozesses sind in Bezug auf die Implementierung einer Prozessanalytik weitaus anspruchsvoller als ein kontinuierlicher Prozess, da im Batch die vollständige Reaktions- und Konzentrationskaskade überwacht werden muss. Bei einer geringen Anzahl an Produktionschargen können nur wenige Daten akquiriert werden, sodass es sehr lange dauern kann bis ein robustes Kalibrationsmodell zur Verfügung steht^[16].

Aus diesem Grund werden eine Reduktion des Kalibrationsaufwandes sowie grundlegende Untersuchungen bzgl. multivariater Kalibrationen angestrebt. Eine optimierte robuste Kalibration, die weniger Ausgangsdaten benötigt, ist für eine NIR-spektrometrische Überwachung des Batch-Prozesses besonders förderlich.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es den Probenbedarf für die NIR-Kalibration drastisch zu reduzieren, um den Einsatz für Batch Prozesse schneller realisieren zu können. Durch die Verwendung von statistischen Methoden zur Kalibration (multivariate Datenanalyse) ist, neben der großen Datenmenge, ebenfalls eine große Varianz in den Proben / Daten nötig um ein robustes Kalibrationsmodell erstellen zu können^[8]. Besonders „*out of specification*“-Proben sind deshalb von großer Bedeutung, da diese in der Produktion nur schwierig zu akquirieren sind.

Bisher sind die genauen Einflüsse der Spektren auf ein multivariates Kalibrationsmodell nicht ausreichend erforscht. Bekannt ist jedoch, dass nicht-Linearitäten, wie z.B. Rohstoffschwankungen, Matrixeffekte und Temperaturveränderungen in Kalibrationsmodellen nur eingeschränkt kompensiert werden können, da die verwendeten Regressionsmethoden auf linearen Algorithmen basieren^[17]. Der Einfluss dieser nicht-Linearitäten auf ein Kalibrationsmodell soll deshalb genauer untersucht werden.

Als Ausgangspunkt dient eine Veresterungsreaktion, deren Reaktionskomponenten zunächst in vereinfachter Versuchsdarstellung als binäre Gemische mittels NIR-Spektroskopie untersucht werden sollen. Des Weiteren sollen Gemische von verschiedenen Stoffklassen untersucht werden, die u.a. unterschiedliche Kohlenstoff-Kettenlängen und verschiedene Positionen der Hydroxyl-Gruppe aufweisen. Anschließend sollen für eine komplexere Versuchsbetrachtung ausgewählte ternäre Gemische untersucht werden.

Abschließend soll das erlangte Wissen angewendet werden um ein robustes Kalibrationsmodell zu entwickeln. Weiterhin soll das verbesserte Kalibrationsmodell hinsichtlich seiner Vorhersagekraft validiert werden, indem die Vorhersagen direkt mit den Referenzwerten verglichen werden, um die Güte des neuen Modells beurteilen zu können.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Prozesskontrolle/-analytik

Eine implementierte Prozesskontrolle ist besonders durch verbesserte Effizienz, Sicherheit und Produktqualität für Unternehmen von Bedeutung. Diese beginnt bereits bei der Analyse auf Spezifikationen der Rohstoffe^[5]. Durch die Verbesserung der Effizienz kann die Produktion optimiert arbeiten, wodurch Zeit, Energie und Kosten eingespart werden. Zudem können Produktionsfehler reduziert werden mit dem Ergebnis, dass einerseits weniger Aufwand in die Aufreinigung der Produkte gesteckt werden muss und andererseits weniger Müll, Abfallstoffe oder Sondermüll entsteht, was wiederum der Umwelt zugutekommt^[7,18].

3.1.1 Prozesstypen

In der chemischen Industrie können zwischen den Prozesstypen des kontinuierlichen (Konti-) und des Batch- Prozesses unterschieden werden^[15,19].

Während eines kontinuierlichen Prozesses arbeiten die verschiedenen Anlagenteile in einem stabilen und konstanten Zustand, sodass stetig Edukt zugeführt bzw. Produkt abgeführt wird^[15]. Im Gegensatz zum Batch-Prozess, der zeitabhängig verläuft, also einen Anfang und ein Ende besitzt, wirkt der kontinuierliche Prozess, mit unveränderten Parametern, wie in der Zeit eingefroren^[19]. Beispiele hierfür sind die Papier- oder Zementherstellung sowie die chemische Großindustrie und Petrochemie^[15].

Der Batch-Prozess produziert, durch seine Beschränkungen, nur eine definierte Produktmenge und wird bevorzugt für Prozesse im kleinen Maßstab eingesetzt^[15]. Darunter zählen besonders kundenbezogene Erzeugnisse bzw. Modeprodukte, deren Rezepturen flexibel variieren können^[15]. Geeignet ist der Batch zudem für instabile Reaktionsbedingungen und leichtflüchtige Substanzen^[19]. Beispiele sind u.a. die Herstellung von Getränken, Lebensmitteln und Medikamenten^[15].

Allerdings werden viele Erzeugnisse, die früher im Batch produziert wurden, heutzutage in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt. Hauptanlass hierfür war der große Produktionszuwachs und der damit verbundene Arbeitsaufwand und Bedarf an erfahrenem, geschultem Personal, um eine konstante Produktqualität im Batch-Prozess zu erhalten. Dieser Mehraufwand und Bedarf ist für einen kontinuierlichen Prozess nicht notwendig^[15]. Diese Anforderung besteht, für die Produkte die weiterhin im Batch produziert werden, natürlich weiter und die Lösung kann die Prozesskontrolle liefern. Sie setzt sich zum Ziel,

mittels Echtzeitüberwachung eine stabile, prozessführende Fertigungskontrolle auszuüben, die den Prozess im optimalen Zustand hält. Somit ergibt sich die Möglichkeit, Produkte unter dem Aspekt der Qualitätssicherung/ -kontrolle innerhalb der gewünschten Spezifikationen zu produzieren^[6,20].

3.1.2 Produktionsanbindungen der Prozessanalytik

Es gibt verschiedene Klassifikationen der Methoden zur Prozesskontrolle^[6,20,21].

Die *off-line*-Analytik stellt die unpraktischste und unter kurzfristiger Betrachtung kostengünstigste Art der Prozesskontrolle dar. Es muss zunächst eine Probe entnommen werden, die anschließend im Untersuchungslabor von qualifiziertem Personal analysiert wird. Während der Analysezeit und der Zeit bis die Ergebnisse im Prozessleitsystem zur Verfügung stehen, läuft der Prozess weiter. Somit ist keine direkte, sondern nur eine zeitverzögerte Lenkung möglich^[21].

Durch die Entwicklung der *at-line*-Methode ist die Analysenzeit verkürzt, da die manuell oder automatisiert entnommene Probe in Produktionsnähe analysiert wird^[5,21]. Dafür muss ein robustes Gerät zur Verfügung stehen^[21] und ggf. eine EX (Explosions)-Schutz-Zone oder ein Schrank für das Analysengerät in der Produktion geschaffen werden^[16,22].

Voraussetzung für die Bezeichnung als *on-line*-Methode ist eine sehr kurze Analysenzeit. Die Prozess-Informationen müssen schneller zu Verfügung stehen als der Prozess- bzw. das Produkt sich verändern kann. Dadurch wird ein kontinuierlicher Datenaustausch zwischen dem spezifischen Analysengerät und dem Prozessleitsystem gewährleistet und resultiert in einer *real time* Überwachung. Die Probenmessungen oder -nahmen in der *on-line*-Analytik verlaufen überwiegend über einen Bypass^[21].

Die *in-line*-Überwachung integriert die Messstelle direkt in den Produktstrom, wodurch der vollständige Arbeitsaufwand der Probennahme entfällt^[5,21]. Die Prozessinformationen werden direkt erhalten und ermöglichen eine *real-time*-Überwachung. Querempfindlichkeiten oder Störungen, wie z.B. durch Temperatur und Partikel, müssen bei dieser Analysemethode in die Kalibration mit eingehen, da die Probe, wie bei der *on-line*-Analytik, vorher nicht durch Probenvorbereitung bearbeitet (Kühlung, Filtrierung usw.) werden kann^[21].

3.1.3 Messmethoden

Die Mehrzahl an PAT-Instrumenten sind Spektralphotometer^[20]. Durch ihren zerstörungsfreien und flexiblen Charakter sowie der extrem schnellen Analysezeit eignet sich die Spektroskopie besonders für die on- und in-line Kontrolle von Fertigungsprozessen.

Methoden wie beispielweise HPLC (Hochleistungsflüssigchromatographie), NMR (Kernspinresonanzspektroskopie), MS (Massenspektrometrie) und nasschemische Analysen sind in der Regel zu zeitintensiv, benötigen Lösungsmittel und können nur eingeschränkt automatisiert bzw. mit Fernlenkung betrieben werden^[23].

Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit mit der Methode der Infrarotspektroskopie (IR), speziell mit der Nahinfrarotspektroskopie (NIR), welche im folgenden näher beschrieben wird. Sowohl Instrumente als auch die chemometrischen Modelle sollten deshalb eine höhere Robustheit als bei den zuvor besprochenen Methoden aufweisen^[15].

3.2 Infrarotspektroskopie

Bereits 1800 entdeckte Herschel zufällig eine nicht-sichtbare Strahlung oberhalb des roten Spektralbereiches des sichtbaren Lichtspektrums: heute bekannt als Infrarot (IR)-Strahlung^[24]. Als elektromagnetische Strahlung tritt die Infrarot-Strahlung mit Materie in Wechselwirkung. Dabei kann ein Energietransfer stattfinden. Da sich das IR-Spektrum über einen Bereich von ~ 770 nm bis $\sim 10^6$ nm bzw. ~ 13.000 cm^{-1} bis ~ 10 cm^{-1} ^[12,25] erstreckt, gehört die IR-Strahlung, im Vergleich zur Ultraviolett- (UV) und sichtbaren (VIS: *visible*) Strahlung, zu den energieärmeren Strahlungen des elektromagnetischen Spektrums (Abbildung 1).

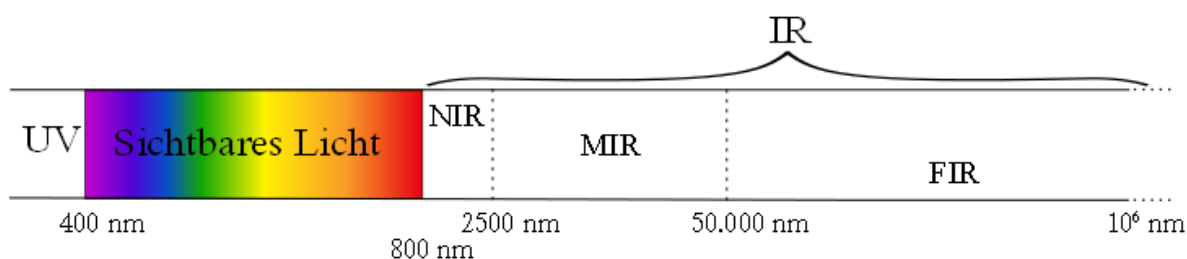


Abbildung 1: Vereinfachter Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums nach ^[25-27]

Bei der Absorption von Strahlungsenergie werden Atome bzw. Moleküle, unter Einhaltung des Frequenzprinzips (Formel (1)) angeregt. Die Energiedifferenz (ΔE) entspricht der Energie bzw. Frequenz der IR-Strahlung, die zur Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen benötigt wird^[12].

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu \quad (1)$$

Mit: ΔE = Energiedifferenz
 E_1, E_2 = Energie der Molekülschwingung im Zustand 1 und 2
 h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
 ν = Strahlungsfrequenz, mit $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (c =Lichtgeschwindigkeit $\sim 3 \cdot 10^8$ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, λ = Wellenlänge)

Zur qualitativen als auch quantitativen Bestimmung werden die Molekülschwingungen genutzt, die eine Änderung des Dipolmoments hervorrufen. Dazu zählen symmetrische und asymmetrische Streckerschwingungen (Valenzschwingungen), die Änderungen der Bindungslängen bewirken, sowie Scher- und Deformationsschwingungen, welche die Bindungswinkel verändern (siehe Abbildung 2)^[26,28].

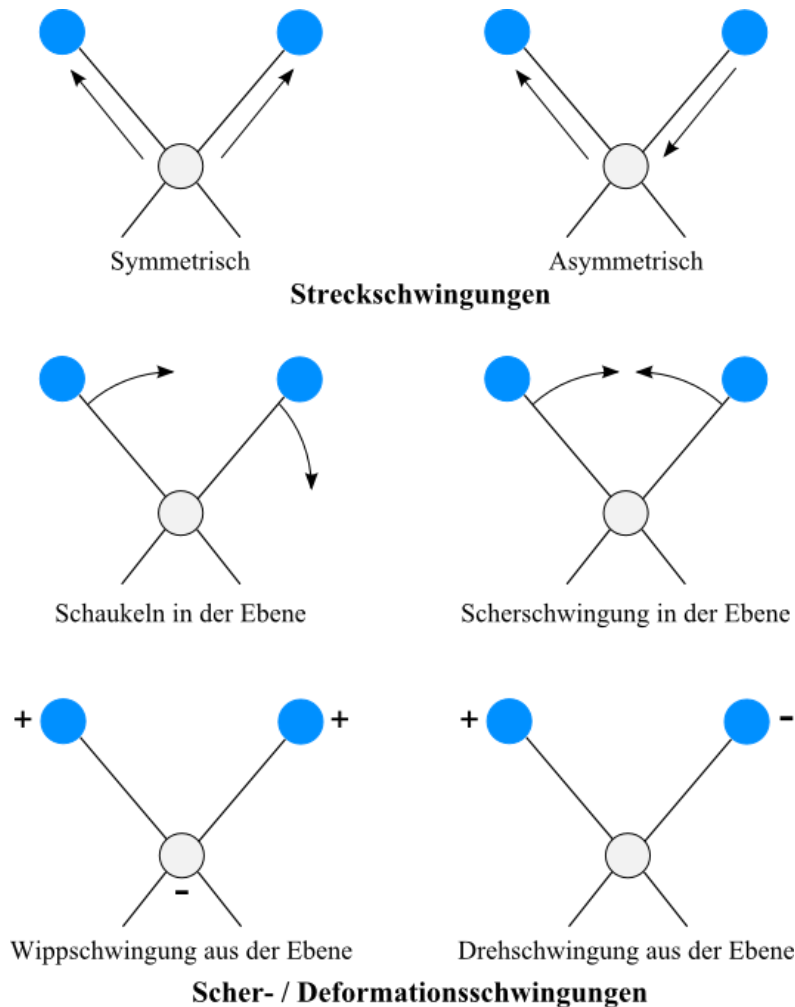


Abbildung 2: Molekülschwingungsarten^[26]; „+“ Bewegung senkrecht aus der Ebene, „-“ entgegengesetzt

3.2.1 Harmonischer und anharmonischer Oszillator

Molekülschwingungen können anhand des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Dieses Modell der klassischen Mechanik dient der vereinfachten Darstellung von zweiatomigen Molekülschwingungen, die als Punktmassen betrachtet werden und mittels einer elastischen Feder verbunden sind^[12,26,28,29]. Nach dem Hooke'schen Gesetz (Formel (2)) ist die rücktreibende Kraft F proportional und entgegengesetzt zur Auslenkung y ^[12,26,28,29].

$$F = -ky \quad (2)$$

Mit: F = rücktreibende Kraft
 k = Kraftkonstante
 y = Auslenkung/ interatomarer Abstand

Daraus ergibt sich die Formel für die potenzielle Energie (3)^[11,26,29], deren graphische Darstellung eine parabolische Kurve ergibt, die in Abbildung 3 (a) gezeigt ist.

$$E = \frac{1}{2}ky^2 \quad (3)$$

Mit: E = potentielle Energie
 k = Kraftkonstante
 y = Auslenkung/ interatomarer Abstand

In einem idealen zweiatomigen Molekül befinden sich die Atome in einem Gleichgewichtszustand zwischen Abstoßungs- und Anziehungskräften (r_G). Die Abstoßung resultiert aus den negativ geladenen Elektronenwolken und positiv geladenen Atomkernen von Atom A und B, gegenüber der Anziehungskräfte von Elektronenwolke A und Atomkern B und umgekehrt.

Jede Veränderung der Bindungslängen bzw. des interatomaren Abstandes (r) im Molekül benötigt Energie (E). Das Zusammenstauchen „aktiviert“ die Abstoßungskräfte und durch das Auseinanderziehen wirken die Anziehungskräfte des Moleküls. Im Gleichgewichtszustand herrscht ein Energieminimum, dies entspricht in Abbildung 3 der Senkrechten r_G , die den Parabelschnittpunkt mit der x-Achse markiert, und der Bindungslänge zwischen Atom A und B entspricht^[29].

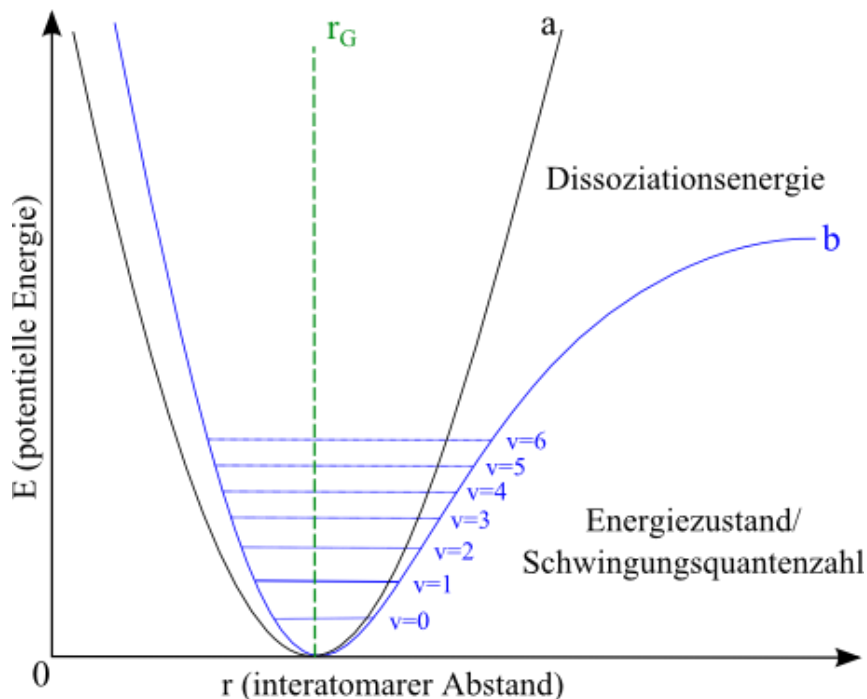


Abbildung 3: Potentialkurven des harmonischen (a) & anharmonischen Oszillators (b)^[26,29]

Beim anharmonischen Oszillator (Abbildung 3; b) wird angenommen, dass die potentielle Energie durch die Coulomb'sche Abstoßung schneller anwächst als im harmonischen Modell dargestellt, wenn die Atome zusammen gestaucht werden (linker Teil von b). Im umgekehrten Fall bedeutet dies eine Abnahme der potentiellen Energie E , bis der interatomare Abstand so groß wird, dass die Atome dissoziieren (rechter Teil von b)^[26,29].

Die Übergänge der Energieniveaus 1 nach 2 oder 2 nach 3 sollten, im Fall des harmonischen Oszillators, dem selben Energiewert entsprechen, wie für den Übergang vom Grundzustand 0 nach 1 benötigt wird. Durch die Einschränkung der Quantentheorie, dass nur Übergänge stattfinden, bei denen sich die Schwingungsquantenzahl ganzzahlig ändert, würde daraus nur ein einziges Absorptionssignal resultieren. Da die Anharmonizität die Anregungswahrscheinlichkeit verringert, entstehen Oberschwingungen, die auch Obertöne genannt werden. Wie in Abbildung 3 zu sehen, haben deren Schwingungsniveaus ($v=0, 1, 2, \dots$) unterschiedliche Abstände und damit unterschiedliche Energien^[26].

Die Obertöne sind hauptsächlich im nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu finden^[8,10,11].

3.3 Nahinfrarotspektroskopie

Ist von IR-Spektroskopie die Rede, ist klassisch der mittlere IR (MIR)- Bereich gemeint, indem die Fundamental-/Grundschnwingungen zu finden sind^[12]. Die Nahinfrarotspektroskopie (NIR) befasst sich mit einem kleinen Bereich des infraroten Lichtspektrums. Es befindet sich „nahe“ dem sichtbaren Bereich (ab $\sim 770 \text{ nm}$ / $\sim 13.000 \text{ cm}^{-1}$) und bildet den Übergang zum mittelinfraroten (MIR)-Spektrum (bis $\sim 2.500 \text{ nm}$ / $\sim 4.000 \text{ cm}^{-1}$)^[25,26,30]. Im NIR-Spektrum werden, im Gegensatz zum MIR, Obertöne und Kombinationsschwingungen angeregt mit zum Teil sehr breiten Banden. Dies macht eine Spektreninterpretation bzw. Bandenzuordnung für komplexe Moleküle, wie im klassischen MIR möglich, sehr kompliziert^[8,12,13] bzw. so gut wie unmöglich. Ein Grund für die breiten Banden sind die Überlagerungen der vielen Kombinations- und Oberschwingungen^[8,13,31], die durch die identischen oder ähnlichen Energien von zwei oder mehr Schwingungen zustande kommen^[8,26]. Des Weiteren beeinflussen unselektive physikalische, chemische und strukturelle Eigenschaften zusätzlich die NIR Spektren^[8,32].

Durch die in Kapitel 3.2.1 erwähnte Anharmonizität entsprechen die Wellenzahlen der Obertöne und Kombinationsschwingungen nicht den genauen Vielfachen der Grundschnwingungen, sondern liegen geringfügig unterhalb ihrer theoretischen Vielfachen^[11,12,26,33-35]. Die Anregungswahrscheinlichkeit für Mehrquantenübergänge ($v=2, 3, 4, 5, \dots$) und Kombinationen nimmt mit zunehmender Ordnung ab^[12,26,33]. Die größte

Anharmonizität erfahren die Schwingungen des Wasserstoffatoms mit anderen Atomen (C, N, O), sodass diese im nahinfraroten Spektrum die größte Intensität zeigen^[8,11,33]. Dies ist auf die geringe molare Masse des Wasserstoffatoms zurückzuführen^[8], welches sich z.B. im Massenverhältnis von 1:12 zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff zeigt. Die ubiquitäre Verteilung von Wasserstoff^[36] als auch die Erfassung des NIR von Obertönen und Kombinationsschwingungen von C-H, N-H und O-H tragen dazu bei, dass die Mehrheit der natürlich vorkommenden sowie synthetisierten Substanzen über NIR-Spektroskopie zugänglich ist^[8,37], da alle organischen und die meisten anorganischen Substanzen mindestens eine dieser Molekülgruppen besitzen^[37].

Durch die verringerte Anregungswahrscheinlichkeit und damit verbundenen starken Intensitätsverlust (Faktor 10-100) von Grundschwingung zum 1. Oberton^[8,12,33] eignet sich die NIR-Spektroskopie besonders für Flüssigkeiten. Dies hat Vorteile für die Probenpräparation, da theoretisch Küvetten zwischen 1 mm-10 cm verwendet werden können^[12,33]. Durch die Entwicklung von Fourier-Transformations (FT)-Geräten in den 1960er Jahren konnte die Analysezeit auf ein Minimum verringert werden, sodass innerhalb weniger Sekunden vollständige Spektren detektiert werden können^[26,29,33].

3.3.1 Aufbau eines FT-NIR-Spektralphotometers

Spektralphotometer bestehen im Allgemeinen, ob UV/VIS oder IR^[8], aus Strahlungsquelle, Spektralapparat, Detektor und Auswerteeinheit/Computer. FT (Fourier-Transformations)-Geräte, wie in Abbildung 4 zu sehen, haben im Gegensatz zu dispersiven Geräten, anstelle eines Monochromators als Spektralapparat, ein Interferometer (z.B. Michelson-Interferometer)^[12,38]. Dies wiederum besteht aus einem Strahlteiler (Halbdurchlässiger Spiegel BS), einem Referenzlaser (He-Ne-Laser) sowie einem festen (M1) und einem beweglichen Spiegel (M2). Der Strahlteiler hat die Funktion, dass er die Hälfte des, von der Strahlungsquelle S emittierten Lichts durchlässt, bzw. reflektiert und anschließend wieder rekombiniert. Das reflektierte Licht trifft auf einen fest montierten Spiegel M1 und legt damit die Wegstrecke L zweimal zurück, bevor es wieder auf den Strahlteiler trifft. Das transmittierte Licht legt ebenfalls die Strecke L zurück und trifft auf einen beweglichen Spiegel M2, dessen Position auf der Strecke x mit Hilfe des Lasers präzise bestimmt werden kann. Somit legen die beiden Strahlenhälften beim Rekombinieren eine Differenzstrecke von $2x$ zurück. Um eine konstruktive Interferenz (maximales Detektorsignal) zu erhalten, muss die Wegstrecke $2x$ einem ganzzahligen Vielfachen der jeweiligen Wellenlänge entsprechen. Für die weiteren eingestrahnten Wellenlängen kommt es zur destruktiven Interferenz. So entspricht jede Position des beweglichen Spiegels x_a einer Wellenlänge λ . Die Probe wird

vom modulierten Strahl passiert und trifft auf den Detektor D. Das Interferogramm stellt die Intensität der NIR-Strahlung in Abhängigkeit der Auslenkung x des beweglichen Spiegels dar^[12,38-40].

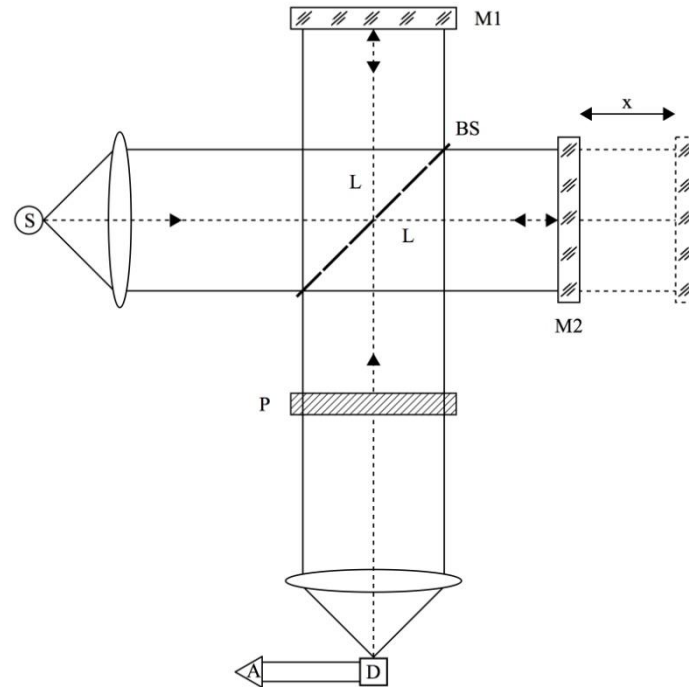


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines FT-NIR mit Michelson-Interferometer nach ^[12,39]

Abschließend werden am Computer (A=Auswerteeinheit), durch eine mathematische Umwandlung, der Fourier-Transformation, die Zweistrahlinterferenzen in spektrale Informationen überführt. Dadurch wird das Interferogramm von Intensität zu Wegstrecke oder Zeit in die Domäne Intensität zu Wellenzahl oder Frequenz übertragen.

Diese Technik besitzt mehrere Vorteile. Durch die gleichzeitige Messung von allen ausgesandten Frequenzen der NIR-Strahlungsquelle, verbessert sich das Signal/Rausch-Verhältnis, da das Detektor-Rauschen auf alle Spektralkremente verteilt wird (*Multiplex-* oder *Fellget-Vorteil*). Die kreisrunden Aperturen (Blenden) der FT-Geräte ermöglichen durch ihre Größe einen um Faktor 6 erhöhten Strahlungsdurchsatz, was ebenfalls das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert (*Jaquinot-* oder *Throughput-Vorteil*). Durch die Verwendung von Lasern (z.B. He-Ne-Laser) lässt sich die Position des bewegten Interferometerspiegels auf $0,005 \mu\text{m}$ genau bestimmen und resultiert in einer hohen Wellenzahlgenauigkeit, da Positionsbestimmung und Präzision direkt miteinander gekoppelt sind (*Combes-Vorteil*). Diese Eigenschaft ermöglicht es, minimale spektrale Unterschiede durch Differenzbildung aufzuzeigen^[12,26,38-40].

Die moderne NIR-Spektroskopie war stark von der digitalen Entwicklung abhängig^[36], da nicht nur die Datenerfassung und -kontrolle computergestützt arbeiten, sondern auch für

Kalibration und Datenanalyse leistungsstarke Rechner benötigt werden^[41]. Karl Norris gilt als „Urvater“ der quantitativen NIR-Spektroskopie^[36,41,42]. Er wagte als Erster den Schritt, die NIR Spektroskopie, unter heutiger Betrachtung sehr bescheidenen Voraussetzungen, für die Routineanalytik einzusetzen^[41]. Er publizierte eine Reihe von wissenschaftlichen Abhandlungen zu Aufbau^[43], Anwendungen^[44-46] und Datenanalyse^[47,48] der NIR-Technik. Heutzutage wird die NIR-Spektroskopie im großen Umfang für die qualitative und quantitative Analytik angewendet. Sie ist bereits in unzähligen Industrie- und Forschungszweigen zur Routineanalytik geworden^[39]. Darunter zählen u.a. Pharma^[5,49,50] Kosmetik-^[51,52] und Lebensmittelindustrie^[42,53-55], Biotechnologie^[56-58], Petrochemie^[59-61], Feinchemie^[62] sowie die Umweltanalytik^[63-65].

3.3.2 Auswertung in der NIR-Spektrometrie

Als spektrometrische Methode gilt, wie auch im ultravioletten (UV) und visuellen (VIS) Bereich des elektromagnetischen Spektrums, im IR bzw. NIR das Lambert-Beer'sche Gesetz (4)^[12,13,26,33,66].

$$A \equiv -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot d \cdot c \quad (4)$$

Mit: A = Absorbanz (auch Extinktion E)
I = abgeschwächte Strahlungsintensität
I₀ = Strahlungsintensität
 ε_λ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [$L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$]
d = Schichtdicke [cm]
c = Konzentration [$mol \cdot L^{-1}$]

Es besagt, dass die Absorbanz (auch Absorption/Extinktion) proportional zur Konzentration ist, was in der Additivität der Spektren resultiert^[12,13,26,67,68]. Das Lambert-Beer'sche Gesetz lässt sich jedoch nur für verdünnte Lösungen in einem bestimmten Konzentrationsbereich einsetzen, da sonst die intermolekularen Wechselwirkungen zu stark werden und der Anteil der absorbierten Strahlung zu hoch wird bzw. hypsochrome und bathochrome Effekte (Blau- und Rotverschiebung) auftreten^[26].

Durch den komplexen Charakter der Nahinfrarotspektroskopie ist eine direkte Kalibration über das Lambert-Beer'sche-Gesetz wie in der UV/VIS- Spektroskopie nicht möglich^[8,16,53]. Das hohe Maß an Peaküberlagerungen und Beeinflussung durch nicht-chemische Größen (vgl. Kapitel 3.3), beschreibt die Komplexität von NIR-Spektren^[8,32]. Allerdings können durch den komplexen Charakter, indirekt physikalische Eigenschaften der Proben gemessen werden, wie z.B. Viskosität, Dichte und Partikelgröße^[8,20,69].

Für die Verwendung der NIR-Spektroskopie zur quantitativen bzw. qualitativen Analyse ist es erforderlich, effektive und leistungsfähige Modelle zu entwickeln^[70]. Diese basieren auf chemometrischen Methoden^[32,70] und benötigen Referenzdaten, die durch zeitaufwendige Messungen von geeignetem Referenzmaterial erstellt werden^[42,53]. Für die Referenzdaten müssen demzufolge weitere Analysemethoden, wie z.B. Titration^[18,71] oder Gaschromatographie (GC)^[18], herangezogen werden, die ebenfalls Kalibrationen benötigen^[42].

3.4 Chemometrik

Die Chemometrik beschreibt die Anwendung von statistischen und mathematischen Methoden, die zur Analyse von chemischen Daten benötigt werden, um aussagekräftige Informationen zu extrahieren^[72-74].

Sie hat sich, kontinuierlich mit der Computerentwicklung, erst in den letzten 50 Jahren zu einem neuen Wissenschaftsgebiet entwickelt^[14,42,72,75,76]. Um die großen Datenmengen und Informationen, die von modernen analytischen Geräten produziert werden, handhaben zu können, müssen neue computergestützte „Verfahren“ verwendet werden. Mathematische und statistische Verfahren werden genutzt um so viele relevante Informationen wie möglich aus experimentellen Daten zu extrahieren. Zudem kann die Chemometrik zur Optimierung von Versuchsplanung, Durchführung und Auswertung herangezogen werden^[5,14,72,77,78].

In der Versuchsplanung können optimale Versuchsbedingungen durch systematische Recherche des Zielkriteriums gefunden werden, z.B. die maximale Ausbeute einer chemischen Reaktion. Multivariate Methoden werden zur Identifizierung von Mustern oder Klassifizierung von Proben in großen Datenmengen angewendet^[14].

Komplexe Zusammenhänge, wie sie in NIR-Spektren zu finden sind, können mit Hilfe von chemometrischen Methoden aufgeklärt werden, indem eine Dimensionsreduzierung stattfindet^[14,72]. Die bereits in Kapitel 3.3 erwähnte nicht-Spezifität der NIR Spektren erfordert chemometrische Methoden zur Extraktion und ggf. Korrelation der gewünschten Informationen. Ohne den Fortschritt der Chemometrik hätte sich die NIR Spektroskopie wahrscheinlich nicht so weit entwickeln können^[36].

3.4.1 Multivariate Datenanalyse

Die Multivariate Datenanalyse kann als Bereich der Chemometrik angesehen werden. Dazu gehören u.a. Datenreduktion, wodurch eine Vereinfachung der Daten erreicht wird sowie die Trennung von Informationen und Nicht-Informationen (Rauschen). Die Datenmodellierung ist die eigentliche Datenanalyse, aus der anschließend ein Modell erstellt werden kann. Mit

diesem Modell können die Daten verglichen und evtl. Ausreißer erkannt werden. Letztendlich ist die Vorhersage der Zielgrößen mit Hilfe von neuen Messdaten, über ein erstelltes und validiertes Modell, Hauptziel der Multivariaten Datenanalyse^[79,80].

Es können zwei grundlegende Arten der Datenmodellierung unterschieden werden. Zum einen die Klassifizierung der Daten, z.B. über eine Hauptkomponentenanalyse (PCA: *Principle Component Analysis*) und zum anderen die Regressionsanalyse z.B. mit Hilfe einer Multiplen Linearen Regression (MLR: *Multiple Linear Regression*), Hauptkomponentenregression (PCR: *Principal Component Regression*) oder *Partial Least Square Regression* (PLS)^[72,79,80].

Die nachfolgende Beschreibung dieser chemometrischen Methoden bietet einen kleinen Einblick in die Möglichkeiten, die die multivariate Datenanalyse zurzeit bietet^[20,81]. Dabei arbeiten alle genannten Verfahren über Korrelationen, die jedoch auch zufällig vorliegen können. Deshalb ist die Validierung der Modelle zwingend erforderlich.

3.4.2 Principal Component Analysis (PCA)

Die *Principal Component Analysis* (dt. Hauptkomponentenanalyse) ist seit den 1970er Jahren in der Chemie etabliert und wird auch häufig Faktorenanalyse, Singularwertzerlegung oder Hauptachsentransformation genannt^[79]. Hauptziel ist die Datenreduktion sowie die Erstellung einer Übersicht der gemessenen Spektren /Proben. Durch diese Clusterung können Ausreißer identifiziert werden sowie eine Spektrenauswahl für Kalibrations- und Testdatensatz für eine multivariate Regression getroffen werden^[79]. Die benötigte große Datenmenge (viele Spektren mit tausenden an Datenpunkten) wird in matrixschreibweise überführt, sodass jede Zeile einem Probenspektrum entspricht. Die vielen unübersichtlichen Variablen (Spektren) oder Eigenschaften werden, in ihrer Matrizenform, über eine Varianzanalyse, die die Unterschiede in den Spektren betrachtet, in wenige übersichtliche und untereinander unkorrelierte Hauptkomponenten (Faktoren) zusammengefasst (vgl. Abbildung 5)^[72,79,82]. Dabei sollen die Variablen jedoch idealerweise vollständig durch die wenigen Hauptkomponenten erklärbar bleiben^[72,79] und besser verständlich sein^[79]. Wie in Abbildung 5 zu sehen, soll die 1. Hauptkomponente (PC1) möglichst viel Gesamtvarianz erklären, sodass wenige Hauptkomponenten benötigt werden^[79]. Voraussetzung ist allerdings, dass die Variablen ein Minimum an Redundanz aufweisen, d.h. geringe Zusammenhänge zwischen Datenmatrix und Variablen bestehen^[72]. Die 2. Hauptkomponente (PC2) wird anschließend orthogonal zur ersten gesetzt, damit keine Information in mehreren Hauptkomponenten vorkommt. PC1 und PC2 bilden zudem die Achsen für das neue Koordinatensystem^[79].

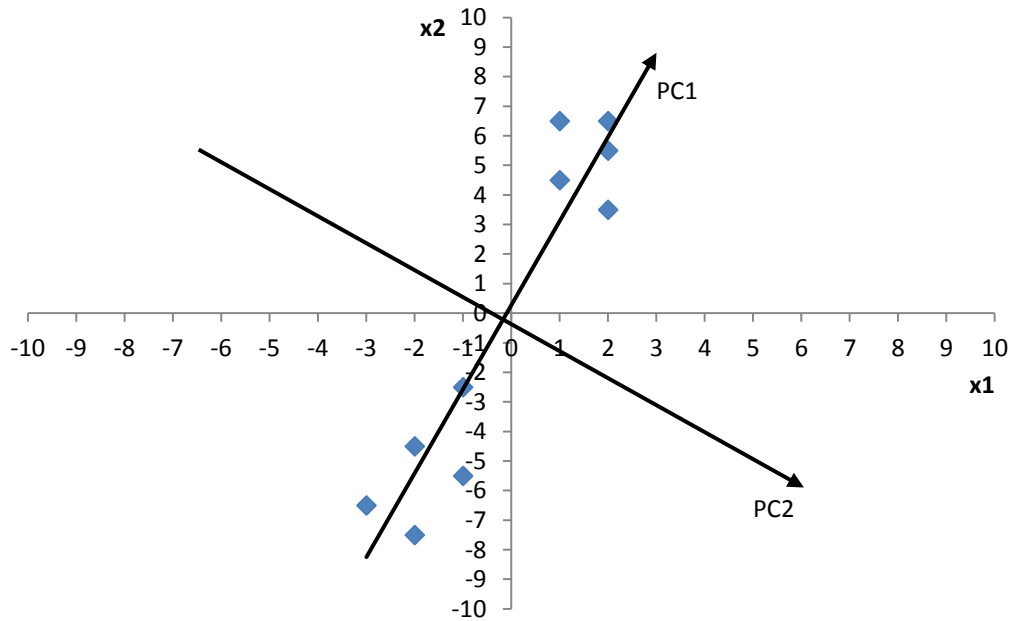


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Datensets im Originaldatenraum (x_1 , x_2) mit 1. Hauptkomponente (PC1) und PC2-Achse, nach^[79]

Mathematisch betrachtet handelt es sich um ein Eigenwertproblem, das mit Hilfe von zwei kleineren Matrizen gelöst werden kann und die größere Messdatenmatrix der Variablen (Spektr) reproduzierbar darstellen soll^[14]. Wie in Abbildung 6 zu sehen, besteht die mittenzentrierte Messdatenmatrix X , aus N Zeilen und M Spalten. Die Hauptkomponentenmatrix, auch Loadingsmatrix, P^T beschreibt in M Spalten die Hauptkomponenten und die Anzahl der Zeilen A entspricht der Anzahl an berücksichtigten Hauptkomponenten. Das hochgestellte T steht für die Transposition der Matrix. Die Gewichtsmatrix T , auch Scoresmatrix, wird mit der gleichen Anzahl an Zeilen N wie die ursprüngliche Datenmatrix X beschrieben und besitzt entsprechend viele Spalten A wie Hauptkomponenten in der Hauptkomponentenmatrix P^T berücksichtigt werden.

Da der Idealfall nicht eintritt und darüber hinaus eine Datenreduktion verfolgt wird, ist Formel (5) um die Residuenmatrix E erweitert. Sie beschreibt den Fehler bzw. das Rauschen und entspricht, in der Anzahl von Zeilen und Spalten, der X Matrix, sodass jeder Wert der X Matrix ein Pendant in der Residuenmatrix besitzt. Ein großer Betragswert in der Residuenmatrix entspricht den Werten, die nicht über die Faktorenmatrix abgebildet werden können^[79].

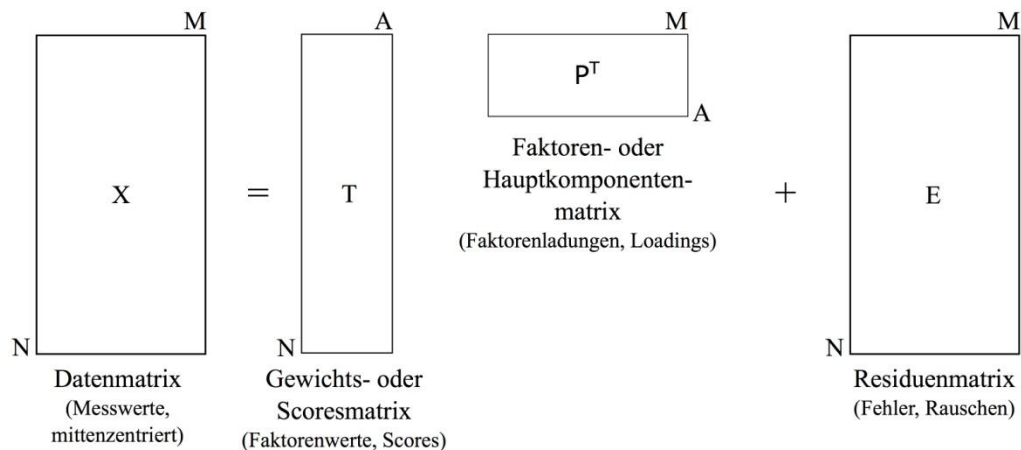


Abbildung 6: Matrizen der Hauptkomponentenanalyse nach ^[14,79]

$$X = TP^T + E \quad [14,79] \quad (5)$$

Mit: X = Datenmatrix
 T = Gewichtsmatrix (Scores)
 P^T = Hauptkomponentenmatrix (Loadings)
 E = Residuenmatrix

Geometrisch betrachtet werden die Daten in einem zweidimensionalen Koordinatensystem aufgetragen und durch Projektion der Daten in Richtung der maximalen Varianz aufgespannt, wodurch die 1. Hauptkomponente (Faktor) erhalten wird^[14,72,79,83]. Dies führt zu einer Datenreduktion, da die Projektionsdaten eine kleinere Dimension haben als die Originaldaten. Durch die Wahl der größtmöglichen Varianz wird nun die größte Variation in den Daten über die 1. Hauptkomponente beschrieben, was wiederum zu einer Akzentuierung der Informationen führt^[14,79]. Die Geraden der 1. und 2. Hauptkomponente sollen die Achsen des neuen Koordinatensystems darstellen. Dafür muss die 2. Hauptkomponente orthogonal zur ersten sein^[72,79]. Mit zunehmender Anzahl der Hauptkomponenten nimmt die abgebildete Varianz stetig ab, bis sie nur noch Rauschen enthält^[83]. Besonders vorteilhaft ist die Wahl des neuen Nullpunkts, wenn dieser den Schwerpunkt aller Daten (berechnet über den Mittelwert jeder Variablen) ausmacht. So können Aussagen wie „überdurchschnittlich“ und „unterdurchschnittlich“, in Bezug auf den Mittelwert, anhand der Achsen getroffen werden^[79].

Durch die Auftragung der Scores (Anteil der Variablen an den Hauptkomponenten) können ähnlich der Clusteranalyse Gruppierungen aufgedeckt und Klassifizierungen getroffen werden^[72,79,82].

3.4.3 Multiple Linear Regression (MLR)

Die *Multiple Linear Regression* (dt. Multiple lineare Regression) auch „*Ordinary*“ oder „*Classical Least Square Regression*“ (CLS) (dt. Klassische lineare Regression) genannt, stellt einen linearen funktionalen Zusammenhang zwischen den gemessenen X-Daten und der Zielgröße y her^[79]. Wie in (6) zu sehen, besteht die Zielgröße aus dem Absolutglied b_0 (Hintergrund, Basislinien off-set), den Regressionskoeffizienten b_1 bis b_n sowie den Zustandsgrößen der X-Variablen x_1 bis x_n . Hinzu kommt der Fehler e (zufällige Fehler, nicht-Linearitäten), der durch die Messung von y entsteht. Um den Zusammenhang zwischen x und y zu ermitteln, werden verschiedene Messungen von y mit unterschiedlichen Einstellungen der Zustandsgröße x_i getätigt, wodurch ein lineares Gleichungssystem entsteht^[13,79,84]. In der Spektroskopie wird auch von gewichteten Reinstoffspektren gesprochen um die Funktionsweise der MLR bzw. CLS zu beschreiben^[13,17,68].

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_nx_n + e \quad [13,79,84] \quad (6)$$

Aus Formel (6) folgt, dass zur Bestimmung von n Regressionsparametern mindestens n unabhängige Gleichungen mit n unterschiedlichen Ziel- und Zustandsgrößen vorhanden sein müssen, da das System sonst unterbestimmt ist. Dies würde in einer nicht eindeutigen Lösung für das Gleichungssystem resultieren. Jedoch sind die Systeme meist überbestimmt, da die Anzahl der vorhandenen Zustandsgrößen die der gesuchten Zielgrößen meist weit übersteigt. Die Einzelgleichungen können in Matrizenform, wie in der Regressionsformel (7), zusammengefasst werden^[79].

$$y = Xb + e \quad [79] \quad (7)$$

Die Regressionskoeffizienten b_i werden aus (8) erhalten, indem die inverse Matrix X^{-1} mit den Zielgrößen y multipliziert wird.

$$b = X^{-1}y \quad [79] \quad (8)$$

Da die meisten Systeme überbestimmt sind, werden die Regressionskoeffizienten über die Minimierung der Fehlerquadratsumme (PRESS: *Predicted Residual Sum of Squares*) optimiert. Sie berechnet sich aus der quadrierten Summe der Residuen (Formel (9)).

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad [79] \quad (9)$$

Für die Berechnung der geschätzten optimierten Regressionskoeffizienten der MLR wird Formel (10) verwendet^[79].

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad [72,79] \quad (10)$$

Die optimierten Regressionskoeffizienten werden zur Bestimmung der Zielgröße y in die Regressionsgleichung (7) mit bekannten x -Variablen eingesetzt. Der wahre Fehlerterm e (7) bleibt jedoch unbekannt, kann aber durch den SEC (*Standard Error of Calibration*, dt. Standardfehler der Kalibration) oder RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration*, dt. Wurzel aus mittlerem quadratischen Fehler der Kalibration) abgeschätzt werden. Sie sind ein Maß für die Güte einer Kalibration und lassen sich von anderen Größen ableiten. Einige werden an dieser Stelle kurz erläutert^[79].

Die Restvarianz s_R^2 (11), auch mittlerer quadratischer Fehler, berechnet sich aus der Fehlerquadratsumme (9) dividiert durch die Anzahl der Proben n . Auf eine Korrektur durch Freiheitsgrade wird verzichtet, da bei der multivariaten Regression nur schwer eine Angabe über die Freiheitsgrade gemacht werden kann^[79].

$$s_R^2 = \frac{PRESS}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \quad [79] \quad (11)$$

Als Fehlerangabe die Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers (12) anzugeben, auch mittlerer Fehler (engl.: *RMSE= Root Mean Square Error*) genannt, hat sich etabliert^[79].

$$RMSE = \sqrt{\frac{PRESS}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad [79] \quad (12)$$

Eine weitere Fehlerangabe ist der Standardfehler (SE: engl. *Standard Error*), auch Standardabweichungen der Residuen genannt, der über (13) berechnet wird. Wie aus (13) ersichtlich, wird zur Berechnung der systematische Fehler (BIAS; (14)) benötigt, der den Mittelwert der Residuen angibt^[79].

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i - BIAS)^2}{n-1}} \quad [79] \quad (13)$$

$$BIAS = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{n} \quad [79] \quad (14)$$

Wie der mittlere Fehler (RMSE) können verschiedene Abkürzungserweiterungen an den Standardfehler (SE) angehängt werden um die Art des Fehlers zu definieren. Ein C steht für Kalibration (engl. *Calibration*), ein P für Vorhersage (engl. *Prediction*) oder ein CV für die Kreuzvalidierung (engl. *Cross Validation*)^[79].

Häufig wird auch das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben und beschreibt die Korrelation zwischen Referenzwerten y und den vorhergesagten Werten \hat{y} und wird mit Hilfe des Mittelwertes \bar{y} berechnet (15). Das Bestimmtheitsmaß kann Werte zwischen Null und Eins annehmen, wobei Eins bedeutet, dass die Residuen Null sind und eine 100 %-ige Übereinstimmung zwischen Referenz- und Vorhersagewerten besteht ^[79,85].

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad [79] \quad (15)$$

3.4.4 Principle Component Regression (PCR)

Die *Principle Component Regression* (dt. Hauptkomponentenregression) ist eine Kombination aus MLR und PCA^[72]. Die ersten Schritte der Regressionsanalyse entsprechen denen der PCA und folgen anschließend den Berechnungen einer multiplen linearen Regression^[72,79]. Demzufolge werden die Objekte nicht mehr durch die Originalvariablen, sondern durch die Scorewerte der ersten Hauptkomponenten mit der meisten Varianzerklärung beschrieben. Scores die nur wenig Varianz erklären, werden mit dem Vorteil der umgangenen Kollinearität ausgelassen. Die Objekte können, wie bei der PCA, durch Formel (5) ausgedrückt werden^[79]. Sind die X-Loadings bekannt können die Scores T durch Projektion der X-Datenmatrix auf die Loadingsmatrix P dargestellt werden (16)^[79].

$$y = XP \quad [79] \quad (16)$$

Durch die Darstellung der X-Daten durch ihre Scorewerte T, kann der Zusammenhang zwischen X- und Y-Daten hergestellt werden (17). Die Anzahl an Werten für den Regressionskoeffizient q entspricht denen der verwendeten Scores, wobei f den Kalibrationsfehler darstellt^[79].

$$y = Tq + f \quad [79] \quad (17)$$

Mit dem Lösen von Formel (17) über das Least Square-Verfahren ist ein Regressionsmodell entwickelt, welches in Abhängigkeit der X-Daten die Zielgröße y bestimmt. Durch Einsetzen von Formel (16) in (17) kann der direkte Zusammenhang zwischen X- und Y-Daten dargestellt werden (Formel (18)). Das Produkt aus der Loadingsmatrix P und Regressionskoeffizienten q , aus dem Regressionsmodell der Scores T , ergibt die Regressionskoeffizienten b für mittenzentrierte Daten.

$$y = XPq + f = Xb + f \quad [79] \quad (18)$$

Bei bekannten b -Werten können aus Formel (18), die Y-Werte der gemessenen X-Werte bestimmt werden^[79].

Je mehr Hauptkomponenten verwendet werden, desto kleiner wird der Fehler E bzw. f ^[79]. Optimal ist es, die Fehler möglichst gering zu halten, um eine gute Vorhersage zu erreichen. Es besteht jedoch die Gefahr des „overfittings“, wenn zu viele Hauptkomponenten verwendet werden, um einen geringen Vorhersagefehler zu erhalten. Denn mit zunehmender Zahl an Hauptkomponenten steigt die Wahrscheinlichkeit der Rauscherfassung, wohingegen der Mangel an genügend Faktoren zu einem „underfitting“ des Modells führt^[12,79]. Die Schwierigkeit liegt in der Auswahl von ausreichenden, aber nicht zu vielen Hauptkomponenten, um ein robustes Regressionsmodell zu erzeugen. Die Robustheit beschreibt die Balance zwischen „underfitting“, also einer zu schlechten Vorhersage und dem „overfitting“, welches eine sehr gute Vorhersage liefert, aber bei realen Daten versagt^[79].

3.4.5 Partial Least Square Regression (PLS)

Die Partial Least Square Regression ist inzwischen die am weitesten verbreitete und angewendete Regressionsanalyse der Multivariaten Datenanalyse^[12,83] und wurde von *H. Wold* erstmalig beschrieben^[86].

Im Gegensatz zur PCR werden bei der PLS die Ergebnisse der Referenzanalytik (Y-Daten) zur Findung der Hauptkomponenten der Spektren (X-Daten) verwendet^[79,87]. Dies hat den Vorteil, dass weniger Hauptkomponenten benötigt werden, die leichter interpretierbar sind^[79,88]. Die PLS korreliert die Daten der Spektrenmatrix X und Zielgrößen y (z.B. Konzentration) und geht davon aus, dass eine Veränderung in den Spektren durch die Veränderung der Zielgrößen hervorgerufen wird^[79].

Grundsätzlich wird zwischen PLS1 und PLS2 unterschieden. Die PLS1 bestimmt den Zusammenhang von vielen Spektren (X-Daten) zu einer Zielgröße y (z.B. Konzentration A) und ist damit der PCR sehr ähnlich. Komplexer ist der Ansatz der PLS2, da der gleiche Spektrendatensatz über ein gemeinsames Modell zur Bestimmung von vielen Zielgrößen

(z.B. drei Konzentrationen: A, B, C) genutzt wird^[79,88]. Die Auswahl der geeigneten Anzahl an Hauptkomponenten ist wie bei der PCR entscheidend darüber, ob die Daten gut reproduzierbar wiedergegeben werden können oder ein „overfitting“ bzw. „underfitting“ vorliegt^[79].

In Abbildung 7 ist eine schematische Darstellung der an der PLS beteiligten Matrizen abgebildet. Die Messdatenmatrix \mathbf{X} bestehend aus N Objekten (Proben) und M gemessenen Eigenschaften (Spektren). Für jedes Objekt wird eine Zielgröße y_i bestimmt, deren Gesamtheit den Vektor y bildet. Sind mehrere Zielgrößen vorhanden, bilden die Vektoren die Datenmatrix \mathbf{Y} , bestehend aus einer entsprechenden Anzahl der Zielgrößen K und N Objekten. Der grundlegende Gedanke ist, für die Spektren (\mathbf{X} -Daten) und die Konzentrationen (\mathbf{Y} -Daten) jeweils eine PCA zu berechnen, währenddessen jedoch ein Informationsaustausch der beiden Vorgänge stattfindet. Diese Beeinflussung der beiden Matrizen untereinander wird durch die Pfeile in Abbildung 7 beschrieben. Über die PCA werden die Matrizen für die \mathbf{X} -Matrix der Scores \mathbf{T} und Loadings \mathbf{P} gebildet. Entsprechend geschieht dies ebenfalls für die \mathbf{Y} -Matrix, mit den Scores \mathbf{U} und Loadings \mathbf{Q} . Die \mathbf{W} -Matrix beinhaltet Informationen aus dem Datenaustausch der beiden Matrizen und verknüpft diese. Der Datenaustausch ist ein iterativer Prozess, indem die PCA der \mathbf{X} -Daten an die \mathbf{Y} -Daten angepasst werden, sodass z.B. das Koordinatensystem zugunsten der Zielgröße y verdreht wird. Dadurch benötigt die PLS beispielsweise eine Hauptkomponente weniger als die PCR um die gleiche Varianz zu erklären^[79,88].

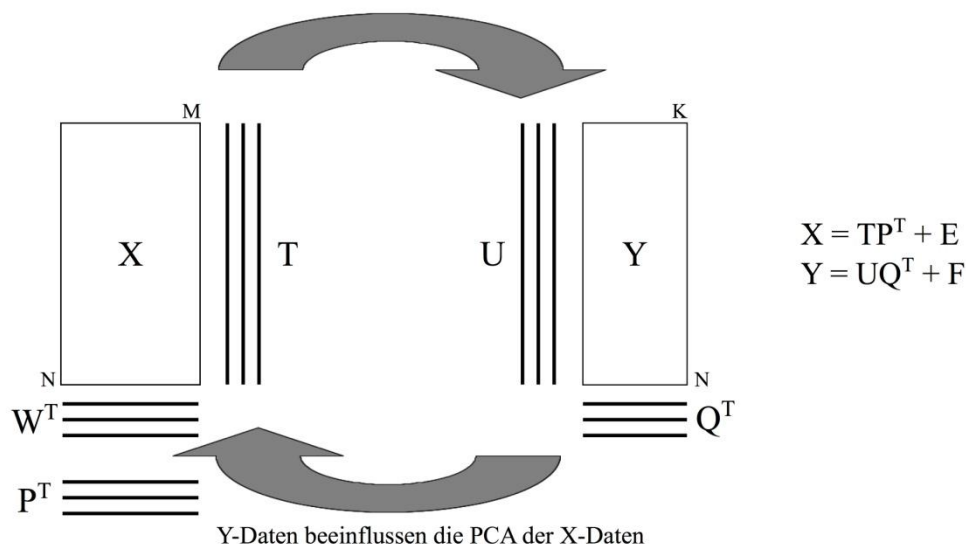


Abbildung 7: Schematische Darstellung der PLS-Matrizen nach ^[79]

Anstelle der Loadings \mathbf{P} , wie in der PCR, werden die gewichteten Loadings \mathbf{W} verwendet, die die Beziehung zwischen der \mathbf{X} Matrix und den Zielgrößen y darstellen. Da die PLS nach y -relevanten und y -irrelevanten Informationen sortiert^[79,89], ist diese der PCR überlegen^[87,88].

Die Wahl zwischen PLS1 und PLS2 sollte von der Daten- und Modellbeschaffenheit abhängig gemacht werden. Bei unkorrelierten Daten sind PLS1 Modelle den PLS2 Modellen vorzuziehen. Die PLS2 hingegen eignet sich besonders für korrelierte, lückenhafte Daten (Vorteil der Robustheit) und Screenings mit vielen y -Daten (Zielgrößen). Ebenfalls ist die PLS2 gut geeignet, um Modelle mit vielen Zielgrößen zu erstellen^[79].

3.4.6 Datenvorbehandlung bei Spektren

Es existieren verschiedene Arten der Datenvorbehandlung, die dazu dienen, die Variabilität der Daten zu reduzieren, um die Darstellung der gesuchten Eigenschaft im Spektrum zu verdeutlichen^[66,79]. Allerdings besteht immer die Gefahr, dass durch die Wahl der falschen oder zu starken Modifikation die nützlichen Informationen verändert oder entfernt werden. Deshalb ist es nicht empfehlenswert, mehrere Methoden der Datenvorbehandlung parallel zu verwenden^[66].

Die Spektrennormierung auf den Mittelwert kann z.B. systematische Änderungen im Spektrum ausgleichen, wobei der Verlauf bzw. das Aussehen des Spektrums erhalten bleibt^[79].

Die Spektrenglättung bietet den Vorteil, Spektrometer-Rauschen zu entfernen. Besonders störend ist dieses Rauschen, wenn das eigentliche Signal sehr klein ist^[79]. Die Polynomglättung (z.B. Savitzky-Golay-Glättung) hat gegenüber der Glättung mit gleitendem Mittelwert den Vorteil, dass durch die Wahl zu großer Intervalle keine Änderungen geglättet werden, die kein Rauschen sind. Es wird ein Polynom mit Hilfe von Stützstellen über die Spektrenwerte gefittet. Je mehr Stützstellen verwendet werden, desto ausgeprägter ist die Glättung. Jedoch besteht dadurch die Gefahr des Überglättens^[79].

Eine Basislinienkorrektur dient der Korrektur von systematischen Fehlern, wie z.B. Verunreinigungen, Streuverlusten oder Fehlern der Messapparatur. Die Korrektur kann entweder über Stützpunkte oder Funktionen geschehen. Zum einen kann der Basislinienfehler über einen konstanten Offset, also einer horizontalen Ebene beschrieben werden, zum anderen durch einen linearen Offset, also einer Steigung der Basislinie^[79].

Die Ableitung von Spektren nützt der Erhöhung der spektralen Auflösung. Überlagerte Banden werden akzentuiert und Störeffekte, wie die zuvor erwähnten Basislinieneffekte, können entfernt werden. Nachteilig ist die grundlegend veränderte Form des Spektrums, welche die Datenanalyse mittels PCA oder PLS beeinträchtigt. In Anbetracht seiner Einfachheit werden Ableitungsmethoden aber häufig verwendet^[79,90]. Die bekannteste ist die Polynomableitung nach Savitzky-Golay^[91]. Ähnlich wie bei der Polynom-Glättung wird hier

ebenfalls mit Hilfe von Stützpunkten gearbeitet und der Polynomfit über das Least-Squares-Verfahren an die Daten angepasst. Wird zuvor eine Glättung durchgeführt, ist die Ableitung robuster gegenüber spektralem Rauschen^[79].

Streueffekte, die während der Messung in diffuser Reflexion entstehen, resultieren aus einer heterogenen Verteilung der Streuzentren. Abhängigkeiten zeigen sich gegenüber Partikelgröße, Brechungsindex und Wellenlänge^[79]. Zur Korrektur der Streueffekte können verschiedene Methoden angewendet werden. Dazu zählen u.a. die *Multiplicative Scatter/Signal Correction* (MSC, dt. Multiplikative Streu-/Signalkorrektur)^[66,79,90], *Extended MSC* (EMSC, dt. erweiterte MSC)^[66,79], *Standard Normal Variate* (SNV, dt. Standardisierung der Spektren)^[66,79,90]. Die MSC korrigiert die unterschiedlichen Streueffekte mittels eines idealen Spektrums, das logisch betrachtet nicht existiert, aber durch ein Mittelwertspektrum angenähert wird. Anschließend wird jedes Spektrum über das Least-Squares-Verfahren an dieses mittlere Spektrum angefitet^[79].

Die meisten dieser und viele andere Datenvorbehandlungs- und Datenanalysenmethoden sind in den gängigen Programmen für multivariate Datenanalyse (SPSS^[92], SAS^[93], The Unscrambler®^[94]) bereits integriert. Jedoch werden kontinuierlich neuartige oder verbesserte Algorithmen zur Datenvorbehandlung und Datenanalyse entwickelt^[20].

3.4.7 Problematik von nicht-idealem Verhalten

Zufällige Einflüsse durch Geräte (z.B. elektronisches Rauschen) oder Störanfälligkeit der Proben (z.B. Partikelgröße, Inhomogenität) können zu nicht idealem Verhalten führen und multivariate Kalibrationsmodelle beeinflussen^[67,95]. Abweichungen können sich in nicht-Linearitäten äußern, welche die Standard-Methoden (PCR, PLS) der Multivariaten Datenauswertung nicht gut ausgleichen können^[17,96,97]. Die meisten Methoden arbeiten mit Algorithmen, die auf linearen Modellen basieren, sodass nicht-Linearitäten in solchen Regressionsmodellen Störfaktoren sind. Sie können von den in Kapitel 3.4.3-3.4.5 besprochenen Regressionsmethoden nur begrenzt modelliert werden, indem zusätzliche Hauptkomponenten für das Model berücksichtigt werden. Laut vereinzelt wissenschaftlichen Arbeiten sollen jedoch nicht-Linearitäten, die auf niederwertigen Polynomen beruhen, durch PCR und PLS gut anpassbar sein^[83,97,98].

Diese nicht-Linearitäten können durch Temperaturveränderungen^[98-103] bzw. andere Veränderungen an den Messbedingungen^[104,105] und insbesondere Gerätewechsel^[9,106-108] hervorgerufen werden. Allerdings wurden auch nicht-Linearitäten beobachtet, die mit keiner der vorherigen Veränderungen einhergehen, sondern in Matrixeffekten begründet liegen. Diese können durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden, die

natürlicherweise zwischen den Substanzkombinationen herrschen können oder durch Verunreinigungen der Rohstoffe verursacht werden^[37,84,109-111]. Zu diesen Wechselwirkungen zählen hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen^[37,111-121], die stärksten intermolekularen Bindungen, und führen zu Einschränkungen bzw. Ungültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes^[17]. Durch den Verlust dieses linearen Verhaltens, auf dem das Lambert-Beer'sche Gesetz beruht, büßen die Regressionsmethoden, welche auf linear arbeitenden Algorithmen beruhen ihr Vorhersagepotential ein^[17,96,97]. Aus diesen Gründen werden Methoden benötigt um die nicht-Linearitäten zu korrigieren.

3.4.7.1 Methoden zur Kompensation von nicht-Linearitäten

Der Bedarf ein Kalibrationsmodell von einem Gerät auf ein anderes zu übertragen ist vorhanden, wenn die unbekanntes Proben für die Vorhersage an einem anderen Spektrometer gemessen werden, als das an welchem das Kalibrationsmodell erstellt wurde^[106]. Um eine vollständige Rekalibration zu vermeiden wurden Methoden wie die „*piecewise direct Standardization*“ entwickelt^[107]. Sie weist einige Erfolge für die Übertragung von Modellen vor^[9,106-108] und arbeitet mit einer Teilmenge (Subset) an Kalibrationsproben, die an beiden Geräten gemessen werden^[9]. „*Piecewise*“ wird die Methode genannt, da nur die Wellenzahlbereiche, die spektrale Variationen aufweisen verändert werden. Dafür wird jeder Datenpunkt des alten Spektrums mit Hilfe von einigen Messungen des Subsets vom neuen Spektrometers, in den benötigten Spektrenbereichen, nachgestellt^[107].

Eine weitere Möglichkeit ist eine Datenvorbehandlung zur Anpassung der Spektren zu nutzen, die zum Vorteil hat, dass keine Kalibrationsproben des alten Modells mit dem neuen Spektrometer gemessen werden müssen. Dies ist in vielen Fällen auch gar nicht realisierbar, da bei Reaktionsverfolgungen keine Proben zur Verfügung stehen. Ein extra hergestelltes Kalibrationsset wird an beiden Spektrometern gemessen und die Scores-Plots der PCA beider Modelle verglichen. In den Scores-Plots lassen sich die Auswirkungen der Datenvorbehandlung visualisieren, sodass eine geeignete Methode ausgewählt werden kann, damit die Objektmuster der Scores-Plots übereinstimmen^[9].

Basierend auf den gewichteten Reinstoffspektren der MLR/CLS können nicht-Linearitäten (aufgrund von Wechselwirkungen) aufgedeckt werden und durch Subtraktion bestimmt werden^[83,84]. Diese Methode wurde durch Li^[122] und Koga^[123] weiterentwickelt um den nicht-linearen Charakter eines Spektrums zu bestimmen und prägen den Ausdruck der „*excess absorption*“ (überschüssige Absorption)^[122,123] und wurde zur Forschung von nicht-Linearitäten basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen erfolgreich angewendet^[124,125].

Des Weiteren etablierte sich die „*Locally Weighted Regression*“, die für jede Probe eine eigene kleine Kalibration basierend auf den nächstliegenden Nachbarn erstellt^[97,126]. Der Algorithmus identifiziert zunächst die nächstgelegenen „Nachbarn“ jeder neuen Probe, d.h. die Kalibrationspunkte in der unmittelbaren Umgebung. Anschließend wird das lokale Modell erstellt, indem nur die ausgewählten nächsten „Nachbarn“ verwendet werden. Dabei werden den „Nachbarn“ Wichtungsfaktoren zugewiesen, die sich aus dem Abstand zur Probe ergeben. Schließlich wird die Konzentration der neuen Probe anhand der Absorbanz über dieses Modell bestimmt. Die resultierenden Modelle sollen einfacher zu interpretieren und darüber hinaus robuster sein. Durch die „*Locally Weighted Regression*“ sollen die Schwächen (mangelnde Anpassung der Daten) einer „globalen“ linearen Kalibration negiert werden, die besonders bei stark nicht-linearen Daten und Clusterbildung ausgeprägt vorkommen. Darüber hinaus soll sie das Risiko minimieren Genauigkeit zu verlieren, wenn diese Dateneigenschaften auftreten^[127].

Ferner kann eine simple Wellenzahl- bzw. Wellenlängeneinschränkung vorgenommen werden um nicht-Linearitäten bzw. Wechselwirkungen zu minimieren, indem die betroffenen Bereiche unberücksichtigt bleiben oder vollständig entfernt werden^[109,110]. Diese Einschränkungen sind jedoch durch instrumentelle Ungenauigkeit nicht immer optimal. Infolgedessen sollten reproduzierbare und breite Wellenlängenbereich gewählt werden^[128].

Die genannten Methoden, mit Ausnahme der Wellenzahleinschränkung, sind allesamt *soft modeling* Methoden. Dem gegenüber werden beim *hard modeling* spektrale Peaks in Gauß oder Lorentz Banden zerlegt und physikalischen Eigenschaften zugeordnet. Die *soft modeling* Methoden verwenden die spektralen Daten „nur“ als Vektoren und Matrizen ohne die funktionale Form des gesamten Peaks zu betrachten^[17,20].

Eine Kombination aus *soft* und *hard modeling* bietet das *indirect hard modeling* (IHM)^[17,129,130]. Laut den Autoren eignet sich diese Art der Modellerstellung und quantitativen Analyse besonders für Mehrkomponenten-Gemische mit intermolekularen Wechselwirkungen bzw. für reaktive Gemische. Zunächst werden Modelle für die Reinstoffspektren, nach den Prinzipien des *hard modeling*, erstellt, indem die Spektren als Summe der individuellen Banden betrachtet werden. Die Bandenzuordnung zu den vorkommenden Substanzen ist in dieser Methode überflüssig, sodass die Modellerstellung automatisiert mittels eines Algorithmus erfolgen kann. Anschließend werden die Mischungsspektren als gewichtete Summen der Reinstoffmodelle modelliert, wie es in der MLR (*soft modeling*) geschieht. Auftretende nicht Linearitäten können durch eine eingeschränkte Variation der spektralen Daten berücksichtigt werden, sodass die Spektren gerade flexibel genug sind um sich den Mischungsspektren anzupassen^[17,129,130]. Für das IR und Raman wurde das IHM bereits

angewendet, eignet sich allerdings nicht für sehr stark überlappende Peaks, wie sie z.B. im NIR üblich sind, da zu viele Peakfunktionen mit freien Parametern benötigt würden^[17].

3.5. NIR in der Prozessanalytik

3.5.1 Vorteile der NIR-Prozess-Analytik

Eine Vielzahl an PAT-Instrumenten sind mittlerweile NIR-Spektrometer^[20]. Durch den Vorteil der entfallenden Probenvorbereitung und zerstörungsfreien Analyse^[5,8,49,71,131] ist eine Applikation der NIR-Spektrometrie als *on-line*- oder *in-line*-Analytik möglich^[20,33]. Durch die starke Intensitätsabnahme im NIR können theoretisch spektrale Weglängen von bis zu 10 cm verwendet werden^[12,33,132]. Dies ist bei der Verwendung von Messsonden besonders vorteilhaft, da ein großes Probenvolumina repräsentativ für die Grundgesamtheit steht^[132].

Da die NIR-Spektren über Glasfaserkabel (bis zu 100 m) übermittelt werden können, ist eine „Entkopplung“ vom Gerät und einer, im Reaktor befindlichen, Messsonde möglich^[12,133], sodass keine EX-geschützte Umgebung in direkter Prozessnähe für das Spektrometer benötigt wird^[22]. Das Gerät kann von der gefährlichen bzw. sterilen Umgebung des Prozesses getrennt werden, was eine erhebliche Erleichterung in Applikation und Betrieb ist^[8,20,134].

Gegenüber anderen zeitaufwendigeren Analyseverfahren wie der Flüssig- (LC) und Gaschromatographie (GC) als auch der Infrarot-Spektroskopie (IR)^[135] bietet das NIR den Vorteil mehrere Zielgrößen^[14,79,131] ohne Probenvorbereitung^[23] und in sehr kurzer Zeit (*real time*) akquirieren zu können^[131,135].

3.5.2 Nachteile der NIR-Prozess-Analytik

2002 machten *Blanco et al* folgende Schlussfolgerung: “There are no accurate models to take account of the interaction between NIR light and matter. As a result, calibration is purely empirical in many cases.”^[8]

Durch die Verwendung von multivariaten Datenanalysemethoden ist eine zufällige und fehlerhafte Korrelationen der Kalibrationsdaten im Kalibrationsmodell nicht auszuschließen^[136]. Eine arbeitsintensive und fortlaufende Optimierung und Validierung der Analysedaten und Modelle ist dadurch essentiell^[5,131]. Um ein wirksames Kalibrationsmodell erstellen zu können ist eine große Menge an Daten nötig^[8,90,131], die ebenfalls Daten außerhalb der gewünschten Spezifikationen beinhalten sollten um diese erkennen zu können^[16]. Fehlen genügend Datensätze ist es sehr schwierig ein robustes Kalibrationsmodell zu erstellen^[16], da Extrapolation zu Vorhersagefehlern führt^[131] und es an Unempfindlichkeit gegenüber nicht-Linearitäten mangelt^[135].

3.5.3 Hindernisse für eine robuste Kalibration

In der Praxis werden zwei Arten der Kalibrationserstellung durchgeführt. Die direkte und indirekte Kalibration. Die direkte Kalibration mit Prozessdaten verfügt über den Vorzug, dass Änderungen in Prozess- und Messbedingungen oder Veränderung der Matrix im Modell mitberücksichtigt werden^[135]. Eine Schwachstelle ist jedoch der Bedarf einer Referenzmethode für die Analyse der tatsächlichen Probenzusammensetzung. Des Weiteren ist der Umfang der Probenvielfalt, bezogen auf ihre Zusammensetzung, im Prozess eingeschränkt. Sie kann nur schwer gesteuert werden und zudem sind „*out of specification*“ Prozessdaten aus Kostengründen in der Industrie nicht realisierbar, da eine Produktionscharge vorsätzlich außerhalb der Spezifikation gefahren werden müsste. Eine hohe Varianz der Daten, die den Kalibrationsbereich eines multivariaten Regressionsmodells ausweitet, kann deshalb in der Industrie meist nicht realisiert werden und resultiert in einem Kalibrationsmodell mit einem sehr engen Handlungsspielraum oder einer sehr dürftigen Vorhersagekraft^[135].

Für eine indirekte Kalibration werden im Labor synthetische Proben formuliert. Die Zusammensetzung ist frei wählbar und dadurch direkt bekannt, wodurch eine Referenzanalytik nicht erforderlich ist. Ungünstig ist jedoch, dass keinerlei Prozessparameter (Matrix, Temperatur etc.) durch diese Art der Kalibration berücksichtigt werden^[107,135,137].

Die Veränderung von Rohstoffeigenschaften, deren Variation nicht in der Kalibration berücksichtigt ist, z.B. Viskosität, Partikelgröße, Dichte, Oberflächenstruktur, verschlechtern ebenfalls die Vorhersagekraft eines Kalibrationsmodells^[107,138]. Zu diesem Zweck ist es erstrebenswert eine robuste Kalibration zu entwickeln, die unempfindlich gegenüber Signaländerungen infolge von Matrixeffekten ist^[135].

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Veresterungsreaktion, die industriell hohe Relevanz besitzt, wird als Basis der folgenden Untersuchungen herangezogen. Dazu wurde die Reaktion von Myristinsäure mit Isopropylalkohol (IPA) zu Isopropylmyristat (IPM) und Wasser (Abbildung 8) gewählt.

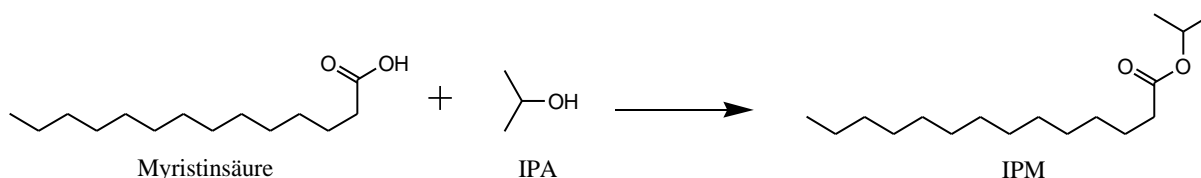


Abbildung 8: Reaktionsgleichung der Veresterung von Myristinsäure mit IPA zu IPM

4.1 Charakterisierung eines binären Gemisches

Um Erkenntnisse über die komplexen Vorgänge in einem chemischen Prozess, der mittels NIR-Spektroskopie und der multivariaten Datenanalyse überwacht wird, zu erhalten, ist zunächst eine vereinfachte Versuchsdarstellung erforderlich. Basierend auf den Edukten und Produkten dieser Veresterungsreaktion, werden binäre Kombinationen aus den vorliegenden Komponenten (Alkohol, Säure, Ester) über Labormessungen untersucht. Da Myristinsäure bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt, wurden IPA und IPM als zu untersuchende Komponenten ausgewählt. Das gebildete Wasser, welches durch Destillation bereits während des Prozesses aus der Reaktion entfernt wird, wird im Weiteren nicht berücksichtigt.

Die hergestellten Gemische unterschiedlicher Konzentration, werden mittels NIR-Spektroskopie mit einer Schichtdicke von 5 mm vermessen. Diese Schichtdicke wurde gewählt um im linearen Bereich des Spektrometers zu liegen, der in parallelen Arbeiten auf eine Schichtdicke von bis zu 7 mm festgelegt wurde^[139].

4.1.1 Wichtung der Reinstoffspektren

Basierend auf dem Ansatz der CLS, der *excess absorption*^[122,123] und dem Lambert-Beer'schen Gesetz wurden theoretische Spektren über die Wichtung der gemessenen Reinstoffspektren berechnet (19), um sie mit den gemessenen Spektren der binären Mischungen vergleichen zu können.

$$I_{\text{W}}(\text{X:Y})_{\text{A:B},\bar{\nu}} = \left(\frac{1}{\frac{[\text{X}_A]}{[\text{X}_{100\%}] + \frac{[\text{Y}_B]}{[\text{Y}_{100\%}]}} \right) \cdot \left(\frac{[\text{X}_A]}{[\text{X}_{100\%}]} \cdot I_{\bar{\nu}}(\text{X}_{100\%}) + \frac{[\text{Y}_B]}{[\text{Y}_{100\%}]} \cdot I_{\bar{\nu}}(\text{Y}_{100\%}) \right) \quad (19)$$

Mit: $I_{\text{W}}(\text{X:Y})_{\text{A:B},\bar{\nu}}$ = gewichtete/theoretische Intensität von Komponente X und Y, mit Volumenanteilen A und B, bei Wellenzahl $\bar{\nu}$

$[\text{X}_A]$ = Konzentration $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ von Komponente X, mit A % vol.

$[\text{X}_{100\%}]$ = Konzentration $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ von Komponente X, mit 100 % vol.

$[\text{Y}_B]$ = Konzentration $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ von Komponente Y, mit B % vol.

$[\text{Y}_{100\%}]$ = Konzentration $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ von Komponente Y, mit 100 % vol.

$I_{\bar{\nu}}(\text{X}_{100\%})$ = Intensität von Komponente X, mit 100 % vol., bei Wellenzahl $\bar{\nu}$

$I_{\bar{\nu}}(\text{Y}_{100\%})$ = Intensität von Komponente Y, mit 100 % vol., bei Wellenzahl $\bar{\nu}$

Die Wichtung anhand von Formel (19) erfolgt über die, bei der Herstellung der Mischungen ermittelten Konzentrationen und einer nachfolgenden Normierung. Dazu wurden die Konzentrationen der Mischungen als auch die der Reinstoffe benötigt. Es wurde für jede vermessene Wellenzahl $\bar{\nu}$ eine gesonderte Berechnung durchgeführt. Zur Vereinfachung und besseren Vergleichbarkeit werden die Mischungen mit ihrem Gehalt in Volumen Prozent [% vol.] bezeichnet. Die Konzentrationen der verwendeten Mischungen befinden sich im experimentellen Teil.

Abbildung 9 zeigt den Vergleich zwischen realem (blau) und theoretischem (rot) Spektrum einer 50:50 % vol.- Mischung von Isopropanol (IPA) und Isopropylmyristat (IPM). Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich das gewichtete (theoretische) und gemessene Spektrum (reale Spektrum) in vereinzelt Regionen (gelb markiert). Überwiegend zeigt das reale Spektrum (blau) höhere Absorbanzen als das theoretisch berechnete Spektrum (rot). Der übrige spektrale Bereich ($>7500 \text{ cm}^{-1}$) lässt sich augenscheinlich mit Hilfe der gewichteten Reinstoffspektren sehr gut nachstellen.

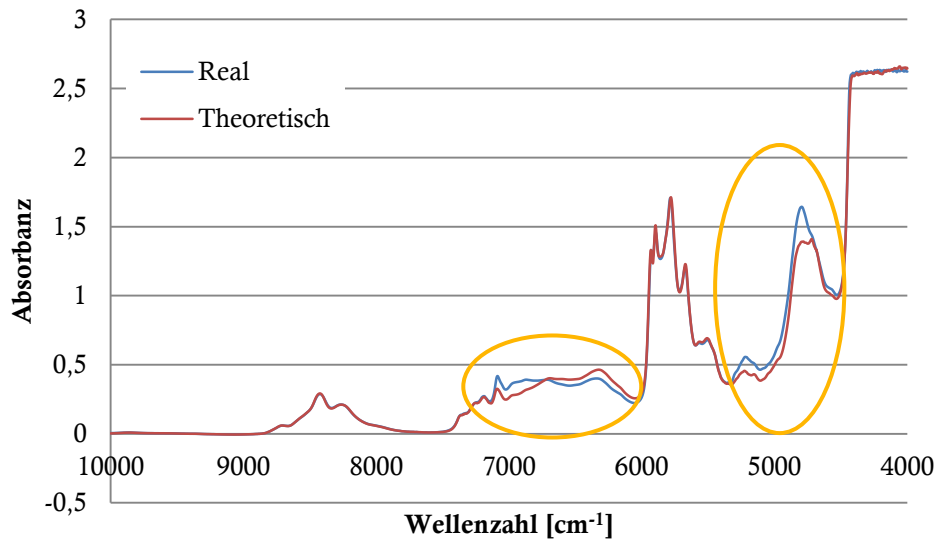


Abbildung 9: NIR-Spektren von IPA:IPM (50:50 % vol.); real und theoretisch berechnet

Das Lambert-Beer'sche Gesetz besagt eine Additivität der Absorbanzen und damit der Spektren, die in Abbildung 9 nicht vollständig gegeben ist. Visuell ist die Ungültigkeit des Lambert-Beer'sche Gesetzes besonders im Bereich von $7000\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ und $5500\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ zu sehen (gelbe Markierung).

4.1.2 Differenzspektren

Um eine aussagekräftigere Darstellung dieser Abweichungen zu erhalten, wurden die beiden Spektrenarten subtrahiert (Formel (20))^[122,123], sodass sich ein Differenzspektrum ergibt, welches in Abbildung 10 dargestellt ist.

$$\Delta I_{\bar{\nu}} = I(X : Y)_{A:B_{\bar{\nu}}} - I_W(X : Y)_{A:B_{\bar{\nu}}} \quad (20)$$

Mit: $\Delta I_{\bar{\nu}}$ = Differenzintensität bei Wellenzahl $\bar{\nu}$

$I(X:Y)_{A:B_{\bar{\nu}}}$ = reale Intensität von Komponente X und Y, mit Volumenanteilen A und B, bei Wellenzahl $\bar{\nu}$

$I_W(X:Y)_{A:B_{\bar{\nu}}}$ = gewichtete/theoretische Intensität von Komponente X und Y, mit Volumenanteilen A und B, bei Wellenzahl $\bar{\nu}$

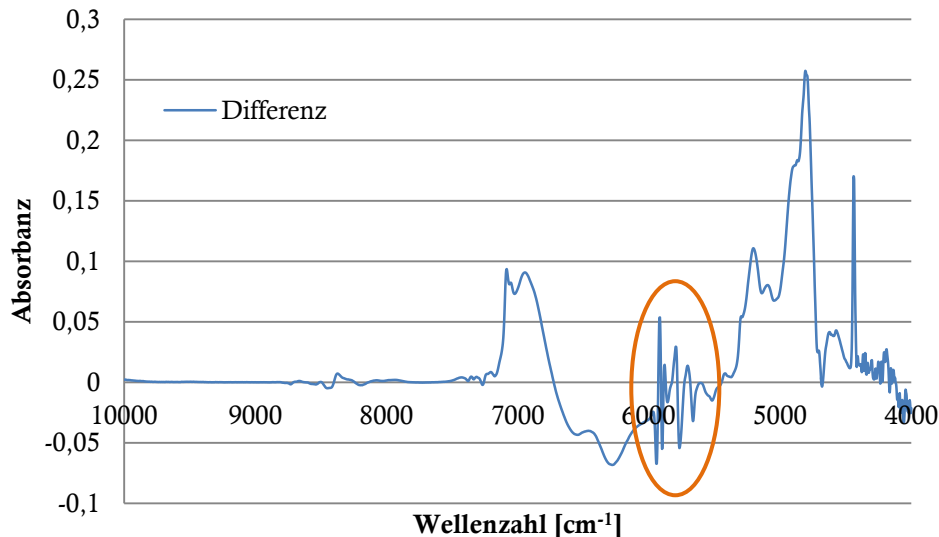


Abbildung 10: Differenzspektrum von IPA:IPM (50:50 % vol.)

Durch das Differenzspektrum (Abbildung 10) lassen sich die Unterschiede der beiden Spektrenarten deutlich besser darstellen. Bis zu 20 % der Absorbanz des realen Spektrums (vgl. Abbildung 9) sind im Differenzspektrum zu sehen. Diese sind nicht über die gewichteten Reinstoffspektren erklärbar. Der orange markierte Bereich zeigt kleine Abweichungen, die erst durch diese Darstellung sichtbar werden und Differenzintensitäten von 0,1 nicht überschreiten. Aufgrund der schnellen Änderung der Absorbanzwerte könnte vermutet werden, dass hier ein Peakshift vorliegt. Wird dieser Bereich jedoch vergrößert (Abbildung 11) wird deutlich, dass der geringe spektrale Shift keine Ursache für die Schwankungen ist.

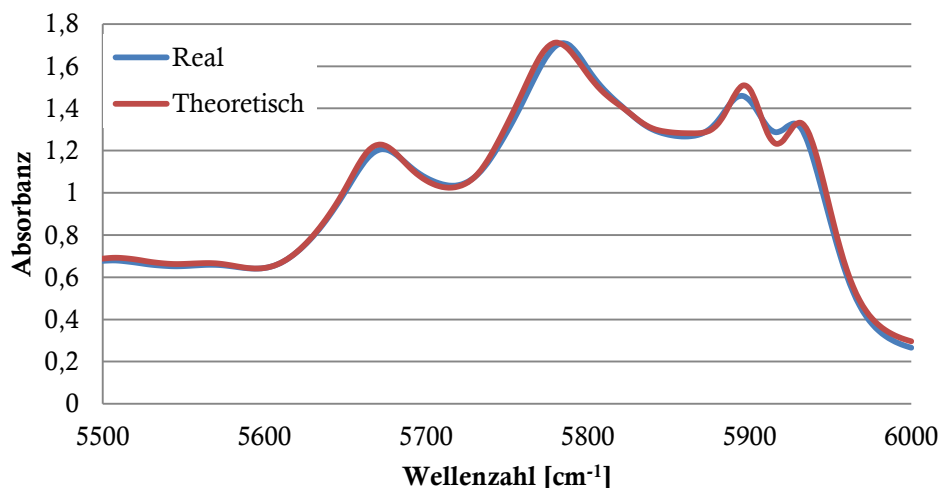


Abbildung 11: NIR-Spektren von IPA:IPM (50:50 % vol.); real und theoretisch (5500-6000 cm⁻¹)

Noch geringere Abweichungen sind oberhalb von 7000 cm⁻¹ zu sehen. Die Region von 4500-4000 cm⁻¹ wird nicht näher diskutiert, da dort die Spektrometergrenze (Totalabsorption) erreicht ist (Abbildung 9). Des Weiteren kann der schnelle, starke Absorbanzanstieg bis zur

Totalabsorption in diesem Bereich irreführende hohe Abweichungen im Differenzspektrum hervorrufen, wie der nadelscharfe Peak bei 4400 cm^{-1} in Abbildung 10 zeigt.

Um eine Übersicht über die Ausprägung der Abweichungen zu erhalten, werden alle Differenzspektren, mit allen Konzentrationsverhältnissen der vermessenen Mischung IPA:IPM, in Abbildung 12 dargestellt. Die Abweichungen sind offensichtlich konzentrationsabhängig, wobei sich deren Abhängigkeit jedoch innerhalb des Spektrums verschiebt. D.h. beispielweise, dass die Lösung IPA:IPM 10:90 % vol. im Bereich um 6000 cm^{-1} eine mittel intensive Abweichung und im Bereich um 5000 cm^{-1} die niedrigsten Abweichungen im Verhältnis zu den anderen Lösungen zeigt.

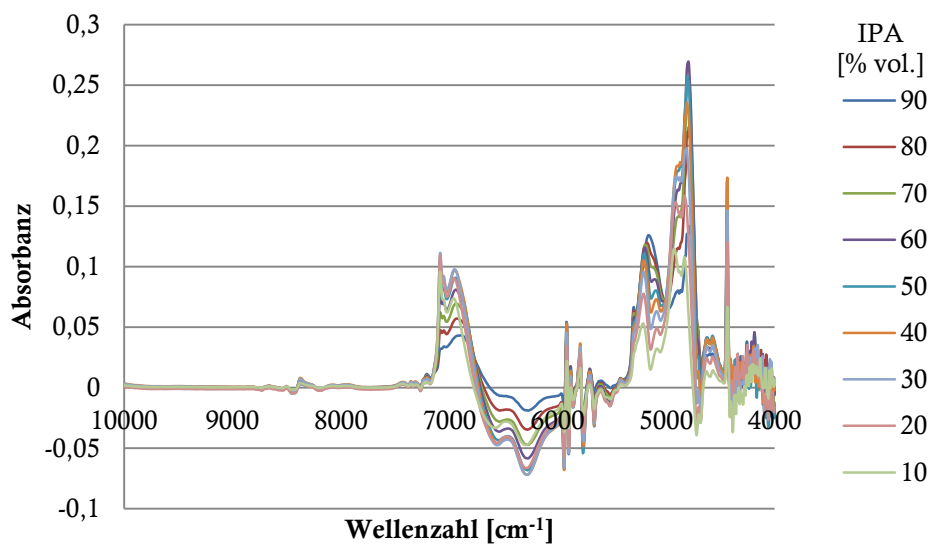


Abbildung 12: NIR-Differenzspektren von IPA:IPM in Abhängigkeit des IPA-Gehaltes

4.1.2.1 Abweichungen im MIR

Um den Ursprung der Abweichungen in den untersuchten NIR-Spektren näher zu erforschen, wurden zusätzlich Messungen im MIR durchgeführt. Die ATR (*attenuated total reflection*)-IR-Spektren wurden zugunsten der Vergleichbarkeit in Absorbanzspektren umgewandelt. In Abbildung 13 sind das real gemessene sowie das theoretische Spektrum (berechnet nach (19) von IPA:IPM im Verhältnis 50:50 % vol.) dargestellt. Die Spektren der MIR-Messung zeigen zunächst nur geringe Abweichungen zwischen realem (blau) und theoretischem (rot) Spektrum. Bei näherer Betrachtung kann jedoch ein Peakshift der OH-Schwingung ($\sim 3330\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Die OH-Schwingung des realen Spektrums unterliegt einem hypsochromen Effekt (Blauverschiebung), demgemäß einer Verschiebung in spektrale Bereiche höherer Energie.

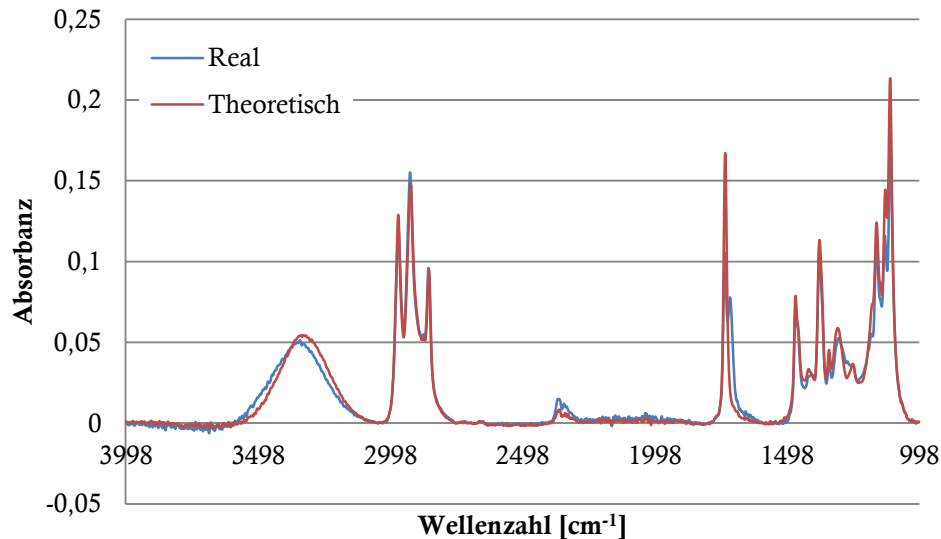


Abbildung 13: ATR-IR-Messung von IPA:IPM (50:50 % vol.) in Absorbanz umgewandelt; real und theoretisch berechnet

Des Weiteren zeigt das reale Spektrum (blau) im MIR (Abbildung 13) einen Doppelpeak (1735 cm^{-1} und 1715 cm^{-1}) anstelle der Carbonyl-Schwingung und ist in Abbildung 14 nochmals isoliert dargestellt.

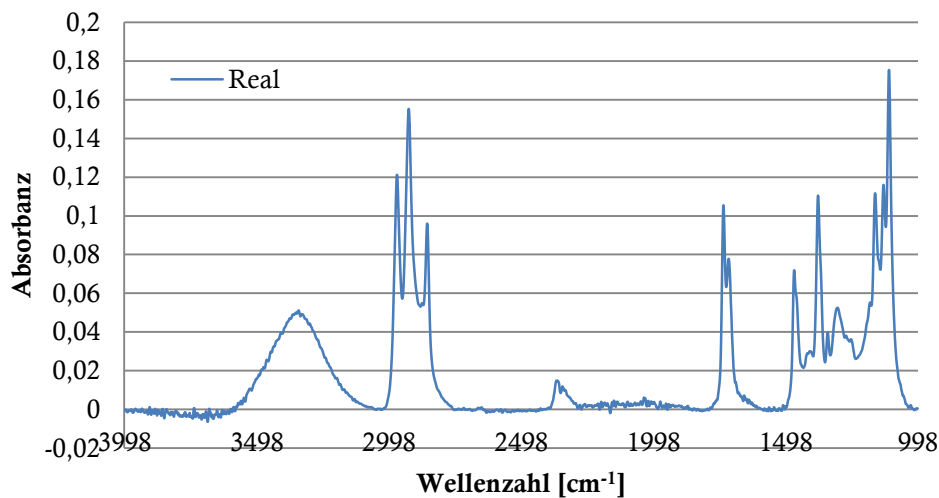


Abbildung 14: ATR-IR-Messung von IPA:IPM (50:50 % vol.) in Absorbanz umgewandelt; reales Spektrum

Dieser Doppelpeak ist literaturbekannt und ein typisches Phänomen für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ester und Alkohol^[140]. Die Auswirkungen der weniger intensiven Carbonylschwingung bei 1730 cm^{-1} und das Auftreten des Doppelpeaks, im Vergleich zum theoretischen Spektrum, sind im Differenzspektrum (Abbildung 15), der in Abbildung 13 gezeigten Spektren, sehr gut zu beobachten.

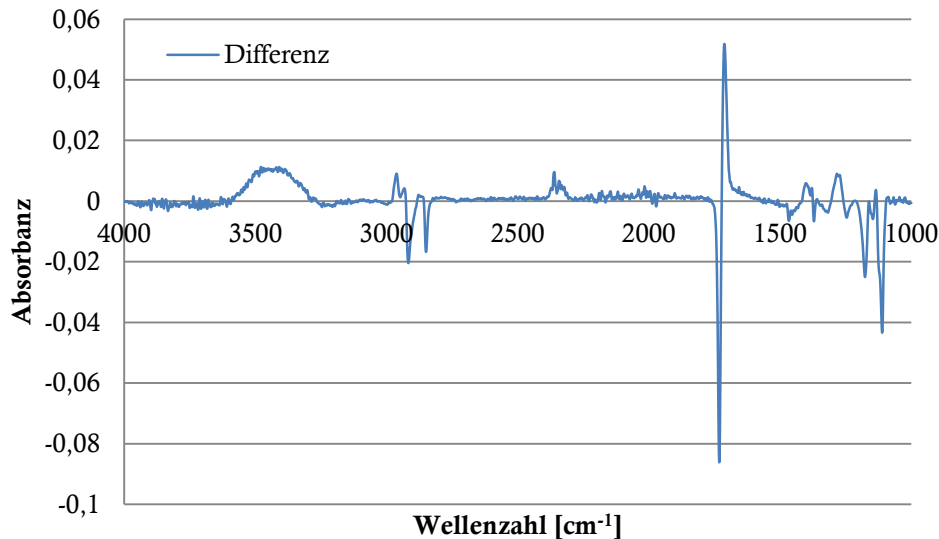


Abbildung 15: Differenzspektrum der ATR-IR-Messung von IPA:IPM (50:50 % vol.) in Absorbanz umgewandelt

Die geringere Intensität des Carbonylpeaks im realen Spektrum äußert sich als negativer Wert im Differenzspektrum. Gegenätzlich ist im Differenzspektrum nahezu der vollständige zusätzlich auftretende Peak zu erkennen, welcher mit der Carbonylschwingung den Doppelpack bildet. Die Abweichungen um 3400 cm^{-1} im Differenzspektrum sind auf den bereits erläuterten hypsochromen Effekt zurückzuführen dem die OH-Schwingung unterliegt. Der Vergleich der Differenzspektren von NIR und MIR (Abbildung 10 und Abbildung 15) zeigt, dass die Ausprägungen im NIR sehr viel stärker sind als im MIR.

4.1.2.2 Charakterisierung verschiedener binärer Gemische

Die ermittelten Abweichungen zwischen Alkohol und Ester gaben Grund zur Annahme, dass andere binäre Gemische ähnliche Charakteristika aufweisen. Dafür werden verschiedene Kombinationen von unterschiedlichen Stoffklassen vermessen. Darunter zählen Alkohole, Ester, Säuren, Alkane und ein Keton. Eine Auflistung der Stoffklassenkombinationen und die unterschiedlichen Substanz-Kombinationen sind in Tabelle 62 im Anhang dargestellt.

In Abbildung 16 sind die Differenzspektren von sechs binären Gemischen gezeigt, die ebenfalls Abweichungen zeigen, welche nicht mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes erklärbar sind. Die spektralen Abweichungen zeigen einen deutlichen Trend, wenn es sich um die gleiche Stoffklasse handelt. So haben die Abweichungen in zwei ungleichen binären Gemischen von Alkohol und Ester einen ähnlichen Verlauf mit unterschiedlichen Ausprägungen (Abbildung 16). Zum Vergleich werden stets die Mischungen mit größter Abweichung in den Differenzspektren dargestellt.

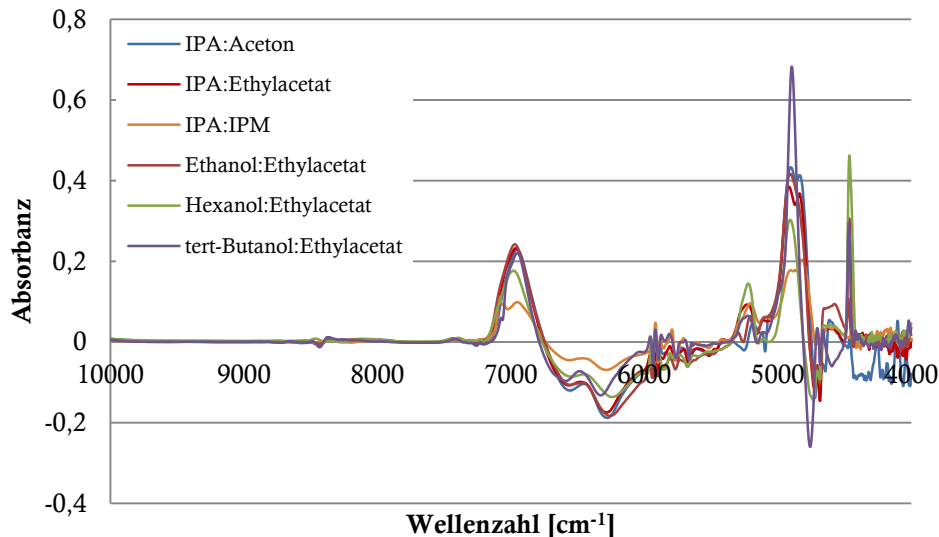


Abbildung 16: Vergleich der Differenzspektren verschiedener binären Alkohol:Ester-Mischungen; Mischungen mit max. Absorbanz

Auffällig ist die Mischung von tert-Butanol und Ethylacetat (violett), welche bei 4892 cm^{-1} einen scharfen Peak mit sehr hoher Absorbanz von $>0,6$ aufweist. Die Annahme, dass es sich um einen Peakshift handelt, konnte bei genauerer Untersuchung von realem und theoretischem Spektrum jedoch widerlegt werden. Zudem zeigt das Spektrum des Gemisches IPA: IPM (orange) eine sehr geringe Absorbanz. Dies ist besonders bei 7000 cm^{-1} und im Bereich um 6500 cm^{-1} gut zu erkennen. Im Vergleich zu anderen Gemischen mit IPM, wie in Abbildung 17 zu sehen, zeigt sich, dass die geringe Absorbanz anscheinend durch den langkettigen Ester (IPM) zustande kommt.

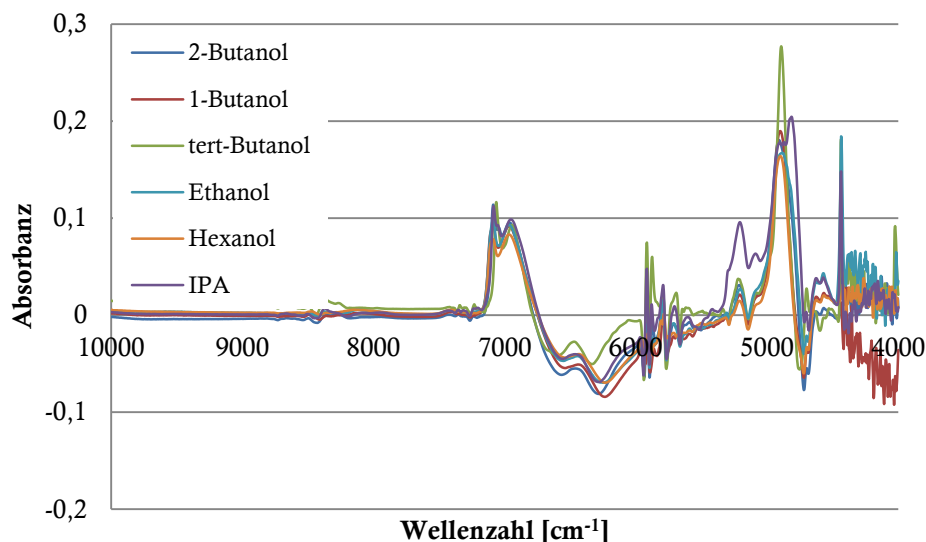


Abbildung 17: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkoholen mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz

Der Spektren-Verlauf der verschiedenen IPM-Mischungen ist sehr ähnlich. Nochmals ist die Mischung mit tert-Butanol (grün) zu erwähnen, welche in Kombination mit IPM ebenfalls

den auffälligen Peak bei 4892 cm^{-1} zeigt. Jedoch ist die Intensität des Peaks in dem Spektrum IPM:ter-Butanol um die Hälfte geringer als in Kombination mit Ethylacetat (vgl. Abbildung 16 und Abbildung 17).

Zur Abschätzung der Intensitäten von Differenzspektrum zu realem Spektrum wurde das reale Spektrum von IPM:IPA (70:30) mit den Differenzspektren von IPM:Alkohole dargestellt (Abbildung 18). Es zeigt sich, dass die Intensitäten der Differenzspektren $<20\%$ der Intensität des realen Spektrums (IPM:IPA) beträgt.

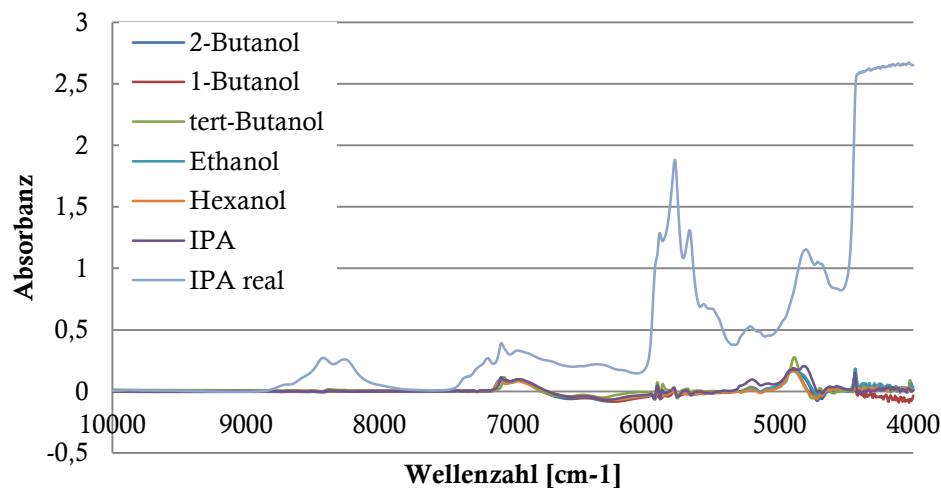


Abbildung 18: Vergleich der Differenzspektren von IMP:X (Mischungen mit max. Absorbanz) mit IPM:IPA (70:30 % vol.)

Ebenso ähneln sich die Verläufe der Spektren in Mischungen von verschiedenen Alkohol:Säure-Gemischen. Allerdings finden sich hier besonders starke Intensitäten der Differenzspektren wieder (Abbildung 19).

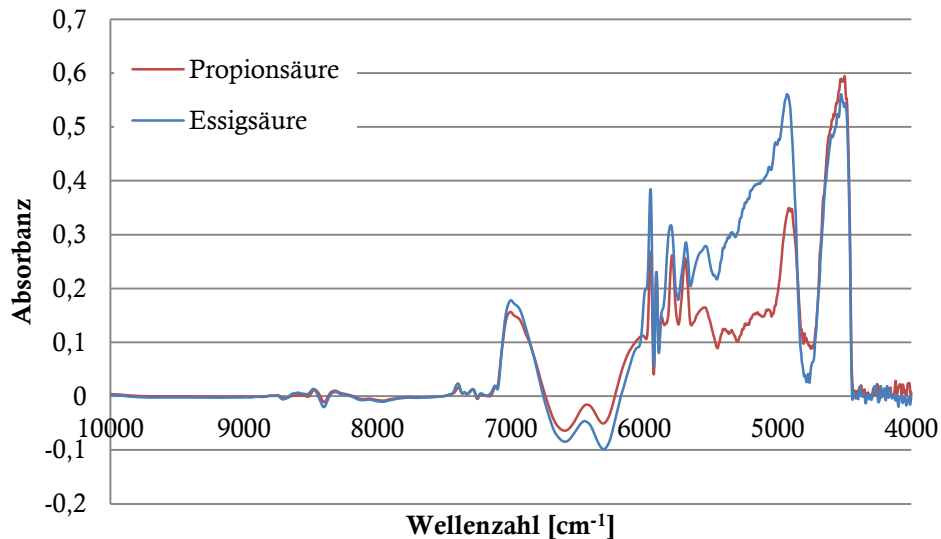


Abbildung 19: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Säuren mit IPA (IPA:X); Mischungen mit max. Absorbanz

Diese Beobachtung ist darüber hinaus auf alle untersuchten binären Mischungen mit gleichen Stoffklassen übertragbar und bei allen nachfolgenden Spektren der Fall, die Abweichungen gleicher Stoffklassen darstellen.

Des Weiteren wurden Mischungen mit unpolaren Komponenten (Alkanen) hergestellt um die Ausprägung der Abweichungen mit dieser Stoffklasse zu untersuchen. Isooctan wurde als verzweigtes Alkan ausgewählt, da es häufig als unpolares und inertes Lösungsmittel Verwendung findet. Heptan wurde als kurzkettiges, Hexadecan als langkettiges Alkan gewählt. In Abbildung 20 sind die Differenzspektren der Mischungen, mit max. Absorbanz, von IPA und den ausgewählten Alkanen gezeigt.

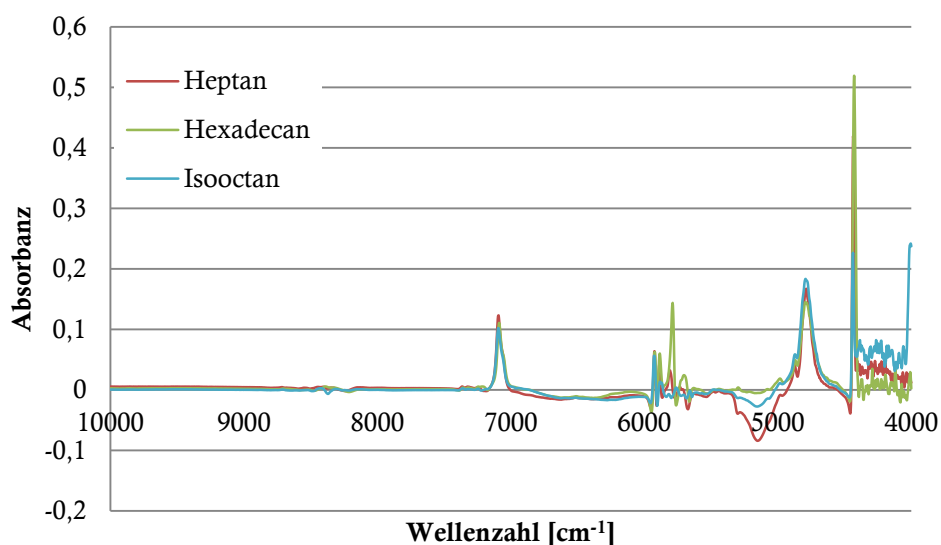


Abbildung 20: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkanen mit IPA (IPA:X); Mischungen mit max. Absorbanz

Unerwartet zeigen die unpolaren Stoffe ebenfalls Abweichungen in ihren Differenzspektren, obwohl sie als inerte Lösungsmittel Verwendung finden. Die Ausprägung und Intensität ist im Gegensatz zu einer Alkohol:Ester- bzw. Alkohol:Säure-Mischung geringer (vgl. Abbildung 17 und Abbildung 19), dennoch deutlich zu erkennen. Der bereits erwähnte ähnliche Spektrenverlauf ist in Abbildung 20 ebenfalls vorzufinden.

Auch in Kombination mit Säuren zeigen die Alkane unerwartete Abweichungen, die jedoch deutlich schwächer ausfallen als die Kombination der Säuren mit Alkoholen (Abbildung 21).

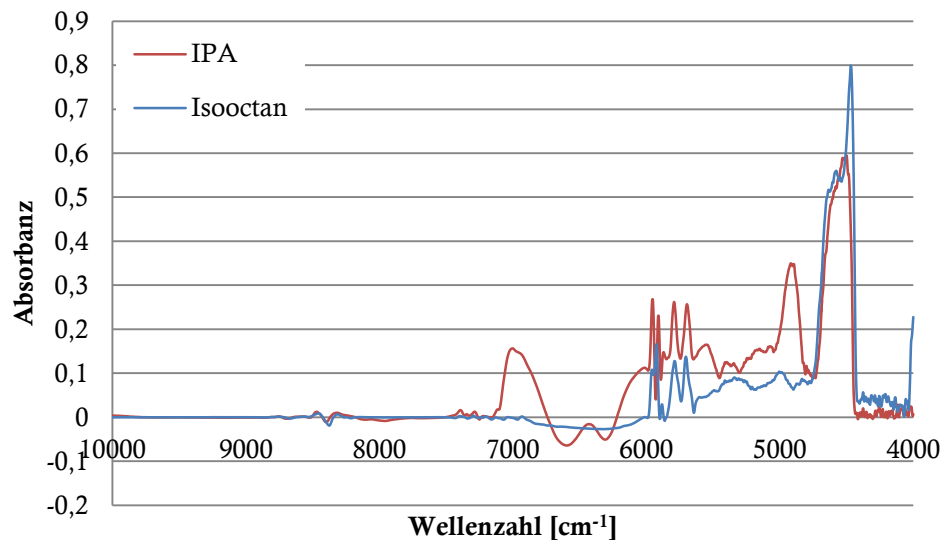


Abbildung 21: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Propionsäure (Propionsäure:X); Mischungen mit max. Absorbanz

Das Differenzspektrum von Isooctan und Propionsäure (blau) zeigt besonders im Bereich von $\sim 7000\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ schwächere Absorbanzen als das IPA-Gemisch mit Propionsäure (rot). Der Wellenzahlenbereich $<6000\text{ cm}^{-1}$ zeigt für beide Spektren ähnliche Peaks, jedoch ist die Ähnlichkeit geringer als die der gleichen Stoffklassenkombination von Alkohol:Ester (Abbildung 16), IPM:Alkohol (Abbildung 17), IPA:Säure (Abbildung 19), IPA:Alkan (Abbildung 20), die zuvor besprochen wurde. Dem ungeachtet zeigt das Spektrum Isooctan:Propionsäure (blau) eine erheblich schwächere Absorbanz.

Annähernd vollständige Kongruenz zeigen die Spektren der Alkane untereinander sowie Gemische von Alkanen mit Estern und Ester untereinander. Die in Abbildung 22 dargestellten schmal zulaufenden Peaks bei 4420 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} beruhen voraussichtlich auf dem bereits erwähnten Phänomen der Totalabsorption.

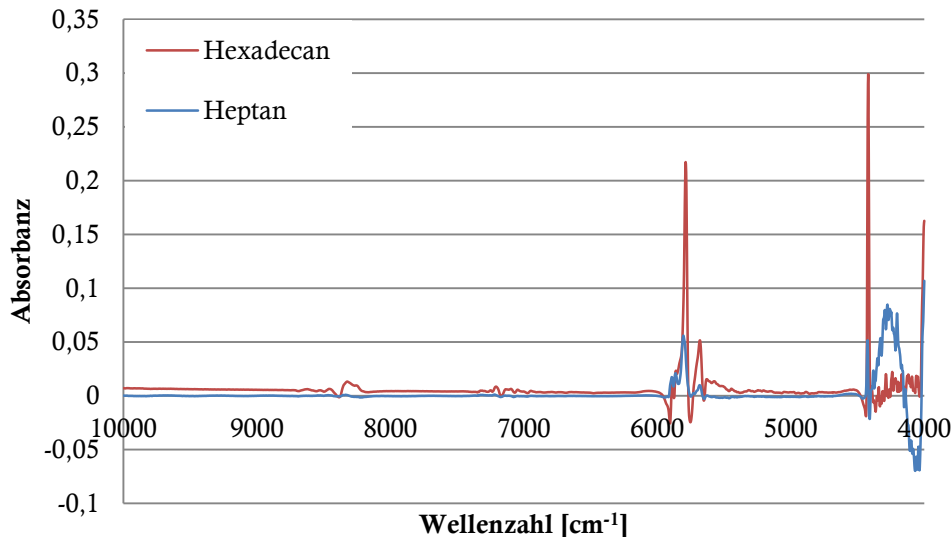


Abbildung 22: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkanen mit Isooctan (Isooctan:X); Mischungen mit max. Absorbanz

Ebenfalls schwache Absorbanzen zeigt Aceton (Keton) in Mischung mit Estern, die im Anhang, im Vergleich zu dem Differenzspektrum einer Ester-Mischungen, zu finden sind (Abbildung 91). Die Differenzspektren von Ester:Alkan-Mischungen sind ebenfalls im Anhang aufgeführt (Abbildung 92).

4.1.3 Abhängigkeiten der Abweichungen

Die Abweichungen zeigen nicht nur einen stoffklassenabhängigen Spektrenverlauf, sondern innerhalb der Stoffklassen bestimmte Abhängigkeiten. So beeinflussen die OH-Position und die Länge der Alkylkette die NIR-Spektren, was sich in den Differenzspektren deutlich zeigt (Abbildung 17- Abbildung 20).

4.1.3.1 Einfluss der Kettenlänge

Propionsäure und Essigsäure unterscheiden sich in nur einer Methylengruppe (-CH₂-) und weisen stark unterschiedliche Intensitäten in den Differenzspektren mit IPA auf (Abbildung 19). Daraus lässt sich vermuten, dass eine längere Kettenlänge der Alkylkette schwächere Abweichungen hervorruft als eine kurze. Im Fall der Alkane (Abbildung 20) zeigen lange Kettenlängen (Hexadecan) und Kurze (Heptan) ähnliche Abweichungen, welche allerdings visuell schlecht abzuschätzen sind.

Für einen genauen Vergleich der Spektren werden die Intensitäten der Differenzspektren als Betrag aufsummiert. Dies entspricht näherungsweise einer Integration aller positiven und negativen Flächen unter der Absorbanzkurve und erhält somit die absoluten Peakflächen als

Ergebnis (Tabelle 1). Dieses Kriterium wird zum Vergleich und zur Beurteilung der Stärke der Wechselwirkungen im Folgenden herangezogen.

Tabelle 1: Peakflächenvergleich (absolute Summe) der Differenzspektren mit max. Absorbanz; IPA:Alkan

Differenzspektrum	Hexadecan	Heptan	Isooctan
Fläche (absolut)	17	23	22
Fläche (absolut) normiert auf Konz. [mol L ⁻¹] des Alkans	10	7	7

Wie Tabelle 1 den absoluten Peakflächen zu entnehmen ist, besitzt das Differenzspektrum von Hexadecan die geringsten Abweichungen mit IPA, Heptan dagegen die größten. Werden jedoch die Peakflächen auf die Stoffkonzentration normiert, damit Verdünnungseffekte auf Grund der unterschiedlichen molaren Massen unberücksichtigt bleiben, kehren sich die Werte um.

Isooctan und Heptan besitzen in der normierten Form weniger Abweichungen als Hexadecan. Obwohl sich Heptan bzw. Isooctan und Hexadecan in ihrer Größe deutlich unterscheiden (Differenz: C₉H₁₈-Gruppe; vgl. Abbildung 23) ist der Unterschied der Abweichungen gering, im Vergleich zu denen der Säuren.

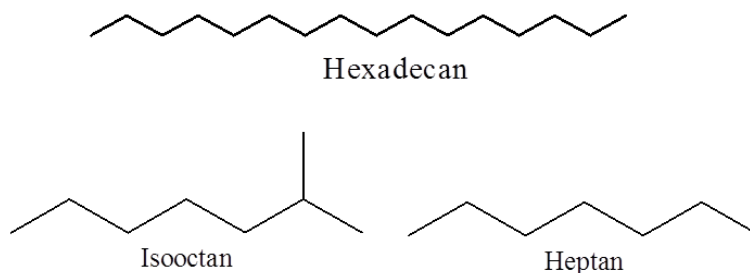


Abbildung 23: Strukturformeln ausgewählter Alkane

Die Abhängigkeit der abnehmenden Abweichungen mit zunehmender Kettenlänge, die bei den Säuren festgestellt werden konnte, kann bei den Alkanen nicht bestätigt werden und wird für Ester weiter untersucht.

In Abbildung 24 sind die Differenzspektren von IPA-Mischungen mit den Estern Isopropylmyristate (IPM) und Ethylacetat abgebildet sowie Aceton als Keton. Es wird visuell sofort deutlich, dass IPM die geringsten Abweichungen mit IPA aufweist.

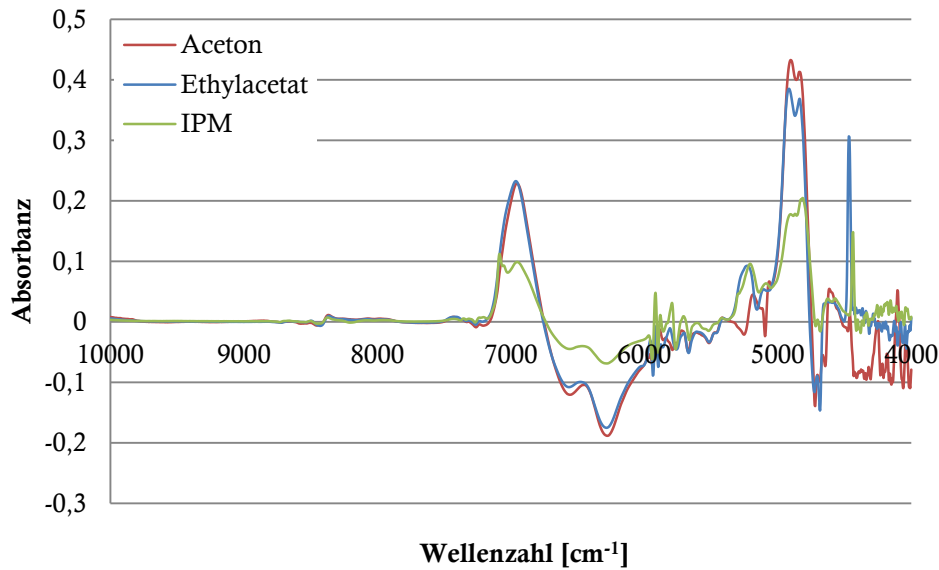


Abbildung 24: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Estern und Ketonen mit IPA (IPA:X); Mischungen mit max. Absorbanz

Die Differenzspektren von Ethylacetat und IPM mit IPA zeigen starke Unterschiede, obwohl es sich um die gleiche Stoffklasse der Ester handelt, aber verschiedene Alkylkettenlängen besitzen. Ethylacetat und Aceton gehören unterschiedlichen Stoffklassen an, jedoch weisen beide Differenzspektren beinahe identische Abweichungen auf. Offenbar hat der strukturelle Unterschied der Ether- und der Methylengruppe ($\text{CH}_2\text{-O-}$), im Gegensatz zur Kettenlänge, nur wenig Einfluss auf die Abweichungen (vgl. Abbildung 25).

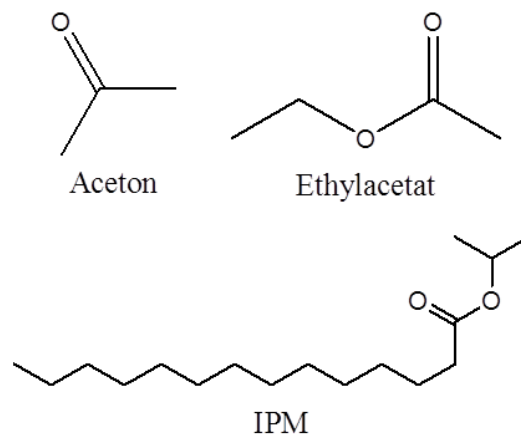


Abbildung 25: Strukturformeln ausgewählter Ester und Aceton

Für den genauen Vergleich von Aceton und Ethylacetat werden erneut die absoluten Peakflächen der Differenzspektren herangezogen, als auch die auf die Konzentrationen normierten Daten (Tabelle 2). Der zunächst gering eingeschätzte Unterschied zwischen Aceton und Ethylacetat zeigt sich in Tabelle 2 ausgeprägter als zunächst vermutet, ist jedoch minimal zu der großen Differenz zwischen Aceton und Ethylacetat zu IPM von ca. 50 % in beiden Darstellungsformen.

Tabelle 2: Peakflächenvergleich (absolute Summe) der Differenzspektren mit max. Absorbanz; IPA:Ester/Keton

Differenzspektrum	Aceton	Ethylacetat	IPM
Fläche (absolut)	74	68	37
Fläche (absolut) normiert auf Konz. [mol L ⁻¹] des Esters	9	11	17

Die sehr lange Alkylkette des IPM widerlegt, im Vergleich der normierten Werte, den reziproken Zusammenhang von Alkylkettenlänge und Abweichungsintensität. Die großen Moleküle zeigen aufgrund der Verdünnungseffekte kleinere spektrale Abweichungen in den betrachteten Lösungen. Werden jedoch die normierten Peakflächen betrachtet, haben die größeren Moleküle ein größeres Potential für Abweichungen als die kleineren.

4.1.3.2 Einfluss der OH-Position

Der Einfluss der OH-Position wurde anhand von 1-Butanol, 2-Butanol und tert-Butanol untersucht (Abbildung 26).

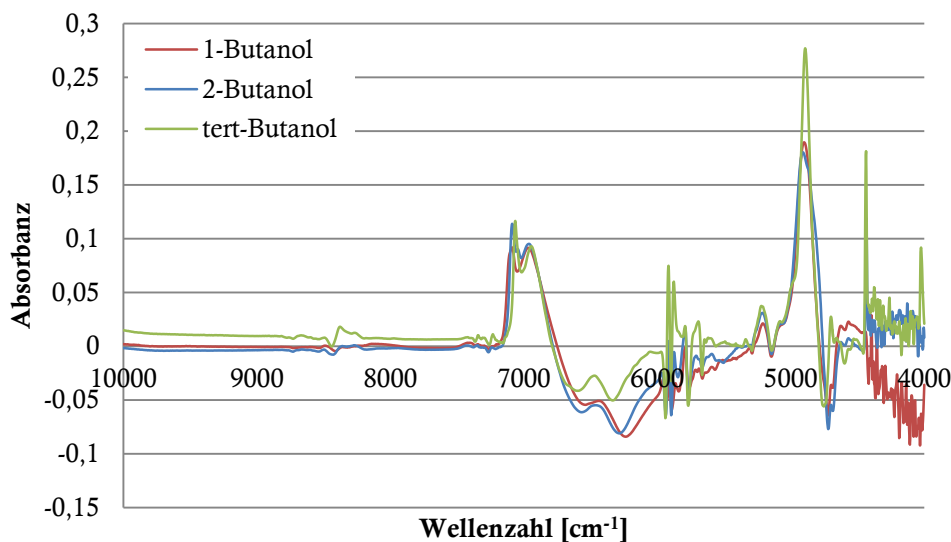


Abbildung 26: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkoholen mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz

Je verzweigter das Molekül, desto stärker werden vereinzelte Intensitäten der Differenzspektren. Tert-Butanol als tertiärer Alkohol (grün) zeigt somit die stärksten Abweichungen bei 4900 cm⁻¹ und im Bereich um 5900 cm⁻¹. Dennoch sind die absoluten Peakflächen des Differenzspektrums eines primären Alkohols wie 1-Butanol am größten

(Tabelle 3). Zur Vollständigkeit werden ebenfalls die Werte für IPA, Ethanol und Hexanol angegeben (vgl. Abbildung 17) sowie die normierten Peakflächen.

Tabelle 3: Peakflächenvergleich (absolute Summe) der Differenzspektren mit max. Absorbanz; IPM:Alkohol

Differenzspektrum	tert-Butanol	2-Butanol	1-Butanol	IPA	Ethanol	Hexanol
Fläche (absolut)	32	34	36	37	37	29
Fläche (absolut) normiert auf Konz. [mol L ⁻¹] des Alkohols	10	11	11	9	10	12

Die Alkohole tert-Butanol, 2-Butanol, 1-Butanol, IPA und Ethanol und Hexanol unterscheiden sich nur geringfügig in den absoluten Summen der Peakflächen, als auch in den normierten Flächen. Hexanol als primärer Alkohol mit der längsten Kohlenstoffkette (vgl. Abbildung 27) zeigt die stärksten Abweichungen bezogen auf die normierten Flächen und hebt sich dadurch von den anderen fünf Stoffen ab. Die primären Alkohole, 1-Butanol und Ethanol sowie IPA als sekundärer Alkohol weisen niedrigere normierte Peakflächen auf.

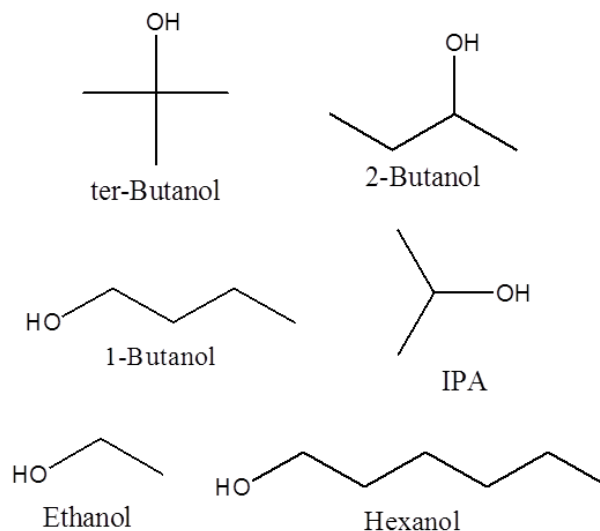


Abbildung 27: Strukturformeln ausgewählter Alkohole

Obwohl sich IPA und 2-Butanol nur in einer Methylen-Gruppe (-CH₂-) unterscheiden (vgl. Abbildung 27), weist IPA eine deutlich niedrigere normierte Peakfläche im Differenzspektrum auf. Zudem ist es besonders auffällig, dass die absolute Peakfläche der Alkohole systematisch vom 1-Butanol über 2-Butanol bis hin zum verzweigten tert-Butanol sinkt. Die proportionale Abnahme der Abweichungen kann über sterische Hinderung der OH-Funktion erklärt werden.

Einerseits ruft der Austausch einer stark unterschiedlichen Alkankomponente (Hexadecan: Heptan) kaum veränderte Abweichungen mit IPA hervor, andererseits führt die Veränderung der Säurekomponente um nur eine CH₂-Gruppe, zu extremen Intensitätsveränderungen der Differenzspektren mit IPA. Die Abhängigkeit der Kettenlänge zeigt sich ebenfalls bei Keton, Estern und Alkoholen, jedoch bleibt der Einfluss einer Säurekomponente am größten und liegt in der Änderung der Acidität begründet. Dies führt wiederum zur Neigung der Säuren, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Das Aceton-IPM-Beispiel zeigt sehr deutlich, welchen großen Einfluss die Molekülgröße bei der Ausprägung der Abweichungen spielen kann.

4.1.3.3 Einfluss der Konzentration

Das die Konzentration der Komponenten Einfluss auf die Stärke der Abweichungen hat, war aufgrund der Gesetzmäßigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes durchaus zu erwarten und konnte bereits in Abbildung 12 für IPA:IPM nachgewiesen werden. Bei der Auswertung wurde beobachtet, dass die Eigenschaften der Mischungen in keinem linearen Zusammenhang stehen. Für eine genauere Untersuchung werden einzelne Peaks der Differenzspektren ausgewählt und deren Konzentrationsabhängigkeit dargestellt.

Als Beispiel sollen drei binäre Gemische mit sehr starken, mittleren und schwachen Abweichungen dienen. Zusätzliche Darstellungen von anderen binären Mischungen befinden sich im Anhang unter Abbildung 93 und Abbildung 94.

Zunächst wird im Differenzspektrum eine Wellenzahl ausgewählt, bei der große Abweichungen vorliegen und die Intensität des Differenzspektrums gegen die Konzentration der beiden Komponenten aufgetragen. Für die Vergleichbarkeit wird die Konzentration der Gemische auf 100 % normiert (Formel (21)).

$$A_{norm.} = \left(\frac{A_x}{A_{100\%}} \right) \cdot 100 \quad (21)$$

Mit: $A_{norm.}$ = Normierte Konzentration von A [%]

A_x = Konzentration [$mol \cdot L^{-1}$] von Komponente A, in Lösung x

$A_{100\%}$ = Konzentration [$mol \cdot L^{-1}$] von Komponente A, als Reinstoff

In Abbildung 28 ist aus der Mischung IPA:Essigsäure der Peak des Differenzspektrums bei 5956 cm⁻¹ in allen vermessenen Konzentrationsverhältnissen dargestellt.

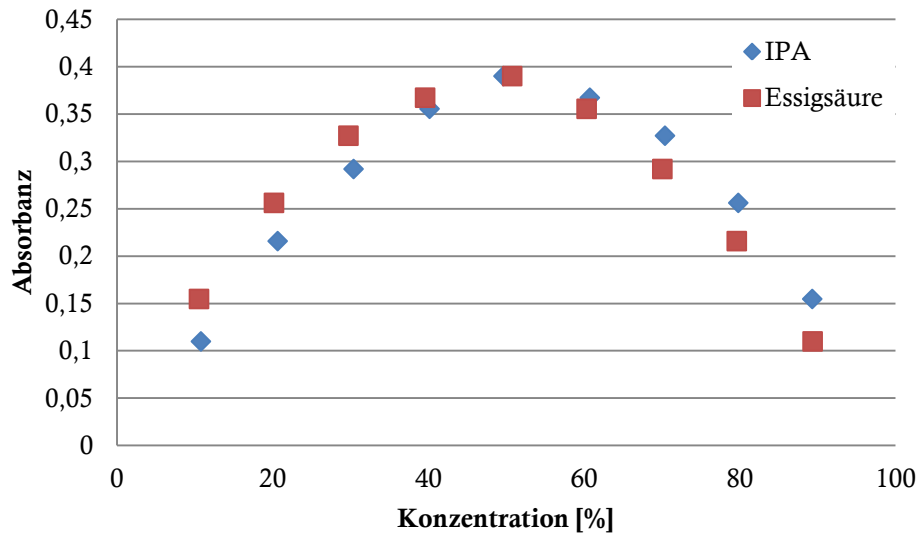


Abbildung 28: Konzentrationsabhängigkeit normiert auf 100 %; Differenzspektrum von IPA:Essigsäure bei 5956 cm^{-1}

Anhand dieser Darstellung lässt sich eindeutig ein quadratischer Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität der Abweichung erkennen. Werden die Molenbrüche anstatt der Konzentration auf der Abszisse aufgetragen, können genauere Aussagen über die vorliegenden Komponenten am Abweichungsmaximum gemacht werden (Abbildung 29).

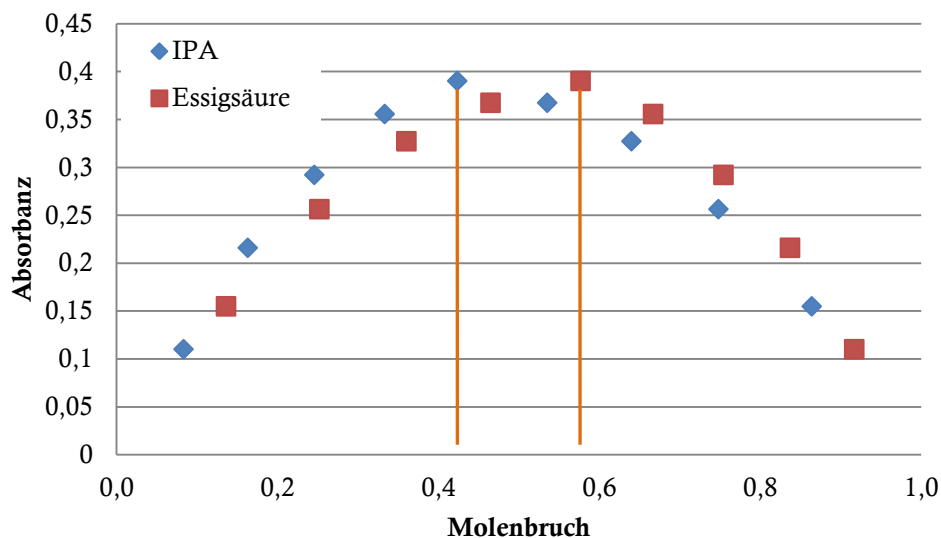


Abbildung 29: Auftragung der Molenbrüche: IPA:Essigsäure bei 5956 cm^{-1}

In diesen Mischungen liegen die Komponenten am Abweichungsmaximum (orange Markierung) in einem molaren Verhältnis von $\sim 2:3$ (IPA:Essigsäure) vor.

Für die Betrachtung mittlerer Abweichungen werden die Mischungen von IPA (Alkohol) und IPM (Ester) betrachtet. In Abbildung 30 ist ebenfalls eine quadratische Abhängigkeit zwischen Abweichungsintensität und Konzentration zu sehen.

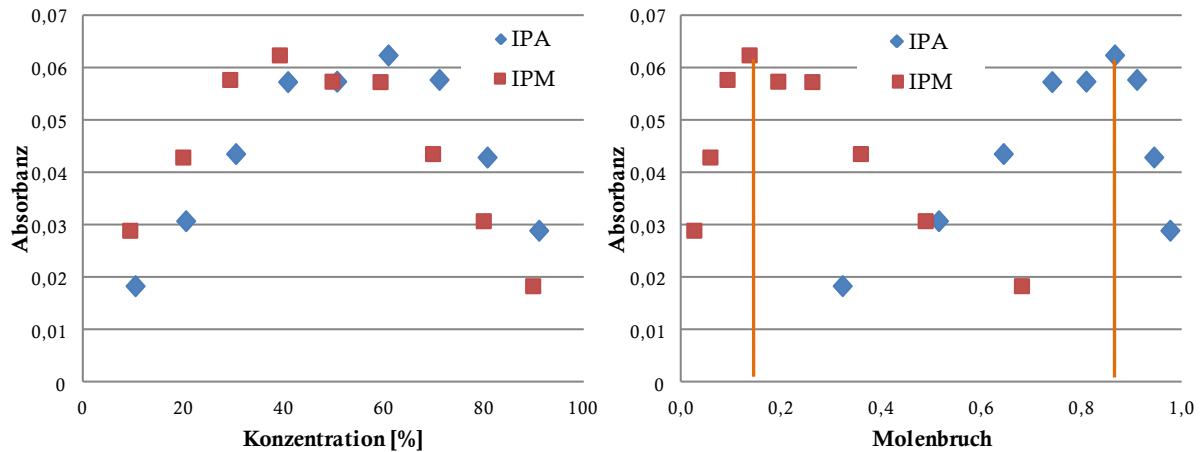


Abbildung 30: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von IPA:IPM bei 5920 cm⁻¹

Im Gegensatz zum Alkohol:Säure-Gemisch ist ein stark verschobenes Verhältnis der Komponenten am Intensitätsmaximum zu beobachten, sodass ein molares Verhältnis von 9:1 (IPA:IPM) vorliegt (orange Markierung).

Zuletzt werden die Mischungen von IPA und Isooctan als Beispiel für niedrige Abweichungen betrachtet (Abbildung 31). Der näherungsweise quadratische Verlauf der Abhängigkeit wie bei IPA:Essigsäure und IPA:IPM ist hier ebenfalls zu beobachten (vgl. Abbildung 28 bis Abbildung 30).

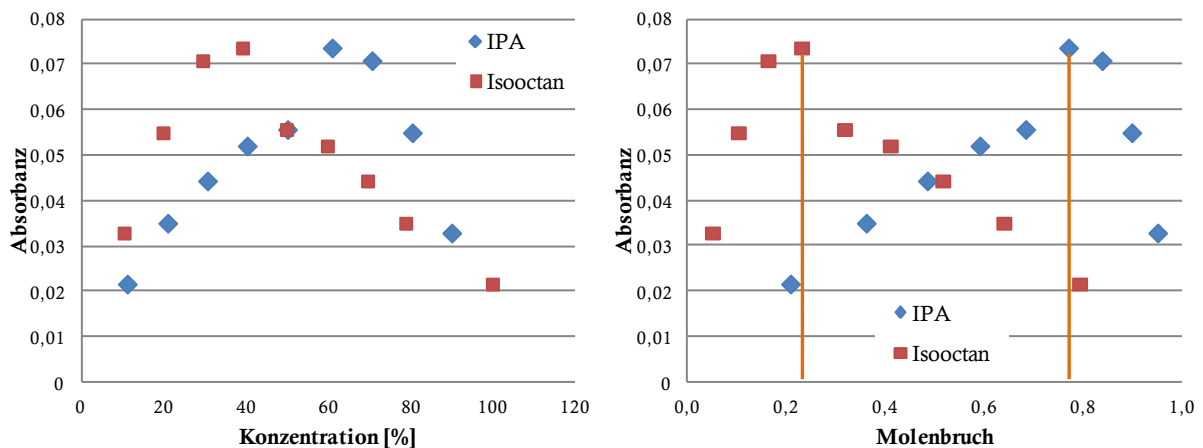


Abbildung 31: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von IPA:Isooctan bei 5928 cm⁻¹

Das molare Verhältnis von IPA zu Isooctan beträgt am Intensitätsmaximum 4:1 (orange Markierung).

4.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Da die in der Literatur ausführlich beschriebenen nicht-Linearitäten (Kapitel 3.5.3) durch äußere Abweichungen, wie Veränderung der Temperatur oder der Messbedingungen, nicht zutreffen, ist davon auszugehen, dass es sich bei den Abweichungen in den Spektren der

binären Gemische um intermolekulare Wechselwirkungen handelt. Die beobachteten erhöhten Intensitäten der realen Spektren (Kapitel 4.1.1), der im MIR beobachtete für Wasserstoffbrückenbindungen typische Doppelpack sowie die Volumenkontraktionen, die während der Herstellung der Gemische beobachtet wurden, unterstützen diese Annahme. Des Weiteren wird postuliert, dass die Konzentrationsabhängigkeit, die nährungsweise auf einem Polynom 2. Grades basiert (Kapitel 4.1.3.3), auf ein Gleichgewicht hinweist.

Es werden die Möglichkeiten von verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen auf die untersuchten Substanzgemische diskutiert. Darunter zählen Wasserstoffbrückenbindungen die zwischen Dipolmolekülen ausgebildet werden können. Des Weiteren werden auch Wechselwirkungen, wie van der Waals Kräfte und induzierte Dipole, in Mischungen von zwei Komponenten beobachtet, die keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, z.B. Alkohol:Alkan sowie Alkane und Ester untereinander.

4.2.1 Clusterbildung

Die Wirkung von intermolekularen Kräften zwischen zwei Molekülen führt zur Bildung von Komplexen, auch Assoziante und bei großen Zusammenschlüssen auch Cluster genannt. Diese können bereits in Reinstoffen auftreten, wobei Wasser das bekannteste Beispiel hierfür darstellt^[141,142]. In einem binären Gemisch stehen nun große Mengen von zwei verschiedenen Molekülen zur Verfügung, d.h. die Cluster können auch in anderen Verhältnissen als dem klassischen 1:1-Verhältnis vorliegen^[120,121] und zudem auch dimerisieren^[143].

4.2.1.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen entstehen zwischen Wasserstoffatomen, die an ein stark elektronegatives Atom wie Sauerstoff, Fluor oder Stickstoff gebunden sind und einem anderen stark elektronegativen Atom mit freiem Elektronenpaar^[141,144].

Im Fall von Alkohol und Ester sind Wechselwirkungen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen am wahrscheinlichsten, da es sich bei beiden Molekülen um Dipole handelt. Wasserstoffbrückenbindungen sind zudem bereits in der Literatur ausführlich erforscht^[37,111-121]. In Abbildung 32 ist ein Beispiel für einen 1:1-Komplex zwischen Alkohol und Ester dargestellt.

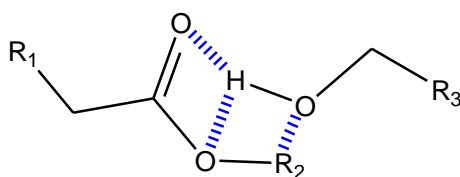


Abbildung 32: Mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Alkohol und Ester (1:1)

Die Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sind durch die gestrichelten blauen Linien dargestellt. Da es sich bei den untersuchten binären Mischungen um hoch konzentrierte Lösungen handelt, wird dieser 1:1-Komplex in Lösung nie so vorliegen. Ein großer Cluster, ähnlich dem Wasser, ist wahrscheinlicher.

Für das Gemisch der Säure und des Alkohols ist eine zunehmende Intensität in den Abweichungsspektren nicht außergewöhnlich. Die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome sowie die stark polarisierbaren Protonen der Säurefunktion können untereinander sehr gut Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Abbildung 33).

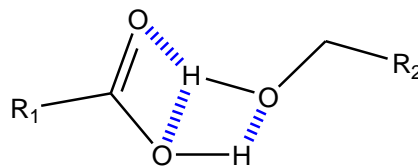


Abbildung 33: Mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Alkohol und Säure (1:1)

Die verschiedenen Abhängigkeiten der Abweichungen (Kapitel 4.1.3) konnten bereits zeigen, dass sie in ihrer Ausprägung stark von der Stoffklasse und Größe beeinflusst werden. Dies unterstützt die Theorie der Wasserstoffbrückenbindungen, da die Abweichungen mit zunehmender C-Kettenlänge abnehmen, wodurch einerseits die Acidität der Säure gemindert wird und andererseits sterische Hinderungen eine Assoziatbildung erschweren^[71,112]. Durch eine verlängerte Kohlenstoffkette nehmen die elektrodenschiebenden positiven induktiven Effekte (+I-Effekt) des Alkylrestes zu, wodurch die Carboxyl- als auch die Hydroxyl-Gruppe weniger polarisiert vorliegen^[145]. Des Weiteren ist die Wahrscheinlichkeit einer Assoziatbildung von kleinen Molekülen aufgrund der geringeren sterischen Hinderung größer^[71].

4.2.1.2 Van der Waals Kräfte

In Mischungen, die keine Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen können, sind unpolare Wechselwirkungen, wie die van der Waals Kräfte (auch London Kräfte oder Dispersionswechselwirkungen genannt), zu vermuten. Durch die unregelmäßige Verteilung der Elektronen in der Elektronenwolke kommt es in unpolaren Molekülen zu temporären elektrischen Dipolen. Diese können benachbarte Moleküle beeinflussen und dort auch einen temporären Dipol induzieren^[142,144].

Abbildung 34 zeigt eine theoretische Möglichkeit, wie sich die van der Waals Kräfte (rot gestrichelt) zwischen drei Isooctanmolekülen und einem Hexadecanmolekül ausbilden können.

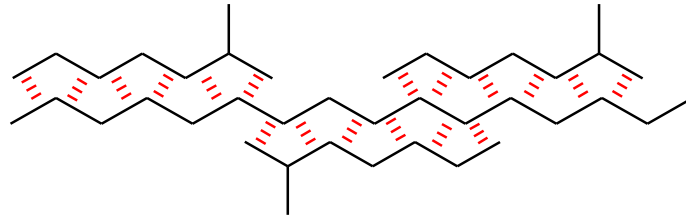


Abbildung 34: Mögliche Ausbildung der Van der Waals Kräfte zwischen Alkanen (Isooctan:Hexadecan (3:1))

Die erhöhten Abweichungen in Mischungen von Alkanen mit Alkoholen bzw. Säuren weisen auf induzierte Dipole hin, die durch einen permanenten Dipol angeregt werden. In Abbildung 35 ist ein Beispiel für die Induktion eines Dipols durch Alkohol an einem unpolaren Molekül dargestellt.

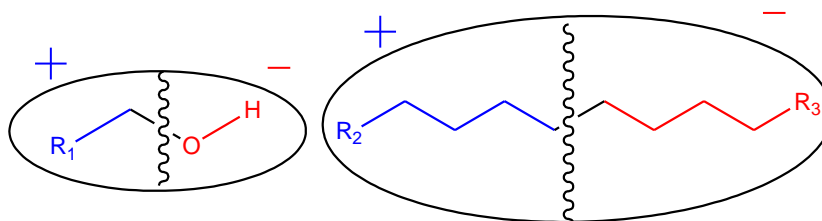


Abbildung 35: Mögliche Induktion eines Dipols von einem Alkohol auf ein unpolares Molekül nach^[265]

Durch das Dipolmoment des Alkohols oder der Säure können die Elektronen des unpolaren Moleküls beeinflusst werden, was in einer Ladungsverschiebung resultiert und zu einem induzierten Dipol führt. Der induzierte Dipol wiederum kann ebenfalls Dipole bei unpolaren Molekülen hervorrufen und führt zu einem Netzwerk von induzierten Dipolen (Abbildung 36)^[144].

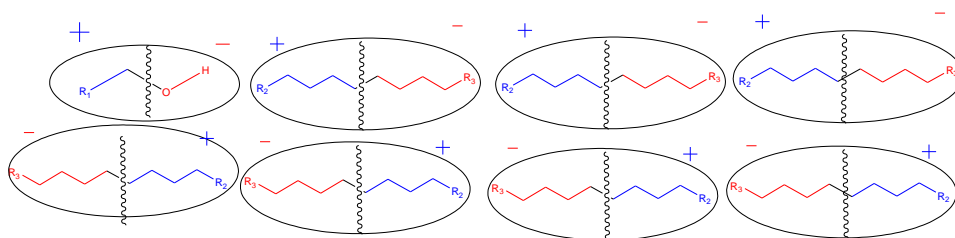


Abbildung 36: Clusterbildung aufgrund von induzierter Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen

Diese Theorie der Cluster bzw. Assoziatbildung soll anhand des Massenwirkungsgesetzes überprüft werden.

4.2.2 Überprüfung anhand des Massenwirkungsgesetzes

Die Überprüfung soll durch die theoretische Annahme von verschiedenen Werten für die Gleichgewichtskonstanten K geschehen, sodass die Konzentration des Assoziates in Abhängigkeit von K dargestellt werden kann. Für ein binäres Gemisch, welches im Gleichgewicht vorliegt und Wechselwirkungen untereinander ausübt, wird das

Massenwirkungsgesetz ausgedrückt. Formel (22) stellt zunächst die Gleichgewichtsreaktion mit den Edukten A und B sowie dem Assoziat AB dar^[144].



Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (23) auf die Reaktion (22) wird die Gleichgewichtskonstante K durch den Quotient der Konzentrationen (eckige Klammern) des Assoziates AB und dem Produkt der Edukte A und B beschrieben. In diesem Fall wird für eine vereinfachte Darstellung von einem 1:1 Gleichgewicht ausgegangen.

$$K = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]} \quad (23)$$

In den bereits beschriebenen binären Mischungen sind weder K noch die Konzentration des Assoziates AB bekannt. Mit Hilfe der Eduktkonzentrationen [A] und [B] sowie der Annahme von verschiedenen K-Werten, kann die Konzentration des Produktes AB berechnet werden. Jedoch muss beachtet werden, dass evtl. nicht alle Spezies der Edukte A und B an diesem Gleichgewicht beteiligt sind. c_{0A} und c_{0B} beschreiben die Ausgangskonzentrationen der Edukte und sind durch folgende Bedingung gegeben (24).

$$[A] = c_{0A} - [AB] \quad [B] = c_{0B} - [AB] \quad (24)$$

Diese können in Formel (23) eingesetzt werden sodass sich Formel (25) ergibt.

$$K = \frac{[AB]}{(c_{0A} - [AB]) \cdot (c_{0B} - [AB])} \quad (25)$$

Diese Formel kann zur gewünschten Variable [AB] umgestellt werden (26).

$$[AB] = K \cdot ((c_{0A} - [AB]) \cdot (c_{0B} - [AB])) \quad (26)$$

Die Lösung dieser Gleichung (26) ist in Formel (27) angegeben und entspricht einem Polynom 2.Grades (quadratische Funktion). Der vollständige Lösungsweg ist im Anhang unter Formel (37) dargestellt und wurde von Alam *et al.*^[146] ähnlich beschrieben.

$$[AB]_{1,2} = \frac{1}{2} \left(c_{0A} + c_{0B} + \frac{1}{K} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{c_{0A} + c_{0B} + \frac{1}{K}}{2} \right)^2 - (c_{0A} \cdot c_{0B})} \quad (27)$$

Durch den Wurzelterm in (27) ergeben sich zwei mögliche Ergebnisse $[AB]_1$ und $[AB]_2$, von denen allerdings nur eines plausibel ist.

Für K wurden neun Werte approximiert, die zwischen 1000 und 10^{-13} liegen. Die Berechnung wurde an den binären Mischungen von IPA und Essigsäure durchgeführt. Die Konzentrationsverläufe sind, wie für alle binären Mischungen, linear gegenläufig und im experimentellen Teil (Kapitel 7.2) aufgeführt. In Abbildung 37 sind für die verschiedenen K -Werte die Ergebnisse für die Berechnung von $[AB]$ gegen die Konzentration von IPA aufgetragen. Für die höheren K -Werte ($>0,1$) ist ein nährungsweise quadratischer Zusammenhang zu erkennen. Der Verlauf für 10^{-2} und 10^{-5} für IPA ist in Abbildung 95 (Anhang) zu finden und besitzt ebenfalls einen quadratischen Charakter. Die Daten für $K=10^{-13}$ sind nicht dargestellt, da diese, aufgrund der niedrigen Gleichgewichtskonstanten, bei null liegen.

Die Approximation für K über das Massenwirkungsgesetz ist für Isopropylacetat (IPA-Acetat):Essigsäure sowie IPA:Isopropylacetat im Anhang dargestellt (Abbildung 96 und Abbildung 97). Die Verläufe der K Werte 10^{-2} und 10^{-5} verhalten sich ebenfalls nährungsweise quadratisch, wie in Abbildung 95 dargestellt, obwohl dies, aufgrund ihrer kleinen Werte, aus dieser Darstellung nicht hervorgeht.

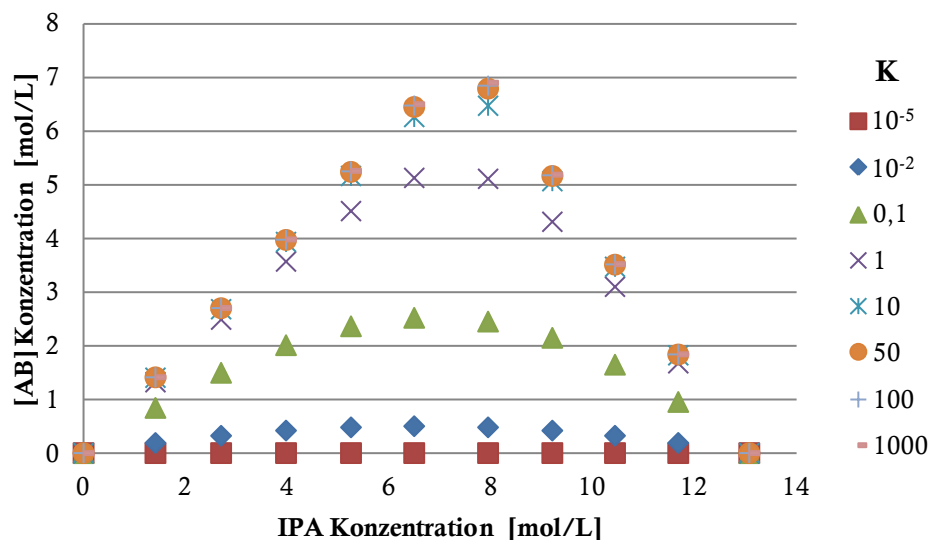


Abbildung 37: Approximation von K für IPA:Essigsäure; Berechnung von $[AB]$ über (27)

Die in Abbildung 37 dargestellten Konzentrationsverläufe nähern sich mit zunehmendem K -Wert einem Maximum an. Ab $K=10$ (blauer Stern) erhöht sich die Konzentration von AB nur noch minimal, sodass die Datenpunkte für $K=50-1000$ übereinander liegen.

Anhand der gezeigten Überprüfung mittels Massenwirkungsgesetz, konnte die beobachtete näherungsweise quadratische Konzentrationsabhängigkeit (Kapitel 4.1.3.3) bestätigt werden und damit die Theorie der Cluster bzw. Assoziatbildung.

4.3 Einfluss der Abweichung auf ein Kalibrationsmodell

Für die Optimierung einer multivariaten Kalibration soll vorab festgestellt werden, welchen Einfluss die Abweichungen bzw. Wechselwirkungen der Komponenten auf die Multivariate Datenanalyse haben. Es wird eine PLS1-Regression mit den Messdaten der IPA:IPM-Lösungen mit Hilfe der Software The Unscrambler® durchgeführt. Als Y-Daten wurden die IPA-Konzentrationen verwendet und als X-Daten dienen die Spektren. Des Weiteren wird der NIPALS-Algorithmus und als Validierungsmethode die Cross-Validierung gewählt. Anhand der Varianz, die über die Hauptkomponenten erklärt wird, kann die optimale Anzahl an Hauptkomponenten für das Kalibrationsmodell ausgewählt werden. Nach der Modellerstellung wird mit Hilfe des Loadings-Plots der Einfluss der spektralen Bereiche auf das Modell dargestellt, sodass der Einfluss der Abweichungen auf das Kalibrationsmodell zu erkennen ist.

Das Kalibrationsmodell liefert insofern zufriedenstellende Ergebnisse, da bereits 99,79 % der Varianz auf der 1. Hauptkomponente erklärt wird (Abbildung 38). Der Vergleich zwischen Kalibration und Validierung zeigt entsprechend gute Ergebnisse. Die 2. Hauptkomponente liefert weniger als 0,2 % erklärte Varianz, deshalb ist davon auszugehen, dass es sich größtenteils nur um Rauschen handelt.

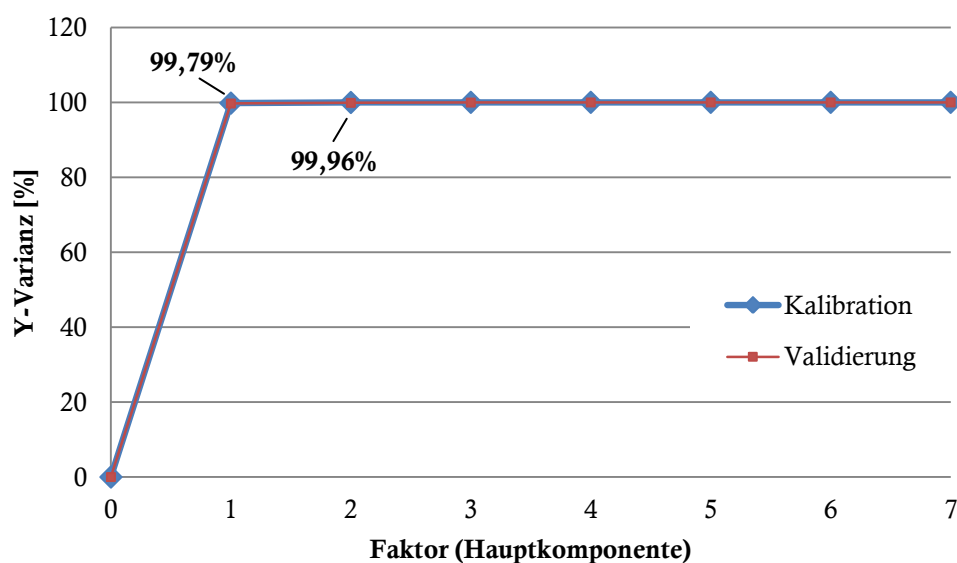


Abbildung 38: Erklärte Varianz der Y-Daten (IPA Konzentration) von IPA:IPM

In Abbildung 39 sind die X-Loadings der 1. Hauptkomponente dargestellt. Die X-Loadings beschreiben, welche Informationen für die 1. Hauptkomponente herangezogen werden. Diese sollen bekanntermaßen (Kapitel 3.4.2) größtmögliche Varianz besitzen. Es ist nicht außergewöhnlich, dass die größtmögliche Varianz in den spektralen Bereichen der zuvor beobachteten Abweichungen liegen (rote Markierungen in Abbildung 39). Der abweichungsfreie Bereich (grün markiert) wird dagegen nur minimal für die Erstellung der 1. Hauptkomponente berücksichtigt.

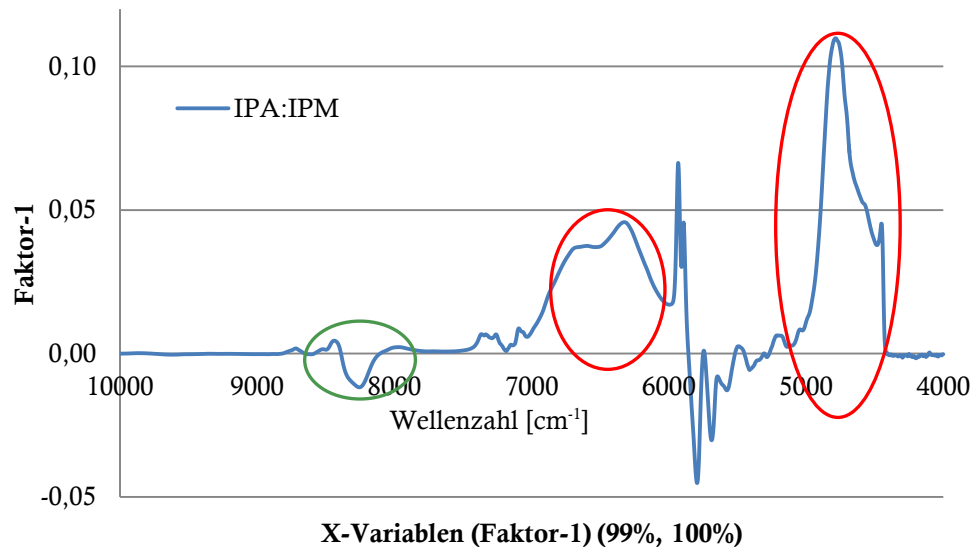


Abbildung 39: PLS X-Loadings der 1. Hauptkomponente von IPA:IPM

Der Algorithmus der PLS versucht die quadratischen Zusammenhänge der Abweichungen linear anzugleichen, bzw. auch vorherzusagen. Dies ist prinzipiell möglich, benötigt in der Regel aber eine zusätzliche Hauptkomponente^[83] und erhöht die Gefahr des „overfittings“, sodass im schlimmsten Fall starke Vorhersagefehler entstehen können.

Da das Modell bereits auf der 1. Hauptkomponente eine sehr hohe Varianzerklärung liefert, scheint es diese Schwierigkeiten bei diesem binären Gemisch nicht zu haben.

In Abbildung 40 sind die X-Loadings für die 2. Hauptkomponente zu sehen. Wie bereits erwähnt liefert diese hauptsächlich Rauschen (rote Markierung) und nur einen kleinen Anteil an Varianzerklärung. Besonders typisch für das Rauschen sind Loadings-Plots, die in kurzen Abständen hintereinander starke Schwankungen in ihren Y-Werten aufweisen (orange Markierung). Es sei erwähnt, dass die X-Loadings-Plots für eine PLS mit IPM als Y-Datenmatrix den abgebildeten (Abbildung 39 und Abbildung 40) gleichen, ihre Werte aber an der x-Achse gespiegelt vorliegen.

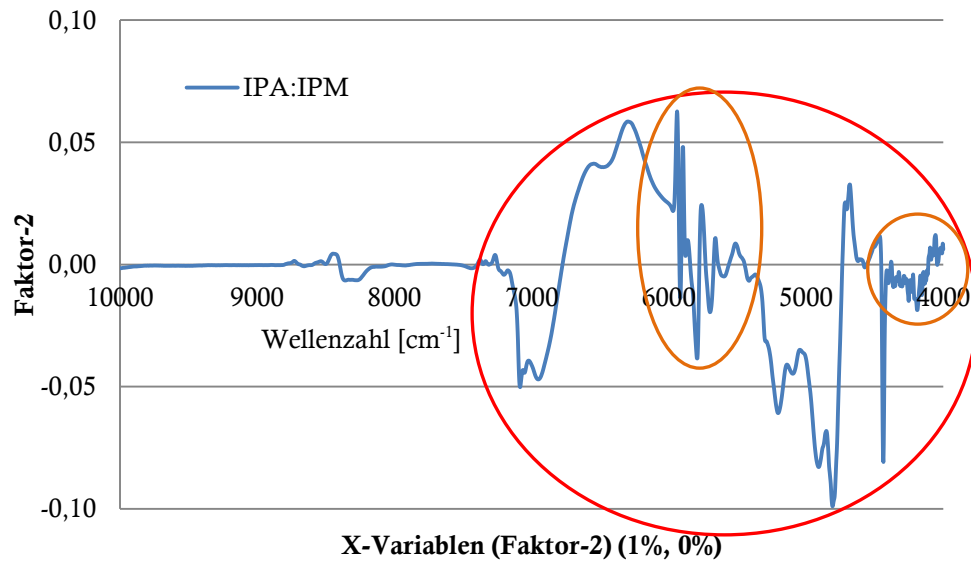


Abbildung 40: PLS X-Loadings der 2. Hauptkomponente von IPA:IPM

Für eine bessere Darstellung des Einflusses der Abweichungen auf das Kalibrationsmodell werden die Loadings-Plots der 1. und 2. Hauptkomponente im Vergleich zum realen und zum Differenzspektrum dargestellt (Abbildung 41). Der Vergleich mit dem Differenzspektrum (rot) zeigt deutlich, dass die Informationen für die Hauptkomponente aus dem spektralen Bereich der Abweichungen stammen und der spektrale Bereich $>7500 \text{ cm}^{-1}$ fast keinen Einfluss auf das Modell hat.

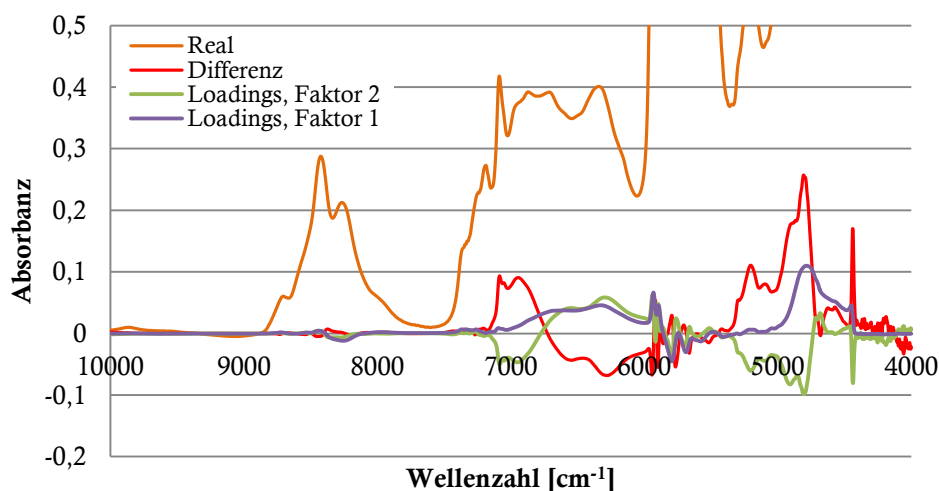


Abbildung 41: Vergleich der Loadings von 1. & 2. Hauptkomponente von IPA:IPM mit realem und Differenzspektrum (IPA:IPM, 50:50 % vol.)

Desweiteren wurde der Einfluss der stärkeren Abweichungen von IPA:Essigsäure untersucht. Auf den ersten Blick ist bereits ein Unterschied zwischen der erklärten Varianz von IPA:IPM (Abbildung 38) und IPA:Essigsäure (Abbildung 42) zu sehen. Für IPA:Essigsäure werden drei Hauptkomponenten benötigt, um eine ähnlich gut Varianzerklärung (99,99 %) wie für IPA:IPM (99,79 %) mit nur einer Hauptkomponente zu erhalten.

Die 1. Hauptkomponente für IPA:Essigsäure liefert 93,87 % Varianzerklärung und die 2. Hauptkomponente zusätzliche 5,4 % (99,23 %). Diese Varianzerklärung der 2. Hauptkomponente ist bereits zufriedenstellend (>99 %), aber immer noch nicht so gut wie die der 1. Hauptkomponente des IPA:IPM Modells. Für die verbleibende Varianz (0,8 %) wird die 3. Hauptkomponente benötigt.

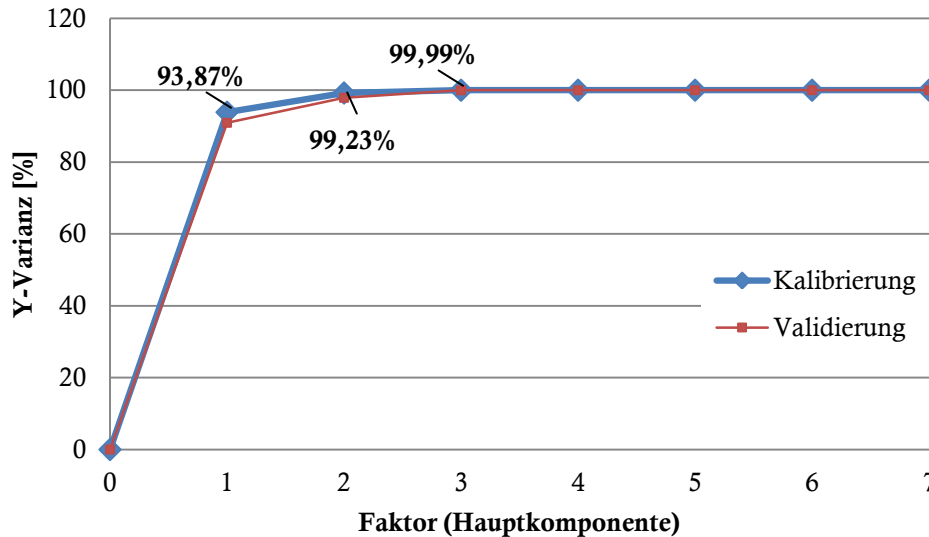


Abbildung 42: Erklärte Varianz der Y-Daten (IPA Konzentration) von IPA:Essigsäure

Der X-Loadingsplot von IPA:Essigsäure in Abbildung 43 zeigt ebenfalls, wie bei IPA:IPM, dass die Mehrheit der Informationen aus dem Wellenzahlbereich (rote Markierung) der größten beobachteten Abweichungen (Kapitel 4.1.2) stammen.

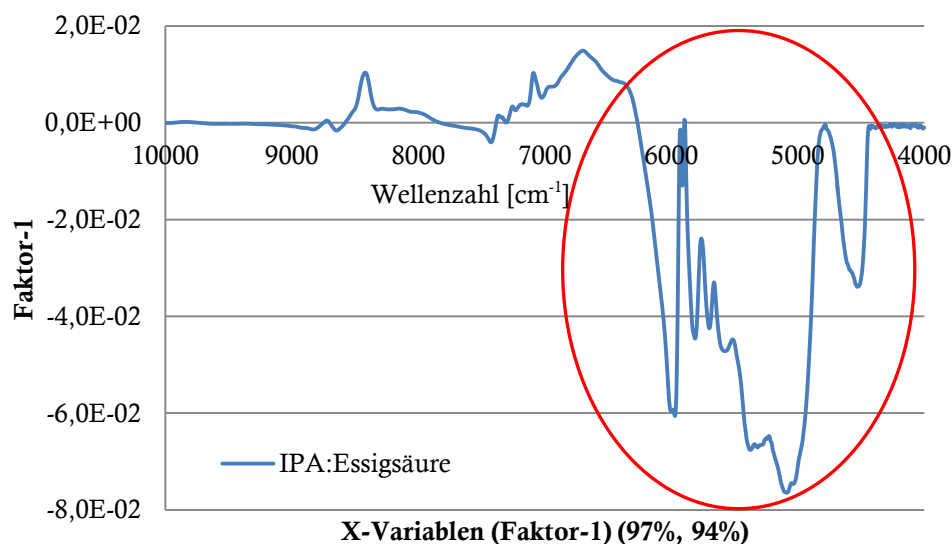


Abbildung 43: PLS X-Loadings der 1. Hauptkomponente von IPA:Essigsäure

Dies trifft ebenfalls für den X-Loadingsplot der 2. und 3. Hauptkomponente zu, die im Anhang unter Abbildung 98 und Abbildung 99 dargestellt sind. Durch die sehr starken

Abweichungen der IPA:Essigsäure-Mischungen (Kapitel 4.1.2) lässt sich schlussfolgern, dass das PLS-Modell mehr Hauptkomponenten als für die IPA:IPM-Mischungen benötigt, um diese stärker ausgeprägten nicht-Linearitäten zu modellieren.

Für die Optimierung der PLS Modelle müsste der Wellenzahlbereich stark eingeschränkt werden (vgl. Abbildung 39), wie in Kapitel 3.3.7.1 beschrieben wurde. Dadurch würden allerdings viele wichtige Informationen verloren gehen, was nicht beabsichtigt ist. Deshalb wurde eine Möglichkeit gesucht, um dieses Vorgehen zu vermeiden.

4.4 Generierung von Messspektren

Die beobachteten, teilweise sehr starken, Abweichungen der theoretisch berechneten zu den realen Spektren, zeigen einen starken Einfluss auf die multivariaten Kalibrationsmodelle. Deshalb ist es nicht sinnvoll die theoretisch berechneten Spektren anstatt bzw. zur Ergänzung der realen Spektren in einem multivariaten Kalibrationsmodell zu verwenden. Mit Hilfe einer Polynomregression sollen die realen Spektren nachgestellt werden, sodass die Abweichungen durch das Polynom angefittet werden und somit zusätzliche Spektren für das Kalibrationsmodell zur Verfügung stehen.

4.4.1 Polynomregression

In Kapitel 4.1.3.3 wurde eine Konzentrationsabhängigkeit der Abweichungen beobachtet, die näherungsweise auf einem Polynom 2.Grades beruht und in Kapitel 4.2.2 auf Assoziate anhand des Massenwirkungsgesetzes übertragen. Auf dieser Basis wurden quadratische Regressionsmodelle erstellt, die diese Abhängigkeit für die gemessenen Spektren berücksichtigen und dadurch Spektren für beliebige Konzentrationen generiert werden können. Für die Erstellung wird für jede Wellenzahl (Zeile) eine quadratische Regressionskurve (Polynom 2.Grades) an die Absorbanzwerte der untersuchten Lösungen angepasst. Mit Hilfe dieser vielen Regressionsgleichungen werden die neuen Absorbanzen für das neue Spektrum erstellt. Anschließend wird die Güte der Anpassung über einen Spektrenvergleich beurteilt. Die neuen, über polynomische Regression erstellten, Spektren werden mit den realen Spektren verglichen, indem hier ebenfalls ein Differenzspektrum (nach Kapitel 4.1.2, Formel (20)) gebildet wird. Anschließend werden die Differenzspektren, die mit Hilfe der Polynomregression berechnet wurden, mit den Differenzspektren der gewichteten Reinstoffspektren aus Kapitel 4.1.1 verglichen.

Mit Hilfe der RGP-Funktion von Microsoft® Office Excel®^[147] wird für jede gemessene Wellenzahl ein Polynomfit 2.Grades vorgenommen. Dafür werden, wie in Kapitel 4.1.3.3

die Absorbanzen einer Wellenzahl gegen alle Mischungen, also gegen alle Konzentrationen, aufgetragen (vgl. Abbildung 44).

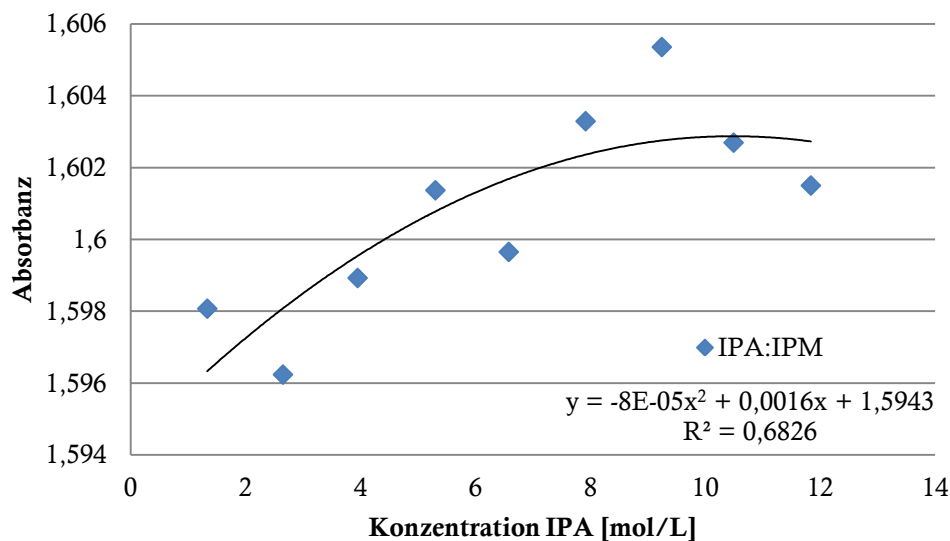


Abbildung 44: Beispiel Polynomregression über IPA (IPA:IPM) bei 5912 cm^{-1}

Dabei wird für jede Wellenzahl eine Regressionskurve nach folgendem Muster erhalten (28).

$$y = ax^2 + bx + c \quad (28)$$

Mit: y = neue Absorbanz
 x = Konzentration A [mol/L]
 a, b, c = Faktoren

Die Regressionskurve basiert dabei nur auf einer Komponente. Dennoch lassen sich die Absorbanzwerte der realen Spektren gut mit Hilfe der Regressionskurve/Stützfunktion anfitten. Wie in Abbildung 45 und Abbildung 46 zu sehen, sind die Abweichungen im Differenzspektrum durch die einfache, aber äußerst effektive Methode der Polynomregression im Vergleich zum originalen Differenzspektrum erheblich reduziert, obwohl es sich um die Substanzkombination (IPA:Essigsäure) mit den meisten Wechselwirkungen handelt.

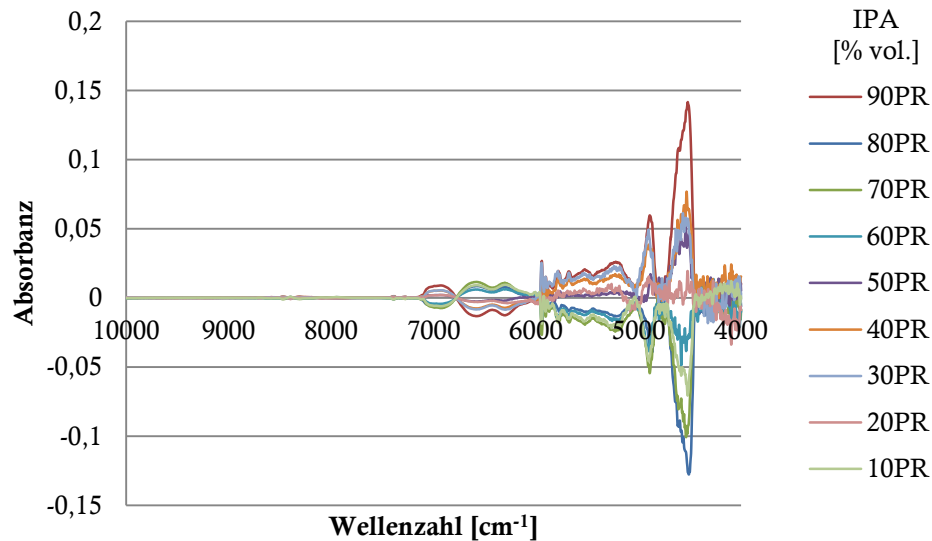


Abbildung 45: Differenzspektrum über Polynomregression (PR) von IPA:Essigsäure

Als direkter Vergleich sind die originalen Differenzspektren der Gemische von IPA:Essigsäure (90-60:10-40) in Abbildung 46 zusätzlich dargestellt. Die Differenzspektren, die über Polynomregression berechnet wurden, sind in dieser Darstellung nur schwierig zu erkennen, verdeutlichen aber deren niedrigen Charakter.

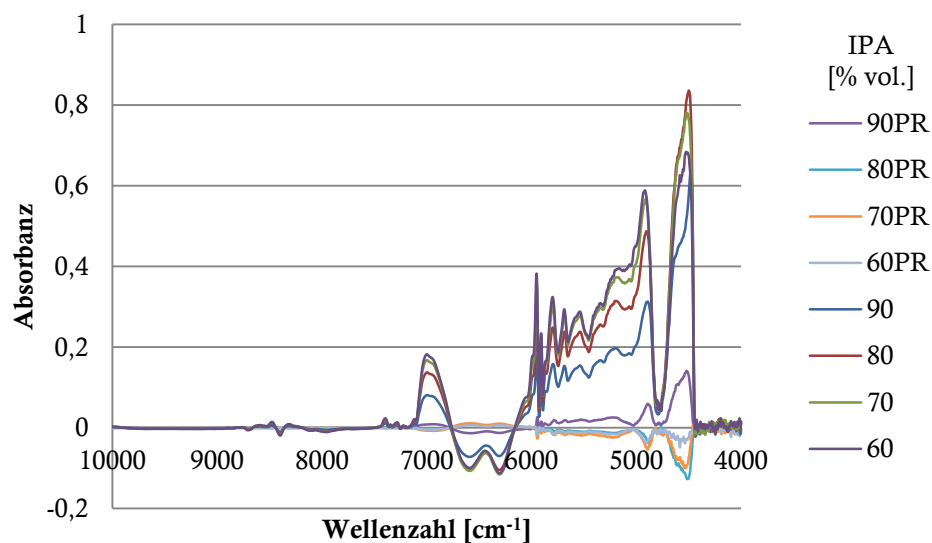


Abbildung 46: Vergleich von originalen Differenzspektren und über Polynomregression (PR) von IPA:Essigsäure

Durch die Anpassung über den Polynomfit 2.Grades lässt sich eine enorme Verringerung der Abweichungen im NIR-Spektrum beobachten. Für die binären Gemische betrug diese Optimierung mindestens den Faktor 10. Dies geht besonders gut aus einem Vergleich von Abbildung 45 und Abbildung 46 hervor.

Die Spektren der anderen untersuchten Mischungen zeigen ausnahmslos ebenfalls gute bis sehr gute Anpassung durch das Polynom. Dabei ist es irrelevant, ob es sich um ein

Alkohol:Ester-, Alkohol:Alkan- oder ein Säure:Alkan-Gemisch handelt. Ausgewählte Spektren von Mischungen sind im Anhang unter Abbildung 100 und Abbildung 101 zu finden.

Mit der Polynomregression ist es gelungen die intermolekularen Wechselwirkungen über mathematischem Wege für binäre Gemische auszugleichen. Die sehr starken Abweichungen zwischen IPA und Essigsäure konnten durch diese Methode drastisch verringert werden, sodass sie nur noch in der Größenordnung von spektralem Rauschen vorliegen. Folglich können die Spektren von binären Gemischen, die durch Polynomregression generiert werden, für ein Kalibrationsmodell verwendet werden.

4.5 Übertragung auf ternäre Gemische

Die Modellvorstellung der binären Gemische muss aufgrund der Abstraktheit auf ternäre Gemische erweitert werden. Jedoch muss hierfür die Theorie der Assoziatbildung, basierend auf einem binären Gemisch (vgl. Kapitel 4.2.2) beiseitegelegt werden. Eine industriell genutzte chemische Reaktion wird in der simpelsten Ausführung in der Regel mindestens drei Komponenten besitzen. Die Zahl und Art der eventuellen Nebenprodukte sei hier nochmals unberücksichtigt.

Um den Bezug zur Veresterungsreaktion beizubehalten werden für das ternäre Gemisch die Komponenten IPA, Essigsäure (als Edukte) und IPA-Acetat (als Produkt) gewählt. Durch die zusätzlichen Komponenten ist die Variation in der Zusammensetzung der Mischungen weitaus komplexer. Zur Veranschaulichung wird ein Mischungsdreieck erstellt, anhand dessen bestimmte Zusammensetzungen ausgewählt werden (Abbildung 47).

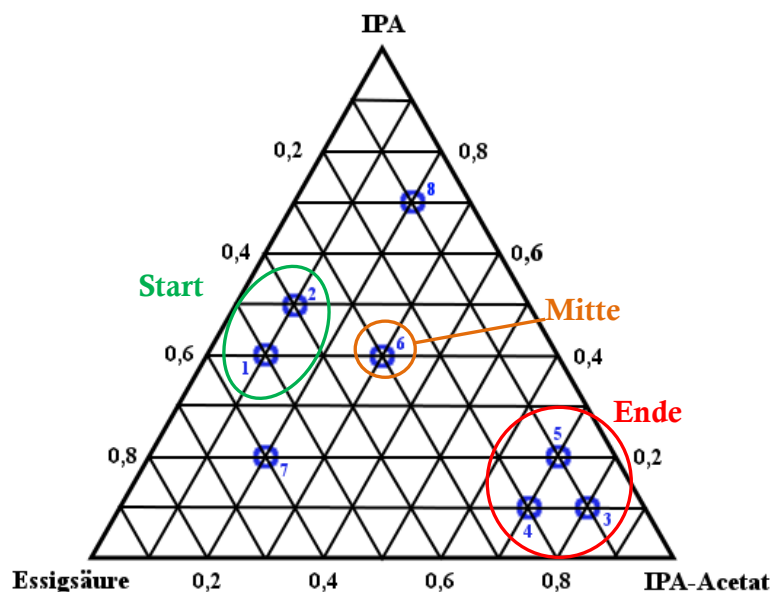


Abbildung 47: Mischungsdreieck von IPA:Essigsäure:IPA-Acetat

Die blauen Markierungen im Mischungsdreieck (Abbildung 47) kennzeichnen die ausgewählten Zusammensetzungen für die ternären Gemische (1-8) und sind in Tabelle 4 ausführlich aufgelistet. Lösungen 1 und 2 sollen zwei typische Konzentrationsverhältnisse beim Start der Reaktion darstellen. Lösung 6 entspricht der fortschreitenden Reaktion (Mitte). Das Reaktionsende wird durch die Lösungen 3-5 symbolisiert.

Tabelle 4: Aufschlüsselung der ausgewählten Lösungen des Mischungsdreiecks (Abbildung 47)

Lösung	IPA [% vol.]	IPA-Acetat [% vol.]	Essigsäure [% vol.]
1	40	10	50
2	50	10	40
3	10	80	10
4	10	70	20
5	20	70	10
6	40	30	30
7	20	20	60
8	70	20	10

Des Weiteren wurden ternäre Gemische von IPA:Ethylacetat:Isooctan vermessen, um die Abweichungen in einem ternären Gemisch mit voraussichtlich wenig Wechselwirkungscharakter zu untersuchen. In Abbildung 48 sind die untersuchten ternären Gemische dargestellt.

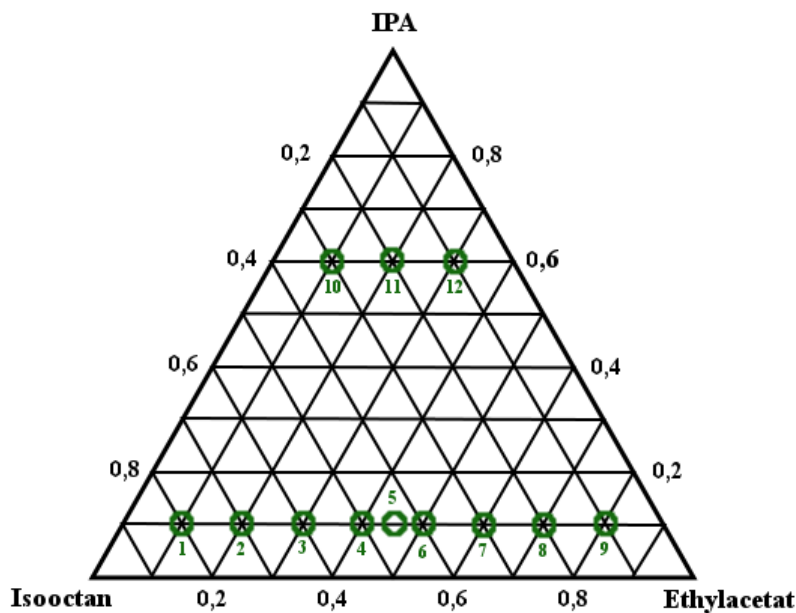


Abbildung 48: Mischungsdreieck von IPA:Ethylacetat:Isooctan

In Lösung 1-9 wurde eine konstante IPA Konzentration von 10 % vol. und in den Lösungen 10-12 eine konstante Konzentration von 60 % vol. gewählt. Die Konzentrationen von Ethylacetat und Isooctan variierten. Die Alkoholkonzentration wurde bewusst konstant gehalten, damit die Veränderungen der Abweichungen basierend auf der Konzentration von Ester und Alkan beobachtet werden können. Wie in Kapitel 4.1.2 bereits beobachtet, rufen die binären Mischungen mit Alkohol stärkere Abweichungen hervor als die von Ester bzw. Alkan. Die Aufschlüsselung der Gehalte im Mischungsdreieck sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5: Aufschlüsselung der ausgewählten Lösungen des Mischungsdreiecks (Abbildung 48)

Lösung	IPA [% vol.]	Ethylacetat [% vol.]	Isooctan [% vol.]
1	10	10	80
2	10	20	70
3	10	30	60
4	10	40	50
5	10	45	45
6	10	50	40
7	10	60	30
8	10	70	20
9	10	80	10
10	60	10	30
11	60	20	20
12	60	30	10

4.5.1 Abweichungen in ternären Gemischen

In Kapitel 4.1.2 wurden die binären Abweichungen von Alkohol:Säure, Alkohol:Ester, Ester:Säure, Alkohol:Alkan sowie Alkan:Ester bereits dargestellt. Die Berechnung der theoretischen Spektren erfolgt analog zu Formel (19) mit den entsprechenden drei Komponenten. Erwartungsgemäß zeigt das ternäre Gemisch von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure (Abbildung 49) weitaus stärkere Abweichungen als die stärksten binären Gemische (vgl. Abbildung 16 und Abbildung 19). Sie übersteigen in ihrer Intensität sogar vereinzelt den Bereich der realen Absorbanzen. Mit Intensitäten zwischen 0,2 und 0,8 Absorbanzeinheiten (Abbildung 49) übersteigen die Abweichungen die Absorbanzen der realen Spektren von IPA:IPM im Bereich $<6000 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 9).

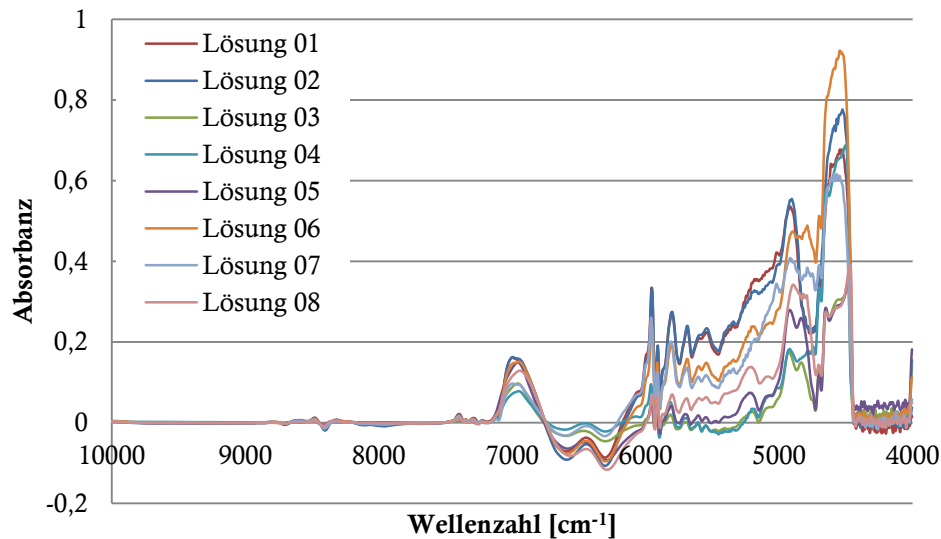


Abbildung 49: Differenzspektren von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure

Anders verhält es sich bei den ternären Gemischen von IPA:Ethylacetat:Isooctan. Die in Abbildung 50 dargestellten Differenzspektren der ternären Gemische zeigen keine stärkeren Absorbanzen als die binären Differenzspektren (vgl. Abbildung 16, Abbildung 20 und Abbildung 92).

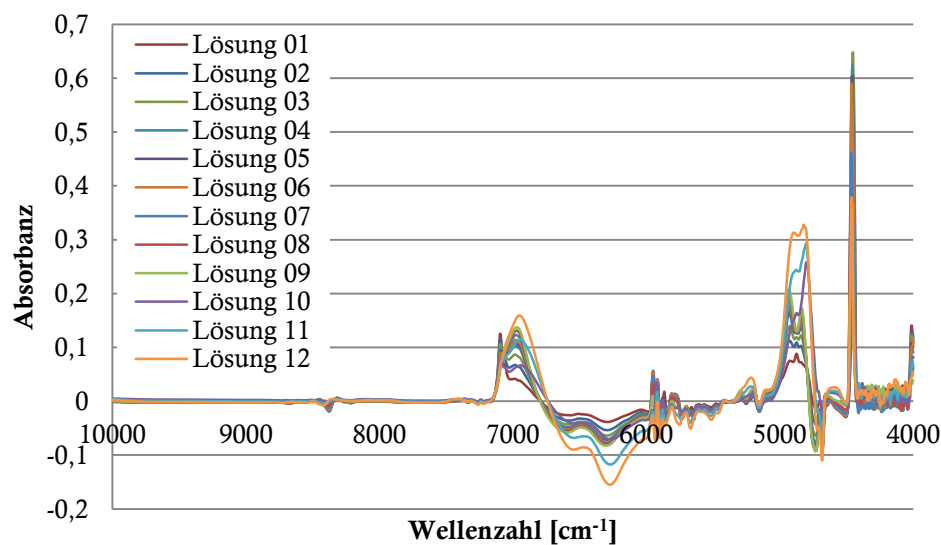


Abbildung 50: Differenzspektren von IPA:Ethylacetat:Isooctan

Im Vergleich zu den erwähnten binären Differenzspektren, spiegeln die ternären Abweichungen eindeutig die Charakteristika der Alkohol:Ester-Wechselwirkungen wieder. Deshalb zeigt Lösung 12 (orange) mit der höchsten IPA- und Ethylacetat- Konzentration die größten Abweichungen.

4.5.2 Simulation mittels Polynomregression

Wie bei den binären Mischungen sollen, mit Hilfe einer Polynomregression (vgl. Kapitel 4.4.1) die realen Spektren nachgestellt werden, da die theoretisch berechneten Spektren zu starke Abweichungen aufweisen, um sie für ein Kalibrationsmodell zu verwenden. Dabei werden nur die Wechselwirkungen zwischen AB, AC und BC berücksichtigt, indem für jede Komponente eine Regressionskurve bestimmt wird. Wechselwirkungen in einer größeren Dimension zwischen AB und AC oder AB mit C usw. können durch diese einfache Regression nicht berücksichtigt werden.

4.5.2.1 IPA:Ethylacetat:Isooctan

Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, wird jede Wellenzahl gegen die einzelnen Lösungen aufgetragen und ein Polynomfit 2. Grades durchgeführt. Anschließend werden die Konzentrationen in die Regressionsgleichung eingesetzt, um die neuen Absorbanzwerte zu erhalten. Da allerdings für IPA in den Gemischen stets eine konstante Konzentration beabsichtigt war, ist eine Regression über die IPA Konzentrationen nicht möglich. Beispiele für die Regressionskurven basierend auf der Ethylacetat und Isooctan Konzentration sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt.

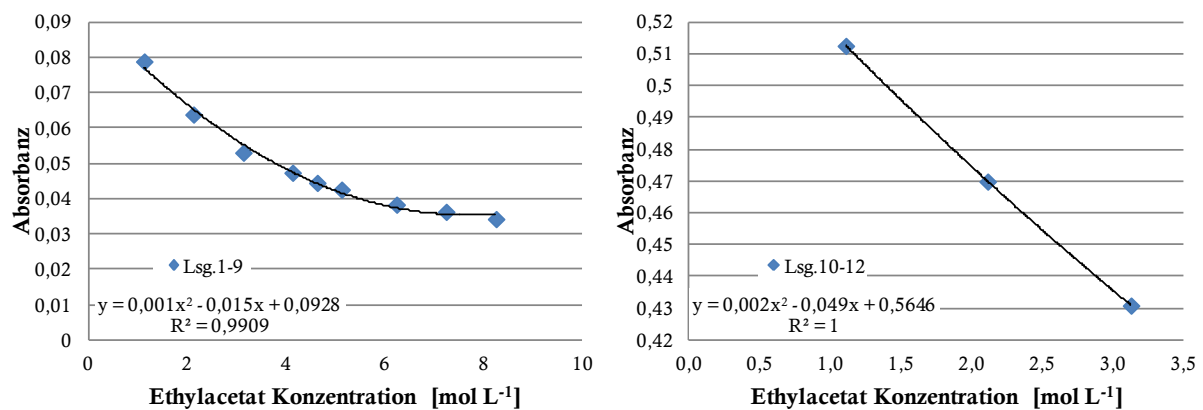


Abbildung 51: Beispiel Polynomregression über Ethylacetat (IPA:Ethylacetat:Isooctan) bei 6300 cm⁻¹, links IPA 10 % vol., rechts IPA 60 % vol.

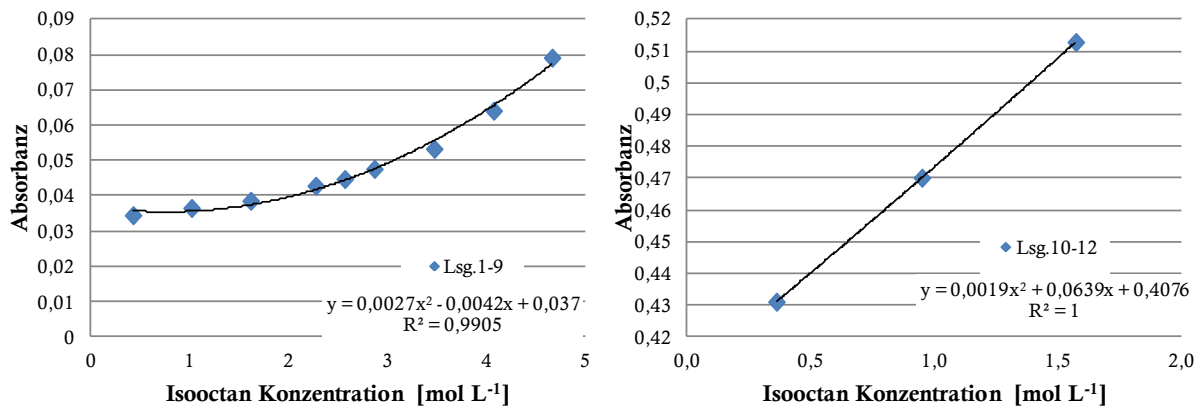


Abbildung 52: Beispiel Polynomregression über Isooctan (IPA:Ethylacetat:Isooctan) bei 6300 cm⁻¹, links IPA 10 % vol., rechts IPA 60 % vol.

Für die zwei unterschiedlichen Konzentrationsreihen mit konstanter IPA Konzentration wurde jeweils eine eigene Regressionskurve bestimmt. Die Regressionskurven der Lösungen 1-9 (linker Teil von Abbildung 51 und Abbildung 52) zeigen für Isooctan und Ethylacetat einen klar quadratischen Verlauf. Die Lösungen 10-12 (rechter Teil von Abbildung 51 und Abbildung 52) mit konstanten IPA Konzentrationen von 60 % vol. verlaufen linear. Dies könnte in der geringen Anzahl an Messlösungen, die in diesem Versuchsaufbau mit 60 % vol. IPA möglich sind, begründet liegen. Beide Regressionsmodelle scheinen eine gute Vorhersagekraft für diese Wellenzahlen zu haben, da das Bestimmtheitsmaß bei >0,99 liegt. Anhand der guten Regressionsmodelle sollten die Abweichungen sehr gut zu minimieren bzw. die realen Spektren sehr gut nachzustellen sein. Dies bestätigen die Differenzspektren der Polynomregressionen der Konzentrationsreihe IPA= 10 % vol. (Abbildung 53 und Abbildung 54).

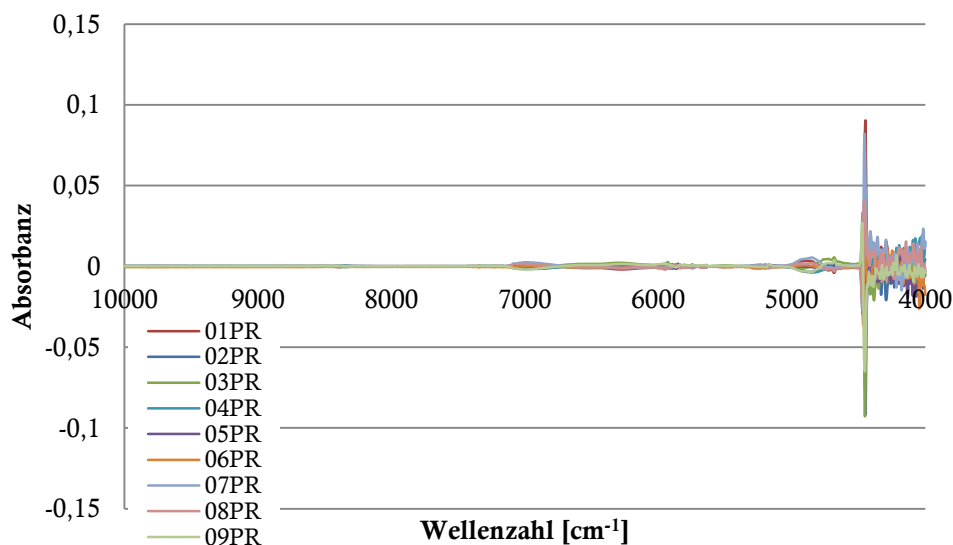


Abbildung 53: Differenzspektrum über Polynomregression über Ethylacetat (PR) von (IPA:Ethylacetat:Isooctan)

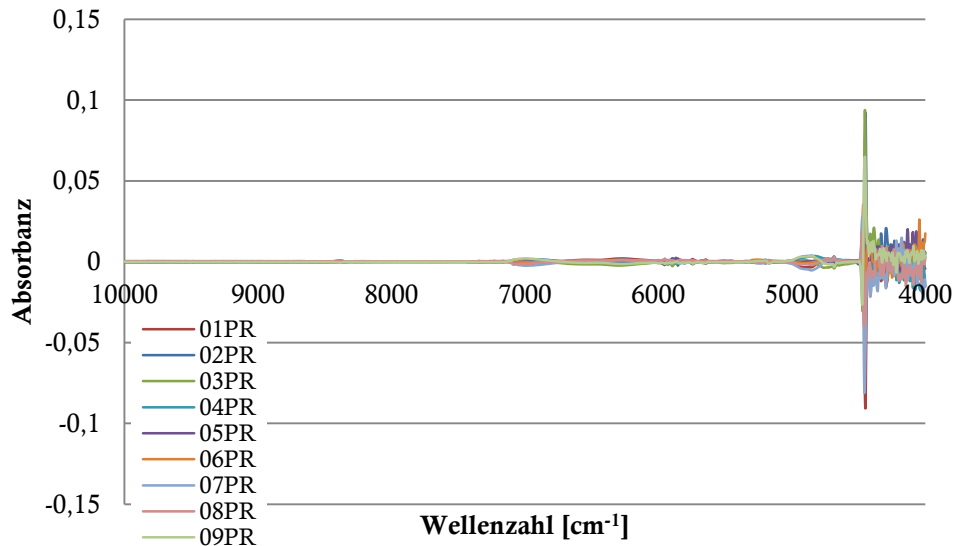


Abbildung 54: Differenzspektren der Polynomregression über Isooctan (PR) von IPA:Ethylacetat:Isooctan

Die Regressionsmodelle ermöglichen eine sehr gute Simulation der realen Spektren, da kaum mehr erkennbare Abweichungen vorhanden sind. Die abgebildete Absorbanz ($<5000 \text{ cm}^{-1}$) lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Rauschen zurückführen. Die Ergebnisse für die Konzentrationsreihe von IPA= 60 % vol. zeigen noch weniger Rauschen und sind in Abbildung 104 und Abbildung 105 (Anhang) gezeigt. Da die Differenzspektren der vier Regressionsmodelle bereits so aussagekräftig sind, wird auf einen Peakflächenvergleich mit den originalen Differenzspektren verzichtet.

4.5.2.2 IPA:IPA-Acetat:Essigsäure

Die Polynomregression für das ternäre Gemisch IPA:IPA-Acetat:Essigsäure wurde analog zu Kapitel 4.5.2.1 durchgeführt. Ein beispielhafter Polynomfit, basierend auf der IPA Konzentration, inklusive Regressionsgleichung und Bestimmtheitsmaß ist in Abbildung 55 gezeigt. Als Beispiel wurde die Regressionskurve bei einer Wellenzahl mit deutlichem Wechselwirkungsanteil gewählt (5800 cm^{-1} , vgl. Abbildung 49).

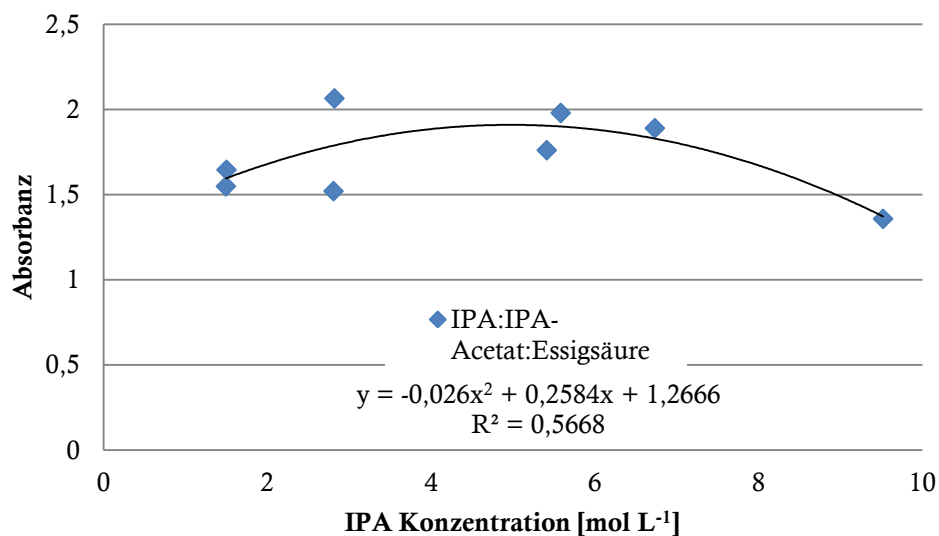


Abbildung 55: Beispiel Polynomregression über IPA (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure) bei 5800 cm⁻¹

Wie zu sehen, ist die quadratische Regression für 5800 cm⁻¹ nicht optimal. Zwei der Werte liegen relativ weit außerhalb der Regressionskurve, was ebenfalls den sehr niedrigen Wert des Bestimmtheitsmaßes R^2 (vgl. Formel (15)) erklärt. Aus der Abbildung geht hervor, dass es sich um zwei Gemische mit der gleichen IPA-Konzentration handelt und sich nur die Konzentrationen von IPA-Acetat und Essigsäure verändern und dadurch stark unterschiedliche Absorbanzen hervorgerufen werden. Werden diese zwei Gemische nicht zur Regression über IPA herangezogen, verändert sich die Regressionsgleichung nur gering, da sich die gegensätzlichen Werte scheinbar ausgleichen.

Daraufhin wurde die Regression auch basierend auf den Konzentrationen von Isopropylacetat und Essigsäure durchgeführt, um eine bessere Regression zu erhalten. In Abbildung 56 ist die Regressionskurve basierend auf der IPA-Acetat Konzentration dargestellt, welche eine noch schlechtere Korrelation als IPA zeigt. Dies ist erneut durch zwei, von der Regressionskurve stark abweichende Punkte zu erklären. Diese beschreiben erneut die gleiche Konzentration, in diesem Fall jedoch von IPA-Acetat und scheinen sich ebenfalls auszugleichen, sodass sie die Regressionsgleichung nur wenig beeinflussen. Allerdings bewirkt die Änderung der Konzentrationen von IPA und Essigsäure eine deutliche Änderung der Absorbanz.

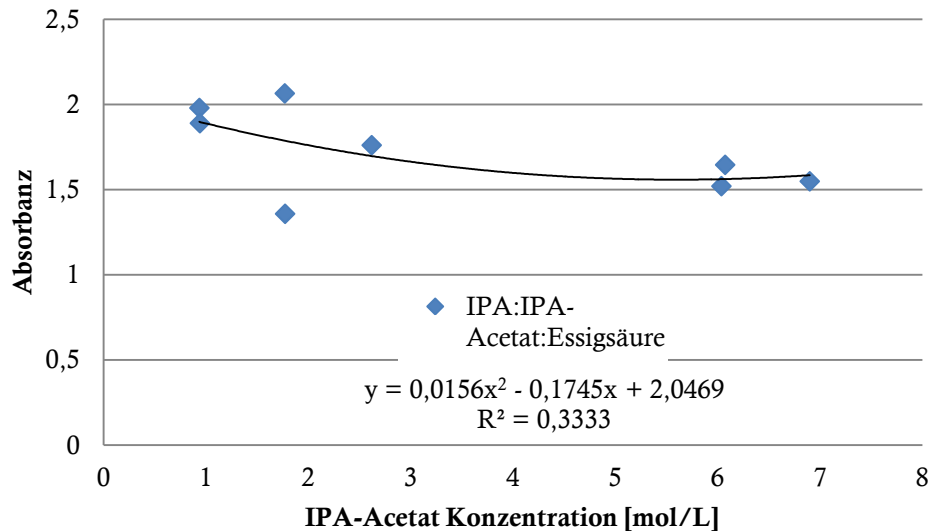


Abbildung 56: Beispiel Polynomregression über IPA-Acetat (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure) bei 5800 cm^{-1}

Die Regressionskurve von Essigsäure zeigt jedoch bei dieser Wellenzahl (5800 cm^{-1}) einen sehr guten, fast linearen Verlauf (Abbildung 57). Die Datenpunkte, welche die gleiche Essigsäurekonzentration beschreiben, liegen alle drei dicht beieinander. Die Absorbanzen des Gemisches werden durch sich ändernde Konzentrationen von IPA oder IPA-Acetat nur gering beeinflusst.

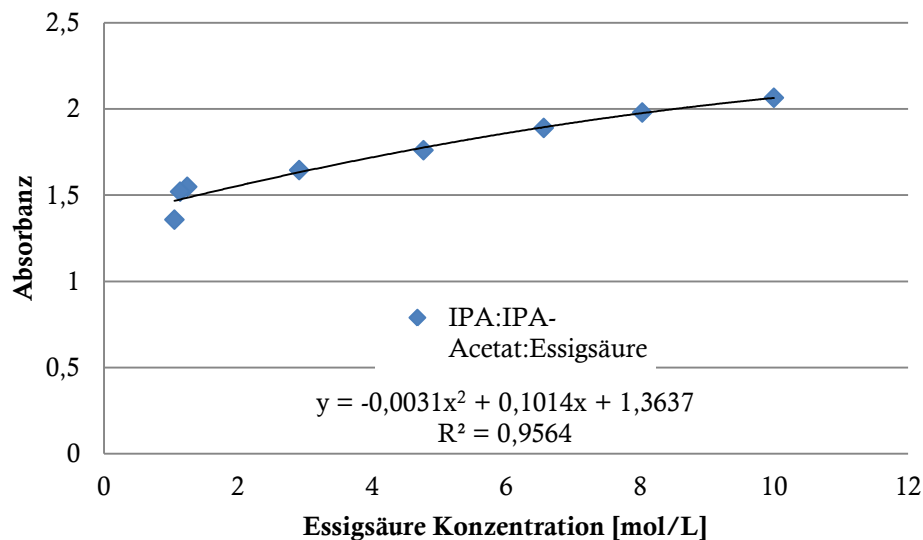


Abbildung 57: Beispiel Polynomregression über Essigsäure (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure) bei 5800 cm^{-1}

Die schlechte Regression für IPA und IPA-Acetat bzw. die gute Regression von Essigsäure für diese Wellenzahl sagt allerdings nichts über die Regressionsfähigkeit im vollständigen Spektrum aus. Hierfür müssen die simulierten Spektren von den realen Spektren subtrahiert werden, um die Abweichungen direkt vergleichen zu können, wie es bereits in Kapitel 4.4.1 geschehen ist. Abbildung 58 zeigt die Differenzspektren der Polynomregression und der realen Spektren. Eine starke Verringerung der Abweichung wie bei den Differenzspektren der

binären Gemischen, ist in den ternären nicht zu beobachten. Obwohl die abgebildete Regressionskurve von IPA (Abbildung 55) nur für eine einzige Wellenzahl galt, scheint das vollständige Spektrum nicht gut auf ein Polynom 2. Grades, basierend auf den IPA Konzentrationen, anpassbar zu sein.

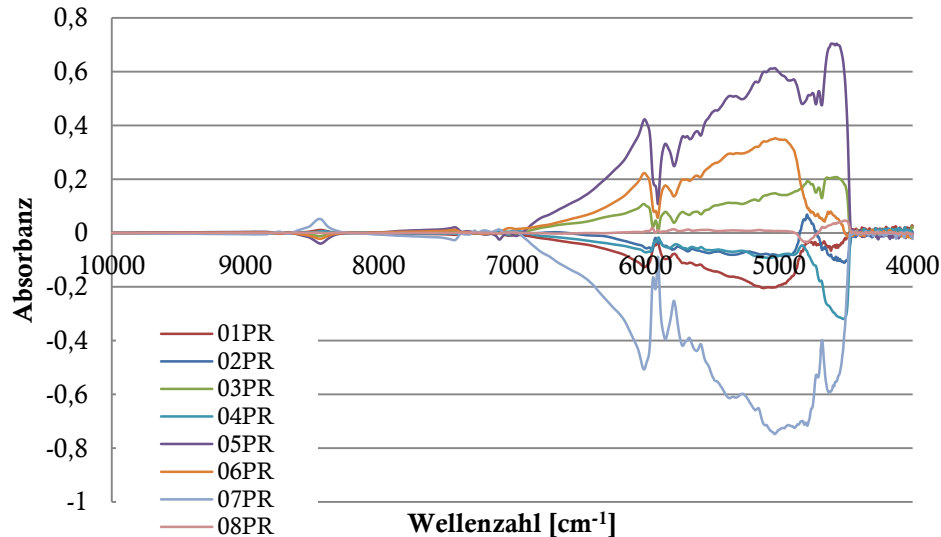


Abbildung 58: Differenzspektrum der Polynomregression über IPA (PR) von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure

Da die Differenzspektren der Polynomregression bzw. der originalen Differenzspektren keine großen Veränderungen zeigen, werden die absoluten Summen der verschiedenen Spektrenarten verglichen. Die Betragssummen sind zwingend erforderlich, da auch negative Abweichungen vorliegen (vgl. Abbildung 58). Die absoluten Peakflächen (vgl. Kapitel 4.1.3.1) der Polynomregression über die Konzentrationen von IPA-Acetat und Essigsäure werden ebenfalls in Tabelle 6 dargestellt. Ihre Differenzspektren, die über die Polynomregression berechnet wurden, sind im Anhang unter Abbildung 102 und Abbildung 103 zu finden. Die Essigsäure-Regression scheint für alle Lösungen über das vollständige Spektrum die gleichmäßigste Minimierung der Abweichungen zu bewirken (Abbildung 103).

Tabelle 6: Peakflächenvergleich von originalem und polynomischen Differenzspektren (IPA:IPA-Acetat: Essigsäure)

Differenz- spektrum Lösung	Original	IPA Polynom	IPA- Acetat Polynom	Essigsäure Polynom	Mittelwert Polynome	Gewichtete Polynome
1	146	60	41	34	41	43
2	152	30	18	53	26	35
3	46	59	18	87	51	65
4	62	47	53	121	35	45
5	62	226	35	38	97	116
6	142	101	38	22	32	43
7	110	257	143	36	121	112
8	76	6	215	178	83	69
Gesamt	791	785	560	569	487	526

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass die Polynomregression allgemein zu einer Minimierung der Abweichungen geführt hat. Wie zuvor vermutet, birgt die Regression mit IPA, in Bezug auf das Gesamtergebnis, so gut wie keine Verbesserung. Einige Lösungen wie Nummer 1, 2 und 8 weisen deutlich verringerte Abweichungen auf. Allerdings wird das Gesamtergebnis durch die Lösungen 5 und 7 wieder negativ, also in Richtung höherer Abweichungen, beeinflusst. Die Polynomregression über Isopropylacetat (560) und Essigsäure (569) zeigt ebenfalls ein bivalentes Verhalten, jedoch verringern sich die Abweichungen für beide Polynomregressionen in Summe deutlich. Des Weiteren wurden die Spektren der einzelnen Lösungen der drei Polynomregressionen gemittelt und ebenfalls für den Vergleich herangezogen. Abbildung 59 zeigt über das vollständige Spektrum klar erkennbar geringere Absorbanzen (max. $\pm 0,4$) als die übrigen Differenzspektren (max. $\pm 0,8$) (vgl. Abbildung 49 und Abbildung 58).

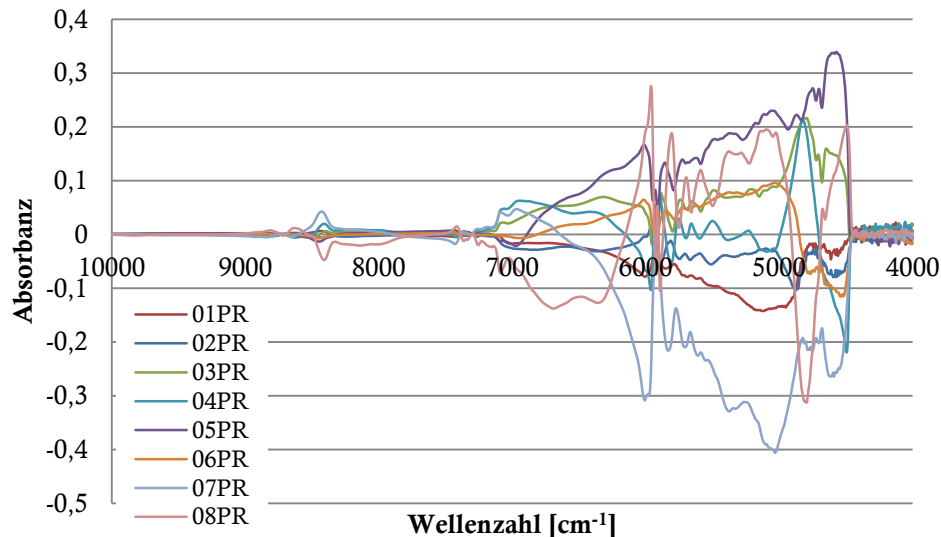


Abbildung 59: Differenzspektren über die gemittelten Polynome (PR) von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure

Diese Regressions-Methode zeigt in Summe eine noch stärkere Abnahme der Abweichungen (487, vgl. Tabelle 6). Anhand der verbesserten Ergebnisse der gemittelten Spektren, der einzelnen Polynomregressionen, wird versucht mittels einer Wichtung, basierend auf den Konzentrationen der Komponenten, die Abweichungen darüber hinaus zu verringern. Die Summen der absoluten Peakflächen reduzieren sich für keine der Lösungen, sodass in der Gesamtbetrachtung höhere Abweichungen vorliegen als bei den einfach gemittelten Polynomen (526).

Für binäre Gemische als auch ternäre Gemische mit niedrigen Wechselwirkungen, konnte mit Hilfe der Polynomregression eine gute Anpassung der Wechselwirkungen erzielt werden. Pragmatisch gesehen lässt sich diese Methode für säurefreie Gemische anwenden, da diese nach den gewonnenen Erkenntnissen weniger Wechselwirkungen enthalten. Für die Spektrengenerierung von säurehaltigen Gemischen zeigt diese Methode jedoch Schwächen. Aus diesem Grund wird eine alternative Methode zur Simulation der realen Messspektren getestet.

4.5.3 Alternative Simulationsmöglichkeit

Die Verbesserung der Übereinstimmung anhand von gemittelten Spektren, bestimmt über Polynomregression, gibt Anlass zur Erwartung, dass unter richtiger Berücksichtigung aller drei Komponenten, simulierte Spektren mit hoher Kongruenz zu den realen Spektren generiert werden können. Dieser Annahme liegt die Theorie zugrunde, dass die drei Komponenten alle untereinander wechselwirken können. D.h. in einer Reaktion der Edukte A und B zu Produkt C (Formel (29)) sind mindestens die Wechselwirkungen AB, AC und BC möglich.



Demzufolge können die bereits in Kapitel 4.1.2 bestimmten binären Abweichungen (Differenzspektren) genutzt werden, um die ternären Abweichungen nachzustellen. Diese sollten im einfachsten Fall der Summe der Wechselwirkungen von AB, AC und BC entsprechen. Werden diese anschließend zu den gewichteten Reinstoffspektren (Formel (19), Kapitel 4.1.1) addiert, entstehen simulierte Spektren mit voraussichtlich hoher Kongruenz zu den realen Messspektren. Zur Darstellung der Berechnung werden die ternären Gemische von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure verwendet. Diese Rechnung kann analog für andere Gemische verwendet werden.

4.5.3.1 Bestimmung der ternären Differenzspektren aus Kombination der binären

Für die Generierung der Wechselwirkungen in ternären Gemischen, anhand der binären Differenzspektren, müssen zunächst die Verhältnisse der ternären Lösungen in binäre umgerechnet werden. Dafür wird beispielhaft Lösung 1 als ternäres Gemisch von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure (Abbildung 60) in ihre entsprechenden binären Zusammensetzungen umgerechnet.

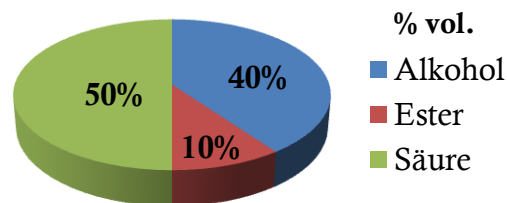


Abbildung 60: Zusammensetzung von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure, Lösung 1

Die Umrechnung für Alkohol (40 %) und Ester (10 %) in eine binäre Mischung mit entsprechend 100 % vol. führt zu dem Ergebnis von 80 % Alkohol und 20 % Ester. Zur Berechnung der anderen beiden Kombinationen (Alkohol:Säure und Ester:Säure) wird Formel (30) verwendet.

$$[B]^* = \frac{100}{[B] + [C]} \cdot [B] \quad [C]^* = \frac{100}{[B] + [C]} \cdot [C] \quad (30)$$

Mit: $[B]^* + [C]^* = 100 \%$
 $[B]^*$ = Gehalt B [% vol.] im ternären Gemisch
 $[C]^*$ = Gehalt C [% vol.] im ternären Gemisch
 $[B]$ = Gehalt B [% vol.] im binären Gemisch
 $[C]$ = Gehalt C [% vol.] im binären Gemisch

In Abbildung 61 sind die Ergebnisse für die binären Verhältnisse von Lösung 1 dargestellt und dienen der geeigneten Auswahl der binären Differenzspektren, die für die Simulation der ternären Wechselwirkungen herangezogen werden sollen, welche auf dem Prinzip der „nearest neighbour“ (nächsten Nachbarn), der „Locally Weighted Regression“ basiert. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für alle acht ternären Lösungen aufgeführt.

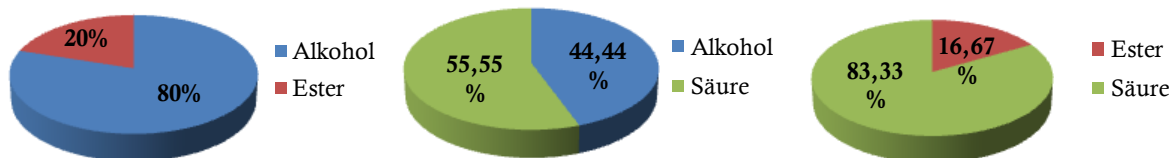


Abbildung 61: Binäre Verhältnisse der ternären Lösung 1 der IPA:IPA-Acetat:Essigsäure-Gemische

Tabelle 7: Auflistung der ternären Lösungen (1-8) und den entsprechenden binären Verhältnissen

Lösung	Alkohol:Ester [% vol.]		Alkohol:Säure [% vol.]		Ester:Säure [% vol.]	
	Alkohol	Ester	Alkohol	Säure	Ester	Säure
1	80	20	44,44	55,56	16,67	83,33
2	83,33	16,67	55,56	44,44	20	80
3	11,11	88,89	50	50	88,89	11,11
4	12,50	87,50	33,33	66,67	77,78	22,22
5	22,22	77,78	66,67	33,33	87,50	12,50
6	57,14	42,86	57,14	42,86	50	50
7	50	50	25	75	25	75
8	77,78	22,22	87,50	12,50	66,67	33,33

Da die Gehaltsunterschiede der hergestellten binären Lösungen bei 10 % vol.- Schritten liegen, müssen für die Gehalte von z.B. 83,33 % Säure und 16,67 % Ester (Lösung 1) Kombinationen aus zwei Differenzspektren verwendet werden (Formel (31)). Für 83,33 % Säure wird demzufolge eine Kombination aus den Differenzspektren von 90 % und 80 % Säure verwendet. Da die Gehalte alle auf 100 % vol. standardisiert sind, entsprechen diese Differenzspektren ebenfalls denen für den 16,67 %-igen Ester (10 % und 20 %).

$$WW_{BC_{\bar{v}}} = \left(I(BC_x)_{\bar{v}} \cdot f_x \right) + \left(I(BC_y)_{\bar{v}} \cdot f_y \right) \quad (31)$$

Mit: $WW_{BC_{\bar{v}}}$ = binäre Wechselwirkungen bei \bar{v} , für Komponente B und C, entsprechend den ternären

$I(BC_{x,y})_{\bar{v}}$ = Intensität des Differenzspektrums bei \bar{v} , der Komponenten B und C, bei Verhältnis x bzw. y

$f_{y,x}$ = Wichtungsfaktoren bestimmt durch Formel (33), für Verhältnis x bzw. y

Um das simulierte Differenzspektrum mit 83,33 % Säure und 16,67 % Ester nachstellen zu können, muss für die Kombination der zwei Differenzspektren (90:10 und 80:20) eine Wichtung berechnet werden (Formel (32) und (33)).

$$B^* = af + bh \quad C^* = cf + dh \quad (32)$$

Mit: B^* = binärer Gehalt [% vol.] von Komponente B im ternären Gemisch, berechnet über (30)

C^* = binärer Gehalt [% vol.] von Komponente C im ternären Gemisch, berechnet über (30)

a, b = Gehalt [% vol.] der nahliegenden Differenzspektren 1 und 2

f = Wichtungsfaktor für Differenzspektrum 1

h = Wichtungsfaktor für Differenzspektrum 2

$f+h = 1$

Die ausführliche Lösung der Gleichung ist im Anhang unter Formel (38) dargestellt. Durch Umstellen ergibt sich (Formel (33)).

$$f = \frac{B^* - b}{a - b} \quad h = 1 - f \quad (33)$$

Mit: f = Wichtungsfaktor für Differenzspektrum 1

B^* = binärer Gehalt [% vol.] von Komponente B im ternären Gemisch, berechnet über (30)

a, b = Gehalt [% vol.] der nahliegenden Differenzspektren

Anschließend werden die drei kombinierten und gewichteten Differenzspektren (WW_{AB} , WW_{AC} und WW_{BC}) addiert. Um die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse nicht zu vernachlässigen, werden die Differenzspektren vor der Addition erneut gewichtet und normiert. Diese Wichtungsfaktoren werden über die Konzentration der ternären Lösungen bestimmt (Formel (34)). Da die Konzentrationsabhängigkeit der Assoziate (Kapitel 4.2.2) einen näherungsweise quadratischen Zusammenhang zeigt, wird dieser in der Berechnung berücksichtigt. Die Berücksichtigung wirkt sich, wie beabsichtigt, positiv auf die Verringerung der Abweichungen aus (Kapitel 4.5.3.2).

Da es sich um Absolutwerte und keine prozentualen Werte handelt, muss das Ergebnis anschließend normiert werden.

$$F_{BC} = \frac{([B] + [C])^2}{100} \quad (34)$$

Mit: F_{BC} = Wichtungsfaktor für das Differenzspektrum BC

$[B]$ = Konzentration von B [$mol \cdot L^{-1}$]

$[C]$ = Konzentration von C [$mol \cdot L^{-1}$]

Die vollständig gewichtete und addierte Intensität für das simulierte Differenzspektrum bei $\bar{\nu}$ ergeben sich aus Formel (35).

$$WW_{\bar{\nu}_{ter}} = \frac{\left((WW_{AB_{\bar{\nu}}}) \cdot F_{AB} \right) + \left((WW_{AC_{\bar{\nu}}}) \cdot F_{AC} \right) + \left((WW_{BC_{\bar{\nu}}}) \cdot F_{BC} \right)}{\sum F} \quad (35)$$

Mit: $WW_{\bar{\nu}_{ter}}$ = Intensität des simulierten Spektrums, bei $\bar{\nu}$
 $WW_{i_{\bar{\nu}}}$ = Intensitäten der Differenzspektren AB, AC und BC, bei $\bar{\nu}$
 F_i = Wichtungsfaktoren für AB, AC und BC, berechnet über Formel (34)
 $\sum F$ = Normierung

Mit Hilfe der Formeln (30)-(35) lassen sich über die drei Messreihen der binären Gemische IPA:IPA-Acetat, IPA:Essigsäure und IPA-Acetat:Essigsäure die Wechselwirkungen des ternären Gemisches IPA:IPA-Acetat:Essigsäure nachstellen. Werden die simulierten Differenzspektren zu den theoretischen Spektren (Formel (19)) addiert, ergeben sich neue simulierte Spektren (Formel (36)).

$$\Sigma_{\bar{\nu}} = WW_{\bar{\nu}_{ter}} + I_{\bar{\nu}_w} \quad (36)$$

Mit: $\Sigma_{\bar{\nu}}$ = simuliertes Summenspektrum
 $WW_{\bar{\nu}_{ter}}$ = Intensität des simulierten Spektrums, bei $\bar{\nu}$
 $I_{\bar{\nu}_w}$ = gewichtete/ theoretische Intensität, bei $\bar{\nu}$

Diese werden zur Überprüfung ihrer Güte mit den acht Messspektren der ternären Gemische verglichen.

4.5.3.2 Vergleich zwischen realen und simulierten Spektren

In Abbildung 62 ist das Differenzspektrum der simulierten Spektren des ternären Gemisches IPA:IPA-Acetat:Essigsäure zu sehen. Im Vergleich zu den originalen Abweichungen (vgl. Abbildung 49) ist bereits eine Abnahme um den Faktor 2 zu erkennen. Dennoch gelingt es mit Hilfe der quadratischen Wichtung (Formel (34)) noch nicht die Spektren exakt und ohne Abweichungen abzubilden. Die Spektren zeigen einen starken Einfluss der Alkohol:Säure-Abweichungen, für den allerdings noch keine Regelmäßigkeit ermittelt werden konnte. Erst dann kann ein systematischer Ausgleich über die Wechselwirkungen von IPA:Essigsäure geschehen.

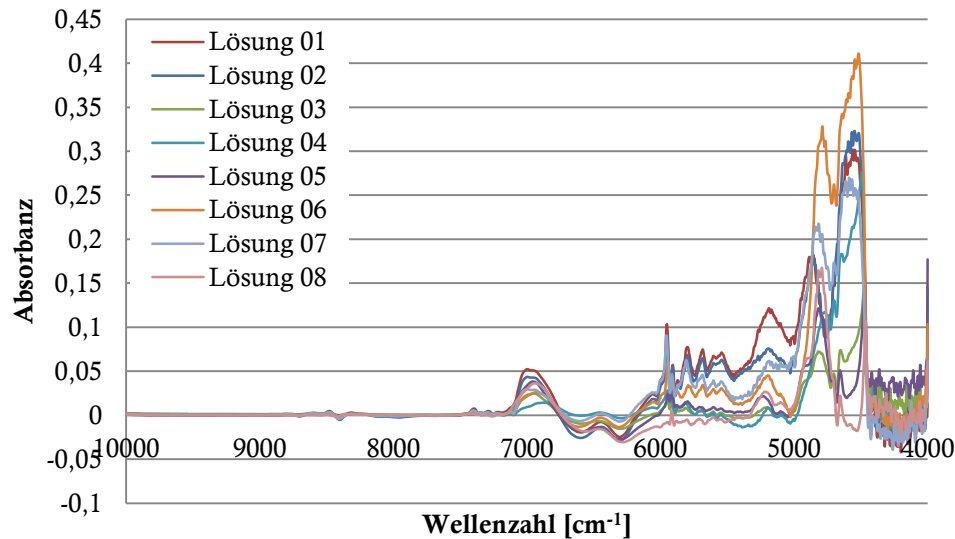


Abbildung 62: Differenzspektren der alternativ simulierten Spektren von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure

Ferner zeigt der Peakflächenvergleich (vgl. Kapitel 4.1.3.1) in Tabelle 8, dass die alternative Simulationsmethode insgesamt eine Abnahme der Abweichungen von über 65 % der Originalabweichungen bewirkt und gegenüber der Polynomregression eine Verbesserung von beinahe 50 % erreicht. Allerdings zeigt der immer noch relativ hohe Wert der Abweichungen, dass noch Verbesserungspotential besteht.

Tabelle 8: Peakflächenvergleich der Differenzspektren

Differenz- spektrum	Original	Mittelwert Polynome	Gewichtete Polynome	Alternative Simulation
Lösung 1	146	41	43	51
2	152	26	35	46
3	46	51	65	14
4	62	35	45	22
5	62	97	116	20
6	142	32	43	45
7	110	121	112	41
8	76	83	69	17
Gesamt	791	487	526	256

Mit diesem optimierten Ansatz zur Simulation der realen Spektren werden die übrigen ternären Gemische des Mischungsdreieckes simuliert.

4.5.3.3 Vollständige Simulation des Mischungsdreiecks IPA:IPA-Acetat:Essigsäure

Für einen verminderten Messaufwand ist es wichtig, dass einige ternäre Gemische ausreichen, um mit ihrer Hilfe den vollständigen Konzentrationsbereich (Mischungsdreieck) simulieren zu können. Die fehlenden 28 ternären, nicht vermessenen Kombinationen sind in Abbildung 63 dargestellt und werden, wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben, berechnet.

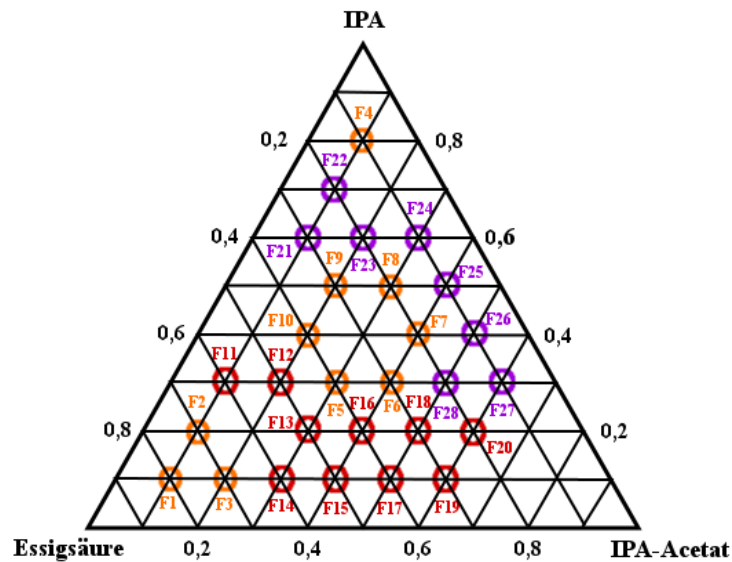


Abbildung 63: Mischungsdreieck von IPA:IPA-Acetat: Essigsäure, Simulation der Lösungen F1-F28

Die Aufschlüsselung der Gehalte der 28 Kombinationen sind in Tabelle 9 dargestellt. Die berechneten binären Gehalte für die ternären Kombinationen sind in Tabelle 63 im Anhang aufgeführt.

Tabelle 9: Aufschlüsselung der 28 übrigen Kombinationen des Mischungsdreiecks

Lösung	IPA [% vol.]	IPA-Acetat [% vol.]	Essigsäure [% vol.]	Lösung	IPA [% vol.]	IPA-Acetat [% vol.]	Essigsäure [% vol.]
F1	10	10	80	F15	10	40	50
F2	20	10	70	F16	20	40	40
F3	10	20	70	F17	10	50	40
F4	80	10	10	F18	20	50	30
F5	30	30	40	F19	10	60	30
F6	30	40	30	F20	20	60	20
F7	40	40	20	F21	60	10	30
F8	50	30	20	F22	70	10	20
F9	50	20	30	F23	60	20	20
F10	40	20	40	F24	60	30	10
F11	30	10	60	F25	50	40	10
F12	40	10	50	F26	40	50	10
F13	20	30	50	F27	30	60	10
F14	10	30	60	F28	30	50	20

Mit Hilfe aller 36 simulierten Spektren werden Kalibrationsmodelle erstellt um die Lösungen 1-8 sowie die Reinstoffe (IPA, IPA-Acetat und Essigsäure) vorherzusagen.

4.6 Erstellung eines Kalibrationsmodells mit simulierten Spektren

Mit Hilfe der Software The Unscrambler® werden die Kalibrationsmodelle mit unterschiedlichen Parametern erstellt, um das Modell mit der besten Vorhersage zu ermitteln. Die Vorhersage soll für alle drei Stoffkonzentrationen (IPA, IPA-Acetat und Essigsäure) für die Spektren der Lösungen 1-8 sowie der Reinstoffe IPA, Isopropylacetat und Essigsäure (Lösung 9-11) erfolgen. Es wurde für alle Modelle mit mittenzentrierten Daten und dem NIPALS-Algorithmus gerechnet sowie eine Cross-Validierung durchgeführt.

Die Kalibrationsmodelle unterscheiden sich hauptsächlich in den Parametern der Regressionsmethode. Da drei Zielgrößen (Konzentrationen) zu bestimmen sind, wird die PLS2 verwendet, die mehrere Zielgrößen in einem Modell vereinen kann. Die PLS1 wird in dreifacher Ausführung verwendet, da sie nur eine Zielgröße vorhersagt, was sowohl ein Vorteil als auch ein Nachteil gegenüber der PLS2 sein kann. Nachteilig ist der Bedarf von drei Modellen, vorteilhaft ist meist ein besseres Modell mit entsprechender Vorhersagekraft.

Außerdem wurden die Modelle über den vollständigen Wellenzahlenbereich (10000-4000 cm^{-1}) und mit Einschränkung (10000-5100 cm^{-1}) erstellt. Dies dient dem Vergleich, wie stark die beschriebene Wellenzahleinschränkung (Kapitel 3.3.7.1) ein Kalibrationsmodell beeinflusst. Der ausgeschlossene Wellenzahlbereich beinhaltet den Bereich der Totalabsorption, welcher keine Informationen enthält, sowie einen Teilbereich der stärksten Wechselwirkungen, die die Leistung des Kalibrationsmodells stark beeinflussen (vgl. Kapitel 4.3).

Die ausgewählten Datensätze für die Modelle enthielten vermessene Spektren, wie z.B. von Reinstoffen, binären und ternären Lösungen sowie simulierte Spektren. Verschiedene Kombinationen dieser Spektren wurden ebenfalls für die Modellerstellung verwendet und sind graphisch als Markierungen (Kreise, Ellipsen) in den Mischungsdreiecken in Abbildung 64 dargestellt.

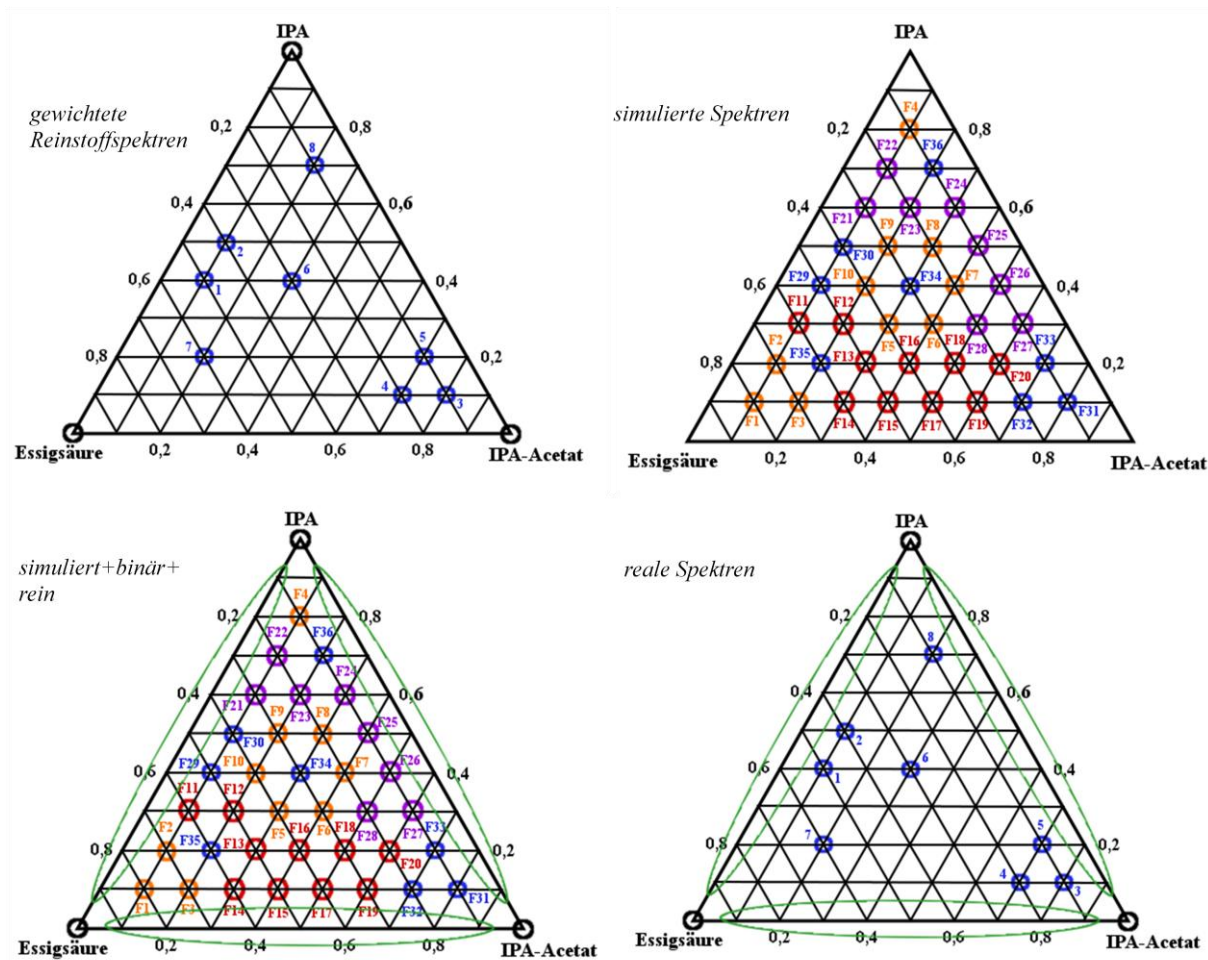


Abbildung 64: Übersicht der verwendeten Spektrenkombinationen für die Kalibrationsmodelle

Der Datensatz der *gewichteten Reinstoffspektren* besteht aus acht gewichteten Spektren (blau) sowie den Reinstoffspektren (schwarz), die die Ecken des Mischungsdreieckes bilden. Die

simulierten Spektren bestehen nur aus den ternären Spektren (innerhalb des Dreieckes), welche über die alternative Simulationsmethode berechnet wurden.

Die meisten Spektren besitzt der Datensatz *simuliert+binär+rein* und enthält alle simulierten Spektren (innerhalb des Dreieckes), sowie die binären Gemische, welche die Ränder (grüne Ellipsen) des Dreieckes darstellen sowie die Reinstoffspektren (schwarz), die die Ecken bilden. Die *realen Spektren* beinhalten Reinstoffspektren (schwarz), die binären Gemische (grün) sowie die acht gemessenen ternären Mischungen.

4.6.1 Vergleich von Vorhersage- und Referenzwert

Die bekannten Konzentrationen der vermessenen Lösungen 1-8 und der Reinstoffe (Lösung 9-11) sind in Tabelle 10 angegeben und werden als Referenz für alle Vorhersagen der Kalibrationsmodelle herangezogen. Desweiteren dienen die vermessenen Spektren als Ausgangsdaten für die Vorhersage.

Tabelle 10: Reale Konzentrationen der Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]	Essigsäure [mol L ⁻¹]
1	5,58	0,94	8,03
2	6,73	0,94	6,56
3	1,49	6,90	1,24
4	1,50	6,07	2,91
5	2,81	6,04	1,14
6	5,41	2,62	4,77
7	2,82	1,77	10,00
8	9,52	1,77	1,05
9	13,02	-	-
10	-	8,49	-
11	-	-	17,42

4.6.1.1 PLS2 im vollständigem Spektrum

Zunächst werden die Vorhersagen der PLS2 Modelle über das vollständige Spektrum betrachtet. Die *gewichteten Reinstoffspektren* sollten aufgrund der hohen beobachteten Abweichungen besonders schlechte Vorhersagen im Vergleich zu den Referenzwerten aufweisen. Die vorhergesagten Konzentrationen sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die gewichteten Reinstoffspektren, PLS2

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]	Essigsäure [mol L ⁻¹]
1	5,02	-0,03	10,79
2	6,17	-0,07	9,35
3	1,98	6,61	1,13
4	2,42	5,34	3,18
5	3,27	5,71	1,27
6	6,24	1,14	6,75
7	3,39	0,58	11,72
8	10,00	1,22	1,56
9	13,47	0,06	-0,69
10	0,15	8,61	-0,55
11	0,16	0,08	17,06

Es fallen direkt die negativen Konzentrationen von Isopropylacetat in Lösung 1 und 2 auf. Durch eine Bedingung, die keine negativen Werte zulässt, zeigen diese Lösungen korrekt keinen Gehalt an IPA-Acetat. Für einen besseren Vergleich werden die Konzentrationen direkt über Balkendiagramme (Abbildung 65-Abbildung 67) verglichen.

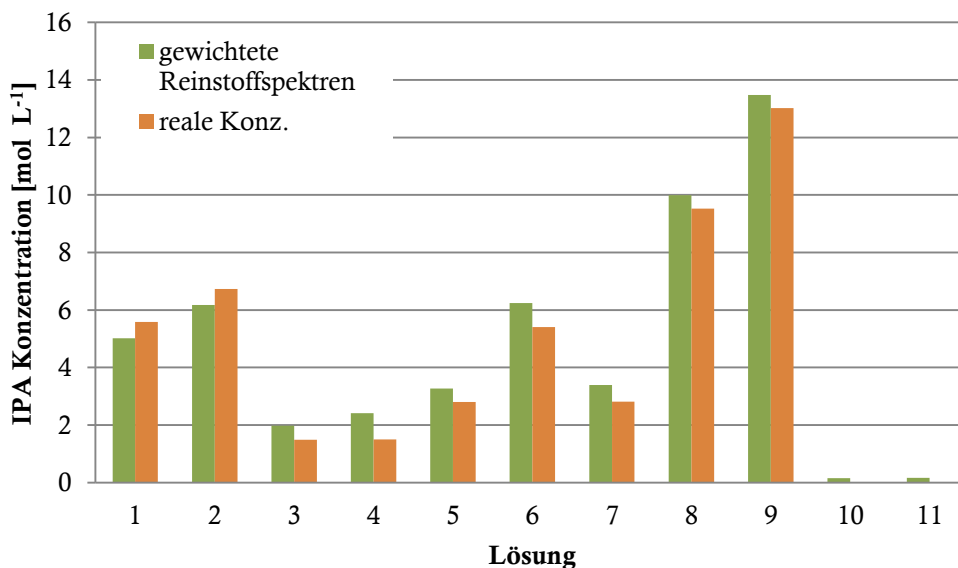


Abbildung 65: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA Konzentration (PLS2)

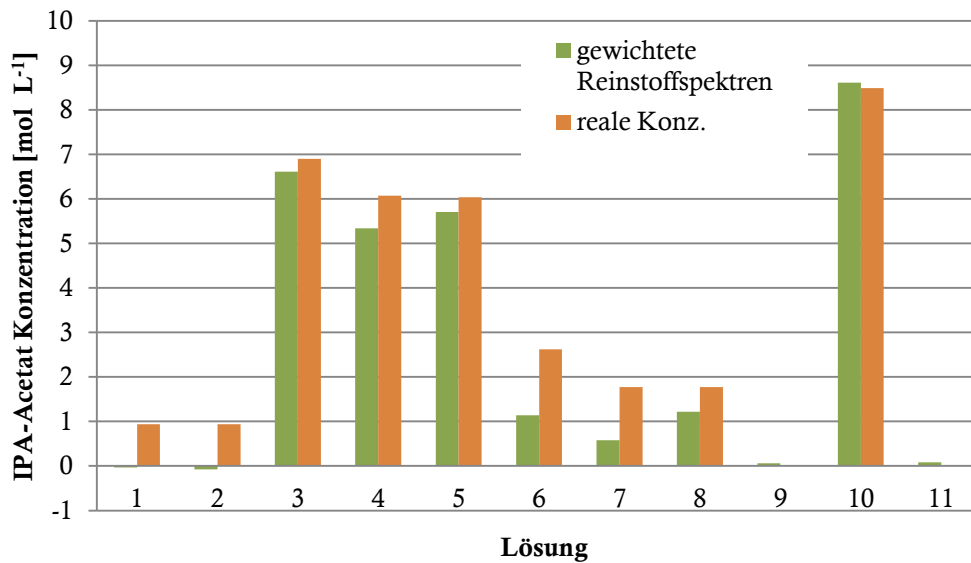


Abbildung 66: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA-Acetat Konzentration (PLS2)

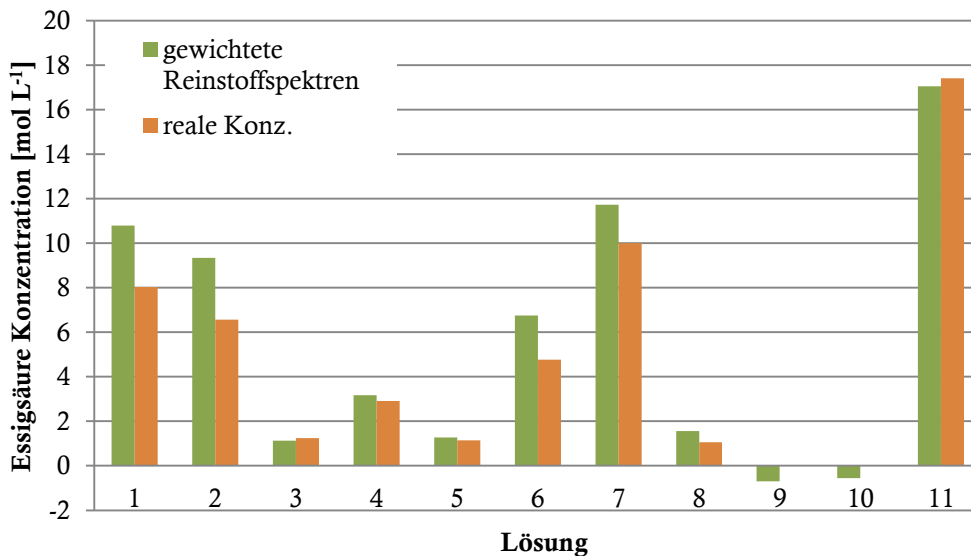


Abbildung 67: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, Essigsäure Konzentration (PLS2)

Die Vergleiche mit den Referenzwerten zeigen eindeutig große Fehler in der Vorhersage der Konzentrationen von IPA, Isopropylacetat und Essigsäure. Besonders die Prognosen für IPA-Acetat und Essigsäure (Abbildung 66 und Abbildung 67) zeigen große Mängel des Kalibrationsmodells. Diese Mängel sollen mit Hilfe der zuvor simulierten Wechselwirkungen und daraus gebildeten Spektren kompensiert werden.

Für die folgenden Modelle werden die Vorhersageergebnisse im Balkendiagramm für bessere Vergleichsmöglichkeiten zusammengefasst. Zudem werden nur die Kalibrationssets, die zu den besten Ergebnissen führen, dargestellt.

Das Kalibrationsset der *simulierten Spektren* besteht aus den 36 simulierten ternären Spektren. Das Set von *simuliert+binär+rein* entspricht den 36 simulierten Spektren plus 27 binären

Messspektren und den 3 Reinstoffspektren (insgesamt 66 Spektren). Die *realen Spektren* entsprechen den 27 binären Messspektren, den 3 Reinstoffspektren sowie den 8 vermessenen ternären Spektren (insgesamt 38 Spektren).

Erwartungsgemäß sollten die *realen Spektren* die beste Vorhersage liefern, da die Abweichungen in deren Spektren bereits enthalten und berücksichtigt sind. Für den besseren Vergleich sind die realen Spektren, die ebenfalls für die Vorhersage verwendet werden, untypischerweise im Kalibrationsmodell enthalten. Interessant ist jedoch, in welchem Ausmaß sie bessere Ergebnisse liefern als die simulierten Spektren.

Die vorhergesagten Konzentrationen der drei Regressionsmodelle werden in Tabelle 12-Tabelle 14 mit den realen Werten verglichen.

Tabelle 12: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für IPA Konzentration (PLS2)

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+ binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	5,24	5,31	5,38	5,58
2	6,37	6,39	6,50	6,73
3	1,49	1,25	1,14	1,49
4	1,94	1,59	1,58	1,50
5	2,94	2,78	2,70	2,81
6	6,24	6,06	6,19	5,41
7	3,46	3,46	3,47	2,82
8	9,99	10,06	10,03	9,52
9	13,21	13,45	13,27	13,02
10	-0,54	-0,74	-1,00	-
11	0,35	0,60	0,42	-

Die drei Kalibrationsmodelle scheinen relativ gute Vorhersagen für die IPA Konzentration zu erstellen. Auffällig sind Lösung 6 und 7, deren Konzentration für IPA in allen Modellen merklich zu hoch ausfällt. Eine graphische Darstellung ist in Abbildung 68 gegeben.

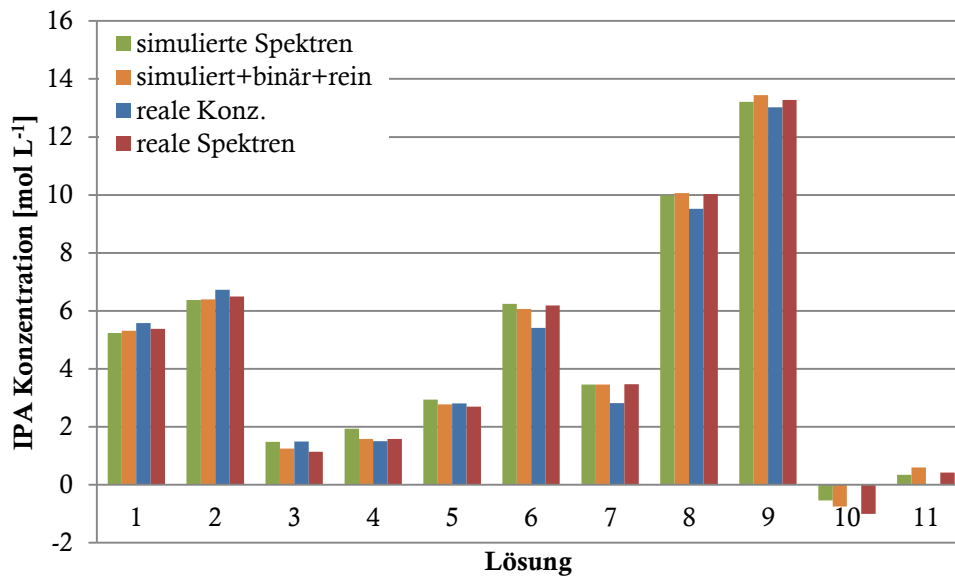


Abbildung 68: Vergleich der Vorhersage für die IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2

Anhand dieser Darstellung werden zudem die Abweichungen in Lösung 8 und 11 deutlich. Die negative Konzentration von Lösung 10 kann mit Hilfe einer Beschränkung, die keine negativen Gehalte zulässt, als nicht vorhanden angesehen werden.

In Tabelle 13 und Abbildung 69 sind die Vergleiche für die Isopropylacetat Konzentration aufgeführt.

Tabelle 13: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA-Acetat Konzentration (PLS2)

Lösung	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	0,55	0,49	0,69	0,94
2	0,47	0,43	0,77	0,94
3	7,00	6,99	6,97	6,90
4	5,83	5,88	6,15	6,07
5	6,06	6,03	6,03	6,04
6	1,67	1,69	2,17	2,62
7	1,22	1,19	1,29	1,77
8	1,58	1,51	1,61	1,77
9	0,49	0,37	0,23	-
10	8,95	8,91	8,57	8,49
11	0,83	0,72	0,29	-

Aus der Tabelle sind bereits deutlich zu niedrige Werte der Vorhersagen für Lösung 6 und 7 zu erkennen und werden in Abbildung 69 verdeutlicht.

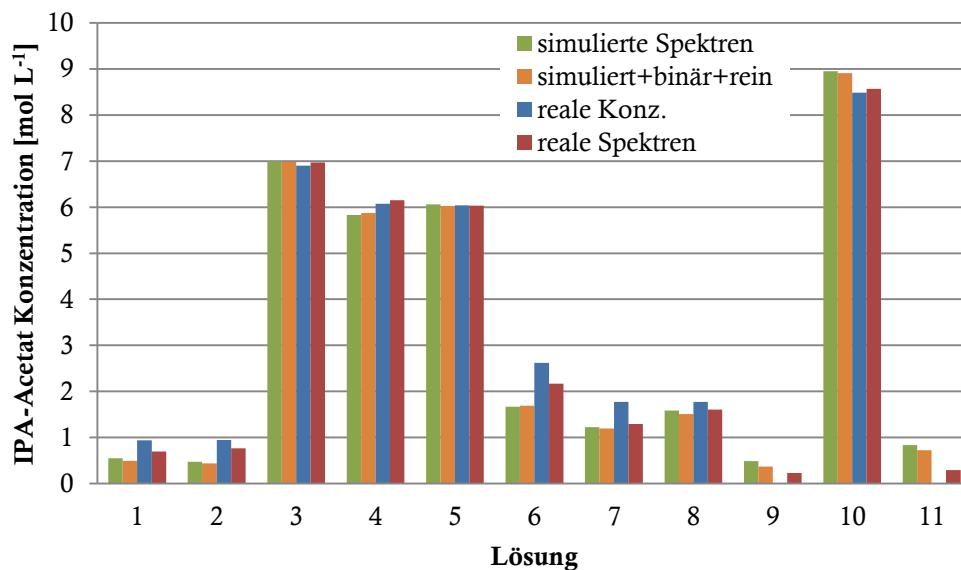


Abbildung 69: Vergleich der Vorhersage für die IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2

Anhand der graphischen Darstellung fällt ebenfalls der zu gering vorhergesagte Wert für Lösung 1 sowie für Lösung 2 auf. Lösungen 3-5 zeigen in allen Kalibrationssets gute Vorhersagen. Zuletzt werden die Konzentrationen für Essigsäure in Tabelle 14 und Abbildung 70 gegenübergestellt.

Tabelle 14: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die Essigsäure Konzentration (PLS2)

Lösung	Essigsäure [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	9,32	9,35	8,84	8,03
2	7,93	8,02	7,20	6,56
3	1,21	1,47	1,57	1,24
4	2,98	3,30	2,69	2,91
5	1,15	1,39	1,43	1,14
6	5,65	5,88	4,73	4,77
7	10,37	10,40	10,15	10,00
8	0,71	0,88	0,74	1,05
9	-1,44	-1,33	-0,75	-
10	-0,03	0,20	1,15	-
11	15,42	15,21	16,29	17,42

Die hohe Konzentration der reinen Essigsäure (Lösung 11) scheint in allen drei Modellen zu negativen Abweichungen zu führen. Im Gegensatz zu Lösung 1 und 2 deren vorhergesagte Werte deutlich über der realen Konzentration liegen.

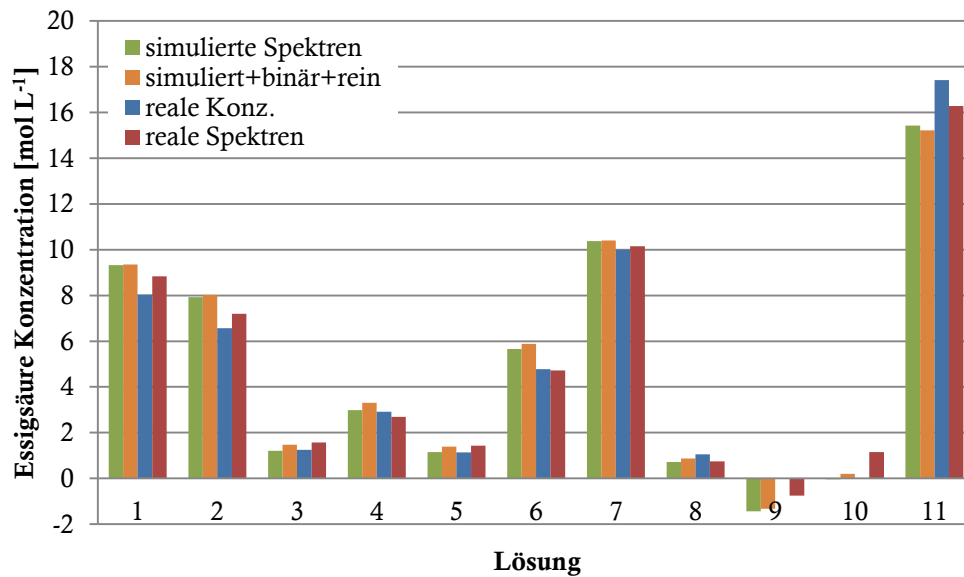


Abbildung 70: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2

Ferner werden keine starken Abweichungen von den realen Werten beobachtet, mit Ausnahme der negativen Konzentrationen für Lösung 9, die ebenfalls durch eine Beschränkung von negativen Werten eine korrekte Vorhersage für eine nicht vorhandene Substanz angibt.

Allgemein zeigen die realen Spektren, wie erwartet, bessere Vorhersagen als die anderen beiden Modelle. Jedoch sind die Unterschiede meist so gering, dass die anderen beiden Methoden durchaus Verwendung finden können.

Um die beschriebenen Kalibrationsmodelle zu verbessern, werden die Rahmenbedingungen verändert und mit Wellenzahl eingeschränkten Spektren gearbeitet.

4.6.1.2 PLS2 mit Wellenzahleinschränkung

Das Spektrum wird erst ab 5100 cm^{-1} genutzt, sodass die Wellenzahlen von 10000 bis 5100 cm^{-1} berücksichtigt werden. Der Spektrenbereich $<5100\text{ cm}^{-1}$ zeigt großes Rauschen und die in Kapitel 4.1.2 erwähnte Totalabsorption (vgl. Abbildung 9). Durch den Wegfall dieser Störfaktoren wird eine Verbesserung der Vorhersage erwartet. Für den Vergleich werden die gleichen Kalibrationssets wie in Kapitel 4.6.1.1 verwendet.

Zunächst wird erneut das Kalibrationsset der gewichteten Reinstoffspektren mit Wellenzahleinschränkung betrachtet, um festzustellen, ob das neue Kalibrationsmodell die beabsichtigte Verbesserung aufweist. In Tabelle 15 sind die vorhergesagten Konzentrationen gezeigt.

Tabelle 15: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die gewichteten Reinstoffspektren, PLS2 >5100 cm⁻¹

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]	Essigsäure [mol L ⁻¹]
1	4,11	0,91	10,07
2	5,06	1,03	8,56
3	1,44	7,18	0,69
4	1,60	6,23	2,43
5	2,38	6,51	0,80
6	4,31	2,81	5,89
7	2,10	1,73	11,06
8	8,79	2,20	1,15
9	13,47	0,06	-0,69
10	0,15	8,61	-0,55
11	0,16	0,08	17,06

Abbildung 71-Abbildung 73 zeigen die Vergleiche zu den realen Konzentrationen von IPA, Isopropylacetat und Essigsäure. Für IPA zeigen besonders Lösung 3 und 4 stark verbesserte Werte.

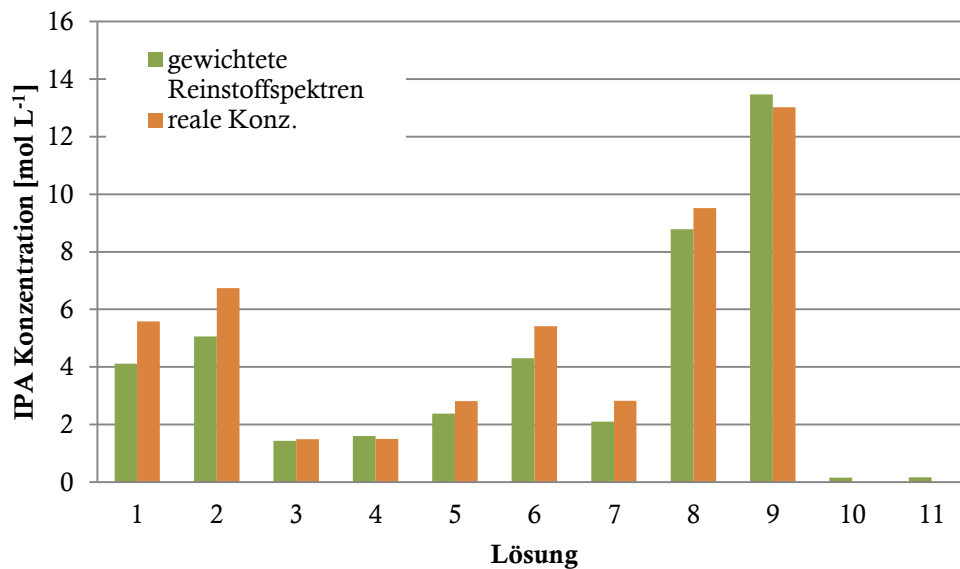


Abbildung 71: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA Konzentration, PLS2 >5100 cm⁻¹

Die Vorhersagen für die IPA-Acetat Konzentrationen haben sich für alle Lösungen stark verbessert (vgl. Abbildung 66 und Abbildung 72).

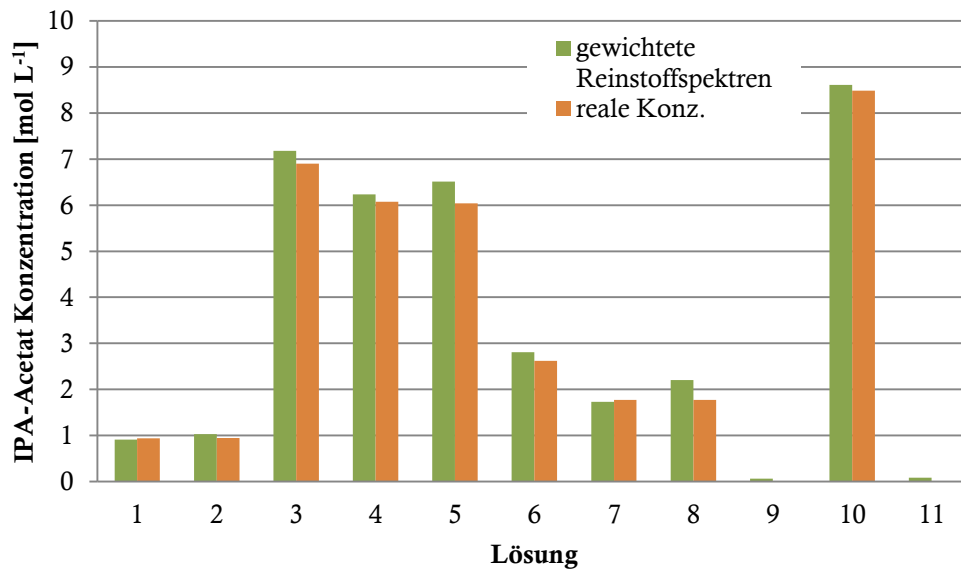


Abbildung 72: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA-Acetat Konzentration, PLS2 >5100 cm⁻¹

Die prognostizierten Essigsäure-Werte konnten alle verbessert werden, allerdings in sehr geringem Maße (Abbildung 73). Ein direkter Vergleich der Kalibrationsmodelle ist in Kapitel 4.6.2 zu finden.

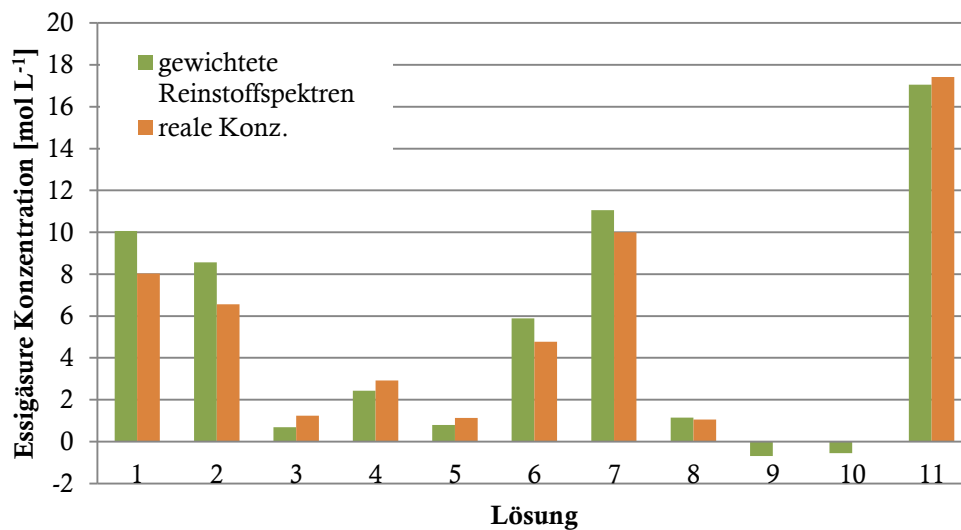


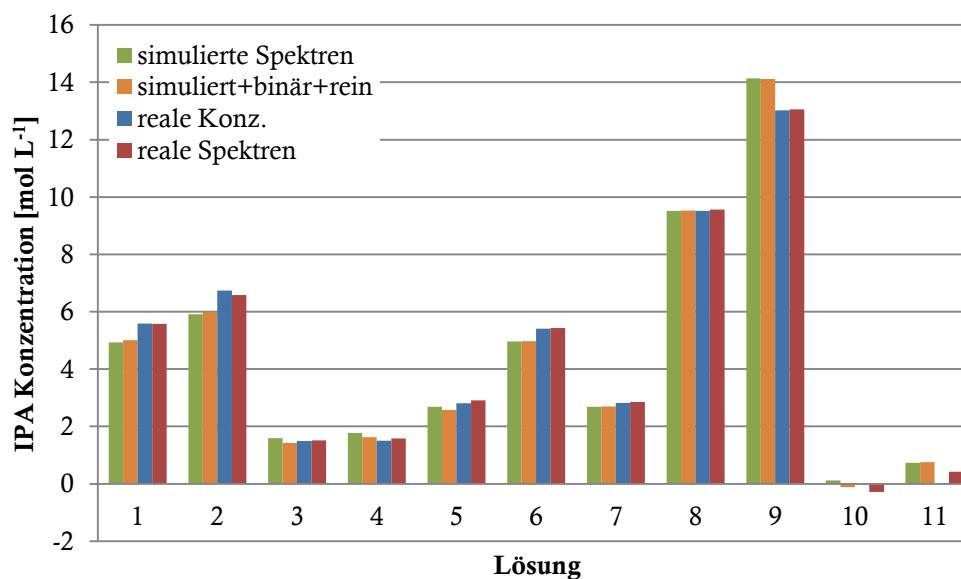
Abbildung 73: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, Essigsäure Konzentration, PLS2 >5100 cm⁻¹

Da das Kalibrationsmodell für die gewichteten Reinstoffspektren, also das Kalibrationsset mit den schlechtesten Voraussetzungen, bereits durch eine simple Wellenzahleinschränkung deutliche Verbesserungen zeigt, sollten die anderen Kalibrationssets eine noch stärkere Optimierung aufweisen. Der Vergleich der IPA Konzentrationen für die drei Kalibrationssets *simulierte Spektren*, *simuliert+binär+rein* und *reale Spektren* ist in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA Konzentration (PLS2 >5100 cm⁻¹)

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	4,93	5,01	5,58	5,58
2	5,91	5,99	6,58	6,73
3	1,59	1,43	1,52	1,49
4	1,77	1,62	1,58	1,50
5	2,69	2,57	2,91	2,81
6	4,97	4,98	5,44	5,41
7	2,68	2,70	2,85	2,82
8	9,52	9,52	9,56	9,52
9	14,14	14,12	13,06	13,02
10	0,12	-0,12	-0,28	-
11	0,74	0,76	0,42	-

Für Lösung 1 und 2 sowie 6 und 9 fällt auf, dass nur die Vorhersage des Kalibrationssets *reale Spektren* gute Werte für die IPA Konzentration liefert. Die anderen beiden Sets liefern abweichende, jedoch zueinander ähnliche Werte. Aus Abbildung 74 gehen sehr gute Prognosen für die Lösungen 3, 4, 7, 8 und 10 hervor. Die Konzentrationsvorhersage aller drei Kalibrationssets zeigt für Lösung 11 niedrige Werte an, obwohl kein IPA vorhanden ist.

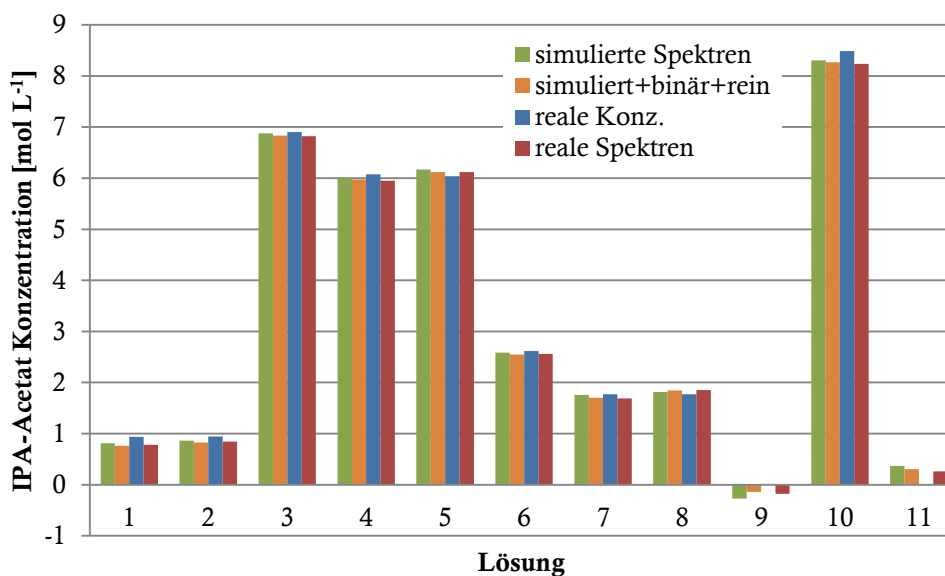
Abbildung 74: Vergleich der Vorhersage für die IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2 >5100 cm⁻¹

Das gleiche Phänomen für Lösung 11 ist bei der IPA-Acetat Vorhersage zu sehen (Tabelle 17). Dessen ungeachtet, sind die Vorhersagen durch alle drei Kalibrationssets sehr gut.

Tabelle 17: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA-Acetat Konzentration (PLS2 >5100 cm⁻¹)

Lösung	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]			reale Konz.
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+ binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	
1	0,81	0,76	0,78	0,94
2	0,86	0,82	0,85	0,94
3	6,88	6,84	6,82	6,90
4	6,01	5,97	5,95	6,07
5	6,17	6,12	6,12	6,04
6	2,59	2,55	2,56	2,62
7	1,76	1,70	1,69	1,77
8	1,81	1,85	1,85	1,77
9	-0,27	-0,14	-0,18	-
10	8,31	8,27	8,24	8,49
11	0,37	0,30	0,26	-

In Abbildung 75 sind für die Prognose von Lösung 1 und 10 im Verhältnis zu den restlichen Vorhersagen größere Abweichungen zu sehen, die jedoch nicht gravierend sind.

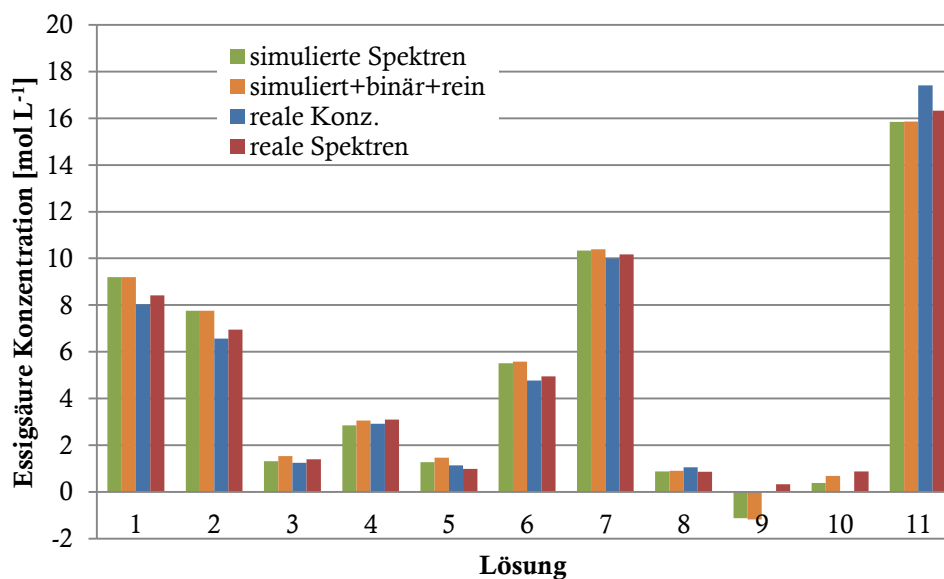
Abbildung 75: Vergleich der Vorhersage für IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2 >5100 cm⁻¹

Die Vorhersagen der Essigsäure Konzentration weichen im Gegensatz zur IPA und IPA-Acetat-Vorhersage stärker von den realen Werten ab, wie in Tabelle 18 zu erkennen ist.

Tabelle 18: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die Essigsäure Konzentration (PLS2 >5100 cm⁻¹)

Essigsäure-Acetat [mol L ⁻¹]				
Lösung	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	9,20	9,20	8,41	8,03
2	7,76	7,76	6,95	6,56
3	1,31	1,54	1,39	1,24
4	2,85	3,05	3,09	2,91
5	1,27	1,47	0,99	1,14
6	5,51	5,58	4,94	4,77
7	10,34	10,39	10,17	10,00
8	0,88	0,90	0,86	1,05
9	-1,13	-1,18	0,32	-
10	0,39	0,68	0,87	-
11	15,84	15,86	16,33	17,42

Durch die graphische Darstellung (Abbildung 76) der Vorhersagen werden die schlechteren Ergebnisse offensichtlich. Die Vorhersage für Lösung 11 zeigt hier erneut abweichende Werte. Dies ist zu erwarten, da es sich um eine PLS2 Regression handelt und ein Modell für alle Zielgrößen erstellt wird. Die zu niedrigen Werte für die reine Essigsäure (Lösung 11) lassen sich deshalb durch die Prognosen der zu niedrigen Gehalte für IPA und IPA-Acetat erklären. Dennoch sind die Konzentrationsvorhersagen der Kalibrationsmodelle für Lösung 3, 4, 5, 7, 8 sehr gut.

Abbildung 76: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2 >5100 cm⁻¹

Insgesamt sind die Vorhersagen für das Kalibrationsset *reale Spektren* wie erwartet durch die Wellenzahleinschränkung verbessert worden. Aber auch die anderen beiden Kalibrationssets zeigen eindeutig bessere Vorhersagen als ohne Wellenzahleinschränkung.

4.6.1.3 PLS1 im vollständigen Spektrum

Neben der PLS2 sollen auch die Kalibrationssets mit der PLS1 analysiert werden. Da die PLS1 nur eine Zielgröße bestimmen kann, sind für jedes Kalibrationsset drei PLS1-Modelle nötig. Daher ist anzunehmen, dass die Vorhersage besser ist als die der PLS2. Es wird zunächst wieder das Kalibrationsset und die Vorhersage der *gewichteten Reinstoffspektren* dargestellt. In Tabelle 19 sind die Vorhersagen der drei PLS1 Modelle für die *gewichteten Reinstoffspektren* für das gesamte Spektrum gezeigt.

Tabelle 19: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die *gewichteten Reinstoffspektren*, PLS1

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]	Essigsäure [mol L ⁻¹]
1	5,02	-0,03	10,79
2	6,17	-0,07	9,35
3	1,98	6,61	1,13
4	2,42	5,34	3,18
5	3,27	5,71	1,27
6	6,24	1,14	6,75
7	3,39	0,58	11,72
8	10,00	1,22	1,56
9	13,47	0,06	-0,69
10	0,15	8,61	-0,55
11	0,16	0,08	17,06

Der Vergleich mit den realen Konzentrationen ist graphisch durch Abbildung 77-Abbildung 79 gegeben.

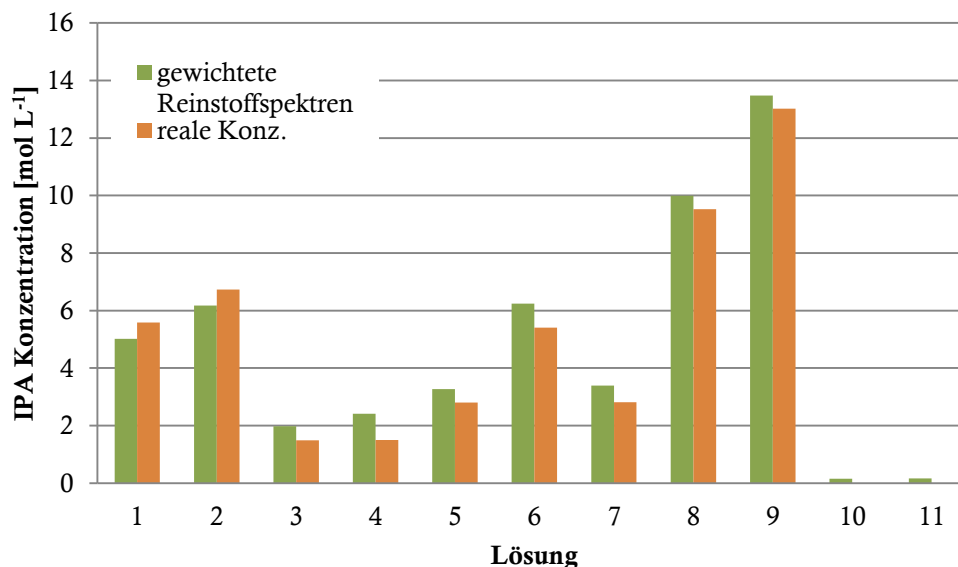


Abbildung 77: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA Konzentration (PLS1)

Die vorhergesagten IPA Konzentrationen für Lösung 1-7 weichen stark von der realen Konzentration ab. Lösung 8 und 9 weisen geringere Vorhersagefehler auf. Lösung 10 und 11 sind korrekt als Lösungen ohne IPA-Gehalt erkannt worden. Zudem ist eine Systematik in den Vorhersagen zu erkennen. Die Vorhersagen von Lösung 1 und 2 mit der geringsten IPA-Acetat Konzentration liegen niedriger als die realen Konzentrationen. Gegenteilig verhält es sich bei den Prognosen zu Lösung 3-9, deren Komponentenzusammensetzung sehr unterschiedlich ist und dort kein Zusammenhang identifiziert werden kann.

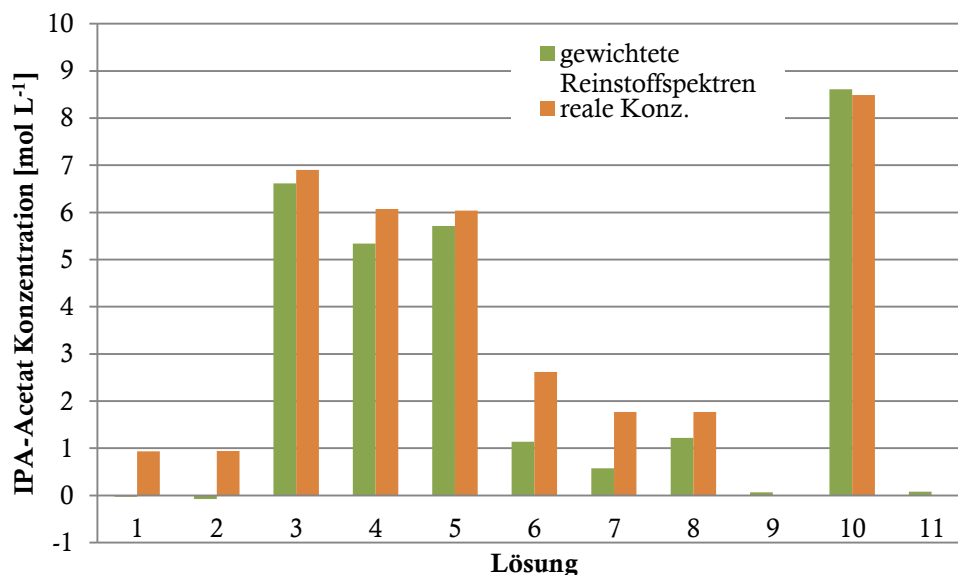


Abbildung 78: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA-Acetat Konzentration (PLS1)

Die Prognose für Isopropylacetat (Abbildung 78) zeigt große Vorhersagefehler bei den Lösungen 1 und 2 sowie 6-8. Lösungen 3-5 weichen weniger von den realen Werten ab. Wie in der IPA-Vorhersage scheinen die Reinstoffspektren (Lösung 9-11) auch für die IPA-Acetat-Vorhersage gute Ergebnisse zu liefern.

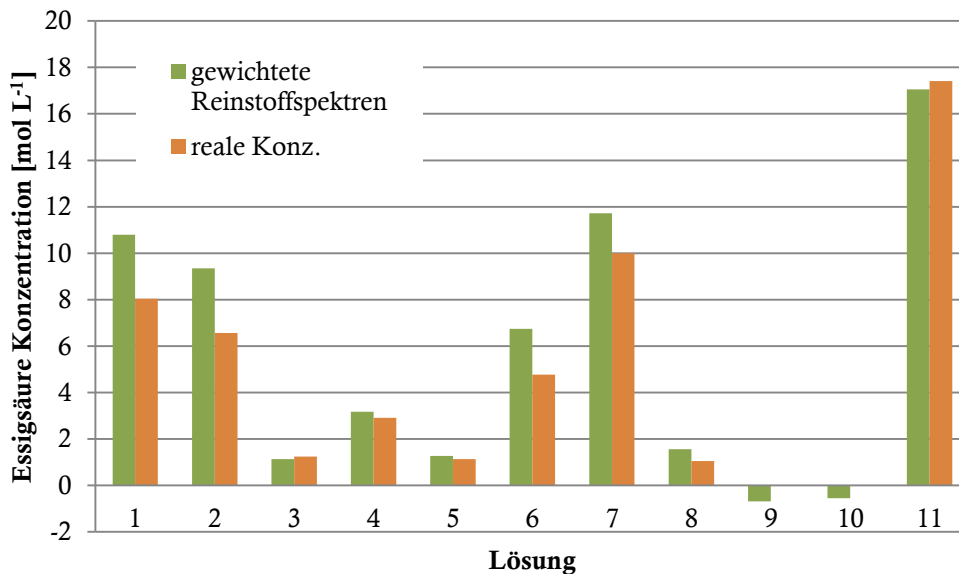


Abbildung 79: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, Essigsäure Konzentration (PLS1)

Erneut kann das Kalibrationsmodell die Konzentrationen der Reinstoffspektren (Lösung 9-11), unter Berücksichtigung der Bedingung der nicht negativen Konzentrationen, gut prognostizieren. Lösung 3-5 sowie 8 liefern leicht abweichende Werte. Die Vorhersagen von Lösung 1, 2, 6 und 7 sind stark abweichend.

Zusammenfassend liefert das PLS1 Modell für die gewichteten Spektren ähnliche Ergebnisse wie das PLS2 Modell. Ob die Wellenzahleinschränkung für das PLS1 Modell ähnlich gute Auswirkungen zeigt wie zuvor bei dem PLS2 Modell ist in Kapitel 4.6.1.4 dargestellt.

Die Ergebnisse der Vorhersage für die Kalibrationssets *simulierte Spektren*, *simuliert+binär+rein* und *reale Spektren* sind in Tabelle 20-Tabelle 22 für den Vergleich dargestellt.

Tabelle 20: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA Konzentration (PLS1)

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	5,24	5,82	5,80	5,58
2	6,37	6,89	6,94	6,73
3	1,49	1,50	1,51	1,49
4	1,93	1,64	1,77	1,50
5	2,94	3,13	3,06	2,81
6	6,23	6,03	6,04	5,41
7	3,46	3,32	3,13	2,82
8	9,99	9,87	9,74	9,52
9	13,22	12,38	12,35	13,02
10	-0,52	-0,62	-0,68	-
11	0,35	0,51	0,20	-

Die PLS1-Kalibrationsmodelle zeigen keine gravierenden Abweichungen von der realen Konzentration. Die Vorhersagen von *simuliert+binär+rein* und *realen Spektren* weisen für Lösung 9 recht niedrige Konzentrationen auf, wohingegen die der *simulierten Spektren* gute Ergebnisse liefern. Zur besseren Veranschaulichung ist der Vergleich in Abbildung 80 graphisch abgebildet.

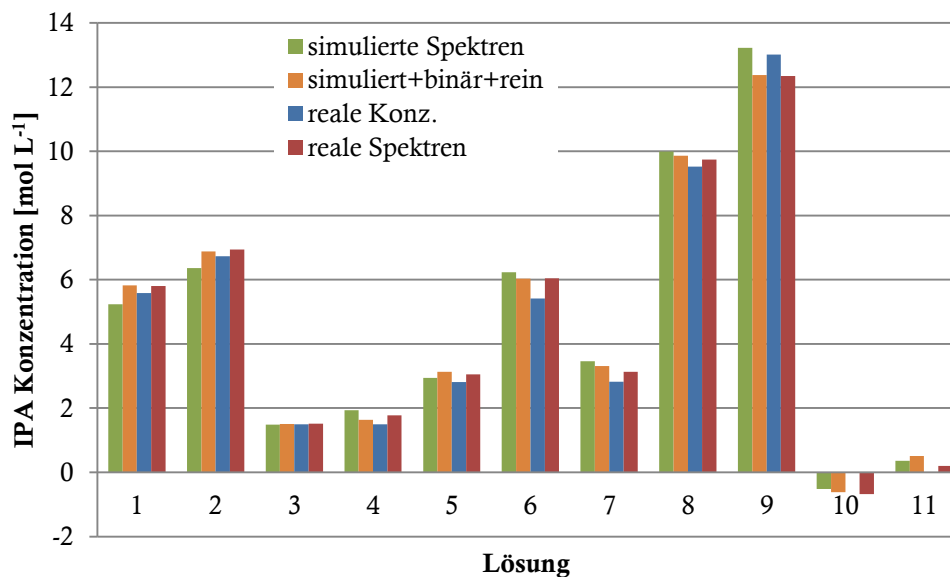


Abbildung 80: Vergleich der Vorhersage für die IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1

Es ist keine Regelmäßigkeit in den Vorhersagefehlern der Kalibrationssets zu finden. Insgesamt scheint die Vorhersage für die IPA Konzentration geringfügig zu schwanken.

In Tabelle 21 sind Lösung 6 und 7 auffällig, deren Vorhersagewerte für alle drei Modelle deutlich niedriger ausfallen als die realen Isopropylacetat Konzentrationen.

Tabelle 21: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA-Acetat Konzentration (PLS1)

Lösung	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]			reale Konz.
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+ binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	
1	0,56	0,52	0,58	0,94
2	0,50	0,48	0,56	0,94
3	6,99	6,98	6,98	6,90
4	5,85	5,92	5,96	6,07
5	6,06	6,03	6,02	6,04
6	1,70	1,76	1,85	2,62
7	1,23	1,21	1,26	1,77
8	1,58	1,51	1,56	1,77
9	0,45	0,32	0,37	-
10	8,92	8,86	8,80	8,49
11	0,81	0,65	0,65	-

Des Weiteren sind die Prognosen aller Kalibrationssets für die Lösungen 3-5 gut, wie Abbildung 81 verdeutlicht.

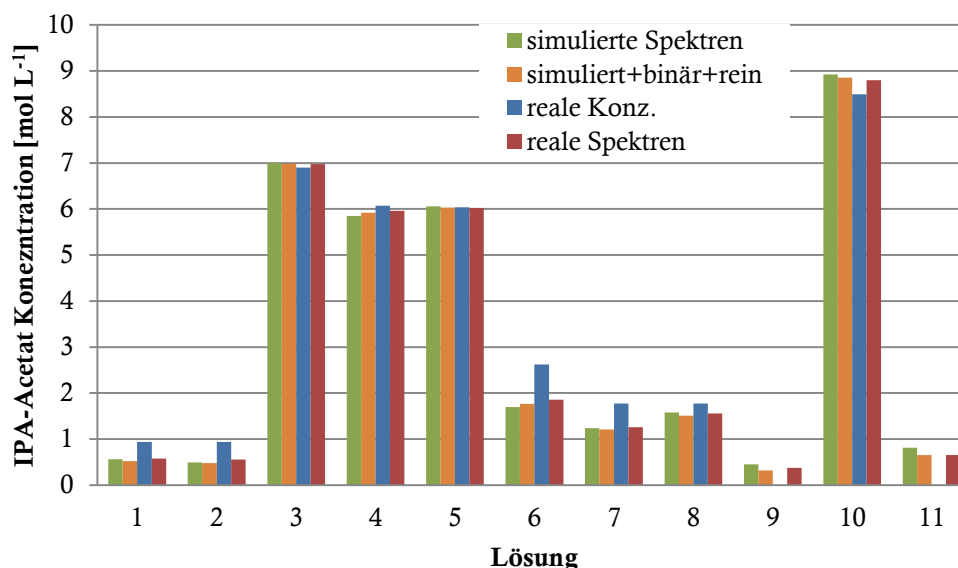


Abbildung 81: Vergleich der Vorhersage für die IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1

Auffällig sind zudem Lösung 1 und 2 sowie 6-8, deren vorhergesagte IPA-Acetat Konzentrationen aller Kalibrationsmodelle zu niedrig ausfallen.

Während die Essigsäure Konzentration von Lösung 7 durch die drei Kalibrationsmodelle sehr gut vorhergesagt wird (Tabelle 22).

Tabelle 22: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die Essigsäure Konzentration (PLS1)

Lösung	Essigsäure [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+ binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	9,29	8,76	8,78	8,03
2	7,88	7,11	7,12	6,56
3	1,23	1,49	1,55	1,24
4	2,97	2,59	2,64	2,91
5	1,16	1,35	1,39	1,14
6	5,60	4,68	4,65	4,77
7	10,35	10,15	10,15	10,00
8	0,72	0,84	0,75	1,05
9	-1,39	-0,43	-0,61	-
10	0,03	1,12	1,19	-
11	15,46	16,36	16,38	17,42

Alle Kalibrationsmodelle zeigen für Lösung 1 und 2 zu hohe Konzentrationen an, wohingegen für Lösung 11 zu niedrige Konzentrationen vorhergesagt werden, was in Abbildung 82 zu sehen ist. Lösung 9, die keine Essigsäure enthält, wird von allen Modellen mit negativen Werten prognostiziert, was im weitesten Sinne zutrifft und durch eine Beschränkung, die keine negativen Gehalte zulässt, zum richtigen Ergebnis führt. Jedoch wird Lösung 10, die ebenfalls keinen Gehalt an Essigsäure aufweist, von den Kalibrationssets *simuliert+binär+rein* und *reale Spektren* mit einem relativ hohen Gehalt vorhergesagt. Nur das Kalibrationsmodell der *simulierten Spektren* zeigt eine so niedrige Konzentration an, dass sie als Null gesehen werden kann.

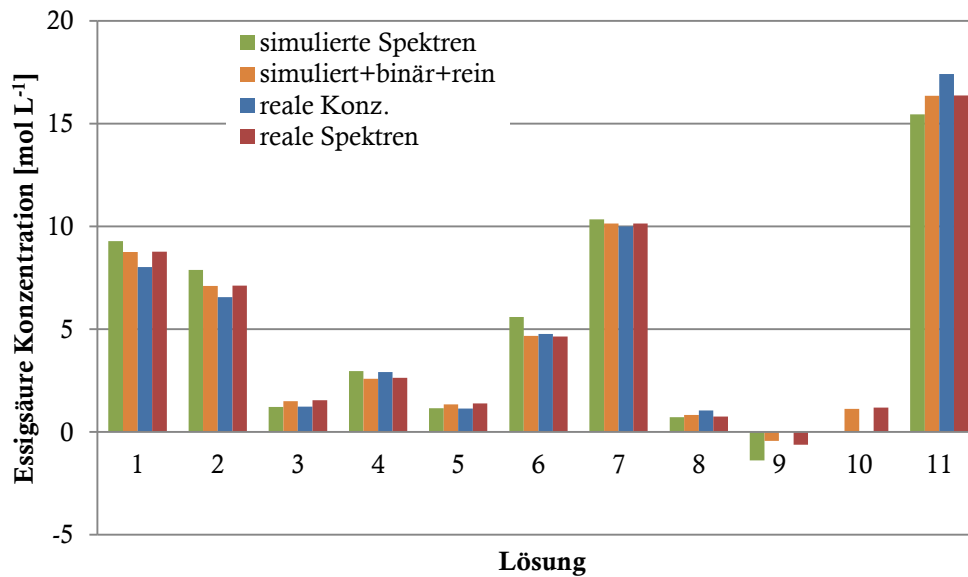


Abbildung 82: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1

Insgesamt scheinen mit Hilfe der PLS1 im vollständigen Spektrum ähnlich gute Vorhersagen möglich zu sein, wie mit der PLS2. Wie stark ausgeprägt sich die Verbesserungen in dieser Modellart mit einer Wellenzahleinschränkung widerspiegeln, wird im folgenden Kapitel 4.6.1.4 aufgezeigt.

4.6.1.4 PLS1 mit Wellenzahleinschränkung

Um die Auswirkung der Wellenzahleinschränkung mit denen aus Kapitel 4.6.1.2 vergleichen zu können, wird das gleiche Intervall des Spektrums ($10000\text{-}5100\text{ cm}^{-1}$) gewählt. Es wird zunächst das Kalibrationsset der gewichteten Reinstoffspektren mit der erwarteten Optimierung betrachtet.

Tabelle 23 zeigt die Prognose für die drei Zielkonzentrationen, die über eine PLS1 mit eingeschränktem Wellenzahlbereich bestimmt wurden.

Tabelle 23: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die gewichteten Reinstoffspektren, PLS1 >5100 cm⁻¹

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]	Essigsäure [mol L ⁻¹]
1	4,11	0,91	10,07
2	5,06	1,03	8,56
3	1,44	7,18	0,69
4	1,60	6,23	2,43
5	2,38	6,51	0,80
6	4,31	2,81	5,89
7	2,10	1,73	11,06
8	8,79	2,20	1,15
9	13,47	0,06	-0,69
10	0,15	8,61	-0,55
11	0,16	0,08	17,06

In Abbildung 83 ist klar zu erkennen, dass die Vorhersage für Lösung 3 und 4 hervorragend ist. Ebenfalls gute Ergebnisse sind für Lösung 8-11 sowie 5 zu sehen. Im Vergleich weisen die Vorhersagen für Lösungen 1, 2 und 6 deutlich stärkere Abweichungen zur realen Konzentration auf.

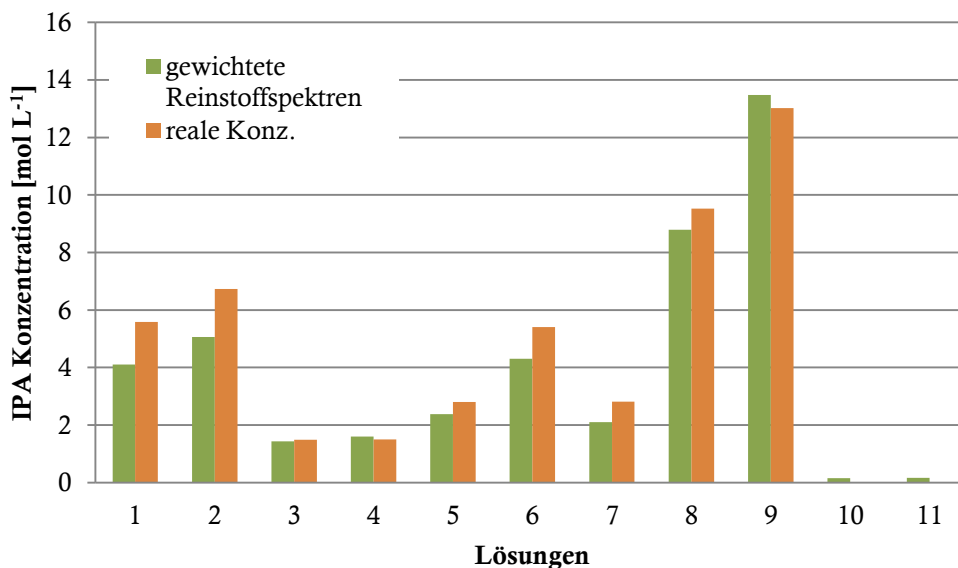


Abbildung 83: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA Konzentration (PLS1 >5100 cm⁻¹)

Die vorhergesagten Konzentrationen von IPA-Acetat (Abbildung 84) zeigen alle geringe Abweichungen. Die Gehalte für Lösung 1 und 2 werden augenscheinlich sehr gut durch das Kalibrationsmodell prognostiziert.

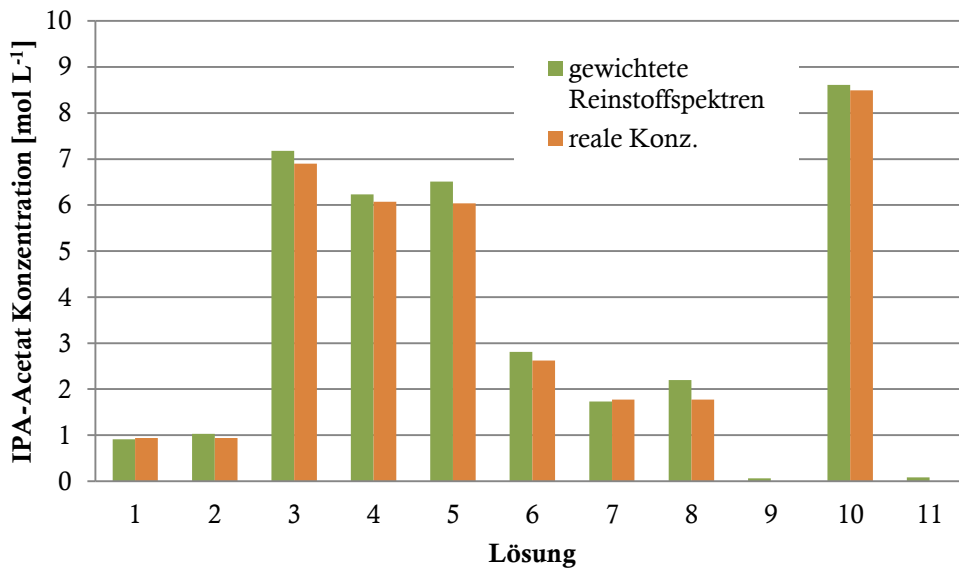


Abbildung 84: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, IPA-Acetat Konzentration (PLS1 >5100 cm⁻¹)

Die in Abbildung 85 gezeigte Vorhersage für die Essigsäure Konzentration zeigt für Lösung 1 und 2 sowie 6 und 7 relativ hohe Vorhersagefehler. Die Reinstoffspektren 9-11 werden gut vorhergesagt, wenn die negativen Gehalte durch eine Bedingung als Null angesehen werden.

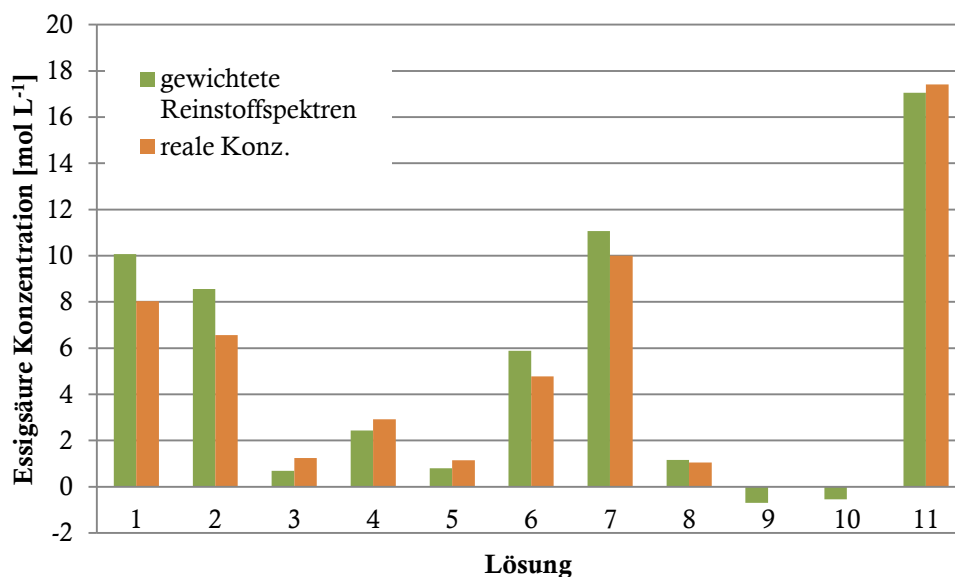


Abbildung 85: Überprüfung der Vorhersage der gewichteten Reinstoffspektren, Essigsäure Konzentration (PLS1 >5100 cm⁻¹)

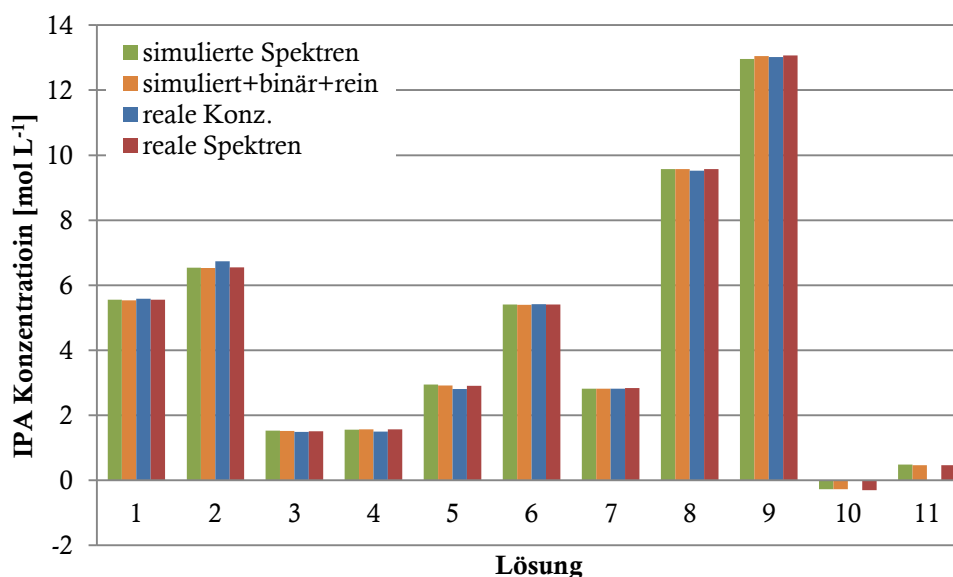
Insgesamt zeigt das PLS1 Modell für Essigsäure die größten Vorhersagefehler. Allerdings sind die Vorhersagen dieser Modelle deutlich besser als die der vorausgehenden PLS1 Modelle. Die Güte ähnelt dem PLS2 Modell mit Wellenzahleinschränkung.

In Tabelle 24 sind die Vorhersagen der Kalibrationssets *simulierte Spektren*, *simuliert+binär+rein* und *reale Spektren* gegenüber den realen Konzentrationswerten dargestellt.

Tabelle 24: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA Konzentration (PLS1 >5100 cm⁻¹)

Lösung	IPA [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	5,55	5,54	5,56	5,58
2	6,54	6,53	6,55	6,73
3	1,53	1,52	1,51	1,49
4	1,56	1,57	1,57	1,50
5	2,94	2,92	2,91	2,81
6	5,41	5,40	5,41	5,41
7	2,81	2,82	2,84	2,82
8	9,57	9,57	9,57	9,52
9	12,95	13,04	13,06	13,02
10	-0,27	-0,27	-0,30	-
11	0,49	0,47	0,47	-

Anhand der tabellarischen Werte kann von einer hervorragenden Vorhersage für alle drei Kalibrationsmodelle und allen Lösungen ausgegangen werden. Diese sehr guten Ergebnisse werden durch die graphische Darstellung der Daten unterstrichen (Abbildung 86). Die gering vorhergesagten Konzentrationen für Lösung 11 ohne IPA ist die einzige Schwachstelle der Modelle.

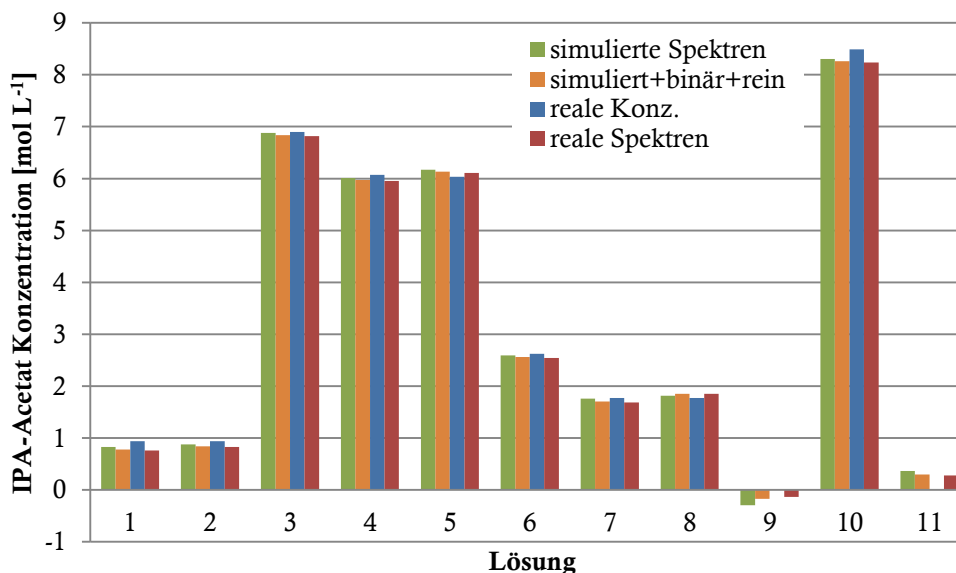
Abbildung 86: Vergleich der Vorhersage für IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1 >5100 cm⁻¹

Die Vorhersagen des Isopropylacetat-Gehaltes (Tabelle 25) sind ähnlich gut, wie die von IPA. Die negativen Konzentrationen können wie bei der IPA Vorhersage auch als Null angesehen werden und leisten damit eine korrekte Vorhersage.

Tabelle 25 Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für IPA-Acetat Konzentration (PLS1 >5100 cm⁻¹)

Lösung	IPA-Acetat [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+ binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	0,82	0,78	0,76	0,94
2	0,87	0,84	0,83	0,94
3	6,88	6,84	6,82	6,90
4	6,01	5,97	5,95	6,07
5	6,17	6,13	6,11	6,04
6	2,59	2,56	2,54	2,62
7	1,76	1,70	1,69	1,77
8	1,82	1,85	1,85	1,77
9	-0,29	-0,17	-0,13	-
10	8,30	8,26	8,24	8,49
11	0,36	0,29	0,28	-

Abbildung 87 unterstreicht die sehr gute Vorhersagekraft der drei Kalibrationsmodelle. Jedoch zeigt auch hier die Prognose von Lösung 11 geringe Gehalte an IPA-Acetat, obwohl es in keiner Konzentration vorliegt.

Abbildung 87: Vergleich der Vorhersage für die IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1 >5100 cm⁻¹

Die Vorhersagekraft der Modelle für Essigsäure (Tabelle 26) scheint nicht fehlerlos zu sein wie die der IPA- und IPA-Acetat-Kalibrationsmodelle. Bereits die Vorhersage von Lösung 1 zeigt zu hohe Gehalte für alle drei Kalibrationssets. Und erneut lassen sich Vorhersagefehler für Lösung 11 beobachten, da die prognostizierten Werte zu niedrig ausfallen.

Tabelle 26: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für Essigsäure Konzentration (PLS1 >5100 cm⁻¹)

Lösung	Essigsäure [mol L ⁻¹]			
	<i>simulierte Spektren</i>	<i>simuliert+ binär+rein</i>	<i>reale Spektren</i>	reale Konz.
1	9,17	8,43	8,38	8,03
2	7,73	6,97	6,91	6,56
3	1,32	1,39	1,38	1,24
4	2,86	3,09	3,08	2,91
5	1,26	0,99	0,98	1,14
6	5,49	4,96	4,91	4,77
7	10,34	10,19	10,15	10,00
8	0,87	0,86	0,87	1,05
9	-1,10	0,29	0,35	0,00
10	0,41	0,85	0,86	0,00
11	15,86	16,35	16,38	17,42

Abbildung 88 verdeutlicht die schlechtere Vorhersagekraft für die Essigsäure Konzentration im Vergleich zur Vorhersage von IPA und IPA-Acetat. Allerdings ist das Modell gegenüber den vorausgehenden Kalibrationsmodellen verbessert.

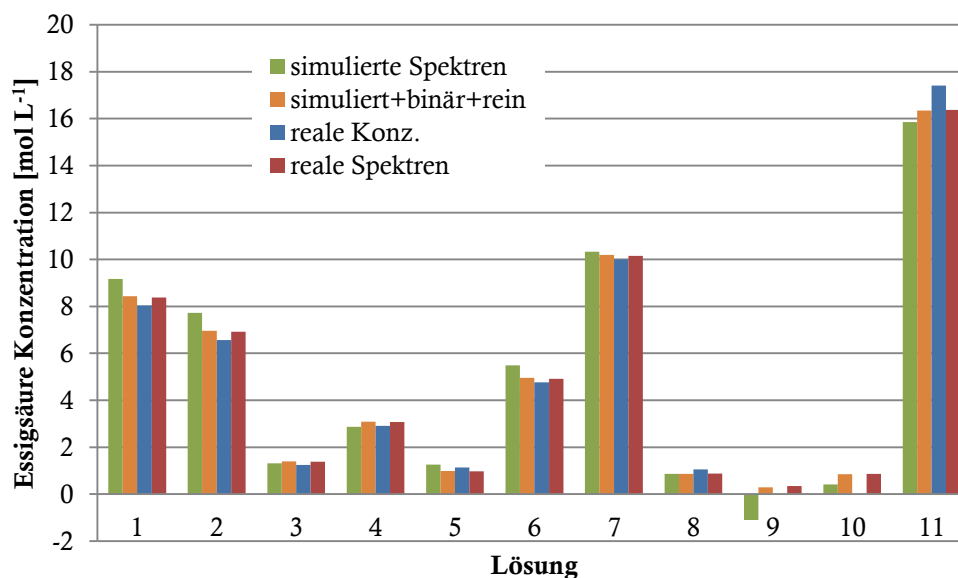


Abbildung 88: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1 >5100 cm⁻¹

Ungeachtet welches Kalibrationsset gewählt wird, resultieren sehr gute Vorhersagen für die Konzentrationen von IPA, Isopropylacetat und Essigsäure. Dies kann für die Kalibrationsmodelle der PLS2 mit Wellenzahleinschränkung jedoch nicht gesagt werden. Dort zeigte das Kalibrationsset der realen Spektren die besten Vorhersagen. Bei einem

Vergleich der Beträge der prozentualen Abweichungen wird dieser Unterschied im nächsten Kapitel verdeutlicht.

4.6.2 Vergleich des prozentualen Vorhersagefehlers

Für einen übersichtlichen Vergleich der Kalibrationsmodelle werden die prozentualen Abweichungen zum realen Wert in Tabelle 27 aufgeführt. Dabei handelt es sich um die Summen der Beträge aller Abweichungen aus den Konzentrationsvorhersagen (Kapitel 4.6.1), was dementsprechend für die drei Komponenten je 11 Lösungen sind.

Tabelle 27: Summe der Beträge der prozentualen Abweichungen von der realen Konzentration

Summe der Beträge der prozentualen Abweichungen [%]				
Kalibrationsset	<i>gewichtete</i>	<i>simulierte</i>	<i>simuliert+</i>	<i>reale</i>
Parameter	<i>Reinstoffspektren</i>	<i>Spektren</i>	<i>binär+rein</i>	<i>Spektren</i>
PLS2	777	380	420	304
PLS2 bis 5100 cm⁻¹	387	201	245	132
PLS1	777	369	344	335
PLS1 bis 5100 cm⁻¹	387	140	132	132

Anhand dieser Rechnung kann die Güte der Kalibrationsmodelle bestimmt werden. Wie bereits vermutet, entspricht das Kalibrationsmodell der PLS1 in seiner Qualität ungefähr dem der PLS2. Jedoch ist im Kalibrationsset von *simuliert+binär+rein* mit der PLS1 eine starke Verbesserung der Vorhersagekraft zu sehen. Außerordentlich gut sind die stark optimierten Vorhersagen der Kalibrationssets *simulierten Spektren* und *simuliert+binär+rein* bei der PLS1-Analyse mit Wellenzahleinschränkung. Sie entsprechen in ihrer Güte den Vorhersagen der realen Spektren. Die Verringerung der Vorhersagefehler für *simuliert+binär+rein* von durchschnittlich 13 % auf 4 % pro Probe (Tabelle 28), unterstreicht die erzielte Optimierung. Die durchschnittlichen Vorhersagefehler konnten durch die Modelloptimierung schließlich in allen Kalibrationssets um mindestens die Hälfte reduziert werden.

Tabelle 28: Durchschnittliche prozentuale Abweichung je Probe von der realen Konzentration

durchschnittliche prozentuale Abweichung je Probe [%]				
Kalibrationsset	<i>gewichtete</i>	<i>simulierte</i>	<i>simuliert+</i>	<i>reale</i>
Parameter	<i>Reinstoffspektren</i>	<i>Spektren</i>	<i>binär+rein</i>	<i>Spektren</i>
PLS2	24	12	13	9
PLS2 bis 5100 cm⁻¹	12	6	7	4
PLS1	24	11	10	10
PLS1 >5100 cm⁻¹	12	4	4	4

Diese Ergebnisse zeigen, dass allein mit binären Messungen und daraus simulierten ternären Spektren, ein gleichwertiges Kalibrationsmodell, gegenüber den realen Spektren, erstellt werden kann.

Durch Labormessungen ist es somit möglich ein Kalibrationsset für ein ternäres Gemisch herzustellen, welches bereits nicht-Linearitäten berücksichtigt, die durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Zur Erstellung werden nur die Reinstoffspektren sowie die Spektren der binären Gemische benötigt, aus denen die binären Wechselwirkungsspektren (Differenzspektren) gebildet werden. Nach Umrechnung der ternären Konzentrationen in die binären Konzentrationspendants können die Wichtungsfaktoren für die binären Wechselwirkungsspektren bestimmt werden. Diese erfahren eine erneute quadratische Wichtung und Normierung, aufgrund der beobachteten quadratischen Abhängigkeit der Abweichungen, bevor sie zu den gewichteten Reinstoffspektren (theoretischen Spektren) addiert werden. Es resultieren simulierte NIR-Spektren, die auch für ein stark wechselwirkendes ternäres Gemisch (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure) sehr viel schwächere Abweichungen (Abnahme >50 %) zeigen als die gewichteten Reinstoffspektren.

Des Weiteren kann die Optimierung der Regressionsmethode die Vorhersagekraft erhöhen. Da die binären Messspektren und die Reinstoffspektren für die Berechnung der Wechselwirkungen vorliegen müssen, können sie direkt mit den simulierten ternären Spektren für das Kalibrationsmodell verwendet werden (Kalibrationsset: *simuliert+binär+rein*). Dies ist mit einem verringerten Chemikalien- und Messaufwand verbunden.

4.7 Vorschrift zur Spektrengenerierung

Folgend sind die zwei beschriebenen Vorgehensweisen zur Spektrengenerierung in zwei Fließdiagrammen dargestellt. Am Ende dieser Vorschriften steht jeweils die Erstellung des multivariaten Kalibrationsmodells mit Hilfe der generierten Spektren sowie die Optimierung dieses Kalibrationsmodells. Details zu den einzelnen Schritten finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

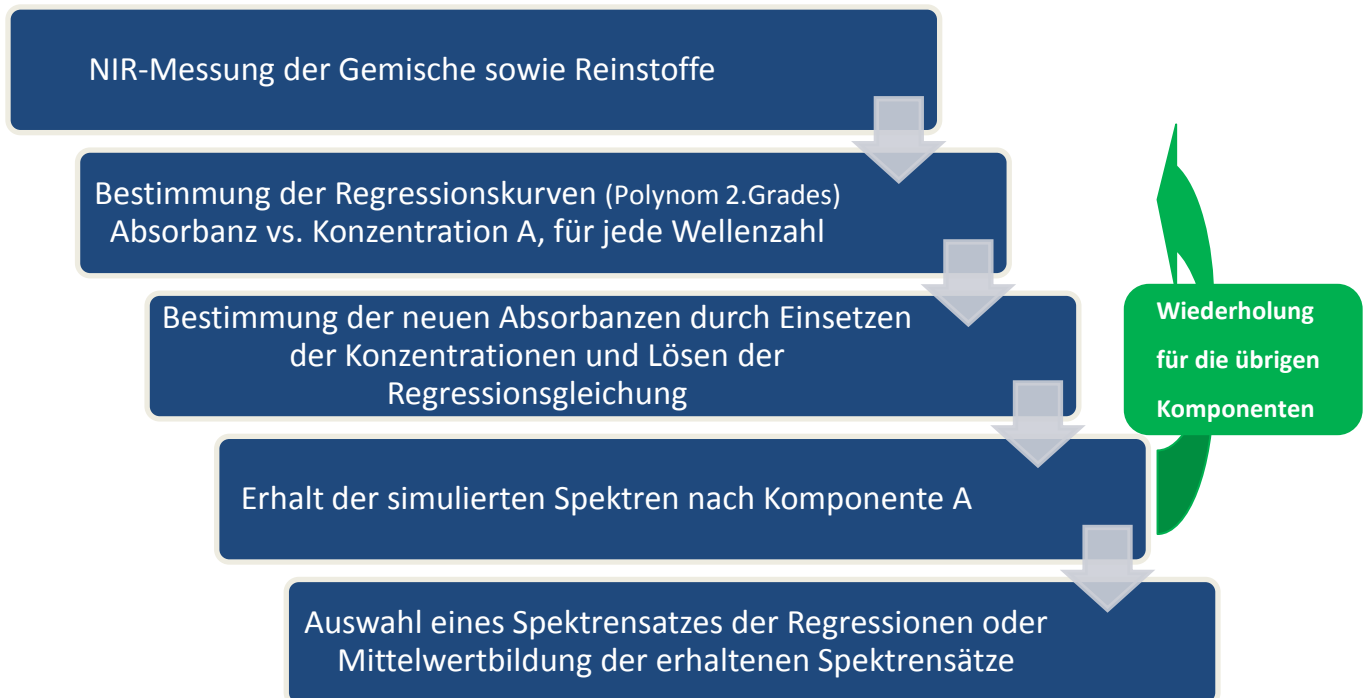


Abbildung 89: Vorschrift zur Generierung von Spektren mittels Polynomregression (Kapitel 4.5.2)



Abbildung 90: Vorschrift zur alternativen Spektrengenerierung (Kapitel 4.5.3)

Die alternative Simulationsmethode (Kapitel 4.5.3) erzielt im vollständigen Konzentrationsbereich (0-100 % vol.) bessere Ergebnisse als die Polynomregression (Kapitel 4.5.2). Durch das „nearest neighbour“-Prinzip werden kleine Ausschnitte des Konzentrationsbereiches betrachtet, sodass ein lokaler linearer fit die realen Spektren exakter abbildet. Die Polynomregression fitted den vollständigen Konzentrationsbereich, wodurch die Messspektren nur angenähert werden können, sodass eher Abweichungen auftreten als bei der alternativen Spektrengenerierung.

Diese Methoden der Spektrengenerierung können besonders für den Batchprozess von Bedeutung sein. Mit mehreren kleinen Modellen, die jeweils nur einen kleinen Konzentrationsbereich abdecken, können die kritischen Produktionsschritte überwacht werden. Besonders am Reaktionsende sind gute Vorhersagen des Kalibrationsmodells sehr wichtig.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Additivität der Spektren, für die per NIR untersuchten Stoffgemische, nicht vollständig gegeben ist. Es sind Differenzen zwischen den gewichteten Reinstoffspektren und den realen Messspektren zu beobachten. Die daraus entwickelte Theorie der Assoziatbildung [AB] wurde mathematisch belegt sowie Möglichkeiten zur Entstehung von intermolekularen Wechselwirkungen, basierend auf chemischen Grundlagen, theoretisch dargestellt. Insbesondere stark polare Substanzen, wie Säuren, zeigen eine große Neigung zur Assoziatbildung, was sich in den dargestellten Differenzspektren widerspiegelt.

Der Einfluss der Assoziatbildung auf ein Kalibrationsmodell, basierend auf der PLS, wurde ebenfalls untersucht. Durch Auftragung der Loadings wurde festgestellt, dass die Hauptinformationen für die Hauptkomponenten aus dem spektralen Bereich stammen, in dem ebenfalls die stärksten Wechselwirkungen zu finden sind. Unter Berücksichtigung dieser Einflüsse konnte, basierend auf der Polynomregression, eine Methode entwickelt werden, welche die realen Spektren inklusive Wechselwirkungen in binären Gemischen erfolgreich nachstellen kann. Bei der anschließenden Anwendung auf ein ternäres Stoffgemisch mit starken Protonendonatoren (Säuren), stieß die Methode der Polynomregression jedoch an ihre Grenzen. Die Messspektren von binären Stoffgemischen als auch von ternären ohne Säuren, konnten allerdings sehr gut nachgestellt werden. Es wurde wenig Informationsverlust bei der Methode beobachtet, sodass vermutet wird, dass nur wenige Wechselwirkungen über die angenommenen Assoziat-Kombinationen (AB+AC+BC) hinausgehen. Dies gilt jedoch nur wenn kein Protonendonator zugegen ist. Für einen eingeschränkten Konzentrationsbereich eines ternären Gemisches mit Protonendonator sollte die Polynomregression dennoch zur Spektrengenerierung anwendbar sein.

Um den vollständigen Konzentrationsbereich eines komplexen ternären Gemisches, mit stark polaren Substanzen, über eine Kalibration abbilden zu können, wurde die alternative Rechenvorschrift zur Spektrengenerierung entwickelt. Hier sind, anders als bei der Polynomregression, welche ternäre Gemische benötigt, nur binäre Gemische und die Reinstoffspektren erforderlich, um Messspektren eines ternären Gemisches präzise nachstellen zu können. Insgesamt sind für diese Methode nur 30 Messlösungen (27 binäre Mischungen, 3 Reinstoffe) erforderlich, um das gewünschte Kalibrationsmodell zu erstellen. Durch die sehr kurze Analysenzeit von FT-NIR-Geräten ist dies ein äußerst geringer Laboraufwand, um eine vollständige und gleichzeitig robuste Kalibration für ein komplexes

ternäres Gemisch zu erhalten. Bereits geringe Änderungen der multivariaten Regressionsmethode (PLS1, PLS2) und die vorgenommene Wellenzahleinschränkung wirkten sich positiv auf die Vorhersageergebnisse der betrachteten Modelle aus, deren Güte anhand von Referenzwerten überprüft wurde.

Durch die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ist es möglich, über eine geringe Anzahl von Labormessungen und anschließender Spektrensimulation ein robustes Kalibrationsmodell zu erstellen, dessen Vorhersagekraft mit einem auf realen Spektren basierenden Modell vergleichbar ist. Somit sind die *real time* Prozesskontrolle sowie eine Erstkalibration über Labormessungen für den Batchprozess schneller realisierbar. Des Weiteren können nicht-Linearitäten, beispielsweise Schwankungen in der Zusammensetzung von Rohstoffen, über diese Art Laborkalibration berücksichtigt und ausgeglichen werden.

Insbesondere „*out of specification*“ Spektren können durch die entwickelte Spektrensimulation generiert werden. Diese sind für ein industriell genutztes Kalibrationsmodell, irrelevant ob Batch- oder Konti-Prozess, besonders wertvoll, aber schwer zugänglich. Die Möglichkeit den Kalibrationsbereich und gleichzeitig die Varianz des Modells mit Hilfe der generierten Spektren vergrößern zu können ist von sehr großem Vorteil.

6. Ausblick

Der Vergleich von Vorhersage- zu Referenzkonzentration zeigt das große Potential der neu entwickelten Kalibrationsmethode. Jedoch zeigen die Differenzspektren der alternativen Simulationsmethode mittels binärer Wechselwirkungen, trotz Optimierung noch Abweichungen, die insbesondere die Charakteristika der starken Alkohol:Säure-Wechselwirkungen aufweisen. Diese können nur durch eine Anpassung der Wichtung der einzelnen binären Wechselwirkungen korrigiert werden, die aktuell auf der quadratischen Konzentrationsabhängigkeit der Abweichungen beruht.

Der größte zeitliche Aufwand liegt in den Berechnungen und der Auswahl der korrekten binären Wechselwirkungslösungen, aus denen die ternären Wechselwirkungen zusammengestellt werden. Durch die Implementierung in eine Software kann der Rechenaufwand automatisiert und minimiert werden. Des Weiteren können über eine automatisierte Simulation des entwickelten *soft modelings* eine größere Anzahl an Spektren für das Kalibrationsmodell produziert werden, was die Robustheit des Modell verbessert. Dafür könnten die Konzentrationsintervalle der simulierten Spektren kleiner als 10 % vol. gewählt werden, um mehr simulierte Daten für die Kalibrationssets zu erstellen.

Die Kalibration über den vollständigen Konzentrationsbereich des Mischungsdreiecks ist für die Implementierung in einen Prozess nicht unbedingt nötig. Im kontinuierlichen Prozess würde die Kalibration im „soll“ Bereich genügen. Aber auch im Batch-Prozess könnte das Reaktionsende nur mit einem Ausschnitt des Dreiecks bestimmt werden. Dafür wäre es zweckmäßig, die Anzahl der simulierten Spektren zu erhöhen, indem kleinere Intervalle gewählt werden, um die Robustheit des Modells nicht zu verringern. Ebenso kann es von Vorteil sein, einen großen Konzentrationsbereich zu kalibrieren, um „*out of specification*“ Vorfälle zu erkennen und zu vermeiden, falls diese im Modell enthalten sind.

Die Abweichungen gleicher Stoffklassen zeigten deutliche Trends untereinander, sodass sie den Spielraum der neuen Kalibrationsmethode erweitern könnten. An dieser Stelle sollten andere Kombinationen innerhalb der Stoffklassen eingesetzt werden, um die Tauglichkeit des Kalibrationsmodells zu überprüfen und seine Einsatzmöglichkeit ggf. zu erweitern. Aber auch die Erweiterung des Stoffgemisches von ternär zu quartär besitzt Forschungspotential, um das Simulationsvermögen der entwickelten Methode in diesem Bereich festzustellen.

Des Weiteren ist die Übertragung auf einen realen Batchprozess von besonderer Bedeutung, um zu prüfen, inwiefern das *soft modeling* die nicht-Linearitäten ausgleichen kann und das

PLS-Modell somit nur noch Reaktionsparameter wie Temperatur- und Druckeinfluss modellieren muss. Daneben wäre ein Modell, welches Druck und Temperatureinflüsse ausgleichen kann ebenfalls von wissenschaftlichem und praktischem Interesse.

7. Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Einstellungen

Spektralphotometer:

- FT-NIR Perkin Elmer
 Detektor DTGS
 Beamsplitter CaF₂
 OPD Velocity: 0,3 cm/sec
 Class II Laser Produkt: HeNe 633 nm < 0,4 mW
 Software: Spectrum

Tabelle 29: Messparameter für die NIR-Messungen

Background	Leere Küvette
Schichtdicke	5 mm Quarzglas Küvette
Messbereich	10000- 4000 cm ⁻¹
Intervall	4 cm ⁻¹
Auflösung	8 cm ⁻¹
Anzahl der Messungen (Akkumulation)	10

- FT-IR- Jasco 4200 mit ATR-Einheit
 Software: Specta manager 2.0

Tabelle 30: Messparameter für die ATR-IR-Messungen

Background	Luft
Messbereich	4000-1000 cm ⁻¹
Intervall	2 cm ⁻¹

Weitere Geräte:

- Analysenwaage, Sartorius AG

Software:

- The Unscrambler® 10.2, Camo Process AS, Oslo, Norwegen
- Microsoft® Office Excel® 2007, Microsoft Corporation, Redmond, USA

7.2 Chemikalien

- 1-Butanol, p.a. 99,5 %, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- 2-Butanol, GC-Grade, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
- Aceton, HPLC-Grade, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Essigsäure, p.a. 96 %, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Ethanol, p.a. 99,8 %, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Ethylacetat, HPLC-Grade, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
- Heptan, LC-MS Grade, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
- Hexadecan, 99 %, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
- Hexanol, p.s. 98 %, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Isooctan, HPLC-Grade, AppliChem, Darmstadt, D
- Isopropylacetat (IPA-Acetat), 98 %, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
- Isopropylalkohol (IPA), UV/IR-Grade, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- Isopropylmyristate (IPM), BASF Personal Care and Nutrition GmbH, Düsseldorf, D
- Propionsäure, p.s. 99,5 %, Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, D
- tert-Butanol, p.a. 99 %, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D

7.2.1 Binäre Gemische

Die binären Gemische wurden aus den oben genannten Chemikalien im Maßstab von 10 mL (Messkolben) hergestellt. Die Gehalte der ersten Substanz wurden mittels Messpipette festgelegt und die Ergebnisse der Feinwaage dokumentiert. Der Gehalt der zweiten Komponente wurde über die Feinwaage bestimmt, da durch Volumenkontraktion ggf. mehr Substanz benötigt wurde um ein definiertes Volumen zu erhalten. Die Gemische wurden noch am Tag der Herstellung vermessen um etwaige Verluste durch Verdampfen möglichst gering zu halten.

Die gewünschten Gehalte in % vol., Einwaagen und daraus resultierenden Konzentrationen [mol L^{-1}] der Lösungen sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Die folgenden Kalibrationsreihen (Tabelle 31-Tabelle 59) wurden für die NIR-Messungen verwendet.

Tabelle 31: IPA:IPM Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		IPM		IPA	IPM
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8159	0	-	13,01	-
2	90	7,1127	10	0,7809	11,84	0,29
3	80	6,3050	20	1,6830	10,49	0,62
4	70	5,5543	30	2,4814	9,24	0,92
5	60	4,7571	40	3,3261	7,92	1,23
6	50	3,9536	50	4,2220	6,58	1,56
7	40	3,1865	60	5,0388	5,30	1,86
8	30	2,3730	70	5,9322	3,95	2,19
9	20	1,5922	80	6,7949	2,65	2,51
10	10	0,8009	90	7,6350	1,33	2,82
11	0	-	100	8,5034	-	3,14

Tabelle 32: IPM:1-Butanol Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPM		1-Butanol		IPM	1-Butanol
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,616	0	-	3,19	-
2	90	7,602	10	0,832	2,81	1,12
3	80	6,774	20	1,633	2,50	2,20
4	70	5,974	30	2,395	2,21	3,23
5	60	5,123	40	3,200	1,89	4,32
6	50	4,217	50	4,056	1,56	5,47
7	40	3,397	60	4,854	1,26	6,55
8	30	2,576	70	5,614	0,95	7,57
9	20	1,760	80	6,391	0,65	8,62
10	10	0,925	90	7,182	0,34	9,69
11	0	-	100	8,073	-	10,89

Tabelle 33: IPM:2-Butanol Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPM		2-Butanol		IPM	2-Butanol
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,6412	0	-	3,20	-
2	90	7,6246	10	0,8057	2,82	1,09
3	80	6,7888	20	1,601	2,51	2,16
4	70	6,0038	30	2,3355	2,22	3,15
5	60	5,1577	40	3,1472	1,91	4,25
6	50	4,2472	50	4,0093	1,57	5,41
7	40	3,4103	60	4,8037	1,26	6,48
8	30	2,5648	70	5,5783	0,95	7,53
9	20	1,7579	80	6,3339	0,65	8,55
10	10	0,9281	90	7,1311	0,34	9,62
11	0	-	100	7,9500	-	10,73

Tabelle 34: IPM:tert-Butanol Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPM		tert-Butanol		IPM	tert-Butanol
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,6298	0	-	3,19	-
2	90	7,5917	10	0,8283	2,81	1,12
3	80	6,8253	20	1,506	2,52	2,03
4	70	5,9886	30	2,3047	2,21	3,11
5	60	5,1417	40	3,0783	1,90	4,15
6	50	4,2377	50	3,9017	1,57	5,26
7	40	3,3996	60	4,6826	1,26	6,32
8	30	2,5859	70	5,4307	0,96	7,33
9	20	1,7556	80	6,2172	0,65	8,39
10	10	0,9205	90	6,9632	0,34	9,39
11	0	-	100	7,7850	-	10,50

Tabelle 35: IPM:Ethanol Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPM		Ethanol		IPM	Ethanol
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,5034	0	-	3,14	-
2	90	7,5958	10	0,8110	2,81	1,76
3	80	6,7634	20	1,5727	2,50	3,41
4	70	5,9860	30	2,3027	2,21	5,00
5	60	5,1383	40	3,0835	1,90	6,69
6	50	4,2125	50	3,9368	1,56	8,55
7	40	3,4044	60	4,6942	1,26	10,19
8	30	2,5645	70	5,4563	0,95	11,84
9	20	1,7464	80	6,2196	0,65	13,50
10	10	0,9255	90	6,9609	0,34	15,11
11	0	-	100	7,8176	-	16,97

Tabelle 36: IPM:Hexanol Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPM		Hexanol		IPM	Hexanol
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,6104	0	-	3,18	-
2	90	7,6314	10	0,8346	2,82	0,82
3	80	6,7986	20	1,6462	2,51	1,61
4	70	5,9873	30	2,4381	2,21	2,39
5	60	5,1491	40	3,2215	1,90	3,15
6	50	4,206	50	4,1332	1,56	4,05
7	40	3,3946	60	4,9156	1,26	4,81
8	30	2,5526	70	5,7067	0,94	5,58
9	20	1,7469	80	6,4786	0,65	6,34
10	10	0,9239	90	7,2738	0,34	7,12
11	0	-	100	8,1722	-	8,00

Tabelle 37: IPA:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Ethylacetat		IPA	Ethylacetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8159	0	-	13,01	-
2	90	7,0460	10	0,8671	11,73	0,98
3	80	6,2703	20	1,7712	10,43	2,01
4	70	5,5045	30	2,6507	9,16	3,01
5	60	4,7366	40	3,5340	7,88	4,01
6	50	3,8868	50	4,5301	6,47	5,14
7	40	3,1363	60	5,3888	5,22	6,12
8	30	2,3780	70	6,2450	3,96	7,09
9	20	1,6218	80	7,1240	2,70	8,09
10	10	0,8537	90	7,9743	1,42	9,05
11	0	-	100	8,8807	-	10,08

Tabelle 38: tert-Butanol:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	tert-Butanol		Ethylacetat		tert-Butanol	Ethylacetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,9172	0	-	10,68	-
2	90	6,9561	10	0,9305	9,38	1,06
3	80	6,2151	20	1,7961	8,39	2,04
4	70	5,4356	30	2,7118	7,33	3,08
5	60	4,7108	40	3,5502	6,36	4,03
6	50	3,8552	50	4,5327	5,20	5,14
7	40	3,1112	60	5,4058	4,20	6,14
8	30	2,4338	70	6,1558	3,28	6,99
9	20	1,6127	80	7,1315	2,18	8,09
10	10	0,8476	90	7,9966	1,14	9,08
11	0	-	100	8,9854	-	10,20

Tabelle 39: Ethanol:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Ethanol		Ethylacetat		Ethanol	Ethylacetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,0486	0	-	17,47	-
2	90	7,1038	10	0,8509	15,42	0,97
3	80	6,3485	20	1,7312	13,78	1,96
4	70	5,5668	30	2,6440	12,08	3,00
5	60	4,7913	40	3,5527	10,40	4,03
6	50	3,9442	50	4,5100	8,56	5,12
7	40	3,1803	60	5,3758	6,90	6,10
8	30	2,3979	70	6,2769	5,20	7,12
9	20	1,6400	80	7,1374	3,56	8,10
10	10	0,8638	90	7,9896	1,87	9,07
11	0	-	100	8,8451	-	10,04

Tabelle 40: Hexanol:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Hexanol		Ethylacetat		Hexanol	Ethylacetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,2812	0	-	8,10	-
2	90	7,3002	10	0,9730	7,14	1,10
3	80	6,5452	20	1,8098	6,41	2,05
4	70	5,7365	30	2,704	5,61	3,07
5	60	4,9474	40	3,5747	4,84	4,06
6	50	4,058	50	4,5547	3,97	5,17
7	40	3,2612	60	5,4351	3,19	6,17
8	30	2,4735	70	6,3047	2,42	7,16
9	20	1,6902	80	7,1442	1,65	8,11
10	10	0,8832	90	8,0166	0,86	9,10
11	0	-	100	9,0824	-	10,31

Tabelle 41: IPA:IPA-Acetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		IPA-Acetat		IPA	IPA-Acetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8396	0	-	13,05	-
2	90	7,0321	10	0,8829	11,70	0,86
3	80	6,2648	20	1,7442	10,43	1,71
4	70	5,5211	30	2,5651	9,19	2,51
5	60	4,7488	40	3,4267	7,90	3,36
6	50	3,9122	50	4,3665	6,51	4,28
7	40	3,1492	60	5,2132	5,24	5,10
8	30	2,3848	70	6,0576	3,97	5,93
9	20	1,6254	80	6,8946	2,70	6,75
10	10	0,8556	90	7,7075	1,42	7,55
11	0	-	100	8,6882	-	8,51

Tabelle 42: IPA:Hexanol Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Hexanol		IPA	Hexanol
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8159	0	-	13,01	-
2	90	7,0496	10	0,7831	11,73	0,77
3	80	6,2743	20	1,6092	10,44	1,57
4	70	5,5119	30	2,4019	9,17	2,35
5	60	4,7494	40	3,1983	7,90	3,13
6	50	3,8998	50	4,0891	6,49	4,00
7	40	3,1377	60	4,9004	5,22	4,80
8	30	2,3681	70	5,6809	3,94	5,56
9	20	1,6206	80	6,4713	2,70	6,33
10	10	0,8568	90	7,2593	1,43	7,10
11	0	-	100	8,0550	-	7,88

Tabelle 43: IPA:Ethanol Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Ethanol		IPA	Ethanol
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8159	0	-	13,01	-
2	90	7,0362	10	0,7762	11,71	1,68
3	80	6,2693	20	1,5388	10,43	3,34
4	70	5,5016	30	2,3196	9,16	5,03
5	60	4,7480	40	3,0608	7,90	6,64
6	50	3,8884	50	3,9511	6,47	8,58
7	40	3,1527	60	4,6701	5,25	10,14
8	30	2,3722	70	5,4682	3,95	11,87
9	20	1,6176	80	6,3329	2,69	13,75
10	10	0,8592	90	6,9793	1,43	15,15
11	0	-	100	7,7787	-	16,88

Tabelle 44: IPA:Propionsäure Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Propionsäure		IPA	Propionsäure
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8159	0	-	13,01	-
2	90	7,0399	10	1,0244	11,72	1,38
3	80	6,2835	20	2,1272	10,46	2,87
4	70	5,5154	30	2,9619	9,18	4,00
5	60	4,7650	40	3,9539	7,93	5,34
6	50	3,9025	50	5,0276	6,49	6,79
7	40	3,1332	60	6,0076	5,21	8,11
8	30	2,3780	70	6,9563	3,96	9,39
9	20	1,6168	80	7,9230	2,69	10,69
10	10	0,8591	90	8,8505	1,43	11,95
11	0	-	100	9,9078	-	13,37

Tabelle 45: IPA:Essigsäure Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Essigsäure		IPA	Essigsäure
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8587	0	-	13,08	-
2	90	7,0200	10	1,1040	11,68	1,84
3	80	6,2733	20	2,1118	10,44	3,52
4	70	5,5334	30	3,1123	9,21	5,18
5	60	4,7748	40	4,1433	7,95	6,90
6	50	3,9031	50	5,3132	6,50	8,85
7	40	3,1569	60	6,3139	5,25	10,51
8	30	2,3897	70	7,3315	3,98	12,21
9	20	1,6234	80	8,332	2,70	13,88
10	10	0,8485	90	9,3515	1,41	15,57
11	0	-	100	10,4631	-	17,42

Tabelle 46: IPA:Aceton Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Aceton		IPA	Aceton
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8159	0	-	13,01	-
2	90	7,0653	10	0,7250	11,76	1,25
3	80	6,2712	20	1,508	10,44	2,60
4	70	5,5001	30	2,3263	9,15	4,01
5	60	4,7502	40	3,0914	7,91	5,32
6	50	3,8977	50	3,9478	6,49	6,80
7	40	3,1358	60	4,7092	5,22	8,11
8	30	2,3853	70	5,4409	3,97	9,37
9	20	1,6198	80	6,2211	2,70	10,71
10	10	0,8464	90	6,9715	1,41	12,00
11	0	-	100	7,8687	-	13,55

Tabelle 47: IPA:Isooctan Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Isooctan		IPA	Isooctan
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,8159	0	-	13,00	-
2	90	7,0015	10	0,6927	11,65	0,61
3	80	6,2541	20	1,3465	10,41	1,18
4	70	5,4887	30	2,0141	9,13	1,76
5	60	4,7325	40	2,6835	7,87	2,35
6	50	3,8851	50	3,4214	6,46	3,00
7	40	3,1202	60	4,1093	5,19	3,60
8	30	2,3655	70	4,7849	3,94	4,19
9	20	1,6111	80	5,426	2,68	4,75
10	10	0,8429	90	6,1189	1,40	5,36
11	0	-	100	6,8826	-	6,03

Tabelle 48: IPA:Heptan Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Heptan		IPA	Heptan
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,9651	0	-	13,26	-
2	90	7,0396	10	0,6676	11,72	0,67
3	80	6,2347	20	1,3674	10,38	1,36
4	70	5,5315	30	1,9712	9,21	1,97
5	60	4,7557	40	2,6484	7,91	2,64
6	50	3,9016	50	3,3764	6,49	3,37
7	40	3,1342	60	4,0544	5,22	4,05
8	30	2,3724	70	4,6953	3,95	4,69
9	20	1,6276	80	5,3459	2,71	5,33
10	10	0,8558	90	6,0223	1,42	6,01
11	0	-	100	6,6996	-	6,69

Tabelle 49: IPA:Hexadecan Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Hexadecan		IPA	Hexadecan
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,9567	0	-	13,24	-
2	90	7,0239	10	0,7851	11,69	0,35
3	80	6,2823	20	1,5021	10,45	0,66
4	70	5,5185	30	2,2630	9,18	1,00
5	60	4,7568	40	2,9908	7,92	1,32
6	50	3,8900	50	3,8503	6,47	1,70
7	40	3,1349	60	4,5847	5,22	2,02
8	30	2,3759	70	5,3135	3,95	2,35
9	20	1,6207	80	6,0842	2,70	2,69
10	10	0,8501	90	6,8396	1,41	3,02
11	0	-	100	7,6132	-	3,36

Tabelle 50: Propionsäure:Isooctan Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Propionsäure		Isooctan		Propionsäure	Isooctan
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	9,9078	0	-	13,37	-
2	90	8,7805	10	0,7568	11,85	0,66
3	80	7,8144	20	1,4341	10,55	1,26
4	70	6,8375	30	2,111	9,23	1,85
5	60	5,8532	40	2,7885	7,90	2,44
6	50	4,8961	50	3,4636	6,61	3,03
7	40	3,7902	60	4,2209	5,12	3,70
8	30	2,8259	70	4,8972	3,81	4,29
9	20	1,8361	80	5,5777	2,48	4,88
10	10	0,9088	90	6,2406	1,23	5,46
11	0	-	100	6,8826	-	6,03

Tabelle 51: Essigsäure:Isopropylacetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Essigsäure		Isopropylacetat		Essigsäure	Isopropylacetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	10,4628	0	-	17,42	-
2	90	9,3032	10	0,9471	15,49	0,93
3	80	8,2357	20	1,8130	13,71	1,78
4	70	7,2238	30	2,6758	12,03	2,62
5	60	6,1726	40	3,5266	10,28	3,45
6	50	5,1821	50	4,3702	8,63	4,28
7	40	4,0566	60	5,3067	6,76	5,20
8	30	2,9896	70	6,2024	4,98	6,07
9	20	1,9941	80	7,0424	3,32	6,90
10	10	0,9587	90	7,8892	1,60	7,72
11	0	-	100	8,6675	-	8,49

Tabelle 52: IPM:Aceton Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPM		Aceton		IPM	Aceton
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,5034	0	-	3,14	-
2	90	7,6263	10	0,8195	2,82	1,41
3	80	6,7758	20	1,5981	2,51	2,75
4	70	5,9608	30	2,3528	2,20	4,05
5	60	5,1619	40	3,0970	1,91	5,33
6	50	4,2320	50	3,9466	1,56	6,80
7	40	3,3976	60	4,7205	1,26	8,13
8	30	2,5830	70	5,4840	0,96	9,44
9	20	1,7411	80	6,2530	0,64	10,77
10	10	0,9323	90	7,0088	0,34	12,07
11	0	-	100	7,8687	-	13,55

Tabelle 53: Isooctan:IPM Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Isooctan		IPM		Isooctan	IPM
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	6,8826	0	-	6,03	-
2	90	6,2474	10	0,8238	5,47	0,30
3	80	5,5837	20	1,6508	4,89	0,61
4	70	4,9122	30	2,4939	4,30	0,92
5	60	4,2420	40	3,3150	3,71	1,23
6	50	3,5718	50	4,1333	3,13	1,53
7	40	2,9115	60	4,9549	2,55	1,83
8	30	2,2292	70	5,7758	1,95	2,14
9	20	1,5220	80	6,6072	1,33	2,44
10	10	0,8838	90	7,4336	0,77	2,75
11	0	-	100	8,5034	-	3,14

Tabelle 54: Heptan:IPM Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Heptan		IPM		Heptan	IPM
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	6,7925	0	-	6,78	-
2	90	6,0389	10	0,9251	6,03	0,34
3	80	5,4109	20	1,7358	5,40	0,64
4	70	4,7131	30	2,5777	4,70	0,95
5	60	4,0620	40	3,4145	4,05	1,26
6	50	3,4289	50	4,1919	3,42	1,55
7	40	2,6849	60	5,1436	2,68	1,90
8	30	2,0074	70	5,9660	2,00	2,21
9	20	1,3460	80	6,8094	1,34	2,52
10	10	0,7165	90	7,5972	0,71	2,81
11	0	-	100	8,6101	-	3,18

Tabelle 55: Hexadecan:IPM Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Hexadecan		IPM		Hexadecan	IPM
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,7969	0	-	3,44	-
2	90	6,8599	10	0,9245	3,03	0,34
3	80	6,1153	20	1,7556	2,70	0,65
4	70	5,3723	30	2,5750	2,37	0,95
5	60	4,6310	40	3,3966	2,05	1,26
6	50	3,8991	50	4,2067	1,72	1,56
7	40	3,0468	60	5,1463	1,35	1,90
8	30	2,3343	70	5,9388	1,03	2,20
9	20	1,5869	80	6,7593	0,70	2,50
10	10	0,8382	90	7,5803	0,37	2,80
11	0	-	100	8,6049	-	3,18

Tabelle 56: Isooctan:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Isooctan		Ethylacetat		Isooctan	Ethylacetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,0688	0	-	6,19	-
2	90	6,2541	10	0,7903	5,48	0,90
3	80	5,5747	20	1,6721	4,88	1,90
4	70	4,8912	30	2,5754	4,28	2,92
5	60	4,2174	40	3,4348	3,69	3,90
6	50	3,4598	50	4,4368	3,03	5,04
7	40	2,7863	60	5,2819	2,44	5,99
8	30	2,1171	70	6,1793	1,85	7,01
9	20	1,4362	80	7,0809	1,26	8,04
10	10	0,7562	90	7,9475	0,66	9,02
11	0	-	100	8,6246	-	9,79

Tabelle 57: IPM:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPM		Ethylacetat		IPM	Ethylacetat
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	8,5034	0	-	3,14	-
2	90	7,5733	10	0,9446	2,80	1,07
3	80	6,7874	20	1,7922	2,51	2,03
4	70	5,9758	30	2,6472	2,21	3,00
5	60	5,1455	40	3,5162	1,90	3,99
6	50	4,2244	50	4,4981	1,56	5,11
7	40	3,4007	60	5,3592	1,26	6,08
8	30	2,5760	70	6,2446	0,95	7,09
9	20	1,7723	80	7,0886	0,66	8,05
10	10	0,9303	90	7,9643	0,34	9,04
11	0	-	100	8,9534	-	10,16

Tabelle 58: Isooctan:Heptan Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Isooctan		Heptan		Isooctan	Heptan
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,0486	0	-	6,17	-
2	90	6,2408	10	0,6108	5,46	0,61
3	80	5,5646	20	1,2948	4,87	1,29
4	70	4,8810	30	1,9575	4,27	1,95
5	60	4,2074	40	2,6187	3,68	2,61
6	50	3,4562	50	3,3718	3,03	3,36
7	40	2,7823	60	4,0356	2,44	4,03
8	30	2,1055	70	4,6938	1,84	4,68
9	20	1,4358	80	5,3647	1,26	5,35
10	10	0,7497	90	6,0343	0,66	6,02
11	0	-	100	6,5822	-	6,57

Tabelle 59: Isooctan:Hexadecan Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	Isooctan		Hexadecan		Isooctan	Hexadecan
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]	
1	100	7,0471	0	-	6,17	-
2	90	6,2310	10	0,7168	5,45	0,32
3	80	5,5643	20	1,4695	4,87	0,65
4	70	4,8883	30	2,2488	4,28	0,99
5	60	4,2208	40	2,9780	3,70	1,32
6	50	3,4633	50	3,8616	3,03	1,71
7	40	2,7798	60	4,6005	2,43	2,03
8	30	2,1062	70	5,3544	1,84	2,36
9	20	1,4221	80	6,1197	1,24	2,70
10	10	0,7520	90	6,8625	0,66	3,03
11	0	-	100	7,5301	-	3,33

7.2.2 Ternäre Gemische

Die ternären Gemische wurden wie die binären hergestellt, sodass die verwendeten Einwaagen dokumentiert und ein definiertes Volumen erhalten wurde. Tabelle 60 und Tabelle 61 zeigen die Einwaagen und Konzentration der verwendeten ternären Gemische.

Tabelle 60: IPA:Isopropylacetat:Essigsäure Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		IPA-Acetat		Essigsäure		IPA	IPA-Acetat	Essigsäure
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]		
1	40	3,3550	10	0,9558	50	4,8245	5,58	0,94	8,03
2	50	4,0460	10	0,9606	40	3,9418	6,73	0,94	6,56
3	10	0,8975	80	7,0472	10	0,7474	1,49	6,90	1,24
4	10	0,9018	70	6,2029	20	1,7504	1,50	6,07	2,91
5	20	1,6874	70	6,1658	10	0,6835	2,81	6,04	1,14
6	40	3,2526	30	2,6754	30	2,8644	5,41	2,62	4,77
7	20	1,6941	20	1,8080	60	6,0042	2,82	1,77	10,00
8	70	5,7212	20	1,8111	10	0,6326	9,52	1,77	1,05
9	100	7,8227	0	-	0	-	13,02	-	-
10	0	-	100	8,6698	0	-	0,00	8,49	-
11	0	-	0	-	100	10,4586	-	-	17,42

Tabelle 61: IPA:Ethylacetat:Isooctan Einwaagen und Konzentrationen

Lösung	IPA		Ethylacetat		Isooctan		IPA	Ethyl- acetat	Iso- octan
	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	[% vol.]	Gewicht [g]	Konzentration [mol L ⁻¹]		
1	10	0,8974	10	0,9877	80	5,3243	1,49	1,12	4,66
2	10	0,9003	20	1,8669	70	4,6484	1,50	2,12	4,07
3	10	0,8921	30	2,7566	60	3,9611	1,48	3,13	3,47
4	10	0,9094	40	3,6345	50	3,2695	1,51	4,12	2,86
5	10	0,9082	45	4,0746	45	2,9262	1,51	4,62	2,56
6	10	0,9045	50	4,5093	40	2,5905	1,51	5,12	2,27
7	10	0,8915	60	5,4906	30	1,8382	1,48	6,23	1,61
8	10	0,8942	70	6,3745	20	1,1547	1,49	7,23	1,01
9	10	0,8993	80	7,2649	10	0,4780	1,50	8,25	0,42
10	60	4,9334	10	0,9768	30	1,7965	8,21	1,11	1,57
11	60	4,9270	20	1,8623	20	1,0846	8,20	2,11	0,95
12	60	4,9230	30	2,7574	10	0,4118	8,19	3,13	0,36
13	0	-	100	8,9595	0	-	-	10,17	-
14	100	7,8159	0	-	0	-	13,01	-	-
15	0	-	0	-	100	6,8826	-	-	6,03

8. Anhang

8.1 Weitere Tabellen, Abbildungen und Formeln

Tabelle 62: Stoffklassenzuordnung der vermessenen binären Gemische

Alkohol:Ester	IPA:IPM	Alkohol:Keton	IPA:Aceton
	1-Butanol:IPM	Alkohol:Alkan	IPA:Isooctan
	2-Butanol:IPM		IPA:Heptan
	tert-Butanol:IPM		IPA:Hexadecan
	Ethanol:IPM	Säure:Alkan	Propionsäure:Isooctan
	Hexanol:IPM	Säure:Ester	Essigsäure:Isopropylacetat
	IPA:Ethylacetat	Ester:Keton	IPM:Aceton
	tert-Butanol:Ethylacetat	Alkan:Ester	Isooctan:IPM
	Ethanol:Ethylacetat		Heptan:IPM
	Hexanol:Ethylacetat		Hexadecan:IPM
IPA:Isopropylacetat	Isooctan:Ethylacetat		
Alkohol:Alkohol	IPA:Hexanol	Ester:Ester	IPM:Ethylacetat
IPA:Ethanol			
Alkohol:Säure	IPA:Propionsäure	Alkan:Alkan	Isooctan:Heptan
IPA:Essigsäure			Isooctan:Hexadecan

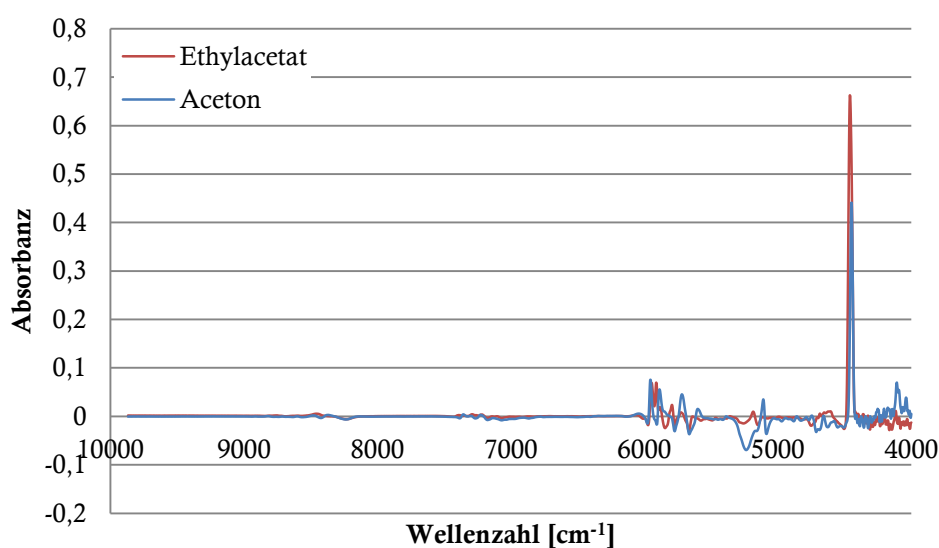


Abbildung 91: Vergleich der Differenzspektren von Ester und Keton mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz

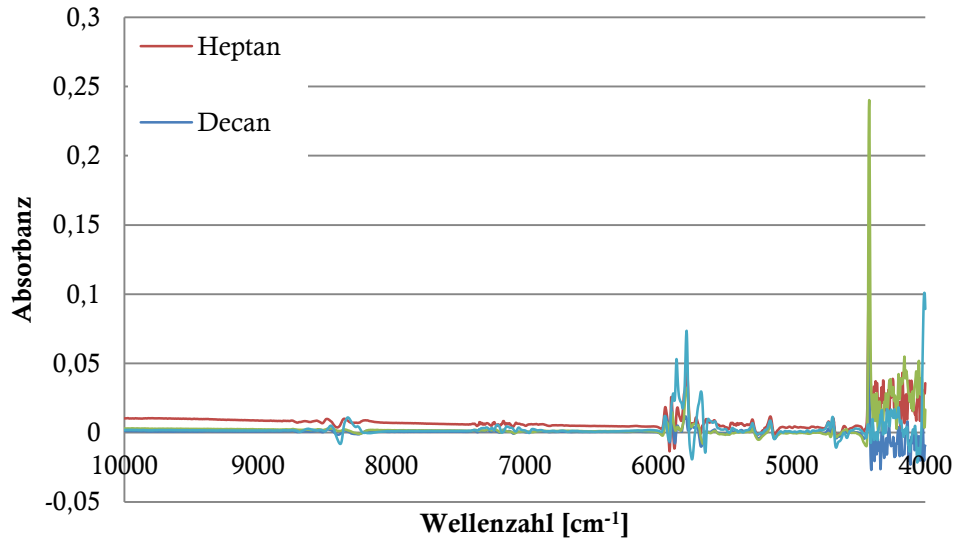


Abbildung 92: Vergleich der Differenzspektren von verschiedenen Alkanen mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz

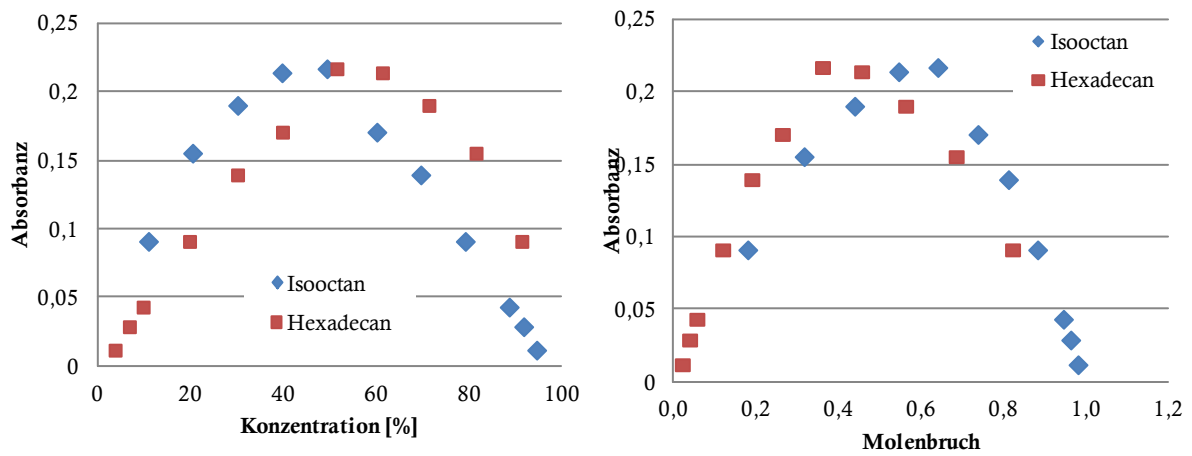


Abbildung 93: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von Isooctan:Hexadecan bei 5788 cm^{-1}

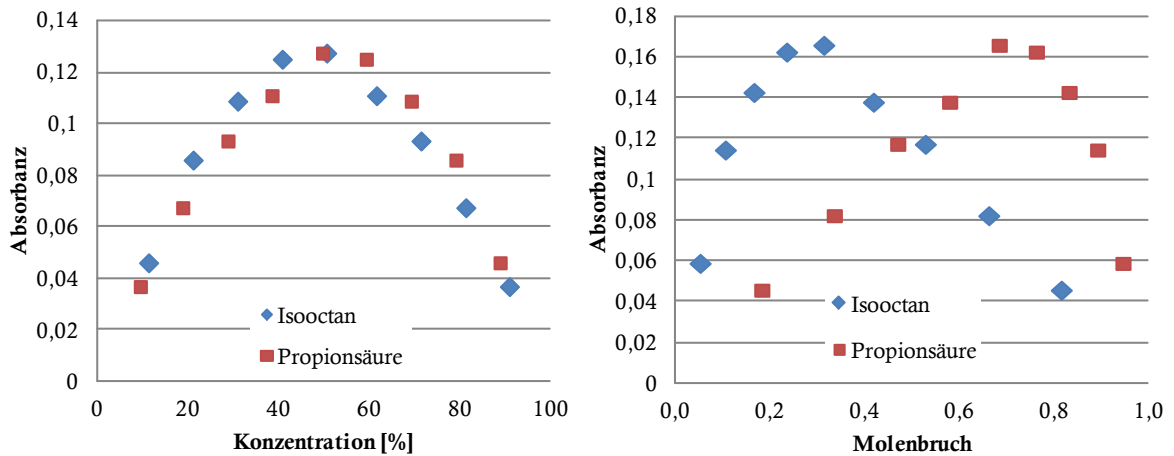


Abbildung 94: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von Isooctan:Propionsäure bei 5788 cm^{-1}

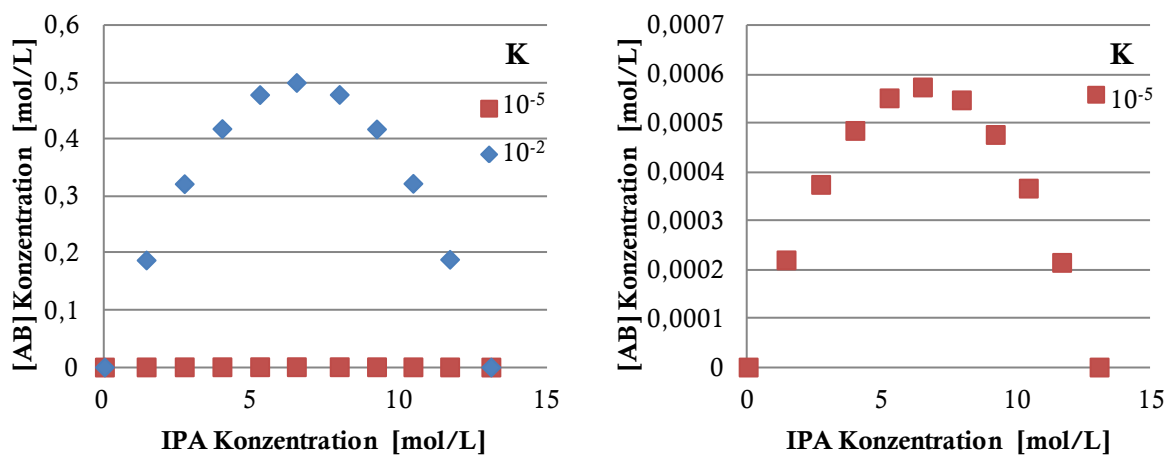


Abbildung 95: Approximation von K (10^{-2} und 10^{-5}) für IPA:Essigsäure; Berechnung von [AB] über (27)

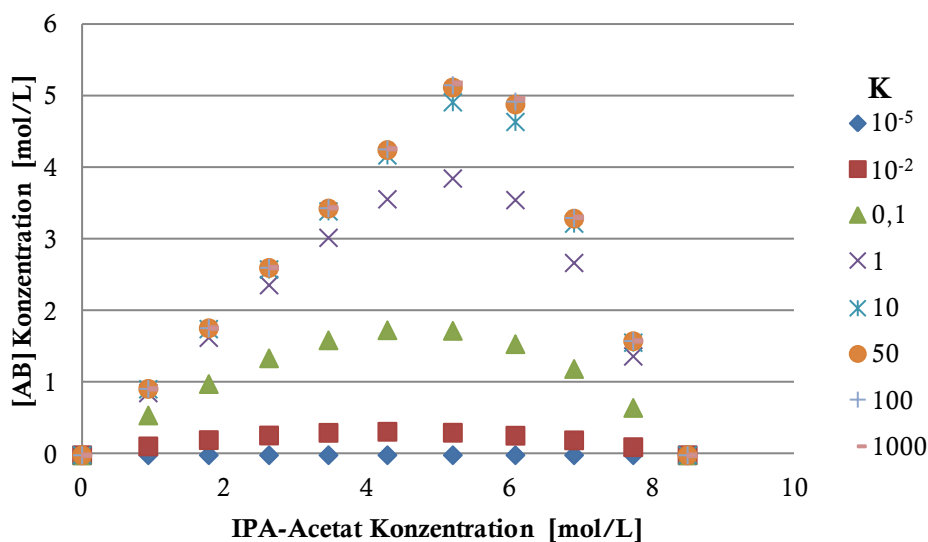


Abbildung 96: Approximation von K für IPA-Acetat:Essigsäure; Berechnung von [AB] über (27)

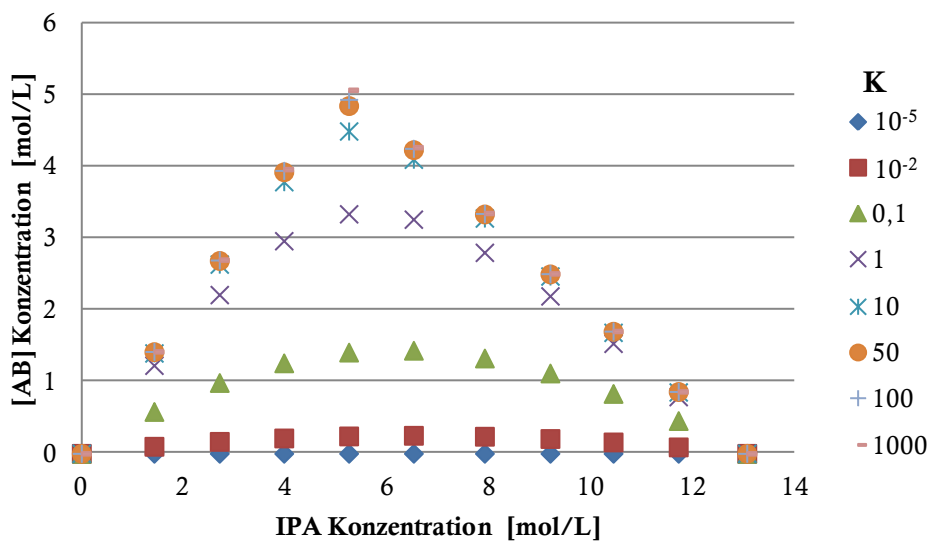


Abbildung 97: Approximation von K für IPA:IPA:Acetat; Berechnung von [AB] über (27)

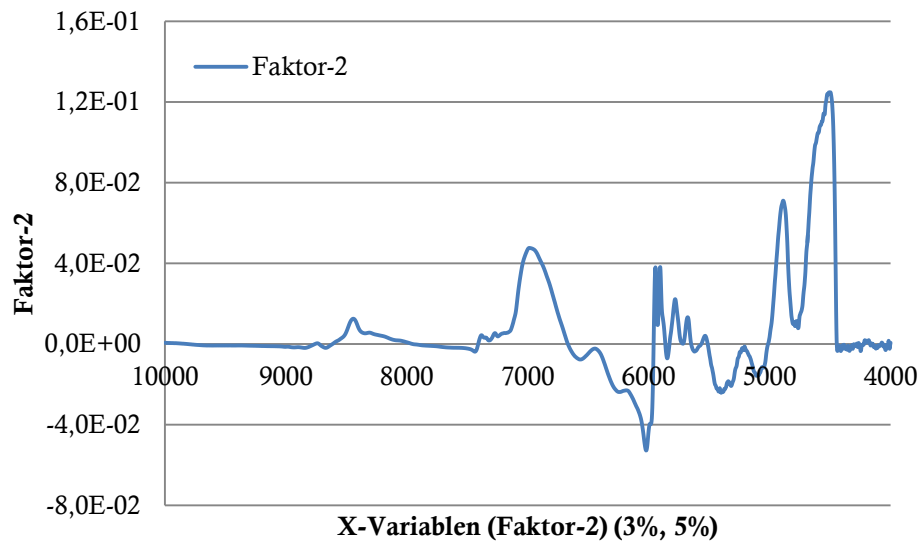


Abbildung 98: PLS X-Loadings der 2.Hauptkomponente von IPA:Essigsäure

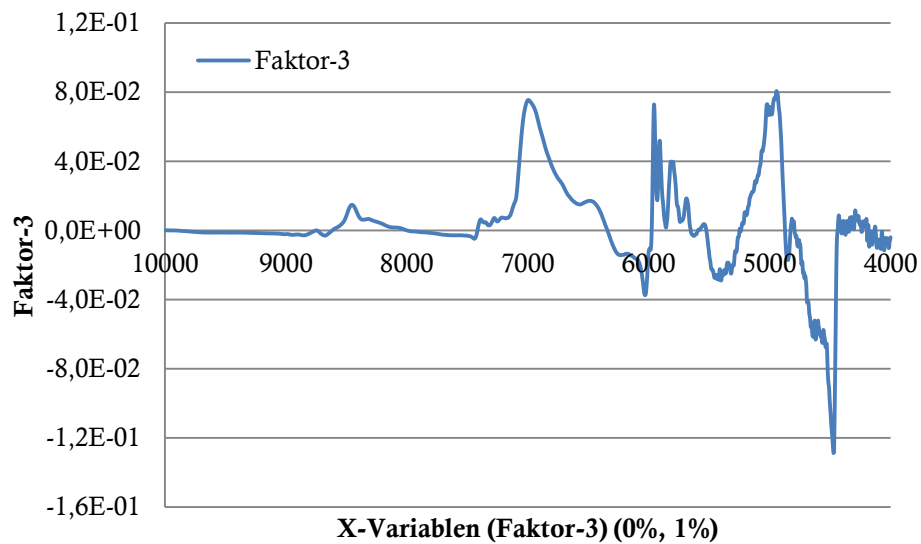


Abbildung 99: PLS X-Loadings der 3.Hauptkomponente von IPA:Essigsäure

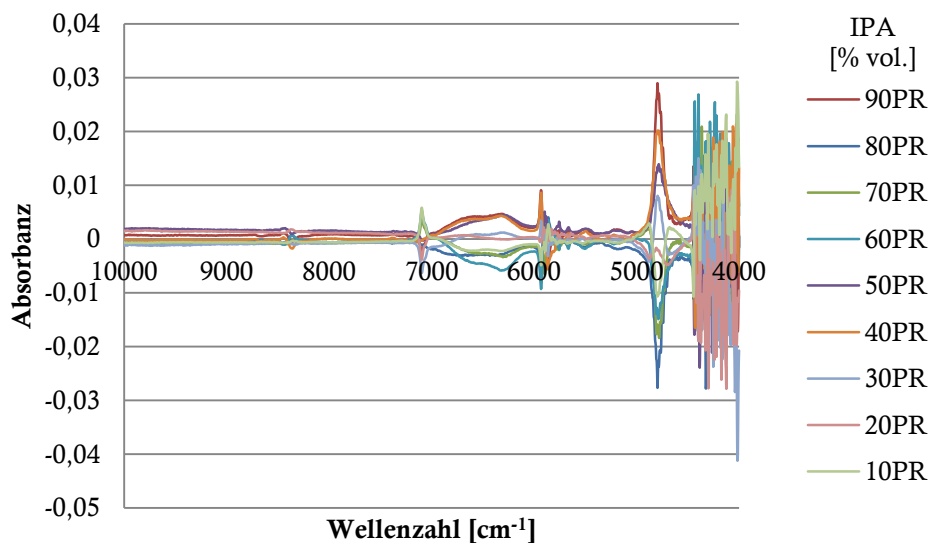


Abbildung 100: Differenzspektrum über Polynomregression (PR) von (IPA:IPM)

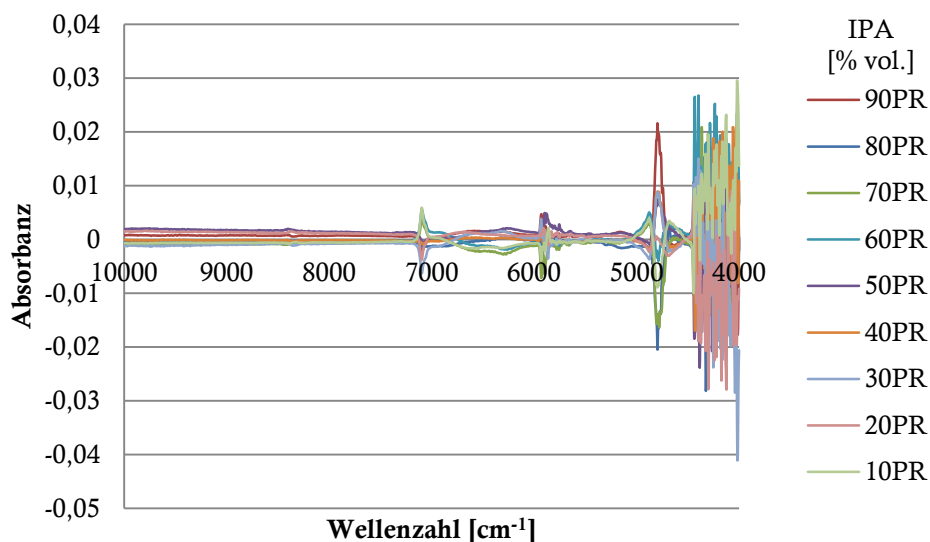


Abbildung 101: Differenzspektrum über Polynomregression (PR) von (IPA:Isooctan)

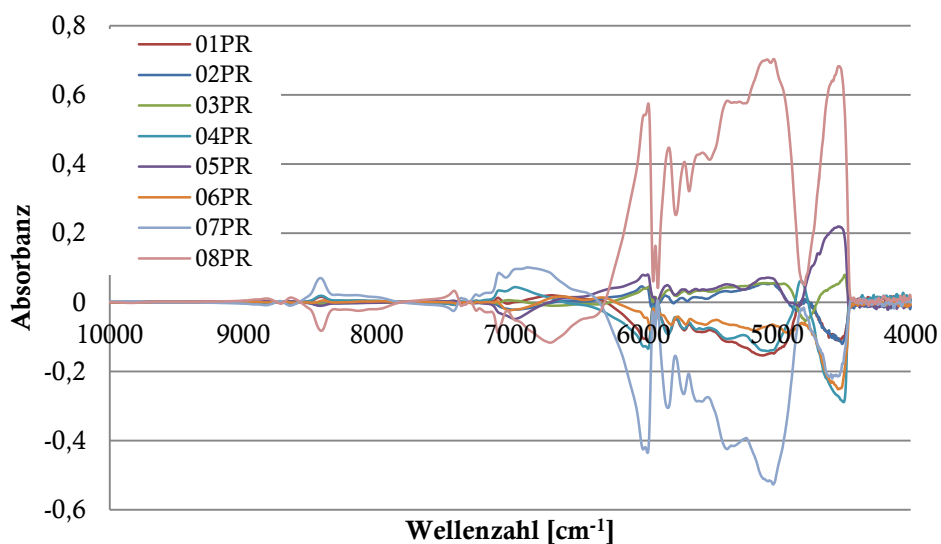


Abbildung 102: Differenzspektrum über Polynomregression über IPA-Acetat (PR) von (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure)

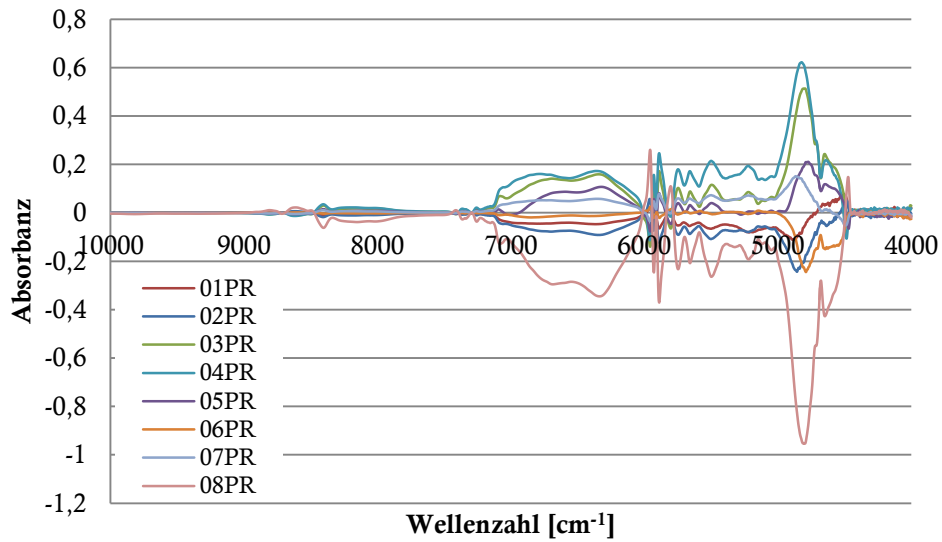


Abbildung 103: Differenzspektrum über Polynomregression über Essigsäure (PR) von (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure)

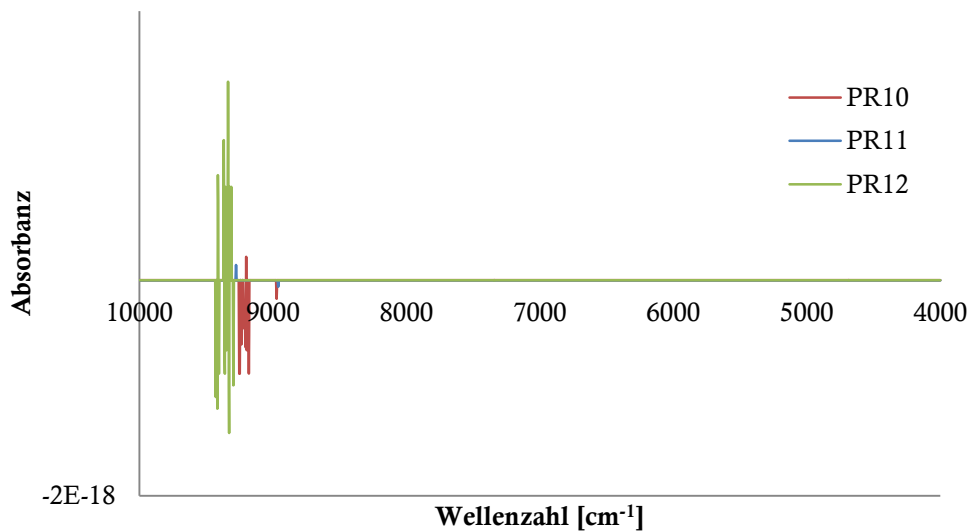


Abbildung 104: Differenzspektrum über Polynomregression über Ethylacetat (PR) von (IPA:Ethylacetat:Isooctan)

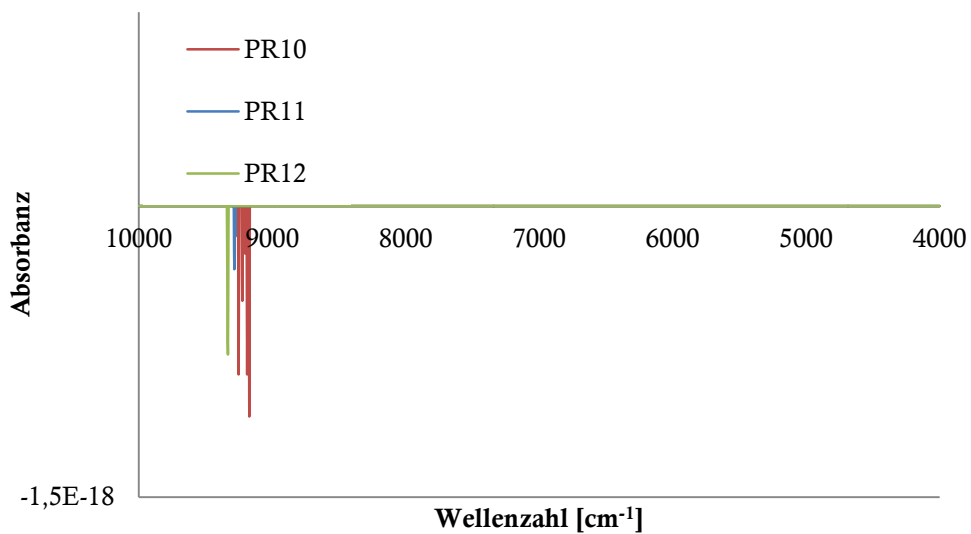


Abbildung 105: Differenzspektrum über Polynomregression über Isooctan (PR) von (IPA:Ethylacetat:Isooctan)

$A + B \rightleftharpoons AB$ im Gleichgewicht

$$K = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]}$$

$$[A] = c_{0A} - [AB]$$

$$[B] = c_{0B} - [AB]$$

Einsetzen:

$$K = \frac{[AB]}{(c_{0A} - [AB]) \cdot (c_{0B} - [AB])}$$

$$[AB] = K \cdot ((c_{0A} - [AB]) \cdot (c_{0B} - [AB]))$$

$$[AB] = K (c_{0A} \cdot c_{0B} - c_{0A} \cdot [AB] - [AB] \cdot c_{0B} + [AB]^2)$$

$$[AB] = K \cdot c_{0A} \cdot c_{0B} - K \cdot c_{0A} \cdot [AB] - K \cdot c_{0B} \cdot [AB] + K \cdot [AB]^2$$

$$0 = K \cdot c_{0A} \cdot c_{0B} - K \cdot c_{0A} \cdot [AB] - K \cdot c_{0B} \cdot [AB] - [AB] + K [AB]^2$$

$$0 = K \cdot [AB]^2 - K \cdot c_{0A} \cdot [AB] - K \cdot c_{0B} \cdot [AB] - [AB] + K \cdot c_{0A} \cdot c_{0B}$$

$$0 = K \cdot [AB]^2 - [AB](K \cdot c_{0A} + K \cdot c_{0B} + 1) + K \cdot c_{0A} \cdot c_{0B}$$

$$0 = [AB]^2 - \frac{[AB]}{K} (K \cdot c_{0A} + K \cdot c_{0B} + 1) + c_{0A} \cdot c_{0B}$$

$$0 = [AB]^2 - \frac{(K \cdot c_{0A} + K \cdot c_{0B} + 1)}{K} \cdot [AB] + c_{0A} \cdot c_{0B}$$

pq-Formel

$$x_{1/2} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q}$$

$$[AB]_{1/2} = \frac{K \cdot c_{0A} + K \cdot c_{0B} + 1}{2 \cdot K} \pm \sqrt{\left(\frac{K \cdot c_{0A} + K \cdot c_{0B} + 1}{2 \cdot K}\right)^2 - (c_{0A} \cdot c_{0B})}$$

$$[AB]_{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{K(c_{0A} + c_{0B} + 1/K)}{K} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{K(c_{0A} + c_{0B} + 1/K)}{2 \cdot K}\right)^2 - (c_{0A} \cdot c_{0B})}$$

$$[AB]_{1/2} = \frac{1}{2} \left(c_{0A} + c_{0B} + 1/K \right) \pm \sqrt{\left(\frac{(c_{0A} + c_{0B} + 1/K)}{2}\right)^2 - (c_{0A} \cdot c_{0B})}$$

(37)

$$\begin{aligned} B^* &= ax + by & C^* &= cx + dy \\ x + y &= 1 \Leftrightarrow y = 1 - x \\ ax &= A^* - b(1 - x) \\ ax &= A^* - b + bx \\ ax - bx &= A^* - b \\ x(a - b) &= A^* - b \\ x &= \frac{A^* - b}{a - b} \end{aligned} \tag{38}$$

Tabelle 63: Auflistung der ternären Mischverhältnissen (F1-28) und den entsprechenden binären Verhältnissen

Nr.	Alkohol:Ester [% vol.]		Alkohol:Säure [% vol.]		Ester:Säure [% vol.]	
	Alkohol	Ester	Alkohol	Säure	Ester	Säure
F1	50	50	11,11	88,89	11,11	88,89
F2	66,67	33,33	77,78	22,22	87,50	12,50
F3	33,33	66,67	12,50	87,50	22,22	77,78
F4	88,89	11,11	88,89	11,11	50	50
F5	50	50	42,86	57,14	42,86	57,14
F6	42,86	57,14	50	50	57,14	42,86
F7	50	50	66,67	33,33	66,67	33,33
F8	62,50	37,50	71,43	28,57	60	40
F9	71,43	28,57	62,50	37,50	40	60
F10	66,67	33,33	50	50	33,33	66,67
F11	75	25	33,33	66,67	14,29	85,71
F12	80	20	44,44	55,56	16,67	83,33
F13	40	60	28,57	71,43	37,5	62,5
F14	25	75	14,29	85,71	33,33	66,67
F15	20	80	16,67	83,33	44,44	55,55
F16	33,33	66,67	33,33	66,67	50	50
F17	16,67	83,33	20	80	55,56	44,44
F18	28,57	71,43	40	60	62,50	37,5
F19	14,29	85,71	25	75	66,67	33,33
F20	25	75	50	50	75	25
F21	85,71	14,29	66,67	33,33	25	75
F22	87,50	12,5	77,78	22,22	33,33	66,67
F23	75	25	75	25	50	50
F24	66,67	33,33	85,71	14,29	75	25
F25	55,56	44,44	83,33	16,67	80	20
F26	44,44	55,56	80	20	83,33	16,67
F27	33,33	66,67	75	25	83,33	16,67
F28	37,50	62,50	60	40	71,43	28,57

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vereinfachter Ausschnitt des elektromagnetischen Spektrums nach ^[25-27]	6
Abbildung 2: Molekülschwingungsarten ^[26] ; „+“ Bewegung senkrecht aus der Ebene, „-“ entgegengesetzt ...7	
Abbildung 3: Potentialkurven des harmonischen (a) & anharmonischen Oszillators (b) ^[26,29]	8
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines FT-NIR mit Michelson-Interferometer nach ^[12,39]	11
Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Datensets im Originaldatenraum (x1, x2) mit 1. Hauptkomponente (PC1) und PC2-Achse, nach ^[79]	15
Abbildung 6: Matrizen der Hauptkomponentenanalyse nach ^[14,79]	16
Abbildung 7: Schematische Darstellung der PLS-Matrizen nach ^[79]	21
Abbildung 8: Reaktionsgleichung der Veresterung von Myristinsäure mit IPA zu IPM	28
Abbildung 9: NIR-Spektren von IPA:IPM (50:50 % vol.); real und theoretisch berechnet	30
Abbildung 10: Differenzspektrum von IPA:IPM (50:50 % vol.)	31
Abbildung 11: NIR-Spektren von IPA:IPM (50:50 % vol.); real und theoretisch (5500-6000 cm ⁻¹)	31
Abbildung 12: NIR-Differenzspektren von IPA:IPM in Abhängigkeit des IPA-Gehaltes	32
Abbildung 13: ATR-IR-Messung von IPA:IPM (50:50 % vol.) in Absorbanz umgewandelt; real und theoretisch berechnet	33
Abbildung 14: ATR-IR-Messung von IPA:IPM (50:50 % vol.) in Absorbanz umgewandelt; reales Spektrum	33
Abbildung 15: Differenzspektrum der ATR-IR-Messung von IPA:IPM (50:50 % vol.) in Absorbanz umgewandelt	34
Abbildung 16: Vergleich der Differenzspektren verschiedener binären Alkohol:Ester-Mischungen; Mischungen mit max. Absorbanz	35
Abbildung 17: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkoholen mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz	35
Abbildung 18: Vergleich der Differenzspektren von IMP:X (Mischungen mit max. Absorbanz) mit IPM:IPA (70:30 % vol.)	36
Abbildung 19: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Säuren mit IPA (IPA:X); Mischungen mit max. Absorbanz	37
Abbildung 20: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkanen mit IPA (IPA:X); Mischungen mit max. Absorbanz	37
Abbildung 21: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Propionsäure (Propionsäure:X); Mischungen mit max. Absorbanz	38
Abbildung 22: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkanen mit Isooctan (Isooctan:X); Mischungen mit max. Absorbanz	39
Abbildung 23: Strukturformeln ausgewählter Alkane	40
Abbildung 24: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Estern und Ketonen mit IPA (IPA:X); Mischungen mit max. Absorbanz	41
Abbildung 25: Strukturformeln ausgewählter Ester und Aceton	41
Abbildung 26: Vergleich der Differenzspektren verschiedener Mischungen von Alkoholen mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz	42

Abbildung 27: Strukturformeln ausgewählter Alkohole	43
Abbildung 28: Konzentrationsabhängigkeit normiert auf 100 %; Differenzspektrum von IPA:Essigsäure bei 5956 cm ⁻¹	45
Abbildung 29: Auftragung der Molenbrüche: IPA:Essigsäure bei 5956 cm ⁻¹	45
Abbildung 30: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von IPA:IPM bei 5920 cm ⁻¹	46
Abbildung 31: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von IPA:Isooctan bei 5928 cm ⁻¹	46
Abbildung 32: Mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Alkohol und Ester (1:1)	47
Abbildung 33: Mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Alkohol und Säure (1:1)	48
Abbildung 34: Mögliche Ausbildung der Van der Waals Kräfte zwischen Alkanen (Isooctan:Hexadecan (3:1))	49
Abbildung 35: Mögliche Induktion eines Dipols von einem Alkohol auf ein unpolares Molekül nach ^[265] ..	49
Abbildung 36: Clusterbildung aufgrund von induzierter Dipol-induzierter Dipol Wechselwirkungen	49
Abbildung 37: Approximation von K für IPA:Essigsäure; Berechnung von [AB] über (27)	51
Abbildung 38: Erklärte Varianz der Y-Daten (IPA Konzentration) von IPA:IPM	52
Abbildung 39: PLS X-Loadings der 1.Hauptkomponente von IPA:IPM	53
Abbildung 40: PLS X-Loadings der 2.Hauptkomponente von IPA:IPM	54
Abbildung 41: Vergleich der Loadings von 1. & 2.Hauptkomponente von IPA:IPM mit realem und Differenzspektrum (IPA:IPM, 50:50 % vol.)	54
Abbildung 42: Erklärte Varianz der Y-Daten (IPA Konzentration) von IPA:Essigsäure	55
Abbildung 43: PLS X-Loadings der 1.Hauptkomponente von IPA:Essigsäure	55
Abbildung 44: Beispiel Polynomregression über IPA (IPA:IPM) bei 5912 cm ⁻¹	57
Abbildung 45: Differenzspektrum über Polynomregression (PR) von IPA:Essigsäure	58
Abbildung 46: Vergleich von originalen Differenzspektren und über Polynomregression (PR) von IPA:Essigsäure	58
Abbildung 47: Mischungsdreieck von IPA:Essigsäure:IPA-Acetat	59
Abbildung 48: Mischungsdreieck von IPA:Ethylacetat:Isooctan	60
Abbildung 49: Differenzspektren von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure	62
Abbildung 50: Differenzspektren von IPA:Ethylacetat:Isooctan	62
Abbildung 51: Beispiel Polynomregression über Ethylacetat (IPA:Ethylacetat:Isooctan) bei 6300 cm ⁻¹ , links IPA 10 % vol., rechts IPA 60 % vol.	63
Abbildung 52: Beispiel Polynomregression über Isooctan (IPA:Ethylacetat:Isooctan) bei 6300 cm ⁻¹ , links IPA 10 % vol., rechts IPA 60 % vol.	64
Abbildung 53: Differenzspektrum über Polynomregression über Ethylacetat (PR) von (IPA:Ethylacetat:Isooctan)	64
Abbildung 54: Differenzspektren der Polynomregression über Isooctan (PR) von IPA:Ethylacetat:Isooctan	65
Abbildung 55: Beispiel Polynomregression über IPA (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure) bei 5800 cm ⁻¹	66
Abbildung 56: Beispiel Polynomregression über IPA-Acetat (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure) bei 5800 cm ⁻¹ ..	67

Abbildung 57: Beispiel Polynomregression über Essigsäure (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure) bei 5800 cm ⁻¹	67
Abbildung 58: Differenzspektrum der Polynomregression über IPA (PR) von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure	68
Abbildung 59: Differenzspektren über die gemittelten Polynome (PR) von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure	70
Abbildung 60: Zusammensetzung von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure, Lösung 1	71
Abbildung 61: Binäre Verhältnisse der ternären Lösung 1 der IPA:IPA-Acetat:Essigsäure-Gemische	72
Abbildung 62: Differenzspektren der alternativ simulierten Spektren von IPA:IPA-Acetat:Essigsäure.....	75
Abbildung 63: Mischungsdreieck von IPA:IPA-Acetat: Essigsäure, Simulation der Lösungen F1-F28	76
Abbildung 64: Übersicht der verwendeten Spektrenkombinationen für die Kalibrationsmodelle	78
Abbildung 65: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA Konzentration (PLS2) ...	80
Abbildung 66: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA-Acetat Konzentration (PLS2)	81
Abbildung 67: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , Essigsäure Konzentration (PLS2)	81
Abbildung 68: Vergleich der Vorhersage für die IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2	83
Abbildung 69: Vergleich der Vorhersage für die IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2	84
Abbildung 70: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2	85
Abbildung 71: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA Konzentration, PLS2 >5100 cm ⁻¹	86
Abbildung 72: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA-Acetat Konzentration, PLS2 >5100 cm ⁻¹	87
Abbildung 73: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , Essigsäure Konzentration, PLS2 >5100 cm ⁻¹	87
Abbildung 74: Vergleich der Vorhersage für die IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2 >5100 cm ⁻¹	88
Abbildung 75: Vergleich der Vorhersage für IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2 >5100 cm ⁻¹	89
Abbildung 76: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS2 >5100 cm ⁻¹	90
Abbildung 77: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA Konzentration (PLS1) ...	92
Abbildung 78: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA-Acetat Konzentration (PLS1)	92
Abbildung 79: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , Essigsäure Konzentration (PLS1)	93
Abbildung 80: Vergleich der Vorhersage für die IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1	94
Abbildung 81: Vergleich der Vorhersage für die IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1	95
Abbildung 82: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1	97

Abbildung 83: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA Konzentration (PLS1 >5100 cm ⁻¹)	98
Abbildung 84: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , IPA-Acetat Konzentration (PLS1 >5100 cm ⁻¹)	99
Abbildung 85: Überprüfung der Vorhersage der <i>gewichteten Reinstoffspektren</i> , Essigsäure Konzentration (PLS1 >5100 cm ⁻¹)	99
Abbildung 86: Vergleich der Vorhersage für IPA Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1 >5100 cm ⁻¹	100
Abbildung 87: Vergleich der Vorhersage für die IPA-Acetat Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1 >5100 cm ⁻¹	101
Abbildung 88: Vergleich der Vorhersage für die Essigsäure Konzentration (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure), PLS1 >5100 cm ⁻¹	102
Abbildung 89: Vorschrift zur Generierung von Spektren mittels Polynomregression (Kapitel 4.5.2)	105
Abbildung 90: Vorschrift zur alternativen Spektrengenerierung (Kapitel 4.5.3)	106
Abbildung 91: Vergleich der Differenzspektren von Ester und Keton mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz	131
Abbildung 92: Vergleich der Differenzspektren von verschiedenen Alkanen mit IPM (IPM:X); Mischungen mit max. Absorbanz	132
Abbildung 93: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von Isooctan:Hexadecan bei 5788 cm ⁻¹	132
Abbildung 94: Konzentrationsabhängigkeit (links) und Molenbrüche (rechts) von Isooctan:Propionsäure bei 5788 cm ⁻¹	132
Abbildung 95: Approximation von K (10 ⁻² und 10 ⁻⁵) für IPA:Essigsäure; Berechnung von [AB] über (27)	133
Abbildung 96: Approximation von K für IPA-Acetat:Essigsäure; Berechnung von [AB] über (27)	133
Abbildung 97: Approximation von K für IPA:IPA:Acetat; Berechnung von [AB] über (27)	133
Abbildung 98: PLS X-Loadings der 2.Hauptkomponente von IPA:Essigsäure	134
Abbildung 99: PLS X-Loadings der 3.Hauptkomponente von IPA:Essigsäure	134
Abbildung 100: Differenzspektrum über Polynomregression (PR) von (IPA:IPM)	134
Abbildung 101: Differenzspektrum über Polynomregression (PR) von (IPA:Isooctan)	135
Abbildung 102: Differenzspektrum über Polynomregression über IPA-Acetat (PR) von (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure)	135
Abbildung 103: Differenzspektrum über Polynomregression über Essigsäure (PR) von (IPA:IPA-Acetat:Essigsäure)	136
Abbildung 104: Differenzspektrum über Polynomregression über Ethylacetat (PR) von (IPA:Ethylacetat:Isooctan)	136
Abbildung 105: Differenzspektrum über Polynomregression über Isooctan (PR) von (IPA:Ethylacetat:Isooctan)	136

8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Peakflächenvergleich (absolute Summe) der Differenzspektren mit max. Absorbanz; IPA:Alkan	40
Tabelle 2: Peakflächenvergleich (absolute Summe) der Differenzspektren mit max. Absorbanz; IPA:Ester/Keton.....	42
Tabelle 3: Peakflächenvergleich (absolute Summe) der Differenzspektren mit max. Absorbanz; IPM:Alkohol.....	43
Tabelle 4: Aufschlüsselung der ausgewählten Lösungen des Mischungsdreiecks (Abbildung 47)	60
Tabelle 5: Aufschlüsselung der ausgewählten Lösungen des Mischungsdreiecks (Abbildung 48)	61
Tabelle 6: Peakflächenvergleich von originalem und polynomischen Differenzspektren (IPA:IPA-Acetat: Essigsäure).....	69
Tabelle 7: Auflistung der ternären Lösungen (1-8) und den entsprechenden binären Verhältnissen	72
Tabelle 8: Peakflächenvergleich der Differenzspektren.....	75
Tabelle 9: Aufschlüsselung der 28 übrigen Kombinationen des Mischungsdreiecks	77
Tabelle 10: Reale Konzentrationen der Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure	79
Tabelle 11: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die gewichteten Reinstoffspektren, PLS2	80
Tabelle 12: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für IPA Konzentration (PLS2).....	82
Tabelle 13: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA-Acetat Konzentration (PLS2).....	83
Tabelle 14: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die Essigsäure Konzentration (PLS2)	84
Tabelle 15: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die gewichteten Reinstoffspektren, PLS2 >5100 cm ⁻¹	86
Tabelle 16: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA Konzentration (PLS2 >5100 cm ⁻¹).....	88
Tabelle 17: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA-Acetat Konzentration (PLS2 >5100 cm ⁻¹).....	89
Tabelle 18: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die Essigsäure Konzentration (PLS2 >5100 cm ⁻¹).....	90
Tabelle 19: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die gewichteten Reinstoffspektren, PLS1	91
Tabelle 20: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA Konzentration (PLS1).....	94
Tabelle 21: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA-Acetat Konzentration (PLS1).....	95
Tabelle 22: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die Essigsäure Konzentration (PLS1)	96

Tabelle 23: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die gewichteten Reinstoffspektren, PLS1 >5100 cm ⁻¹	98
Tabelle 24: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für die IPA Konzentration (PLS1 >5100 cm ⁻¹).....	100
Tabelle 25 Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für IPA-Acetat Konzentration (PLS1 >5100 cm ⁻¹).....	101
Tabelle 26: Vorhersage der Konzentrationen von Lösungen 1-11 für IPA:IPA-Acetat:Essigsäure für Essigsäure Konzentration (PLS1 >5100 cm ⁻¹).....	102
Tabelle 27: Summe der Beträge der prozentualen Abweichungen von der realen Konzentration	103
Tabelle 28: Durchschnittliche prozentuale Abweichung je Probe von der realen Konzentration	104
Tabelle 29: Messparameter für die NIR-Messungen.....	112
Tabelle 30: Messparamter für die ATR-IR-Messungen.....	112
Tabelle 31: IPA:IPM Einwaagen und Konzentrationen	114
Tabelle 32: IPM:1-Butanol Einwaagen und Konzentrationen	114
Tabelle 33: IPM:2-Butanol Einwaagen und Konzentrationen	115
Tabelle 34: IPM:tert-Butanol Einwaagen und Konzentrationen	115
Tabelle 35: IPM:Ethanol Einwaagen und Konzentrationen	116
Tabelle 36: IPM:Hexanol Einwaagen und Konzentrationen	116
Tabelle 37: IPA:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen.....	117
Tabelle 38: tert-Butanol:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen.....	117
Tabelle 39: Ethanol:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen	118
Tabelle 40: Hexanol:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen	118
Tabelle 41: IPA:IPA-Acetat Einwaagen und Konzentrationen.....	119
Tabelle 42: IPA:Hexanol Einwaagen und Konzentrationen.....	119
Tabelle 43: IPA:Ethanol Einwaagen und Konzentrationen.....	120
Tabelle 44: IPA:Propionsäure Einwaagen und Konzentrationen.....	120
Tabelle 45: IPA:Essigsäure Einwaagen und Konzentrationen	121
Tabelle 46: IPA:Aceton Einwaagen und Konzentrationen	121
Tabelle 47: IPA:Isooctan Einwaagen und Konzentrationen	122
Tabelle 48: IPA:Heptan Einwaagen und Konzentrationen.....	122
Tabelle 49: IPA:Hexadecan Einwaagen und Konzentrationen.....	123
Tabelle 50: Propionsäure:Isooctan Einwaagen und Konzentrationen.....	123
Tabelle 51: Essigsäure:Isopropylacetat Einwaagen und Konzentrationen.....	124
Tabelle 52: IPM:Aceton Einwaagen und Konzentrationen	124
Tabelle 53: Isooctan:IPM Einwaagen und Konzentrationen	125
Tabelle 54: Heptan:IPM Einwaagen und Konzentrationen	125
Tabelle 55: Hexadecan:IPM Einwaagen und Konzentrationen	126
Tabelle 56: Isooctan:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen	126
Tabelle 57: IPM:Ethylacetat Einwaagen und Konzentrationen	127
Tabelle 58: Isooctan:Heptan Einwaagen und Konzentrationen	127
Tabelle 59: Isooctan:Hexadecan Einwaagen und Konzentrationen	128

Tabelle 60: IPA:Isopropylacetat:Essigsäure Einwaagen und Konzentrationen	129
Tabelle 61: IPA:Ethylacetat:Isooctan Einwaagen und Konzentrationen.....	130
Tabelle 62: Stoffklassenzuordnung der vermessenen binären Gemische	131
Tabelle 63: Auflistung der ternären Mischverhältnissen (F1-28) und den entsprechenden binären Verhältnissen	139

9. Literaturverzeichnis

- [1] Weniger Chemikalien gehandelt, Nachrichten aus der Chemie, 2013, 61,
- [2] Henkel AG & Co. KGaA, "Nachhaltigkeitsbericht 2013", unter:
<http://nachhaltigkeitsbericht.henkel.de/index.php?id=51> (abgerufen am 24.02.2015)
- [3] BASF, "Nachhaltigkeitsbereich 2013", unter:
<http://report.basf.com/2013/de/konzernlagebericht/nachhaltigkeit.html> (abgerufen 24.02.2015)
- [4] Liu, J. J.; Ma, X.; Wen, Y. D.; Wang, Y.; Cai, W. S.; Shao, X. G., Online near-Infrared Spectroscopy Combined with Alternating Trilinear Decomposition for Process Analysis of Industrial Production and Quality Assurance, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 7677-7681
- [5] Challa, S.; Potumarthi, R., Chemometrics-Based Process Analytical Technology (PAT) Tools: Applications and Adaptation in Pharmaceutical and Biopharmaceutical Industries, *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2013**, 169, 66-76
- [6] U.S. Food and Drug Administration, Guidance for Industry, PAT - a framework for innovative pharmaceutical development, manufacturing, and quality assurance, Septmeber 2004
- [7] Workman, J.; Lavine, B.; Chrisman, R.; Koch, M., Process Analytical Chemistry, *Analytical Chemistry* **2011**, 83, 4557-4578
- [8] Blanco, M.; Villarroya, I., NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2002**, 21, 240-250
- [9] Swierenga, H.; Haanstra, W. G.; de Weijer, A. P.; Buydens, L. M. C., Comparison of two different approaches toward model transferability in NIR spectroscopy, *Applied Spectroscopy* **1998**, 52, 7-16
- [10] Coates, J. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**, pp 10815-10837.
- [11] Bokobza, L. *Near-Infrared Spectroscopy*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2002**, Chapter 2, pp 11-41.
- [12] Günzler, H.; Gremlich, H. U.; *IR-Spektroskopie*, **2003**, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [13] Heise, H. M.; Winzen, R. *Near-Infrared Spectroscopy*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2002**, Chapter 7, pp 125-162.
- [14] Otto, M.; *Chemometrics*, **2007**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim
- [15] Barker, M.; Rawtani, J.; *Practical batch process management*, **2005**, Newnes, Amsterdam
- [16] Hergeth, W. D.; Krell, M. *Prozessanalytik*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, Chapter 14, pp 475-498.
- [17] Alsmeyer, F.; Koss, H. J.; Marquardt, W., Indirect spectral hard modeling for the analysis of reactive and interacting mixtures, *Applied Spectroscopy* **2004**, 58, 975-985

- [18] Blanco, M.; Beneyto, R.; Castillo, M.; Porcel, M., Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* **2004**, 521, 143-148
- [19] Majoz, T.; *Batch Chemical Process Intergration - Analysis, Synthesis and Optimization*, **2010**, Springer Science+Business Media B.V., Dordrecht
- [20] Pomerantsev, A. L.; Rodionova, O. Y., Process analytical technology: a critical view of the chemometricians, *Journal of Chemometrics* **2012**, 26, 299-310
- [21] Kessler, R. W. *Prozessanalytik*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, Chapter 1, pp 3-23.
- [22] Kessler, R. W. *Prozessanalytik*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, Chapter 16, pp 513-538.
- [23] Siesler, H. W.; Ozaki, Y.; Kawata, S.; Heise, H. M.; *Near-Infrared Spectroscopy*, **2002**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [24] Herschel, W., Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun, *Phil. Trans.R. Soc.Lond.* **1800**, 90, 284-292
- [25] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Benennung der Wellenlängenbereiche. In: DIN. 5031 Teil 7, 1984-01
- [26] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Instrumentelle Analytik*, **2013**, Springer Spektrum, Berlin
- [27] Mortimer, C. E.; Müller, U.; *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, **2010**, Thieme, Stuttgart
- [28] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **2012**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [29] Banwell, C. N.; McCash, E. M.; *Molekülspektroskopie*, **1999**, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München
- [30] Burns, D. A.; Ciurczak, E. W.; *Handbook of Near-Infrared Analysis*, **2007**, Crc Pr Inc, Boca Raton London New York
- [31] Workman, J. J.; Burns, D. A. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 4, pp 67-78.
- [32] Miller, C. E., Chemometrics for on-line spectroscopy applications - theory and practice, *Journal of Chemometrics* **2000**, 14, 513-528
- [33] Siesler, H. W. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 2, pp 7-20.
- [34] Wu, P.; Siesler, H. W., The assignment of overtone and combination bands in the near infrared spectrum of polyamide 11, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **1999**, 7, 65-76
- [35] Siesler, H. W.; Holland-Moritz, K.; *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*, **1980**, Marcel Dekker, New York
- [36] Davies, T., The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future "From sleeping technique to the morning star of spectroscopy", *Analisis* **1998**, 26, 17-19
- [37] Wu, B.; Zhang, Y. M.; Wang, H. P., Insight into the Intermolecular Interactions in Ionic Liquid-Ethanol-Water Mixtures by Near-Infrared Spectroscopy, *Zeitschrift für Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2009**, 223, 849-856

-
- [38] Griffiths, P. R., Fourier-Transform Infrared Spectrometry, *Science* **1983**, 222, 297-302
- [39] McCarthy, W. J.; Kemeny, G. J. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 5, pp 79-92.
- [40] Smith, B. C.; *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, **2011**, CRC Press, Boca Raton
- [41] Hindle, P. H. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 1, pp 3-6.
- [42] Sun, D. W.; *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*, **2009**, Academic Press/Elsevier, Amsterdam
- [43] Norris, K. H.; Butler, W. L., Techniques for Obtaining Absorption Spectra on Intact Biological Samples, *Ire Transactions on Biomedical Electronics* **1961**, BME8, 153-&
- [44] Norris, K. H.; Ben-Gera, I., Direct Spectrometric Determination of Fat an Moisture in Meat Products, *Journal of Food Science* **1968**, 33, 64-67
- [45] Norris, K. H., Some options for making non-invasive measurements on the human body with near infrared spectroscopy, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **2012**, 20, 249-254
- [46] Norris, K. H.; Hart, J. R., Direct Spectrophotometric Determination of Moisture Constant of Grain and Seeds, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **1996**, 7, 23-30
- [47] Norris, K. H.; Williams, P. C., Optimization of Mathematical Treatments of Raw Near-Infrared Signal in the Measurement of Protein in Hard Red Spring Wheat .1. Influence of Particle-Size, *Cereal Chemistry* **1984**, 61, 158-165
- [48] Norris, K. H.; Ritchie, G. E., Assuring specificity for a multivariate near-infrared (NIR) calibration: The example of the Chambersburg Shoot-out 2002 data set, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2008**, 48, 1037-1041
- [49] Blanco, M.; Coello, J.; Eustaquio, A.; Iturriaga, H.; Maspoch, S., Analytical control of pharmaceutical production steps by near infrared reflectance spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* **1999**, 392, 237-246
- [50] Trafford, A. D.; Jee, R. D.; Moffat, A. C.; Graham, P., A rapid quantitative assay of intact paracetamol tablets by reflectance near-infrared spectroscopy, *Analyst* **1999**, 124, 163-167
- [51] Pedro, A. M. K.; Ferreira, M. M. C., The Use of Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics for Determining the Shelf-Life of Products, *Applied Spectroscopy* **2009**, 63, 1308-1314
- [52] Blanco, M.; Alcalá, M.; Planells, J.; Mulero, R., Quality control of cosmetic mixtures by NIR spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, 389, 1577-1583
- [53] Osborn, B. G. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, **2000**.
- [54] Bello, A.; Bianchi, F.; Careri, M.; Giannetto, M.; Mori, G.; Musci, M., Multivariate calibration on NIR data: Development of a model for the rapid evaluation of ethanol content in bakery products, *Analytica Chimica Acta* **2007**, 603, 8-12
- [55] Ding, H. B.; Xu, R. J., Near-infrared spectroscopic technique for detection of beef hamburger adulteration, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2000**, 48, 2193-2198
- [56] Blanco, M.; Peinado, A. C.; Mas, J., Monitoring alcoholic fermentation by joint use of soft and hard modelling methods, *Analytica Chimica Acta* **2006**, 556, 364-373

- [57] Hall, J. W.; Pollard, A., Near-Infrared Spectrophotometry - A New Dimension in Clinical-Chemistry, *Clinical Chemistry* **1992**, 38, 1623-1631
- [58] Malin, S. F.; Ruchti, T. L.; Blank, T. B.; Thennadil, S. N.; Monfre, S. L., Noninvasive prediction of glucose by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy, *Clinical Chemistry* **1999**, 45, 1651-1658
- [59] Yalvac, E. D.; Seasholtz, M. B.; Beach, M. A.; Crouch, S. R., Real-time analysis of light alkenes at elevated temperatures and pressures by fiber-optic near-infrared spectroscopy, *Applied Spectroscopy* **1997**, 51, 1565-1572
- [60] Guchardi, R.; Filho, P. A.; Poppi, R. J.; Pasquini, C., Determination of ethanol and methyl *tert* butyl ether (MTBE) in gasoline by NIR-AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **1998**, 6, 333-339
- [61] Blanco, M.; Maspocho, S.; Villarroya, I.; Peralta, X.; Gonzalez, J. M.; Torres, J., Determination of physico-chemical parameters for bitumens using near infrared spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* **2001**, 434, 133-141
- [62] Blanco, M.; Serrano, D., On-line monitoring and quantification of a process reaction by near-infrared spectroscopy. Catalysed esterification of butan-1-ol by acetic acid, *Analyst* **2000**, 125, 2059-2064
- [63] Rossel, R. A. V.; Walvoort, D. J. J.; McBratney, A. B.; Janik, L. J.; Skjemstad, J. O., Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties, *Geoderma* **2006**, 131, 59-75
- [64] Bendor, E.; Banin, A., Near-Infrared Analysis As A Rapid Method to Simultaneously Evaluate Several Soil Properties, *Soil Science Society of America Journal* **1995**, 59, 364-372
- [65] Stallard, B. R.; Garcia, M. J.; Kaushik, S., Near-TR reflectance spectroscopy for the determination of motor oil contamination in sandy loam, *Applied Spectroscopy* **1996**, 50, 334-338
- [66] Rinnan, A.; van den Berg, F.; Engelsen, S. B., Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2009**, 28, 1201-1222
- [67] Mark, H. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 8, pp 151-188.
- [68] Griffiths, P. R.; De Haset, J. A.; *Fourier transform infrared spectrometry*, **2007**, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J
- [69] Alcalá, M.; Roperó, J.; Vázquez, R.; Romanach, R. J., Deconvolution of Chemical and Physical information from Intact Tablets NIR Spectra: Two- and Three-Way Multivariate Calibration Strategies for Drug Quantitation, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2009**, 98, 2747-2758
- [70] Douha, L.; Benoudjit, N.; Melgani, F., A robust regression approach for spectroscopic signal analysis, *Journal of Chemometrics* **2012**, 26, 400-405
- [71] Hansen, W. G., Shifting of -OH Absorption-Bands on Nir Spectra of Esters, *Applied Spectroscopy* **1993**, 47, 1623-1625
- [72] Danzer, K.; Hobert, H.; Fischbacher, C.; Jagemann, K. U.; *Chemometrik - Grundlagen und Anwendung*, **2001**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- [73] Workman Jr., J. J. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 7, pp 123-150.
- [74] Boysworth, M. K.; Booksh, K. S. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 10, pp 207-230.

-
- [75] Kowalski, B.; Brown, S.; Vandeginste, B., Editorial, *Journal of Chemometrics* **1987**, 1,
- [76] Brereton, R. G., A short history of chemometrics: a personal view, *Journal of Chemometrics* **2014**,
- [77] Workman, J. J.; Mobley, P. R.; Kowalski, B. R.; Bro, R., Review of chemometrics applied to spectroscopy: 1985-95 .1, *Applied Spectroscopy Reviews* **1996**, 31, 73-124
- [78] Munson, J.; Stanfield, C. F.; Gujral, B., A review of process analytical technology (PAT) in the US pharmaceutical industry, *Current Pharmaceutical Analysis* **2006**, 2, 405-414
- [79] Kessler, W.; *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio-, Prozessanalytik*, **2007**, Wiley- VCH, Weinheim
- [80] Draper, N. R.; Smith, H.; *Applied Regression Analysis*, **1998**, John Wiley & Sons, New York
- [81] Kumar, N.; Bansal, A.; Sarma, G. S.; Rawal, R. K., Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview, *Talanta* **2014**, 123, 186-199
- [82] Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P., Principal Component Analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1987**, 2, 37-52
- [83] Kowalski, B. R.; Seasholtz, M. B., Recent Developments in Multivariate Calibration, *Journal of Chemometrics* **1991**, 5, 129-145
- [84] Martens, H.; Naes, T.; *Multivariate calibration*, **1989**, Wiley, Chichester, England ; New York
- [85] Meier, P. C.; Zünd, R. E.; *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, **2000**, Wiley, New York
- [86] Wold, H. *Systems under indirect observation - causality, structure, prediction*; North-Holland ; New York, Amsterdam ; New York, **1982**, pp 1-54.
- [87] Marbach, R.; Heise, H. M., Calibration Modeling by Partial Least-Squares and Principal Component Regression and Its Optimization Using An Improved Leverage Correction for Prediction Testing, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1990**, 9, 45-63
- [88] Bjorsvik, H. R.; Martens, H. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 9, pp 189-206.
- [89] Martens, H., Reliable and relevant modelling of real world data: a personal account of the development of PLS Regression, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2001**, 58, 85-95
- [90] Mobley, P. R.; Kowalski, B. R.; Workman, J. J.; Bro, R., Review of chemometrics applied to spectroscopy: 1985-95 .2, *Applied Spectroscopy Reviews* **1996**, 31, 347-368
- [91] Savitzky, A.; Golay, M. J. E., Smoothing + Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, *Analytical Chemistry* **1964**, 36, 1627-&
- [92] SPSS Statistical Software. IBM Corporation, 1 New Orchard Road, Armonk, New York 10504-1722, USA
- [93] SAS Analytics Software. SAS Institute Inc., 100 SAS Campus Drive, Cary, North Carolina 27513-2414, USA
- [94] The Unscrambler. Camo Process AS, Nedre Vollgate 8, 0158 Oslo, Norwegen
- [95] Mark, H.; Workman, J.; *Chemometrics in Spectroscopy*, **2007**, Academic Press,

-
- [96] Stordrange, L.; Kvalheim, O. M.; Hassel, P. A.; Malthe-Sorensen, D.; Libnau, F. O., A comparison of techniques for modelling data with non-linear structure, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **2003**, 11, 55-70
- [97] Naes, T.; Isaksson, T.; Kowalski, B., Locally Weighted Regression and Scatter Correction for Near-Infrared Reflectance Data, *Analytical Chemistry* **1990**, 62, 664-673
- [98] Blanco, M.; Valdes, D., Influence of temperature on the predictive ability of near infrared spectroscopy models, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **2004**, 12, 121-126
- [99] Hageman, J. A.; Westerhuis, J. A.; Smilde, A. K., Temperature robust multivariate calibration: an overview of methods for dealing with temperature influences on near infrared spectra, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* **2005**, 13, 53-62
- [100] Wojtkow, D.; Czarnecki, M. A., Effect of temperature and concentration on the structure of tert-butyl alcohol/water mixtures: Near-infrared spectroscopic study, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, 8218-8224
- [101] Wulfert, F.; Kok, W. T.; Smilde, A. K., Influence of temperature on vibrational spectra and consequences for the predictive ability of multivariate models, *Analytical Chemistry* **1998**, 70, 1761-1767
- [102] Wulfert, F.; Kok, W. T.; de Noord, O. E.; Smilde, A. K., Linear techniques to correct for temperature-induced spectral variation in multivariate calibration, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2000**, 51, 189-200
- [103] Wulfert, F.; Kok, W. T.; de Noord, O. E.; Smilde, A. K., Correction of temperature-induced spectral variation by continuous piecewise direct standardization, *Analytical Chemistry* **2000**, 72, 1639-1644
- [104] West, R.; Whatley, L. S.; Lee, M. K. T.; Powell, D. L., Hydrogen Bonding Studies .9. Thermodynamics of Hydrogen Bonding of Phenol to Ethers + Related Compounds, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 3227-&
- [105] Feundale, R. N.; Woody, N. A.; Tan, H. W.; Myles, A. J.; Brown, S. D.; Ferre, J., Transfer of multivariate calibration models: a review, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2002**, 64, 181-192
- [106] Feundale, R. N.; Woody, N. A.; Tan, H. W.; Myles, A. J.; Brown, S. D.; Ferre, J., Transfer of multivariate calibration models: a review, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2002**, 64, 181-192
- [107] Wang, Y. D.; Veltkamp, D. J.; Kowalski, B. R., Multivariate Instrument Standardization, *Analytical Chemistry* **1991**, 63, 2750-2756
- [108] Lin, J.; Lo, S. C.; Brown, C. W., Calibration transfer from a scanning near-IR spectrophotometer to a FT-near-IR spectrophotometer, *Analytica Chimica Acta* **1997**, 349, 263-269
- [109] Brown, P. J., Wavelength Selection in Multicomponent Near-Infrared Calibration, *Journal of Chemometrics* **1992**, 6, 151-161
- [110] Brown, P. J., Diagnostics and Selection for Linearity and Interaction in Calibration with Pure and Multicomponent Spectra, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1995**, 28, 139-148
- [111] Komarova, L. I.; Lapina, N. N.; Lokshin, B. V.; Markova, G. D.; Vasnev, V. A., Study of Intermolecular Interactions in the Equilibrium Catalytic Transesterification of Esters .4. Fourier IR Analysis of the Interaction of Alcohols with Esters, *Russian Chemical Bulletin* **1993**, 42, 672-676

- [112] Jovic, B.; Nikolic, A.; Davidovic, E.; Petrovic, S., N-H * * * O hydrogen bonding. An FT-IR, NIR study of N-methylformamide-ether systems, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2010**, *75*, 157-163
- [113] Becker, E. D., Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Alcohol-Base Systems, *Spectrochimica Acta* **1961**, *17*, 436-447
- [114] Puranik, P. G.; Kumar, V., The charge transfer theory of the hydrogen bond, *Proceedings Mathematical Science* **1963**, *58*, 29-37
- [115] Scheiner, S.; Kar, T., Spectroscopic and Structural Signature of the CH-O Hydrogen Bond, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 11854-11860
- [116] Sivagurunathan, P.; Dharmalingam, K.; Ramachandran, K., FTIR study of hydrogen bonding between acrylic esters and alcohols, *Journal of Solution Chemistry* **2006**, *35*, 1467-1475
- [117] Sivagurunathan, P.; Dharmalingam, K.; Ramachandran, K., Molecular interaction studies of acrylic esters with 1-alcohols, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *64*, 127-129
- [118] Sivagurunathan, P.; Dharmalingam, K.; Ramachandran, K., Molecular interaction studies of acrylic esters with alcohols, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **2005**, *43*, 905-910
- [119] Wojtkow, D.; Czarnecki, M. A., Effect of temperature and concentration on the structure of sec-butyl alcohol and isobutyl alcohol/water mixtures: Near-infrared spectroscopic study, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 10552-10557
- [120] Kobayashi, M.; Matsushita, R., Infrared Spectral Study of Hydration of N,N-Dimethylbenzamide in Dioxane-Water Mixtures - Molecular-Level Structure of Hydrated Amides and Hydration Constants, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 2789-2794
- [121] Katz, E. D.; Lochmuller, C. H.; Scott, R. P. W., Methanol-Water Association and Its Effect on Solute Retention in Liquid-Chromatography, *Analytical Chemistry* **1989**, *61*, 349-355
- [122] Li, Q. Z.; Wang, N. N.; Zhou, Q.; Sun, S. Q.; Yu, Z. W., Excess infrared absorption spectroscopy and its applications in the studies of hydrogen bonds in alcohol-containing binary mixtures, *Applied Spectroscopy* **2008**, *62*, 166-170
- [123] Koga, Y.; Sebe, F.; Minami, T.; Otake, K.; Saitow, K.; Nishikawa, K., Spectrum of Excess Partial Molar Absorptivity. I. Near Infrared Spectroscopic Study of Aqueous Acetonitrile and Acetone, *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 11928-11935
- [124] Muteki, K.; Blackwood, D. O.; Maranzano, B.; Zhou, Y.; Liu, Y. A.; Leeman, K. R.; Reid, G. L., Mixture Component Prediction Using Iterative Optimization Technology (Calibration-Free/Minimum Approach), *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 12258-12268
- [125] Wang, N. N.; Jia, Q.; Li, Q. Z.; Yu, Z. W., Selective molecular interactions between dimethyl sulfoxide and the functional groups of 2-mercaptoethanol, *Journal of Molecular Structure* **2008**, *883*, 55-60
- [126] Cleveland, W. S.; Devlin, S. J., Locally Weighted Regression - An Approach to Regression-Analysis by Local Fitting, *Journal of the American Statistical Association* **1988**, *83*, 596-610
- [127] Centner, V.; Massart, D. L., Optimization in locally weighted regression, *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 4206-4211
- [128] Mark, H.; Workman Jr., J. J., A new approach to generating transferable calibrations for quantitative near-infrared spectroscopy, *Spectroscopy* **1988**, *3*, 28-36

- [129] Kriesten, E.; Alsmeyer, F.; BardoW, A.; Marquardt, W., Fully automated indirect hard modeling of mixture spectra, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2008**, 91, 181-193
- [130] Kriesten, E.; Mayer, D.; Alsmeyer, F.; Minnich, C. B.; Greiner, L.; Marquardt, W., Identification of unknown pure component spectra by indirect hard modeling, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2008**, 93, 108-119
- [131] Bouveresse, E.; Campbell, B. *Handbook of Near-Infrared Analysis*; Crc Pr Inc, Boca Raton, **2007**, Chapter 11, pp 231-244.
- [132] Siesler, H. W. *Near-Infrared Spectroscopy*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2002**, Chapter 1, pp 1-10.
- [133] Gurden, S. P.; Westerhuis, J. A.; Smilde, A. K., Monitoring of batch processes using spectroscopy, *Aiche Journal* **2002**, 48, 2283-2297
- [134] Siesler, H. W. *Near-Infrared Spectroscopy*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2002**, Chapter 11, pp 247-268.
- [135] Gemperline, P. J., Rugged spectroscopic calibration for process control, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1997**, 39, 29-40
- [136] Kessler, W.; Kessler, R. W., Multivariate Curve Resolution - Integration von Wissen in Chemometrische Modelle, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 441-451
- [137] Feundale, R. N.; Woody, N. A.; Tan, H. W.; Myles, A. J.; Brown, S. D.; Ferre, J., Transfer of multivariate calibration models: a, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2002**, 64, 181-192
- [138] Feundale, R. N.; Woody, N. A.; Tan, H. W.; Myles, A. J.; Brown, S. D.; Ferre, J., Transfer of multivariate calibration models: a, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2002**, 64, 181-192
- [139] Lüpertz, M., *Entwicklung einer fouling kompensierenden NIR-Sonde*, Dissertation (zur Veröffentlichung vorgesehen, 2015)
- [140] Komarova, L. I.; Lapina, N. N.; Lokshin, B. V.; Markova, G. D.; Vasnev, V. A., Study of Intermolecular Interactions in the Equilibrium Catalytic Transesterification of Esters .4. Fourier Ir Analysis of the Interaction of Alcohols with Esters, *Russian Chemical Bulletin* **1993**, 42, 672-676
- [141] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; *Organische Chemie*, **2005**, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim
- [142] Binnenwies, M.; Jäckel, M.; Willner, H.; Rayner-Canham, G.; *Allgemeine und Anorganische Chemie*, **2004**, Elsevier GmbH, München
- [143] Li, Y. S.; Jeng, M. L. H., Using Infrared-Spectroscopy to Determine the Formation Constant for the 2-Propanol-Acetone Complex, *Journal of Chemical Education* **1988**, 65, 920-922
- [144] Atkins, P. W.; Jones, L.; *Chemie - einfach alles*, **2006**, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim
- [145] Stone, A. J.; *The Theory of intermolecular Forces*, **1996**, Oxford University Press, Oxford
- [146] Alam, M. K.; Callis, J. B., Elucidation of Species in Alcohol-Water Mixtures Using Near-Ir Spectroscopy and Multivariate-Statistics, *Analytical Chemistry* **1994**, 66, 2293-2301
- [147] Microsoft Office Excel 2007. Microsoft Corporation, One Microsoft Way, Redmond, WA 98052-6399, USA